高功率MPCVD中氧气对金刚石膜生长的影响研究

周 程,汪建华,翁 俊,刘 繁,孙 祁,熊 刚,白 傲,梁 天
(武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,武汉 430073)

摘要:采用自制10 kW微波等离子体装置,在CH_4/H_2气源中添加不同浓度O_2,探讨了O_2对金刚石薄膜生长的影响。利用扫描电子显微镜、激光拉曼光谱仪以及X射线衍射仪对金刚石薄膜的表面形貌、结晶质量以及晶粒取向进行了表征。结果表明,O_2浓度在0~0.9%范围内,所制备的金刚石薄膜品质随着O_2浓度的提升逐渐升高,当O_2浓度达到0.9%时,所制备的金刚石薄膜品质最好,其杂质含量低,金刚石半高宽值达到6.2 cm^{-1},且金刚石晶粒基本表现为(111)面生长,具有较高晶面取向。但当O_2浓度超过到1.0%后,金刚石的生长会遭到破坏。

关键词:高功率MPCVD;O_2;金刚石薄膜
中图分类号:O484;TQ164 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7086(2017)06-0336-05
DOI:10.3969/j.issn.1006-7086.2017.06.005

THE INFLUENCE OF O_2 ON GROWTH OF DIAMOND FILMS BY HIGH POWER MPCVD METHOD

ZHOU Cheng,WANG Jian-hua,WENG Jun,LIU Fan,SUN Qi,XIONG Gang,BAI Ao,LIANG Tian
(Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430073,China)

Abstract: We have a study about the effects of O_2 on the growth of diamond films,and the diamond films were deposited by microwave plasma chemistry vapor deposition method using CH_4/H_2 gas mixture with different concentrations of O_2 addition.The surface morphology,quality and crystal structure of diamond films were systematically characterized by scanning electron microscopy(SEM),Raman spectroscopy and X-ray diffraction(XRD). When the O_2 concentration is in the range of 0~0.9%,the results show that with the increase of O_2 addition,the quality of the diamond films get much better. When the concentration of O_2 is increased to 0.9%,the quality of the diamond is the best,the impurity content is low,the diamond FWHM is 6.2 cm^{-1} and the diamond has high crystal orientation in(111) plane. But when the concentration of O_2 is increased to 1.0%,the growth of diamond grain will be destroyed,even complete diamond films can't be deposited.

Key words: high power MPCVD;O_2;diamond films

0 引言

金刚石薄膜材料具有十分优异的物理化学性能,在微电子、医学、机械、航空航天等诸多领域都有着非常广泛的应用前景[1-3]。因此,具有高取向、高纯度的高品质金刚石薄膜的制备研究一直以来都是金刚石研究中的热点,其中MPCVD法由于其放电过程稳定,放电纯净无电极污染等优点在当前已经成为制备高品质金刚石薄膜材料的首选方法[4]。

近年来,随着CVD设备以及金刚石薄膜制备技术的高速发展,为进一步提高CVD金刚石薄膜的质量,广大科研工作者做了大量的基础研究,尤其是在添加少量含氧气体(如CO_2、O_2等)的方法研究上取得了可观的成果。Tang等[5]在实验中发现在CH_4/H_2气源的基础上添加O_2能明显有助于提高金刚石薄膜质量;舒兴胜等[6]通过实验发现很低浓度的O_2能使沉积金刚石过程中的非晶C相急剧下降;冯真等[7]通过MPCVD法研究了光学级金刚石薄膜制备中添加不等量的CO_2的影响;刘聪等[8]通过在$CH_4/H_2/N_2$

收稿日期:2017-08-25
基金项目:湖北省教育厅科学技术研究计划优秀中青年人才项目(Q20151517)、武汉工程大学教育创新基金(No.CX2016021)
作者简介:周程(1992-),男,河北荆门人,硕士研究生,主要从事低温等离子体及其应用的研究。E-mail:zzzzzccxx@163.com。

气源中加入少量含氧气体CO_2，发现其对金刚石的品质和生长表现出较大影响。上述研究均通过实验表明在传统气源CH_4/H_2中加入适量的含氧气体，对金刚石薄膜质量的提升有着显著的效果，所以对于O_2在金刚石薄膜制备中作用的深入研究显得更加意义重大。

但到目前为止，从相关文献来看关于O_2在金刚石制备中作用的研究主要存在两方面的缺陷，一方面可能是因为O_2参与等离子体反应的特殊性，在相关文献中很少有关于定量O_2参与反应的影响研究报道；另一方面，随着MPCVD设备的不断进步与成熟，目前的MPCVD技术也在逐渐转向更高功率的方向发展，并且高功率的情况下等离子体球的能量和状态都将发生极大地改变[9]，所以关于高功率情况下O_2对于金刚石薄膜制备影响的研究显得尤为迫切。

采取高功率微波化学气相沉积（MPCVD）法，在CH_4/H_2气源中加入不同浓度的O_2，探究了高功率情况下O_2对于金刚石薄膜生长的影响。

1　实验

实验所采用的实验装置为实验室自制的10 kW多模谐振腔式MPCVD装置，装置结构如图1所示，参与反应的气源气体为$CH_4/H_2/O_2$混合气体，沉积基片为Φ25 mm的Mo基片。

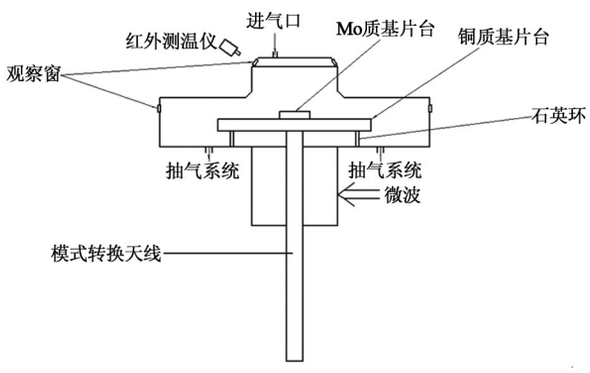

图1　自制10 kw MPCVD装置结构示意图

Fig.1　The schematic diagram of the 10 kW MPCVD equipment

由于金刚石极难在光滑的非金刚石衬底上形核生长，因此在沉积前需对Mo基片进行一定的预处理[10]。其具体步骤为：首先将Mo片置于丙酮中超声30 min，然后用粒径为500 nm的金刚石粉在抛光革抛光垫上手工研磨30 min，再将研磨后的Mo片放在配有5 nm的丙酮悬浊液中超声处理20 min，最后用乙醇对Mo片进行超声清洗，清洗完成后将Mo基片烘干备用。

将经过预处理洁净的Mo基片放于洁净腔体的基片台上，关闭盖子抽真空。待整个腔体的本体真空抽至1 Pa以下后开始通入H_2气体，调节真空阀门使腔体的真空达到0.2 kPa设备开始放电，纯氢气放电的等离子体为纯净的紫色，随着微波功率的升高，等离子体逐渐稳定，待等离子体稳定后调节气压功率到相应条件，然后通入CH_4气体开始形核。整个实验中，形核的参数保持不变，具体为：气体流量H_2/CH_4=300∶9 mL/min，微波功率5 000 W，气压10 kPa，温度850 ℃左右，形核时间10 min。待形核过程完成后，即通入相应浓度的O_2并再次调节功率及气压开始金刚石膜的沉积实验。

金刚石薄膜生长的具体参数均为前期实验的基础上确定的，其中本次实验中O_2浓度设定为0%、0.5%、0.7%、0.9%和1.0%，各组实验生长时间均为5 h，其具体参数如表1所示。

试验完成后，利用JSM-5510LV型扫描电子显微镜对金刚石膜的表面形貌进行表征；利用RM-1000型激光拉曼光谱分析仪分析金刚石膜的质量；利用EDAX公司FACLON型X射线衍射仪（XRD）对金刚石晶面取向进行表征。

表1　金刚石薄膜沉积实验参数

Table1　The parameters of diamond film deposition experiment

样品	微波功率/W	气压/kPa	H_2/(mL/min)	CH_4/(mL/min)	O_2/(mL/min)	温度/℃
a					0	
b					1.5	
c	5 000	13	300	6	2.1	950左右
d					2.7	
e					3.0	

2　结果与讨论

2.1　SEM分析

根据扫描电镜结果，不同O_2浓度条件下制备的金刚石表面形貌有明显区别。其中，图2(a)为未添加O_2时所制备的金刚石的表面形貌，可以看出在无氧掺杂的情况下生长的多晶金刚石膜虽然具有明

显的金刚石结构，但晶粒大小不一，最大直径约为5 μm且最小不足1 μm，生长较为杂乱，排列松散，生长质量较差；当加入0.5%的O_2时，图2(b)所示，金刚石生长的效果相对于未加O_2时有明显增强，生长的金刚石晶粒呈现出完整的“方块状”，晶粒大小较为一致，晶粒尺寸约3 μm，相对未加氧时晶粒有所减小，这与舒兴胜等[6]的研究结果相符，然而尽管存在部分的二次形核现象，但总体上金刚石晶粒生长致密，生长质量良好；当进一步增加O_2浓度到0.7%时，如图2(c)所示，虽然金刚石晶粒尺寸仍有2~3 μm左右，但可以发现此时的金刚石表面形貌有较大改变，金刚石晶粒的生长状态由“方块状”转变为“金字塔状”，并且伴随有更多的孪晶产生，造成这个现象的原因可能是更多O_2的加入进一步促进了金刚石生长过程中二次形核或者是因为O_2的加入加剧了金刚石晶粒之间竞争性生长。继续提升O_2浓度到0.9%时，如图2(d)所示，可以看到金刚石薄膜表面形貌再次有较大改变，此时金刚石晶粒晶界十分明显，晶粒尺寸保持约3 μm，但大小更加均匀，排列紧密，二次形核减少，说明此时各金刚石晶粒间的竞争性可能趋于平衡，适于金刚石薄膜的高质量生长。但当O_2浓度进一步提升至1.0%后，从图2(e)可以很明显看到金刚石晶粒边缘棱角开始消失，生长的金刚石被严重刻蚀，生长遭到破坏，这很可能是由于在此情况下氧原子的存在不再仅仅表现为对非金刚石相的刻蚀作用，同时可能存在过量氧原子对生长的金刚石相也表现出强烈的刻蚀效果。

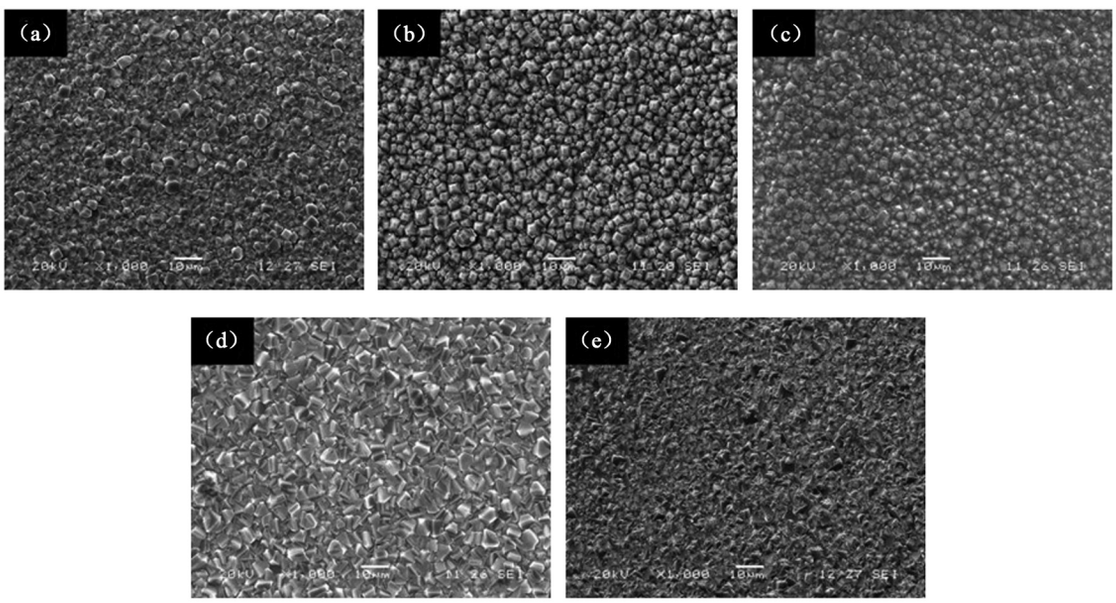

图2 不同O_2浓度制备的金刚石薄膜SEM表面形貌图

Fig.2 The surface topography of diamond films prepared with different O_2 concentration

为进一步验证更高浓度O_2的加入会导致金刚石晶粒的生长被破坏的结果，采用补充实验进一步提升O_2浓度到1.1%，其他条件保持不变，然后对生长的金刚石膜表面形貌进行表征，如图3所示，金刚石晶粒尺寸约为3 μm，但晶粒轮廓隐约可见，晶粒边缘生长的破坏更加明显，这一结果也与上述结论趋势相符合，Tang等[5]和孙祁等[12]在之前的研究中也都曾发现类似结论，均表明随着O_2浓度的增加，金刚石的生长表现为先促进后抑制的趋势，其中最佳生长状态可能随着实验条件的变化相应发生少量改变。

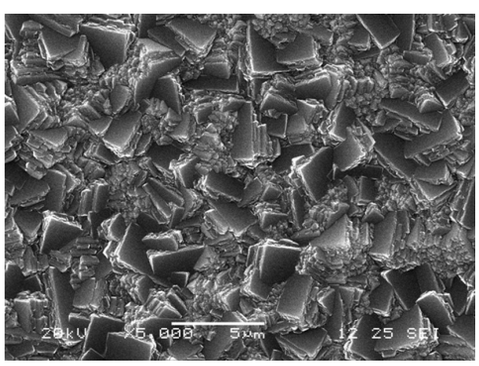

图3 O_2浓度为1.1%时制备的金刚石薄膜SEM图

Fig.3 The surface topography of diamond films prepared with 1.1% O_2 concentration

2.2　拉曼分析

由SEM的测试结果已经发现，当O_2浓度达到1.0%后已经无法得到具有完整晶粒的金刚石膜，所以在后续分析测试中，仅针对O_2浓度相对较低情况下制备的4个样品。

图4为这4个样品的激光拉曼光谱图，其中a、b、c、d对应的O_2浓度分别为0%、0.5%、0.7%、0.9%。由图4a可以看到一个位于1 332 cm^{-1}附近强的特征峰以及位于1 480 cm^{-1}附近较弱的一个特征峰，1 332 cm^{-1}特征峰是一个由sp^3相组成的典型金刚石特征峰，而1 480 cm^{-1}特征峰是一个由sp^3和sp^2混合构成的非晶C特征峰[11]，可见在不加氧的情况下虽然可以得到典型的金刚石膜，但其中杂质含量可能较高，同时这也为金刚石膜品质提高提供了空间。当O_2浓度逐渐提高到0.5%（图4b）以后，生长的金刚石的拉曼光谱特征峰与未加氧时情况表现出一定改变，此时位于1 332 cm^{-1}的金刚石特征峰强度有所增强，而位于1 480 cm^{-1}附近的非金刚石特征峰相对不加氧时变得非常平缓，强度减弱，说明此时非晶C相的生长由于O_2的加入得到了一定程度的抑制，但显然并没有达到能够完全抑制非晶C相生长的水平。图4c与图4b相比较就产生了非常明显的差别，在图4c中位于1 480 cm^{-1}附近的非晶C相几乎完全消失，仅仅存在一个十分明显的位于1 332 cm^{-1}附近的金刚石特征峰，表明在0.7%的O_2条件下生长的金刚石具有较高纯度。当O_2浓度进一步增加到0.9%时，对比图4d与图4c的金刚石特征峰，图4d中金刚石特征峰强度更高，且无其他非晶C杂质峰存在。

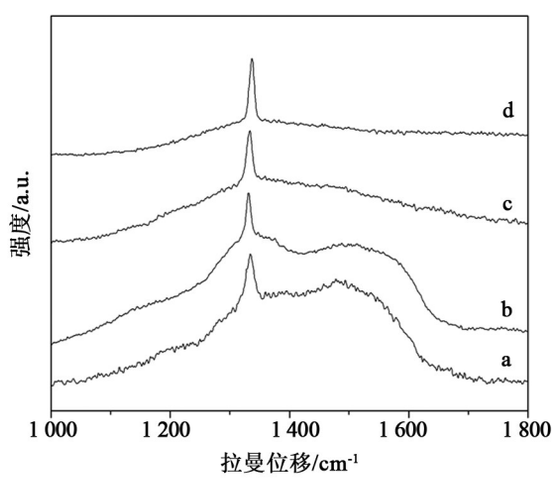

图4　不同O_2浓度制备的金刚石薄膜Raman光谱图

Fig.4　The Raman spectra of diamond films prepared with different O_2 concentration

由Raman光谱图进一步分析可以得到各样品金刚石特征峰半高宽值（FWHM），半高宽是金刚石薄膜表征中一个重要参数，其中半高宽的值越小说明金刚石质量越好[12]。本次实验样品的金刚石特征峰半高宽数值为：a=9.7 cm^{-1}、b=8.9 cm^{-1}、c=6.5 cm^{-1}、d=6.2 cm^{-1}，随着O_2浓度的提升，所得到的金刚石薄膜样品的Raman半高宽大小逐渐从9.7减小到6.2，呈明显减小趋势，即所制备的金刚石薄膜质量越来越高，这也说明在不破坏金刚石生长的O_2浓度范围内，氧气浓度越高对品质提升的帮助越大，最终在0.9%浓度O_2情况下制备的金刚石拥有更高的品质。

以上结果可以充分证明在同等条件的CH_4/H_2的等离子体体系中加入少量O_2时，氧最明显的作用即表现为氧原子的强烈刻蚀作用，由于氧原子对非金刚石相的刻蚀速率可能远大于其对金刚石相的刻蚀作用，随着O_2浓度的增加，金刚石薄膜中的非金刚石相成分基本能够逐渐减少直至消失。

2.3　XRD分析

通过XRD的测试得到在不同O_2浓度下金刚石薄膜晶面生长的情况。图5为XRD测试的结果图，可以看出，全部的4组实验中一共存在着43.9°、75.3°、91.5°以及119.6°四种不同的衍射峰，分别对应的金刚石晶面取向分别为（111）面、（220）面、（311）面及（400）面[13]。当未添加O_2时，制备的金刚石薄膜表面呈现出全部4个衍射峰，但除（111）晶面衍射峰外，其他3个衍射峰都相对较弱，金刚石薄膜表面生长表现为多取向的杂乱生长。当O_2浓度提升到0.5%之后，（311）晶面的衍射峰完全消失，但（220）面及（400）面衍射峰强度变化不大，表明随着O_2的逐渐加入，虽然金刚石的生长仍然表现出以（111）面生长为主，但O_2对于金刚石晶面的生长已经表现出一定的选择性，在较低O_2浓度下，（311）晶面的生长首先被抑制。随着O_2浓度的进一步提升，O_2的这种择优取向的效果表现更为明显，当O_2浓度提升到0.7%时，从图5可以看到在0.5%O_2浓度下依然存在的较弱（400）晶面也基本消失，金刚石薄膜表面晶粒生长状态表现为更强的（111）面及（220）面，金刚石晶粒生长的取向性进一步提高。而在随后进一步提升O_2浓度到0.9%以后，此时表面金刚石晶粒的生长状态较之前并无太大变化，仍然表现出以（111）面生长为主，夹杂少量（220）面生长的状态，同样表现出较高的晶面取向性。根据这一结果，不难发现，在适量的O_2浓度范围以内，随着O_2浓度的逐渐升高，金刚石生长的取向性也随之逐渐提

高，最终可以得到具有极高取向(111)面的金刚石薄膜。

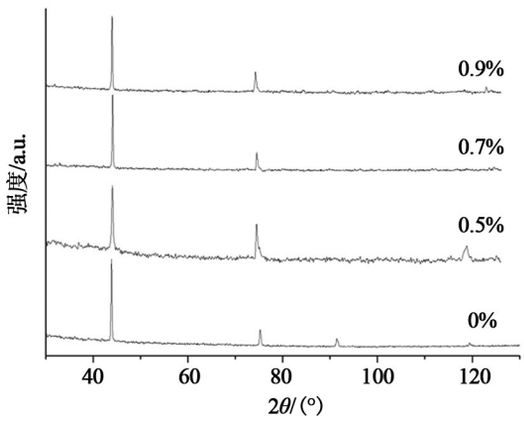

图5 不同O_2浓度的金刚石薄膜XRD衍射图谱

Fig.5 The XRD diffraction pattern of diamond films prepared with different O_2 concentration

3 结论

实验采用高功率MPCVD法，通过在传统气源(CH_4/H_2)中添加O_2，探究了高功率情况下不同O_2浓度对于高品质金刚石薄膜生长的影响，得到结论：

(1)在高功率MPCVD中，少量O_2的加入对于金刚石薄膜表面形貌会产生明显的影响。当O_2浓度从0%逐渐升至1.0%时的，生长的金刚石粒径相对减小，但所制备的金刚石晶粒的均匀性以及致密性都将大幅提高；当O_2浓度超过1.0%后，金刚石晶粒的生长会发生不同程度破坏；

(2)适量O_2的加入能够显著提升金刚石薄膜质量，随着O_2浓度的提高，金刚石薄膜中非金刚石相含量将逐渐降低，金刚石相的含量相应逐渐升高，最终甚至可以完全消除非金刚石相；

(3)适量的O_2能有效促进金刚石晶粒的择优取向生长，O_2浓度的越高，这种择优取向的效果越明显。在O_2浓度为0.9%时，可以得到以(111)面为主，夹杂少量(220)面生长的高品质金刚石，这也为进一步制备高取向金刚石薄膜的研究提供了方向。

参考文献：

[1] Ando Y, Tachibana T, Kobashi K. Growth of diamond films by a 5 kW microwave plasma CVD reactor[J]. Diamond and relatedmaterials, 2001, 10(3): 312-315.

[2] MassarE M, Union P, Scarsbrook G A, et al. CVD-grown diamond: a new material for high-power CO_2 lasers[J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1996, 2714: 177-184.

[3] Mallik A K, Bysakh S, Sreemany M, et al. Property mapping of polycrystalline diamond coatings over large area[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2014, 3(3): 56-70.

[4] Li Y F, Su J J, Liu Y Q, et al. A circumferential antenna ellipsoidal cavity type MPCVD reactor developed for diamond film deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2015, 51: 24-29.

[5] Tang C J, Neves A J, Fernandes A J S. Study the effect of addition on hydrogen incorporation in CVD diamond[J]. Diamond&RelatedMaterials, 2004, 13(1): 203-208.

[6] 舒兴胜，邬钦崇，梁荣庆. 氧气对MWPCVD制备金刚石膜的影响[J]. 真空科学与技术学报，2001，21(4)：281-284.

[7] 冯真，熊鹰，王兵，等. 二氧化碳对MPCVD金刚石光学膜结构及红外透过率的影响[J]. 稀有金属，2015，39(5)：428-434.

[8] 刘聪，汪建华，熊礼威. CO_2对MPCVD制备金刚石膜的影响研究[J]. 真空与低温，2014，20(4)：234-238.

[9] Su J J, Li Y F, Ding M H, et al. A dome-shaped cavity type microwave plasma chemical vapor deposition reactor for diamond films deposition[J]. Vacuum, 2014, 107(3): 51-55.

[10] Atakan B, Lummer K, Kohse-Hoeinghaus K. ChemInform Abstract: Diamond Deposition in Acetylene-Oxygen Flames: Nucleation and Early Growth on Molybdenum Substrates for Different Pretreatment Procedures[J]. Cheminform, 1999, 30(37): 3151-3156.

[11] Dychalska A, Fabisiak K, Paprocki K, et al. A Raman spectroscopy study of the effect of thermal treatment on structural and photoluminescence properties of CVD diamond films[J]. Materials & Design, 2016, 112: 320-327.

[12] 孙祁，汪建华，翁俊，等. MPCVD快速制备(100)面金刚石薄膜[J]. 硬质合金，2013，20(1)：8-13.

[13] Chowdhury S, Laugier M T, Henry J. XRD stress analysis of CVD diamond coatings on SiC substrates[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(1): 39-45.