

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷上金刚石膜生长工艺优化 及 粒子响应\*

楼燕燕 王林军 张明龙 顾蓓蓓 苏青峰 夏义本

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

**摘要:** 采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法在氧化铝陶瓷衬底上沉积金刚石膜,并制作梳状电极的粒子探测器.通过优化薄膜生长条件,发现酒精浓度为 0.8%、沉积温度为 850 时,金刚石薄膜的介电常数最接近单晶金刚石膜,X 射线衍射、喇曼光谱及扫描电子显微镜测试表明金刚石膜的质量较好.探测器的  $I-V$  测试结果表明暗电流在  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  A 之间,粒子(<sup>241</sup>Am 5.5MeV)辐照下电流为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  A.

**关键词:** 粒子探测器; 金刚石; 介电系数; 氧化铝

**PACC:** 7280C; 0670D **EEACC:** 8220B

**中图分类号:** O572.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)04-0740-05

## 1 引言

金刚石禁带宽度为 5.5eV,截止波长为 227nm,具有太阳盲区的特性,且辐射硬度及击穿场强都很高,是高能粒子(射线)探测器的理想材料之一.金刚石探测器<sup>[1-4]</sup>因其优异的物理、化学及机械性能适用于极端恶劣的环境,如宇宙射线探测、核废料辐射探测、准分子激光束监测等.

近二十年来,CVD 技术的发展越来越成熟,使生长大面积高质量多晶金刚石膜成为可能<sup>[5,6]</sup>.由于硅与金刚石的晶格匹配较好,且硅技术发展成熟,故目前用于探测器的金刚石膜绝大多数是在硅片上生长的.然而,Si 衬底的存在会严重影响金刚石薄膜探测器的性能,所以无衬底支撑金刚石薄膜是理想的探测器结构.因此,为提高多晶金刚石薄膜的质量,许多研究者都设法除去硅衬底,减少硅元素对薄膜质量的影响.然而单纯的金刚石薄膜是多晶结构,机械强度不高,且容易在制作探测器的过程中引入

大量缺陷,影响该类器件的广泛应用.为探索金刚石薄膜探测器发展的新途径,有研究者<sup>[7]</sup>采用凳子型结构以弥补无衬底支撑金刚石薄膜结构的不足,本文则首次尝试采用以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片为衬底的金刚石薄膜来制作探测器.与金刚石膜/硅片材料的探测器相比,金刚石膜/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 探测器具有更强的耐酸碱腐蚀的特性,有更好的热导率,更高的机械强度,适应范围更广.

本文通过测定金刚石薄膜的介电常数,优化金刚石薄膜的生长工艺参数包括碳源浓度、沉积温度等,同时用 X 射线衍射(XRD)、喇曼光谱、扫描电子显微镜(SEM)分析金刚石膜的质量,并对梳状金刚石膜/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 探测器做了  $I-V$  特性测试.

## 2 实验

采用 MPCVD 法在经过碳离子束注入的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片上生长晶粒尺寸约二十几微米的多晶金刚石薄膜.图 1 给出了氧化铝衬底上金刚石膜表面的

\*国家自然科学基金(批准号:60277024),上海市青年科技启明星(批准号:02QE14018),上海应用材料研究与发展基金(批准号:0307)资助项目  
楼燕燕 女,1980 年出生,硕士研究生,现从事 CVD 金刚石膜紫外探测器研究.

王林军 男,1968 年出生,副教授,主要从事功能薄膜材料与器件的研究.

夏义本 男,1942 年出生,教授,博士生导师,主要从事功能薄膜材料与器件的研究.

2004-04-21 收到,2004-07-19 定稿

SEM 形貌图.

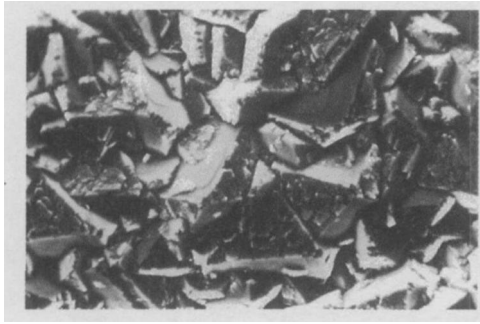


图 1 氧化铝衬底上金刚石表面的 SEM 形貌图  
Fig. 1 SEM picture of diamond film on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

所使用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基片主晶相为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纯度为 95%, 平均晶粒尺寸约 2 $\mu$ m, 厚度为 0.4mm. 金刚石的晶体结构与氧化铝陶瓷相差甚远, 热膨胀系数也存在较大差异, 在降温过程中界面处会产生很大的热应力. 如果不经过适当的表面处理, 生长的金刚石薄膜会因为界面处的应力集中而发生开裂甚至脱落. 采用我们提出的碳离子注入技术<sup>[8,9]</sup>对氧化铝陶瓷表面进行处理, 可以缓解金刚石膜与氧化铝之间的应力集中. 这不仅提高了金刚石薄膜与氧化铝衬底的附着力, 同时降低了金刚石膜中的残余应力, 从而使在氧化铝陶瓷衬底上沉积相当厚度的金刚石薄膜成为可能.

经过 C<sub>12</sub><sup>+</sup> 离子束轰击的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并没有产生新的相, 且氧化铝表面没有明显的非晶化倾向. 碳离子注入过程对退火气氛、退火温度和退火时间十分敏感. 在氮气等惰性气氛中 1050 高温退火 30min 有利于碳元素向表面的扩散聚集, 使氧化铝中产生的压应力集中于衬底表面, 改善薄膜与衬底的附着特性. 在用 MPCVD 法沉积金刚石膜之前, 我们用金刚石粉的丙酮悬浊液对氧化铝陶瓷基片表面进行超声处理以提高成核密度. 通过优化 MPCVD 的各种参数, 得到具有一定厚度的高质量金刚石膜.

用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液对金刚石薄膜进行氧化处理, 以除去薄膜表面的含氢导电层. 用溅射法沉积厚度约 200nm 的 Au/Cr 复合金属层, 使用标准光刻技术制成梳状电极结构, 条宽及间距都是 150 $\mu$ m. 图 2 为部分梳状结构的光学显微镜 (OLYMPOS/BX60F5) 图 (放大 100 倍).

用红外椭圆偏振光谱仪 (2.5 ~ 12.5 $\mu$ m) 对金刚石膜的光学参数进行表征, 得到了最优化的碳源浓度和衬底温度. 金刚石薄膜的 XRD 测试采用的是

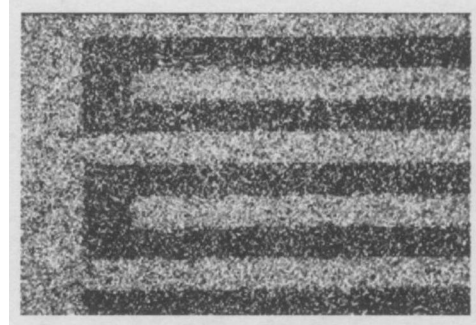


图 2 部分梳状结构光学显微镜图  
Fig. 2 Part of interdigitated detector by optical microscope

Rigaku D/Max-3C 型 X 射线衍射仪. Raman 光谱则是由 SPEX-1403 型 Raman 光谱仪采用背散射方式在室温下测得的. *I-V* 特性测试采用 Keithley 4200-SCS 半导体性能表征系统. 粒子源是特征能量为 5.5MeV 的 <sup>241</sup>Am 源.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氧化铝陶瓷上金刚石薄膜的生长工艺优化

方志军<sup>[10,11]</sup>等人在考虑了金刚石薄膜表面粗糙度、空隙和杂质等影响的基础上, 建立了四层结构的模型: (氧化铝) | (氧化铝 + 金刚石 + sp<sup>2</sup> 碳 + 空隙) | (金刚石 + sp<sup>2</sup> 碳) | (金刚石 + sp<sup>2</sup> 碳 + 空隙), 对薄膜的红外椭圆偏光学参量进行了拟合, 并计算了薄膜的介电系数和杂质含量. 结果表明: 金刚石膜的介电常数在红外波段基本保持恒定, 但对薄膜中 sp<sup>2</sup> 等非金刚石相的含量比较敏感; 随着 sp<sup>2</sup> 杂质含量的上升, 金刚石膜的介电系数也相应增高. 因此, 我们可以通过测试金刚石膜的介电常数来摸索氧化铝上生长金刚石薄膜的沉积工艺包括碳源浓度、衬底温度等.

图 3 给出了金刚石薄膜介电系数随沉积过程中碳源浓度的变化情况. 从图中可以看出, 金刚石薄膜的介电系数在整个波段范围内变化比较平稳, 且随碳源浓度的升高而上升. 这主要是因为当碳源浓度升高时, 金刚石薄膜中的 sp<sup>2</sup> 碳等非金刚石相杂质的含量也增高, 从而使薄膜的介电系数上升.

图 4 给出了沉积温度对介电系数的影响. 沉积温度过低时所得薄膜中金刚石相含量少, 大部分是以 sp<sup>2</sup> 等非金刚石碳形式存在, 这些杂质的存在会

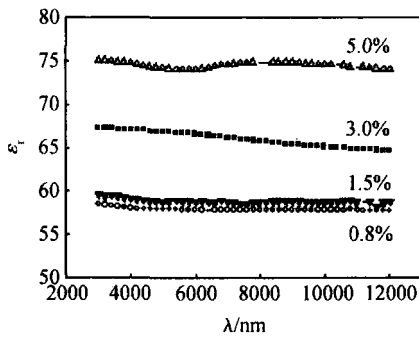


图 3 金刚石薄膜介电系数随沉积过程中碳源浓度的变化  
Fig. 3 Dependence of dielectric coefficient of diamond films on carbon source concentration

使薄膜的介电系数偏高. 当温度逐渐升高, 沉积薄膜的质量不断提高, 薄膜中金刚石含量增高,  $sp^2$  等非金刚石杂质含量由于原子氢的加速刻蚀而变得很少, 此时薄膜的介电性质逐步接近 5.7. 当温度过分升高时, 由于金刚石表面起稳定作用的 C—H 键发生断裂而使薄膜发生石墨化, 从而使薄膜中的  $sp^2$  碳等非金刚石杂质的含量又趋于上升, 则介电系数也随之增高.

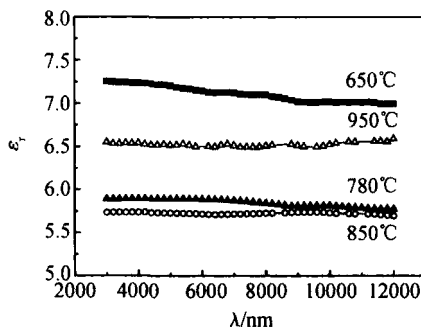


图 4 金刚石薄膜介电系数随沉积过程中衬底温度的变化  
Fig. 4 Dependence of dielectric coefficient of diamond films on the deposition temperature

从上面得到的结果可知, 在 MPCVD 工艺条件下, 碳源浓度为 0.8%, 沉积温度为 850 时, 在氧化铝衬底上得到的金刚石薄膜中  $sp^2$  等非金刚石杂质含量最少, 薄膜的质量最好.

### 3.2 金刚石薄膜的表征

我们对采用优化条件生长的金刚石薄膜做了 X 射线衍射及喇曼光谱分析. 图 5 给出了氧化铝衬底上生长金刚石薄膜的 X 射线衍射图, 由图可以看出金刚石薄膜的取向是任意的, 但绝大多数是沿 (111)

方向.

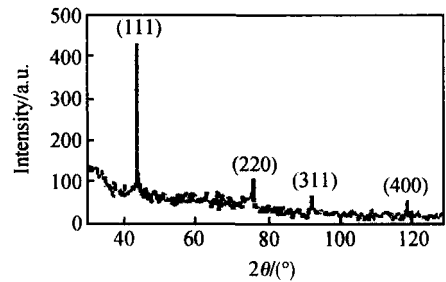


图 5 氧化铝衬底上金刚石薄膜的 X 射线衍射图  
Fig. 5 X-ray pattern of diamond films on  $Al_2O_3$

图 6 中曲线 *a* 和 *b* 分别表示人造金刚石和氧化铝陶瓷衬底上金刚石薄膜的 Raman 光谱. 曲线 *b* 中出现清晰的金刚石特征峰, 有不明显的背景光谱. 这说明金刚石膜的质量较好, 但含有少量的  $sp^2$  非金刚石相. 对比 *a* 和 *b* 可以看出, 氧化铝上金刚石膜的 Raman 散射峰向高波数方向漂移, 这是因为该薄膜中存在压应力的缘故.

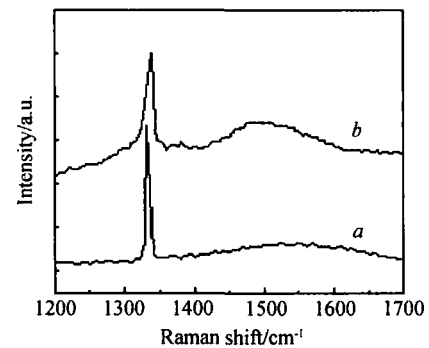


图 6 Raman 光谱 曲线 *a*: 人造金刚石; 曲线 *b*: 氧化铝上金刚石膜  
Fig. 6 Raman spectrum Curve *a*: synthetic diamond; Curve *b*: diamond film on  $Al_2O_3$

### 3.3 电学性能的测试

入射到金刚石上的带电粒子或光子能量大于禁带宽度时, 将会在金刚石内起离化作用, 产生电子-空穴对. 这些载流子被电极间的电场分隔开来, 部分被金刚石内的缺陷、晶界捕获, 形成空间电荷, 其他则被电极收集, 形成光导电流.

图 7 给出了我们研制的金刚石膜/氧化铝探测器的  $I-V$  特性测试结果. 横坐标是加在梳状电极上的电压, 纵坐标是所测的电流, 曲线 *a* 是粒子光电流分布, 约为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  A; 曲线 *b* 是暗电流分布,

在  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  A 之间.

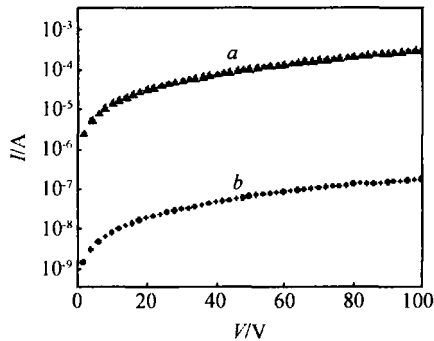


图7 电流随电压的变化情况. 曲线 *a*: 粒子光电流分布; 曲线 *b*: 暗电流分布

Fig. 7 Current-voltage characteristics of diamond film on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  under the  $\gamma$ -particle irradiation (curve *a*) and in the dark (curve *b*)

影响电流分布的原因很多,其中分布在多晶薄膜内的晶内缺陷、杂质及晶界密度等都会影响金刚石薄膜的光导性能. 晶内的杂质或缺陷会在禁带中引入深能级,作为光生载流子的陷获或复合中心,而晶界则会散射带电载流子和声子,限制载流子的传输性能.

## 4 结论

采用 MPCVD 法在氧化铝陶瓷衬底上沉积金刚石膜,并制作梳状电极的  $\gamma$  粒子探测器. 通过优化金刚石膜的生长条件,发现碳源浓度为 0.8%、沉积温度为 850 时,金刚石薄膜的介电常数最接近 5.7,  $\text{sp}^2$  非金刚石相的含量最少. XRD 测试分析表明,金刚石薄膜的取向是多方向的,但绝大多数是沿 (111) 方向. 同时,通过与单晶金刚石的喇曼光谱曲线对比发现,研制的氧化铝上金刚石膜的质量较好. 探测器的  $I$ - $V$  测试结果表明暗电流在  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  A 之间,  $\gamma$  粒子 ( $^{241}\text{Am}$  5.5 MeV) 辐照下电流为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  A.

## 参考文献

- [ 1 ] Bizzarri A, Bogani F, Bruzzi M, et al. Luminescence and conductivity studies on CVD diamond exposed to UV light. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 1999, 426: 169
- [ 2 ] Mainwood A. Recent developments of diamond detectors for particle and UV radiation. Semicond Sci Technol, 2000, 15: R55
- [ 3 ] Adam W, Bauer C, Berdermann E, et al. The first bump-bonded pixel detectors on CVD diamond. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 1999, 436: 326
- [ 4 ] Salvatori S, Della Scala A, Rossi M C, et al. Optimised contact-structures for metal-diamond-metal UV-detectors. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 458
- [ 5 ] Yuan Guang, Jin Yixin, Jin Changchun, et al. Study of diamond film on silicon tip array. Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(1): 1 (in Chinese) [元光, 金亿鑫, 金长春, 等. 在硅微尖上生长金刚石膜的研究. 半导体学报, 1997, 18(1): 1]
- [ 6 ] Chen Guanghua, Cai Rangqi, Song Xuemei, et al. Preparation and field electron emission of diamond films on porous silicon substrates with MW-CVD technique. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(3): 288 (in Chinese) [陈光华, 蔡让岐, 宋雪梅, 等. 多孔硅衬底微波 CVD 金刚石薄膜的制备及其场电子发射. 半导体学报, 2004, 25(3): 288]
- [ 7 ] Thaiyotin L, Ratanaudompisut E, Phetchakul T, et al. UV photodetector from Schottky diode diamond film. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 442
- [ 8 ] Fang Zhijun, Xia Yiben, Wang Linjun, et al. Effect of carbon ion pre-implantation on the stress level of diamond films formed on alumina substrates. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 35(13): 57
- [ 9 ] Fang Zhijun, Xia Yiben, Wang Linjun, et al. Effective stress reduction in diamond film on alumina by carbon ion implantation. Chinese Physics Letter, 2002, 19(11): 1663
- [ 10 ] Wang Linjun, Xia Yiben, Zhang Minglong, et al. The influence of deposition conditions on the dielectric properties of diamond films. Semicond Sci Technol, 2004, 19(3): L38
- [ 11 ] Fang Zhijun, Xia Yiben, Wang Linjun, et al. An ellipsometric analysis of CVD-diamond films at infrared wavelengths. Carbon, 2003, 41(5): 967

## Optimization for Growth of CVD Diamond on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Response to Alpha Particle Irradiation \*

Lou Yanyan, Wang Linjun, Zhang Minglong, Gu Beibei, Su Qingfeng, and Xia Yiben

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** A diamond film is grown on alumina ceramic by micro-wave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method and is fabricated into an interdigitated alpha-particle detector. By optimizing growth parameters in MPCVD, we find that under the conditions with 0.8% in carbon source (alcohol/hydrogen) concentration and 850 °C at deposition temperature, the best quality of diamond film can be obtained. X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scan electron microscopy are utilized to monitor the quality of diamond film. Photocurrent under  $\alpha$ -particle irradiation is in the range of  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  A within 100V, and dark current is about  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  A.

**Key words:** particle detector; diamond; dielectric coefficient; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**PACC:** 7280E; 0670D      **EEACC:** 8220B

**Article ID:** 0253-4177(2005)04-0740-05

---

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60277024), Rising Star Projects of Shanghai (No. 02QE14018), and Shanghai Foundation of Applied Materials Research and Development (No. 0307)

Lou Yanyan female, was born in 1980, master candidate. He is interested in working with UV detectors of CVD diamond.

Wang Linjun male, was born in 1968, vice-professor. He is interested in working with functional thin films and related devices.

Xia Yiben male, was born in 1942, professor and adviser of PhD candidates. He is interested in working with functional thin films and related devices.

Received 21 April 2004, revised manuscript received 19 July 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics