

MPCVD 法 AlN 基体上金刚石薄膜的制备

湛玉龙,付秋明,马志斌*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉工程大学湖北省
等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以丙酮和氢气作气源,采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)在 AlN 表面制备金刚石薄膜,并通过拉曼光谱(Raman),扫描电子显微镜(SEM)对沉积得到的金刚石薄膜进行表征.研究表明:直接在 AlN 表面沉积因金刚石的形核密度很低而很难得到连续的金刚石薄膜.利用金刚石微粉研磨 AlN 表面有利于金刚石形核密度的提高,Raman 分析和电镜观察发现:所得的金刚石薄膜存在杂质和缺陷,没有明显的刻面特征,而且是由粒径较大的球状颗粒堆积而成.

关键词:AlN;金刚石薄膜;丙酮;MPCVD

中图分类号:O484.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.014

0 引 言

金刚石具有带隙宽($E_g = 5.4 \text{ eV}$)、载流子迁移率高、介电常数低、抗辐射性强、电子饱和速度高、低热膨胀系数和高的热导率(为铜的 5 倍)等极其优异的物理化学性能,在机械、光学、声学及半导体领域具有广阔的应用前景^[1-2],这也使得金刚石可以制成在高温、强辐射等恶劣环境下工作的大功率半导体器件.大多数半导体光电子器件都是以 $p-n$ 结为基本结构,而天然金刚石并没有明显的表现出 n 型导电特性.宽带隙难以实现有效的两极掺杂,现在 n 型掺杂金刚石薄膜的制备还有很大困难,而且制备出来的 n 型掺杂金刚石薄膜的电阻率也难以达到制作器件的要求,而 p 型掺杂金刚石薄膜却有较强的发展.通过掺硼不但能有效实现金刚石薄膜的高质量稳定 p 型掺杂,且低电阻率的 p 型金刚石薄膜已经制备出来,并成功应用到半导体器件上.由于缺乏有效的 n 型掺杂手段,且所需单晶金刚石衬底尺寸小、价格高,金刚石在紫外光电子器件的潜在应用目前仍然遇到很大的阻碍,相反的掺杂难题则存在于 III 族氮化物中.

III 族氮化物是第三代半导体材料的典型代表,诸多优异特性使之在光电子和微电子等领域有重大的应用前景,与之相关的材料生长和器件研究近年来受到了广泛的关注,并取得了长足的

发展.在光电子应用方面,由于 AlN 及其合金都是直接带隙半导体,并且随着 Al 组分的变化,其禁带宽度可以连续变化,从 3.4 eV 一直延伸到 6.2 eV ,对应的波长从 365 nm 变化到 200 nm ,覆盖了整个太阳光谱盲区($200 \sim 280 \text{ nm}$),AlN 及其合金长期以来被认为是在太阳光谱盲区开发新的光电器件最有希望的材料,可用于制作发光二极管(LED)、紫外探测器(UV Detector)等,在全色显示、紫外探测等方面有广泛的应用^[3-4].同时,随着金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和分子束外延(MBE)等现代薄膜外延技术的进步,在 Al_2O_3 和 SiC 衬底上已经可以外延生长高质量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜;而且通过 Si 掺杂制备高质量的稳定的 n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的技术也已经成熟.令人遗憾的是,目前高 Al 组分的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 及 AlN 薄膜的 p 型掺杂仍然是一个难题,这直接限制了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜 $p-n$ 结型器件在日盲波段等诸多方面的应用.

基于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜和金刚石薄膜的掺杂特点,制备金刚石/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 异质结构,将两者的掺杂特性结合起来,克服各自的掺杂瓶颈,再加上金刚石薄膜极佳的高热导率和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的能带可调特性,将有可能开发出工作在深紫外波段包括发光二极管、光电探测器和激光管在内的新一代耐高温、耐辐射固态异质结光电器件^[5]. Christoph E. Nebel^[6] 和 C. R. Miskys^[7-8] 采用离

收稿日期:2010-09-21

作者简介:湛玉龙(1988-),男,湖北潜江人,硕士研究生.研究方向:等离子体技术与薄膜材料.

指导老师:马志斌,男,博士,教授.研究方向:低温等离子体技术及其应用.*通信联系人

子诱导分子束外延技术成功制备出了 n -AlN/ p -金刚石异质结紫外发光二极管并对其性能进行了初步研究. Masataka Imura 等^[9-10] 分别在 (001) 和 (111) 的金刚石衬底上生长得到了 c 轴取向的 AlN 薄膜. 但是以上研究都是在价格昂贵, 面积小的单晶金刚石衬底上沉积 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜, 这极大地限制了金刚石/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 异质结的实用化水平. 沉积高质量单晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜所用 Al_2O_3 和 SiC 衬底一般为 2 英寸圆片, 且价格合适, 如果在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜上沉积金刚石薄膜从而制备金刚石/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 异质结构, 具有广阔的实用化前景, 但是相关的研究还比较少, 处于起步阶段. 一些研究机构已经在 AlN^[11] 衬底上采用热丝 CVD 方法沉积金刚石薄膜进行了探索性研究, 但是存在着形核密度低, 成膜困难等问题. 因此, 研究金刚石在 AlN 衬底上的成核机制, 及如何提高形核密度进而改善薄膜质量就成为一个极其迫切的问题.

本文采用 MPCVD 法, 以丙酮和氢气作为反应气体, 在 AlN 表面沉积了金刚石薄膜, 并对薄膜进行了表征.

1 实 验

实验采用具有压缩波导谐振腔结构的化学气相沉积装置(如图 1), 以丙酮和氢气作为反应气体

表 1 样品 1、2 表面沉积金刚石薄膜的实验参数

Table 1 Experiment conditions of diamond films deposited on sample 1 and 2

样品编号	氢气流量/ (mL · min ⁻¹)	丙酮流量/ (mL · min ⁻¹)	沉积时间/ min	沉积气压/ kPa	功率/ W	基片温度/ ℃
1	25	14(初始)	40	14.15	800	700
		7	120			
2	50	3	160	7.8	720	680

2 结果与讨论

图 2 是在样品 1 表面沉积的金刚石薄膜 SEM 图像. 样品 1 表面的 AlN 膜层存在缺陷, 某些地方膜层缺失. 从图 2(a) 中可见, 在光滑的 AlN 膜层上只观察到少量的金刚石小颗粒, 而在 AlN 膜层缺失的地方(Al_2O_3 表面)生长出了金刚石膜层. 从 (b) 图可以看出生长的金刚石薄膜颗粒大小不一, 膜的致密性较差, 存在很多孔洞. 由于 AlN 固有结构使得其表面形核困难, 且样品 1 的 AlN 表面比 Al_2O_3 的表面平整(图 a), 即使是在高碳浓度(碳源体积分数约为 36%)下 AlN 表面也很难形核, 因此在 AlN 表面没有生长出金刚石薄膜, 而 Al_2O_3 表面粗糙, 高碳浓度下形核密度较高, 生长出了金刚石薄膜. 由此可见, 直接在 AlN 表面生长

在 AlN 基体样品(样品 1, 2)的表面沉积金刚石薄膜. 基体样品是采用分子束外延方法在 Al_2O_3 衬底上生长的单晶 AlN 薄膜. 样品表面的预处理过程: 样品 1 采用 0.5 μm 金刚石粉超声研磨 15 min, 样品 2 首先采用粒径为 0.5 μm 金刚石研磨膏研磨 5 min, 然后再采用 0.5 μm 金刚石粉超声研磨 15 min, 两样品用丙酮溶液超声清洗、风干. 丙酮的饱和蒸汽压为 53.32 kPa(39.5 $^{\circ}\text{C}$), 室温下易挥发, 在相对低的气压下具有很强的挥发性, 因此可以通过气体流量计来直接控制其通入真空室的流量. 在实验过程中, 首先采用机械泵对真空室抽本底真空至 10 Pa 以下, 然后通入氢气和丙酮的混合气体, 具体实验参数如表 1 所示. 在 AlN 基体表面沉积所得到的金刚石薄膜采用拉曼(Raman)及扫描电子显微镜(SEM)来进行表征分析.

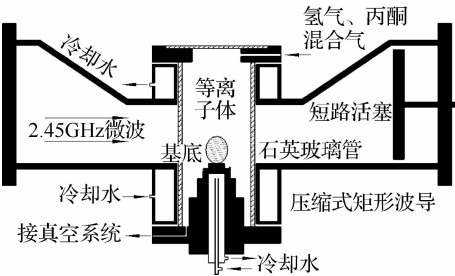


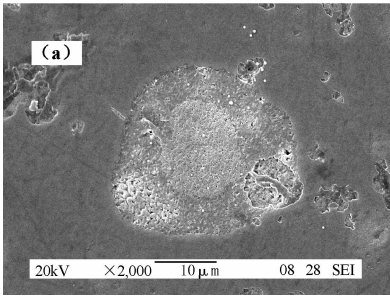
图 1 压缩波导谐振腔结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a compression waveguide resonator

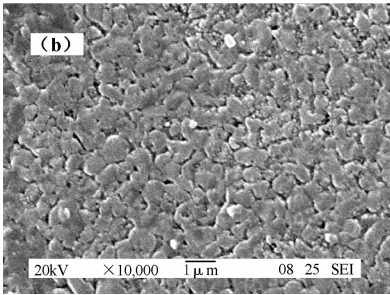
金刚石薄膜很困难.

当沉积气压过高时, 电子与中性粒子碰撞过于频繁会导致反应气体的离解率下降, 因此, 适当降低沉积气压, 更有助于提高反应气体的离解率. 而降低碳浓度, 原子氢和 OH 基团刻蚀作用会相对增强, 有利于减少薄膜中非晶碳的含量. 此外, 还对样品表面增加了金刚石研磨膏研磨预处理工艺, 这有利于增强形核. 图 3 是降低了沉积气压和碳浓度, 并且样品表面经过金刚石研磨膏研磨预处理后在 AlN 表面沉积得到的金刚石薄膜的 SEM 图像. 从图 3 中可以看出, 薄膜是由粒径较大的金刚石球状颗粒堆积形成, 晶粒没有呈现明显的刻面特征, 这与高温条件下生长的具有明显刻面的金刚石薄膜形貌有很大的差别. 金刚石在 AlN 表面沉积初期形核密度不高, 而且该样品的

基体温度为 680 ℃,采用的碳源体积分数(丙酮)约为 6%,远高于传统金刚石薄膜沉积中使用的碳源体积分数(CH_4 :1%~3%)^[12],这使得金刚石二次形核密度大大增加而且不均匀;同时原子氢在较低温度下的活性不高,对非金刚石相刻蚀作用减弱,尽管等离子体中还含有可以刻蚀非金刚石相的 OH 基团,但是在高丙酮浓度条件下 OH 基团浓度相对较低,这使得薄膜的颗粒变的不均匀,晶形变差,没有明显的刻面^[13-14],最终形成了由较大金刚石颗粒堆积而成的具有孪晶缺陷的菜花状薄膜,但是原子氢以及 OH 基团对非金刚石相的刻蚀保证了薄膜中金刚石成分的含量相对较高,从图 5 的 Raman 光谱可以看出。



(a) ×2 000



(b) ×10 000

图 2 样品 1 表面沉积的金刚石薄膜 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of diamond film deposited on sample 1

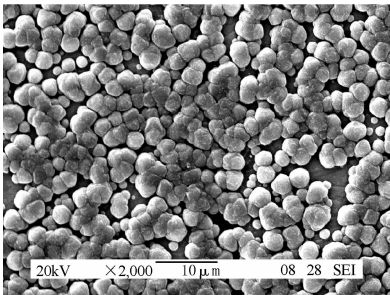


图 3 样品 2 表面沉积的金刚石薄膜 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of diamond film deposited on sample 2
图 4 和图 5 分别是采用 MPCVD 法在样品 1 上 Al_2O_3 的表面和样品 2 上 AlN 的表面沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱。从图 4、5 中可以看到在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 附近都存在金刚石的一阶拉曼谱峰,金

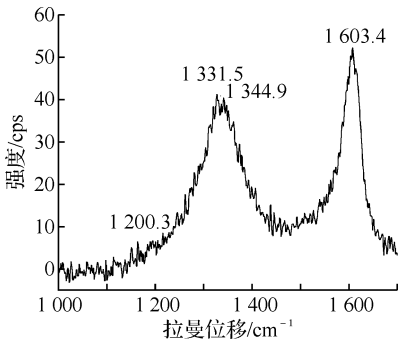


图 4 样品 1 表面沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectrum of diamond film deposited on sample 1

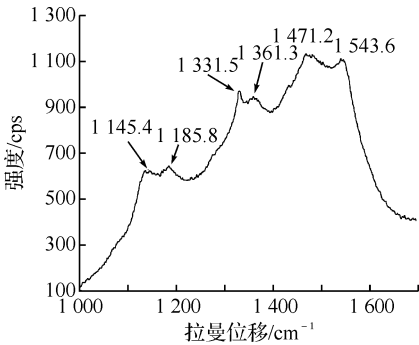


图 5 样品 2 表面沉积的金刚石薄膜的 Raman 光谱
Fig. 5 Raman spectrum of diamond film deposited on sample 2
刚石中的 C—C 键是 sp^3 杂化,其特征峰的位置会随着薄膜中应力状态的改变而向高频端或者低频端移动。薄膜中应力是张应力时,该峰会向低频端移动^[15-16]。在图 4 中,该谱峰与 sp^2 无定形碳 D 模所处的谱带发生了重叠。因为该峰的位置、强度以及半高宽与金刚石的结晶质量和内应力有很大的关系^[17]。此外在图 4 中还观察到了 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰。 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰很弱,体现了态密度^[18]。 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰与石墨声子态密度的最大位置匹配被指认为无定形碳 G 模^[16]。在图 5 中在 $1\,350\sim1\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带可以归结为石墨的 D 谱带,该谱带中心峰位置在 $1\,361.3\text{ cm}^{-1}$ 处,这与叶永权^[17]指出的多晶石墨 D 谱峰位于 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 附近相符合。Raman 谱中还出现了一个很宽的谱带 $1\,400\sim1\,580\text{ cm}^{-1}$,其中位于 $1\,471.3\text{ cm}^{-1}$ 处出现一散射峰,该峰被认为可能是由晶粒边界处反聚乙炔模式引起^[19]或者是 sp^2 相非晶碳成分^[15]。此外, $1\,520\sim1\,580\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的宽峰说明了薄膜中含有 sp^2 杂化结构的无定形碳(G 模)。由于激光波长为 514.5 nm 时石墨结构的散射效率是金刚石结构的 50 倍^[20],因此从图 4、5 可知两个样品上所得到的薄膜中金刚石成分含量相对较高。另外,图 5 中还出现了 $1\,145.4\text{ cm}^{-1}$ 的散射峰,该峰以及附近的拉曼谱峰被人们作为 CVD 纳米金刚石的

判断. 阎研和张树霖等^[18]采用不同波长的激光拉曼光谱手段对 CVD 金刚石膜中 $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰进行了研究,否定了将 $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰指认为 CVD 纳米金刚石薄膜本征峰这一说法,支持认为 $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰是反聚乙炔振动模式 (TPA)^[21],对应 TPA 中的 C—C 单键. Raman 谱中的荧光背底主要是由非晶碳成分的光致发光引起.

3 结 语

采用 MPCVD 法,以丙酮和氢气为气源,在 AlN 表面沉积得到了金刚石薄膜. 金刚石直接在 AlN 表面形核很困难. 尽管通过一系列预处理以及改变沉积工艺条件在 AlN 表面得到了金刚石薄膜,但是 AlN 表面的金刚石形核密度仍然不高,最终在高碳浓度,基体温度相对较低的环境中得到了金刚石成分占主要部分的颗粒较大的菜花状薄膜. 如何进一步提高 AlN 表面的金刚石的形核密度,降低金刚石的晶粒尺寸,改善金刚石薄膜与 AlN 表面的界面等都需要更深入的研究.

参考文献:

[1] 王丽军,段新超,张雷,等. 金刚石薄膜的发展、制备及应用[J]. 材料导报网刊,2008,3(3):3-7.

[2] 陈小虎,王珉. 金刚石的性能与应用[J]. 机械科学与技术,1997,26(6):1-3.

[3] Nakamura S, Pearton S, Fasol G. The blue laser diode: the complete story[M]. New York: Springer, 2000.

[4] Mmunoz E, Monroy J, Pau F L, et al. Gibart. III nitrides and UV detection [J]. J Phys: Condens Matter,2001,13:7115.

[5] Ambacher O. Growth and applications of Group III-nitrides [J]. J Phys D: Appl Phys, 1998, 31: 2653-2710.

[6] Christoph E Nebel, Claudio R Miskys, Jose A Garrido, et al. AlN/Diamond np-junctions [J]. Diamond & Related Materials,2003,12:1873-1876.

[7] Miskys C R, Garrido J A, Nebel C E, et al. AlN/diamond heterojunction diodes[J]. Appl Phys Lett, 2003,82(2):290-292.

[8] Miskys C R, Garrido J A, Hermann M, et al. Structural and interface properties of an AlN diamond ultraviolet light emitting diode [J]. Appl

Phys Lett,2004,85(17):3699-3701.

[9] Masataka Imura, Kiyomi Nakajima, Meiyong Liao, et al. Growth mechanism of c-axis-oriented AlN on (001) diamond substrates by metal-organic vapor phase epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth,2010, 312:368-372.

[10] Masataka Imura, Kiyomi Nakajima, Meiyong Liao, et al. Growth mechanism of c-axis-oriented AlN on (111) diamond substrates by metal-organic vapor phase epitaxy[J]. Journal of Crystal Growth,2010, 312:1325-1328.

[11] Wang W L, Liao K J, Zhang R Q. Plasma associated diamond nucleation on AlN in hot-filament chemical vapor deposition [J]. Materials Letters,2000,44:336-340.

[12] 满卫东,汪建华,王传新,等. 微波 CVD 法低温制备纳米金刚石薄膜[J]. 武汉化工学院学报,2006,28(4):57-61.

[13] 熊礼威,汪建华,满卫东. MPECVD 法在抛光石英玻璃上沉积金刚石薄膜[J]. 辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):47-50.

[14] 王琳,王永明,刘桂珍,等. 微波等离子 CVD 低温沉积金刚石膜及其表征[J]. 武汉理工大学学报,2007, 29(4):49-52.

[15] 杨仕娥,李会军,边超,等. CVD 金刚石膜生长过程的 Raman 分析 [J]. 真空与低温, 2002, 8(2): 90-92.

[16] 谭平恒,李峰,成会明. 碳材料的拉曼光谱——从纳米管到金刚石[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

[17] 叶永权,匡同春,雷淑梅,等. 金刚石(膜)的拉曼光谱表征技术进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2007(5):17-21.

[18] 阎研,张树霖,郝少康,等. CVD 金刚石膜中 $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的研究[J]. 光散射学报,2004,16(2):131-135.

[19] T López-Ríos, E Sandré, S Leclercq, et al. Polyacetylene in diamond films evidenced by surface enhanced Raman scattering [J]. Physical Review Letters,1996,76(26):4935-4938.

[20] 马志斌,张文文. 金刚石薄膜的低温沉积[J]. 武汉化工学院学报,2003,25(4):40-42.

[21] Ferrari A C,Robertson J. Origin of the $1\,150\text{ cm}^{-1}$ Raman mode in nanocrystalline diamond[J]. Phys Rev B,2001,63(12):1405.

(下转第 61 页)