

## \* 成果与应用 \*

# 原子尺度的亚稳态金刚石膜的生长、形核和异质外延的机理研究

林彰达\* 冯克安

(物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

**关键词** 金刚石, 机理研究

金刚石由于它在力学、热学、光学及电子学方面极其优异的性能和最近它在低压合成方面的成功, 近年来它的研究和开发吸引了很多人, 形成了一股热潮。但是也遇到了困难, 其中最突出的是, 对金刚石膜的生长和形核机理还不很清楚, 使得人们不能很好地控制膜的生长和质量, 来满足实际应用中的各种要求。其次, 大面积的异质外延金刚石单晶膜还未能获得, 不能实现金刚石膜在高温、高速、高功率和高集成度电子器件上的应用。

碳的平衡相图告诉我们, 在低温低压生长条件下石墨是稳定相; 而只有在高温高压生长条件下, 金刚石才是稳定相。所以在低压下用平衡或近平衡方法只能生长石墨, 在低压条件下生长金刚石的可能方法只能是非平衡态方法或碳氢基团的剪裁和连接方法。实验证明后一种方法是目前较成功的合成方法。

低压下金刚石膜的生长是从表面开始, 并且一直在表面进行, 碳氢基团的剪裁和连接也大部分在表面进行, 所以表面技术, 特别是表面技术中的高分辨电子能量损失谱(HREELS), 对研究碳氢基团在表面的吸附非常有用。根据振动模式和振动频率可以确定表面吸附物的种类、组态以及吸附位置, 因而可以直接了解金刚石膜生长、形核和异质外延的过程。

近年来我们小组利用表面物理手段, 特别是高分辨电子能量损失谱, 从原子尺度上深入地研究了金刚石膜的生长、形核以及异质外延, 取得了一系列结果, 现分述如下:

## 1 金刚石膜生长机理研究

金刚石膜的研究工作虽然很多, 但对生长机理尚不清楚, 主要是研究手段不够。我们提出利用高分辨电子能量损失谱(HREELS)从原子、分子尺度上研究金刚石膜的生长机理, 实验弄清了生长中的一些关键机制问题, 得到国际同行的好评。

(a) (111)面的生长模式:

Harris 提出生长的理论模式是: (111)面上  $\text{CH}_3$  基团的表面吸附和连接, Frenklach 则提

• 物理研究所研究员

收稿日期: 1997 年 9 月 24 日

出另一生长模式,即先在(111)表面形成小岛和台阶,然后由  $C_2H_2$  铺平,沿(110)方向生长。由于实验上直接分清上述两种理论很困难,两种模式的争论一直持续了很长时间。我们利用 HREELS,实验证实了:(111)面的生长是先由  $CH_3$  在(111)面形成(110)台阶,然后由  $C_2H_2$  铺平(111)面,是二层二层生长的,我们的工作证明并充实了 Frenklach 模型。

(b)我们从 HREELS 谱分析,证明(111)面生长速率的控制因素是  $C_2H_2$  含量,纠正了过去认为表面台阶的数量是(111)面生长速率的控制因素的看法。

(c)(100)面的生长模式:与(111)面生长一样,也存在着 Harris 模式和 Frenklach 模式的争论。我们的工作证明(100)面的生长不同于(111)面,它由  $CH_2$  吸附在(100)面上连接而成,这  $CH_2$  是  $CH_3$  在达到表面之前其中的一个 H 被原子 H 淬取而形成的。在(100)面生长过程中,表面  $CH_2$  中的一个 H 被原子 H 淬取,产生悬键,因而才能与气相  $CH_2$  连接,无序地分散分布在(100)面上。

(d)我们利用 HREELS 首次直接观察了原子 O 在生长中淬取表面 H 的作用,看到原子 O 能在比原子 H 更低的温度下淬取表面 H,因而采用加少量原子 O 的办法可以降低生长温度,从  $750^\circ C$  降到  $400^\circ C$  以下。该方法同样可以用来研究原子 N 的作用。

(e)第一次从原子尺度上提出并阐明了低压生长金刚石膜的晶面显露规律,即由  $CH_3/C_2H_2$  比值决定的规律,有重要的实用价值。

## 2 异质衬底上金刚石形核

低压下金刚石膜的形核问题,不仅是应用中的重要问题,而且也是生长机理研究中的重要问题,因为形核是生长的第一步。多年来的研究虽然发展了一些高密度形核法,但它们在应用上都有局限性。理论方面虽提出了二步形核理论,但太笼统,缺乏微观机制。我们工作的结果如下:

(a)模拟形核过程。用 HREELS 研究  $C_2H_2$  预先吸附在 Si(100)衬底上,在原子 H 的作用下,观察 Si(100)-(2X1)的 dimer 被打开, $C_2H_2$  被分解成  $CH_2$  或  $CH_3$ ,然后它们又相互连接而形成分子团簇,最后演变成金刚石核,给出了 Si(100)上金刚石形核的演化图象。

(b)发展了三种新的高密度形核方法:强电子发射形核法,极低压下高密度形核法和 Si 离子束注入表面形核法。这些方法能增强原来光滑的 Si 表面上的形核密度,金刚石的形核密度高达  $10^9-10^{11} cm^{-2}$ ,对器件的制造有重要意义,同时在这些实验基础上发展了金刚石的形核理论。

(c)从理论上计算了碳氢气源在 Pt 面上的吸附。由于 Pt 的催化作用,使碳氢基团分解成碳原子和次乙基而淀积在 Pt 上,金刚石只能在衬底的碳层表面形核,解释了为什么在过渡金属表面金刚石与衬底结合不牢的原因。

## 3 金刚石异质外延

金刚石作为高温、高速、高功率和高集成度的半导体材料,具有非常诱人的前景,但首先要生长出大面积的单晶片,最好的选择是在异质衬底上外延出金刚石单晶膜,日本 Kawai 等人在 C-BN 单晶上成功地外延出金刚石膜,但 C-BN 很难获得大晶体,目前能得到高质量晶体的尺寸约 3—5mm。德国 Frunckhoff 研究所的 X. Jiang 等人和美国卡罗莱纳州立大学的

Stoner 等人先后在  $\beta$ -SiC, Si 和 Ni 衬底上外延出高度取向的金刚石多晶膜,但还不能大面积外延生长。我们在异质外延上做了以下工作:

(a)用 HF-CVD 方法而不是以前的微波方法,也能在光滑的 Si 表面上生长出高度取向的多晶膜——Di(100)/Si(100)和 Di(111)/Si(111),这不仅在技术上有意义,而且在形核、外延机理的研究上提供了重要的事例。

(b)在 Si(100)衬底上外延出 Di(100)/Si(100)、Di(110)/Si(110)和 Di(111)/Si(100),两种外延膜,最大尺寸达  $5-6\mu$ ,是目前国际上发表文献中最大面积。同时还发现,金刚石直接外延在 Si 衬底上,中间不存在 SiC 过渡层,金刚石外延层的取向与衬底取向有  $7.3^\circ$  和  $9^\circ$  的转角,方位角也绕(110)转动。我们不仅给出了清晰的高分辨原子图和电子衍射图,而且还从晶格失配和位错矢量上计算了这些转角。虽然目前我们尚未生长出大面积的金刚石外延膜,但是生长、形核及外延中的一些基本物理问题已经弄得比较清楚了,因而,为大面积外延膜的获得铺平了道路。

金刚石膜的研究正在经历着发展、巩固和更大发展的过程,前几年的发展阶段已经基本完成,发展了多种低压合成方法,并开辟了一些应用领域。目前,一方面把一部分已经成熟的技术投入生产,投入应用,另一方面加强生长和形核的机理研究,以期达到了解并能完全控制它生长的目的。在巩固阶段之后等待我们的将是更大的发展阶段和更加辉煌的成就。

———— \* ————— \* ————— \* —————

## \* 简讯 \*

### 1997 年个人计算机的产销量我院联想集团在全国居首

**本刊讯** 原电子工业部最近公布了 1998 年中国电子企业百强排名,在这项按上年销售收入排定的中国电子百强中,销售额超过 100 亿元的有 3 家,我院联想集团在列,其中去年个人计算机的产销量,联想集团有 43.6 万台,位居全国榜首。

(益 鸣)