

文章编号: 1000-324X(2007)03-0570-07

甲烷浓度对 CVD 金刚石薄膜晶体生长过程的影响

朱宏喜¹, 毛卫民^{1,2}, 冯惠平¹, 吕反修^{1,3},Vlasov I I⁴, Ralchenko V G⁴, Khomich A V⁵

(1. 北京科技大学 材料学系, 北京 100083; 2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083; 3. 北京科技大学 功能材料研究所, 北京 100083; 4. General Physics Institute, Russia Academy of Sciences, Moscow 119991 Russia; 5. Institute of Radio Engineering & Electronics, Russia Academy of Sciences, Fryazino 141190 Russia)

摘要: 采用 X 射线衍射技术、电子背散射衍射技术和扫描电镜分别观察了不同甲烷浓度条件下沉积的 CVD 自支撑金刚石薄膜的宏观织构、微区晶界分布和表面形貌。研究了金刚石晶体 {100} 面和 {111} 面生长的晶体学过程。研究表明, {100} 面通过吸附活性基团 CH_2^- , 而 {111} 面通过交替吸附活性基团 CH_3^- 和 CH^{3-} 后脱氢堆积碳原子。低甲烷浓度时, {111} 面表面能低于 {100} 面, 使 {111} 面生长略快于 {100} 面。甲烷浓度升高, 动力学作用增强使 {100} 面生长明显快于 {111} 面, 使金刚石薄膜产生 {100} 纤维织构; 同时显露的 {100} 面平行于薄膜表面, 竞争生长使位于晶体侧面的 {111} 面由于相互覆盖而减小, 形成了不同于单晶体自由生长的薄膜表面形貌组织。

关键词: 金刚石薄膜; 织构; 晶体生长; 表面形貌组织

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Influence of Methane Concentration on Crystal Growing Process in CVD Free Standing Diamond Films

ZHU Hong-Xi¹, MAO Wei-Min^{1,2}, FENG Hui-Ping¹, LÜ Fan-Xiu¹,Vlasov I I⁴, Ralchenko V G⁴, Khomich A V⁵

(1. Department of Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Institute of Functional Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4. General Physics Institute, Russia Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia; 5. Institute of Radio Engineering & Electronics, Russia Academy of Sciences, Fryazino 141190, Russia)

Abstract: The Macro-texture, grain boundary distribution and surface morphology in CVD free standing diamond films deposited with different methane concentrations were observed by X ray diffraction technology, electron backscatter diffraction and SEM. The crystal growing process of {100} and {111} planes in diamond crystal was studied. It is shown that diamond films adsorb activated radical CH_2^- on {100} plane or adsorb CH_3^- and CH^{3-} on {111} plane alternately. Carbon atoms stack on the film surface during dehydrogenation. At low methane concentration, the expansion ratio of {111} planes is close to, but faster than that of {100} planes because of their relative lower surface energy. The enhanced driving force induced by the increased methane concentration results in faster growth of {100} plane than that of {111} plane, which promotes the formation of {100} texture. The film surface morphology

收稿日期: 2006-07-04, 收到修改稿日期: 2006-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50372007)

作者简介: 朱宏喜 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: zhuhx2004@126.com

consists of the exposed $\{100\}$ planes that are parallel to the film surface and the exposed $\{111\}$ planes area as the side surface that decrease during the competition growth, which is different from that of single crystal growth.

Key words diamond film; texture; crystal growing; surface structure

1 引言

化学气相沉积 (CVD) 金刚石薄膜具有优越的光学、力学、电学和热学等性能因而成为一种重要的功能材料^[1-5]. 金刚石晶体的 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面是表面能最低的晶面^[6], 因此金刚石薄膜晶体外表面通常由 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面构成^[6-8]. 薄膜沉积过程中, 金刚石晶体只沿着垂直于 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面的方向长大^[7]. 不同的沉积条件会改变 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面的相对生长速率比, 从而会影响到金刚石薄膜的表面组织形貌和织构分布^[3], 进而影响薄膜的性能^[2]. 金刚石薄膜沉积过程是薄膜晶体激活的表面空位被碳原子填充并不断产生新空位的过程^[9]. 金刚石 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面不同的原子排列结构和原子键能造成两个晶面的原子堆积过程不同, 因此深入了解金刚石 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面生长的晶体学机理有助于对薄膜沉积过程进行有效的控制. 本文结合不同甲烷浓度条件下沉积的金刚石薄膜形成的织构和表面形貌组织, 对金刚石 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面的生长过程进行了研究, 探讨了金刚石薄膜生长的晶体学过程.

2 实验

选用俄罗斯科学研究院制备的 CVD 自支撑金刚石薄膜, 制备方法如文献所述^[10]. CH_4 和 H_2

作为反应气体, Ar 作为保护气体. 试样 E 和试样 F 沉积过程中的甲烷体积百分含量分别为 1.2% 和 1.5%~1.7%, 其他沉积工艺参数相同, 衬底温度为 800°C , 采用扫描电镜观测金刚石薄膜表面组织; 采用 X 射线衍射技术在金刚石薄膜最终生长面测量试样的 $\{111\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ 极图, 并用 Bunge 法计算取向分布函数 (ODF). 使用电子背散射衍射 (EBSD) 设备检测金刚石薄膜侧面的微观晶体取向分布.

3 结果和讨论

图 1(a)、1(b) 分别给出了 X 射线测量的金刚石薄膜最终生长面的 $\text{ODF}_{\varphi_2 = 45^\circ}$ 取向截面图, 图 1(c) 给出了 $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面图上 $\{100\}$ 、 $\{411\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{122\}$ 和 $\{011\}$ 晶面平行于薄膜表面织构的取向线位置. 从图中可以看出金刚石薄膜存在密度高低起伏的纤维织构. 低甲烷浓度的试样 E 中存在 $\{100\}$ 和 $\{411\}$ 织构, 取向密度的起伏很低, 密度的最高值刚超过 2, 而高甲烷浓度的试样 F 中只存在取向密度很高的单一 $\{100\}$ 织构, 其密度高于 16.

图 2 为金刚石薄膜试样最终生长面组织. 试样 E 表面凸凹不平, 晶粒呈现棱锥状, 晶粒大小和形状呈现多样化, 晶粒 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面大多不平行于衬底面. 试样 F 表面晶粒形状表现为削

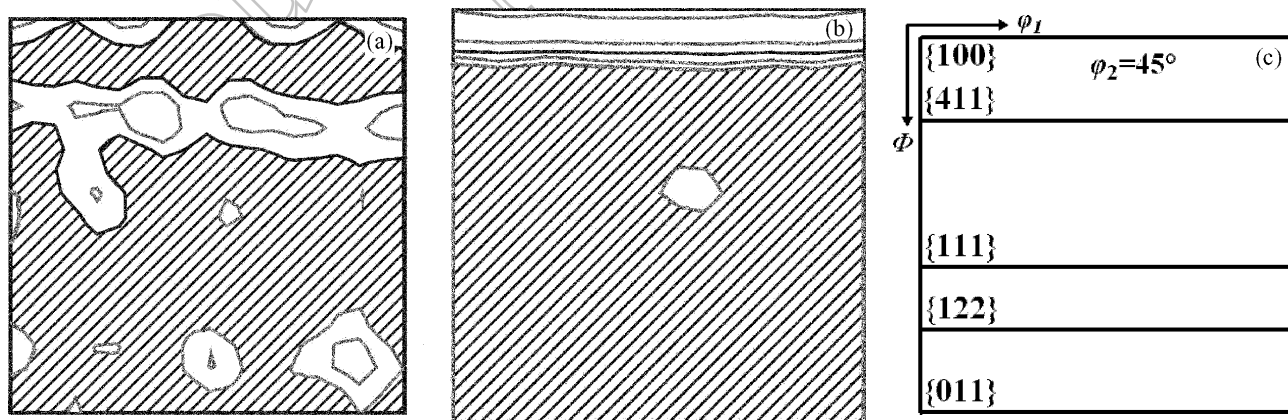


图 1 金刚石薄膜宏观织构 (取向分布函数 $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面, 密度水平: 1、2、4、8、16)

Fig. 1 Macro-texture in diamond films ($\text{ODF}_{\varphi_2 = 45^\circ}$ section, density levels: 1, 2, 4, 8, 16)

(a) Sample E; (b) Sample F; (c) Positions of $\{hkl\}$ fiber textures in $\varphi_2 = 45^\circ$ section

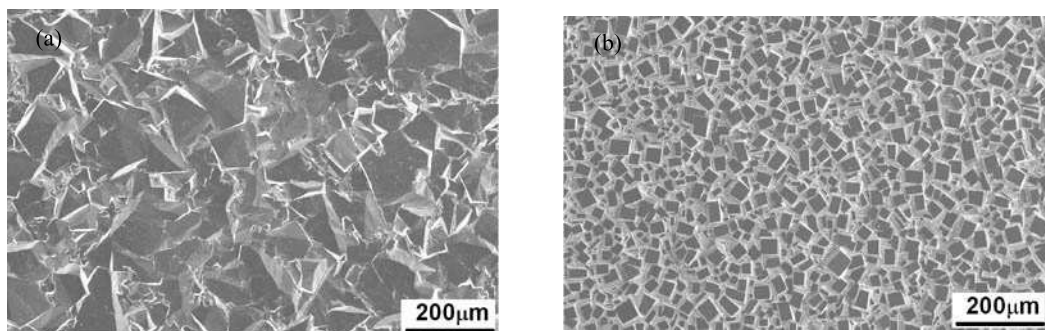


图 2 金刚石薄膜表面组织

Fig. 2 Surface morphologies of diamond films

(a) Sample E; (b) Sample F

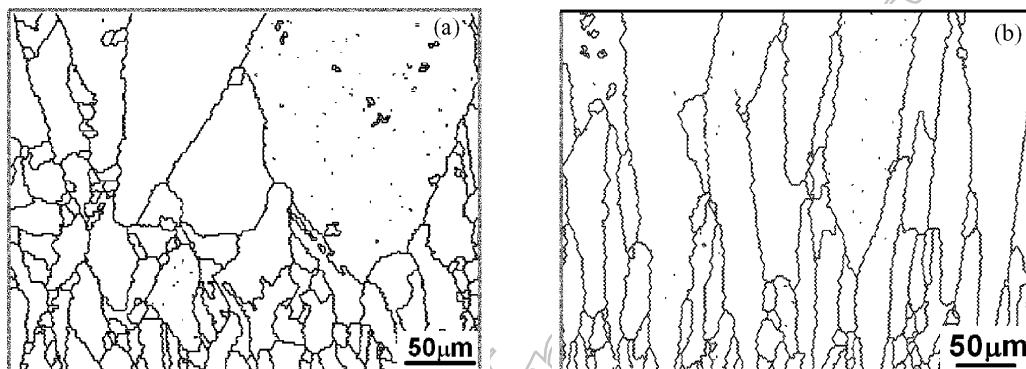


图 3 金刚石薄膜侧面的 EBSD 取向成像图

Fig. 3 EBSD orientation mapping in flank of diamond films

(a) Sample E; (b) Sample F

掉尖部的金字塔状, 晶粒形状一致, 暴露的 {100} 面垂直薄膜生长方向, 晶粒侧面为 {111} 面. 另外, 试样 E 的平均晶粒尺寸明显大于试样 F 的平均晶粒尺寸.

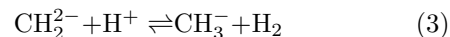
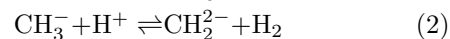
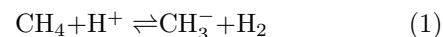
图 3 是金刚石薄膜侧面电子背散射衍射 (EBSD) 微区晶界分布图. 图中顶部为薄膜最终生长面, 底部为最初形核面. 薄膜形核阶段, 晶粒细小, 随着薄膜厚度的增加, 一些晶粒尺寸逐渐变大, 另一些沉积初期出现的小晶粒未能够持续长大, 而是半途而止.

虽然两个薄膜试样中都存在取向选择生长, 但试样 E 选择生长不强烈, 晶体取向和晶粒形状杂乱, 根据图 1(a) 可知没有形成强织构; 试样 F 强烈的选择生长使晶粒呈现明显的柱状, 根据图 1(b) 可知形成了强织构.

4 讨论

4.1 金刚石薄膜晶体生长过程与织构形成

在金刚石沉积的反应混合气体中, 存在如下的可逆反应^[11-13]:



因此薄膜沉积气体中存在 CH_4 、 CH_3^+ 、 CH_2^{2+} 、 CH_3^{3+} 、 H_2 、 H^+ 等活性基团^[14], 每个碳原子上可

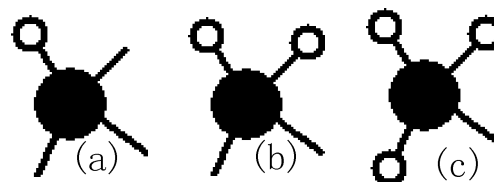


图 4 沉积气体中的活性基团

Fig. 4 Activated radicals in mixed gas for deposition

● Carbon atom; ○ Hydrogen atom

能携带一个、两个或者三个悬空键^[9](图 4). 薄膜晶体激活表面被这些活性基团包围着并不断受到碰撞^[15], 同时在激活表面含有待填充的原子空位以及待连接悬空键^[9], 所以, 薄膜沉积由活性基团在生长表面的数量和能量决定^[9].

图 5 为金刚石晶体沿 {100} 面的碳原子堆积过程. 由于 {100} 晶面的激活表面每个碳原子有两个

键连接到薄膜基体上, 因此脱氢后生成两个悬空键 (图 5(b)). 沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向每相邻的两个碳原子各自贡献出一个悬空键吸附一个 CH_2^- , 连接的碳原子位于新一层的 $\{100\}$ 面上, 同时这三个碳原子位于 $(1\bar{1}0)$ 晶面上 (图 5(c)). 继续沉积新一层 $\{100\}$

面碳原子时, 沿 $[\bar{1}10]$ 晶向的两个相邻的碳原子结合一个 CH_2^- , 此时这三个碳原子位于 $\{110\}$ 晶面上. 图 5 表明, $\{100\}$ 面只通过吸附 CH_2^- 即可生长; 少量吸附在 $\{100\}$ 面的 CH_3 由于对 H 原子吸附速率小于 H 原子迁移的速率, 很

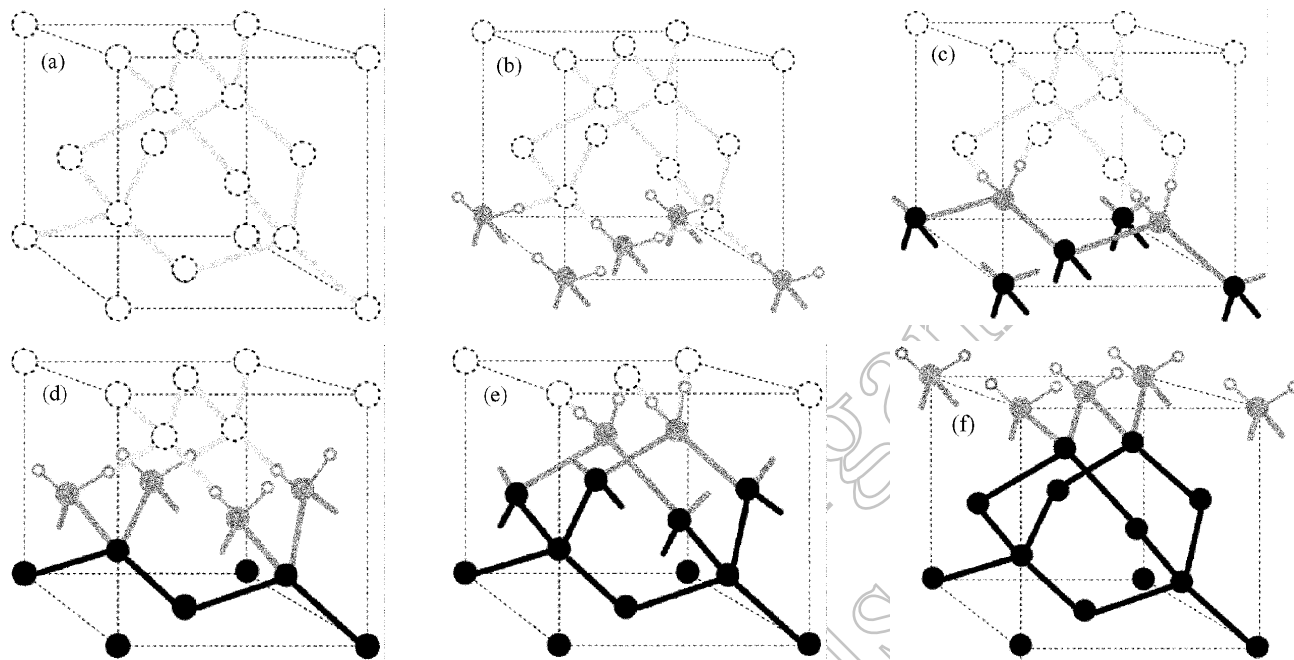


图 5 薄膜沉积过程中活性基团在金刚石晶体 $\{100\}$ 面上的吸附

Fig. 5 Activated radicals adsorption on diamond $\{100\}$ plane during deposition

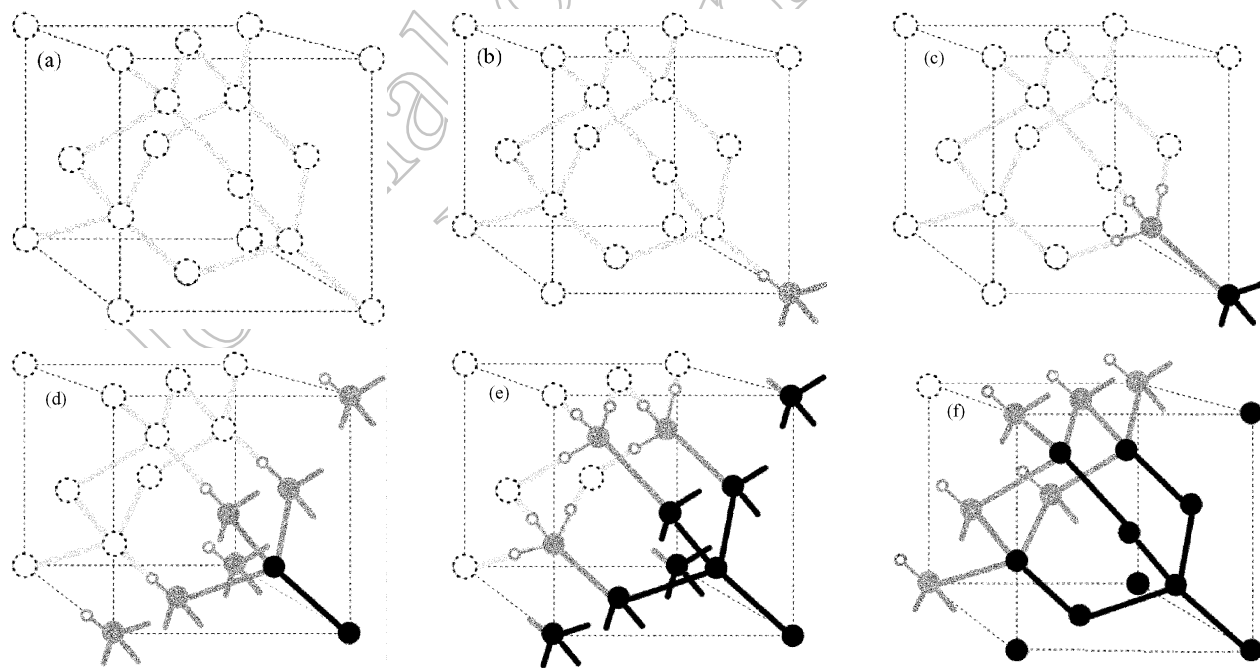


图 6 薄膜沉积过程中活性基团在金刚石晶体 $\{111\}$ 面上的吸附

Fig. 6 Activated radicals adsorption on diamond $\{111\}$ plane during deposition

快会转变为 CH_2^- 后结合到薄膜基体上 [15,16].

面心立方晶体沿 $\{111\}$ 面原子堆垛方式为 ABCABC... 而金刚石晶体沿 $\{111\}$ 面原子堆垛方式为 AABBBCCAABBBCC... 图 6 为金刚石晶体沿 $\{111\}$ 面原子堆积过程. 当在 A 层上堆积新的 A 层原子时, 原来的 A 层每个碳原子有三个键已经连接到薄膜基体上 (图 6(b)), 第四个键垂直于 A, 脱氢后成为悬空键吸附一个 CH_3^- , 因此两层 $\{111\}$ 面碳原子位置完全一样, CH_3^- 脱氢后会产生三个悬空键 (图 6(c)). 继续堆积 B 层原子时, 由 A 层三个两两相邻的碳原子各自贡献出一个悬空键来吸附一个 CH^{3-} , 同时 A 层每个碳原子会连接三个 CH^{3-} , 堆积后 B 层上的碳原子携带的碳氢键垂直于 A, 继续堆积新的 B 层碳原子时与在 A 层上堆积新的 A 层碳原子时过程一致. 图 6 表明, $\{111\}$ 面堆积碳原子过程中, 通过吸附 CH_3^- 堆积同号原子面, 通过吸附 CH^{3-} 堆积异号原子面 [16].

金刚石晶体 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面的表面能分别是 $9.85\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $5.70\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [17], 热力学上 $\{111\}$ 面比 $\{100\}$ 面的稳定性高. 甲烷浓度较低时, 反应气体中的 CH_3^- 、 CH_2^- 和 CH^{3-} 也处于浓度较低的状态 [12,14], 薄膜生长速率缓慢 [6], 因此热力学作用明显 [9], $\{111\}$ 面比 $\{100\}$ 面生长速率高. 图 1(a) 表明, 低甲烷浓度使 $\{100\}$ 面比 $\{111\}$ 面的生长速率低, 不利于薄膜强织构的形成.

甲烷浓度的升高使活性基团浓度增加, 导致薄膜沉积速率加快 [18], 动力学作用加强. $\{100\}$ 面生长速率的提高会加快 CH_2^- 的消耗速率, 截流了反应 (2) 产生的大部分 CH_2^- , 会阻碍反应 (3) 的快速进行, 使 CH^{3-} 不能及时得到补充, 造成 $\{111\}$ 面生长速率难以提高甚至下降 [17], 使得 $\{100\}$ 面的生长占很大优势, 并且只有那些 $\langle 100 \rangle$ 晶向平行薄膜法向的晶粒能够不断长大, 而其他 $\langle 100 \rangle$ 晶向偏离薄膜法向的晶粒逐渐被阻挡而停止长大. 图 1(b) 表明, $\{100\}$ 面的快速生长所引发强烈的取向选择生长导致了 $\{100\}$ 纤维织构的形成.

4.2 金刚石薄膜表面形貌组织

单晶体自由生长时的形状取决于其各晶面的法向生长速率的相对大小 [5]. 图 7 给出了单晶体自由生长时晶面法向生长速率之比对晶面相对大小的影响. S_1 和 S_2 为与纸面垂直且夹角为 γ 的两个相邻晶面, A 为 S_1 和 S_2 的交棱在纸面上的迹. $AB_4 \perp S_1$, $AB_2 \perp S_2$, θ 为 AB_2 和 AB_4 的夹角, 则 $\theta = 180^\circ - \gamma$, O 为单晶体的结晶中心. 若 S_2 的法

向生长速率固定为 1, 而 S_1 的法向生长速率 R 分别为 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 时, 则 A 会分别沿着 AB_1 、 AB_2 、 AB_3 、 AB_4 和 AB_5 移动. 因此, 在晶体生长过程中, 当 $R_2 \leq R \leq R_4$ 时, 两晶面能始终共存, 其他条件下一个晶面的长大会导致另一个晶面最终消失.

若 S_1 和 S_2 分别为金刚石的 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面, 则 $\gamma = 125.3^\circ$, 因此 $\sqrt{3}/3 \leq R \leq \sqrt{3}$ 时, 两晶面能共同长大; $R < \sqrt{3}/3$ 时, $\{100\}$ 面长大导致 $\{111\}$ 面最终消失; $R > \sqrt{3}$ 时, $\{111\}$ 面长大导致 $\{100\}$ 面最终消失. 人们定义金刚石薄膜生长速率参数为 $\alpha = \sqrt{3}R$, 因此 $1 \leq \alpha \leq 3$ 时, 金刚石的 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面可以作为单晶体表面共存. 如图 8 所示, 随着 α 的增大, 金刚石单晶体形状由立方六面体向十四面体和八面体转变 [7,19].

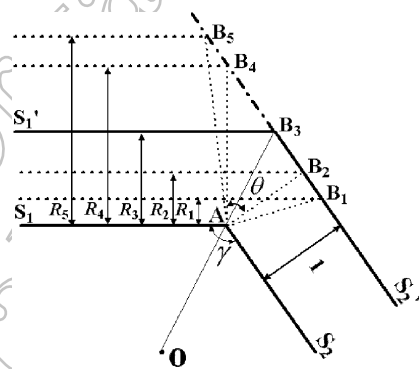


图 7 单晶体不同晶面法向生长速率之比造成的晶面相对大小

Fig. 7 Ratio of crystal plane area generated by different ratios of normal growth velocity of crystal planes in single crystal

金刚石多晶薄膜在沉积过程中的竞争生长造成晶体不能朝各个方向完全自由扩展. 晶粒长到互相接触时, 横向不能继续生长, 只能继续沿薄膜表面法向生长, 因此多晶薄膜中晶体的形状不同于自由生长的单晶体. 图 9 为 $\langle 100 \rangle$ 晶向快速生长且 $\{100\}$ 面平行衬底面的情况下, 生长速率参数 $\alpha \approx 3$ 时金刚石薄膜表面组织示意图 [20]. O 为晶体的结晶中心, 不平行的两个 $\{111\}$ 面之间夹角为 $\delta = 70.5^\circ$. 当 $\alpha = 3$ 时, 随着薄膜的生长, $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面大小保持不变 (图 9(b)). 当 α 值稍小于 3 时, $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面应该共同扩大, 但晶粒生长使位于晶粒侧面的 $\{111\}$ 面之间不断相互覆盖造成暴露的 $\{111\}$ 面不断减小, 最终会导致 $\{111\}$ 面消失 (图 9(a)). $\alpha > 3$ 时, 金刚石的生长造成 $\{100\}$ 面的不断减小并最终消失, 以致金刚石表

面完全由 $\{111\}$ 面构成 (图 9(c)). 根据图 2(b)、图 8 和图 9, 能够判断出试样 F 的生长速率参数 α 值接近于 3, 并在 3 左右波动, 使得试样 F 中取向选择生长强烈, $\{100\}$ 面平行薄膜表面, 同时 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面在生长过程中都保留了下来.

图 2(a) 中, 试样 E 的晶粒表面均由 $\{111\}$ 晶面构成, 虽然各晶粒的形状有所差异, 但 $\{100\}$ 和多数都接近图 8(b) 所示的外观结构. 根据晶粒边棱的相对长短, 可以判断试样 E 的生长速率参数值 α 接近 1.5, 且有 $\alpha < 1.5$. 图 1(a) 表明试样 E 中

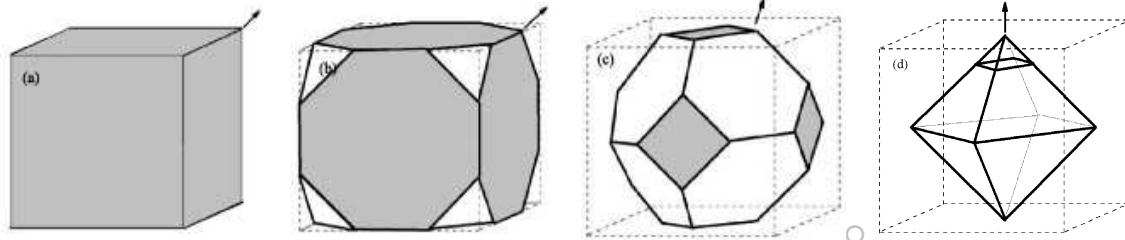


图 8 不同生长速率参数条件下金刚石单晶的形状

Fig. 8 Shapes of diamond single crystals determined by the different ratios of the growth velocity

(a) $\alpha \leq 1, R \leq \sqrt{3}/3$; (b) $\alpha = 1.2, R = 2\sqrt{3}/5$; (c) $\alpha = 2.5, R = 5\sqrt{3}/6$; (d) $\alpha \geq 3, R \geq \sqrt{3}$

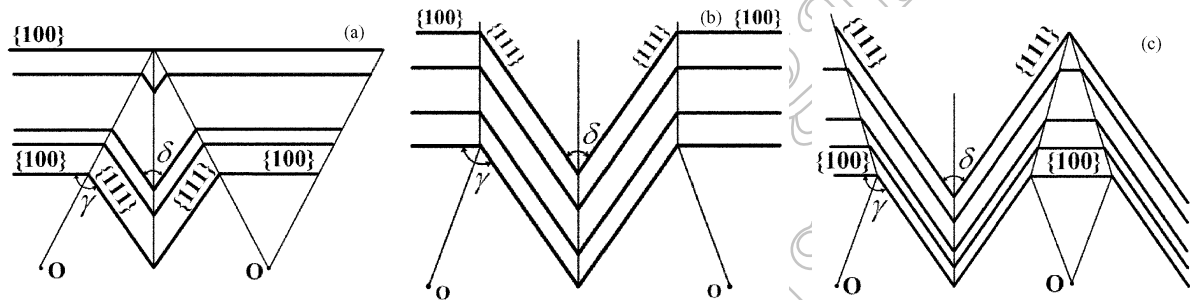


图 9 金刚石薄膜不同生长速率参数条件下形成的表面组织结构

Fig. 9 Surface structures of diamond films determined by the different ratios of the growth velocity

(a) $\alpha < 3, R < \sqrt{3}$; (b) $\alpha = 3, R = \sqrt{3}$; (c) $\alpha > 3, R > \sqrt{3}$

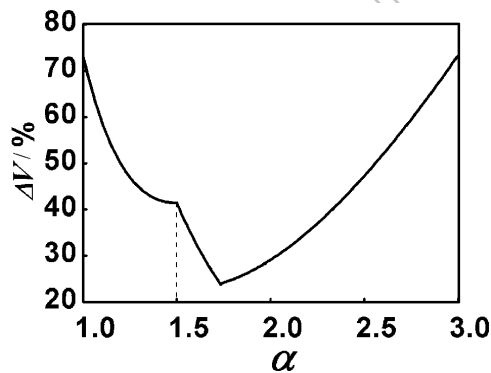


图 10 金刚石薄膜各种生长速率参数条件下的不同晶向最大生长速率差

Fig. 10 Relation between max growth velocity difference and the ratios of the growth velocity of diamond films

没有形成强织构, 说明取向选择生长不强烈. 一般情况下, 不同晶向生长速率差越大, 越容易促进取向选择生长. 图 10 给出了在不同 α 值时金刚石晶体中生长最快晶向和最慢晶向的相对生长速率

差 ΔV , 即 $\Delta V = (V_{\max} - V_{\min})/V_{\min}$. 结果表明, 当 $\alpha = 1$ 或 $\alpha = 3$ 时, ΔV 最大; 当 $\alpha = \sqrt{3}$ 时, ΔV 最小. 由于试样 E 的 ΔV 处于相对较低的水平, 明显低于试样 F, 因此不易形成强烈的取向选择生长, 各种取向的晶粒都有长大的几率, 造成试样 E 没有形成特征鲜明的表面形貌组织, 也没有形成强织构.

5 结论

1. 从晶体学角度研究了金刚石薄膜晶体 $\{100\}$ 面和 $\{111\}$ 面生长的过程. $\{100\}$ 面通过吸附 CH_2^- 而 $\{111\}$ 面通过交替吸附 CH_3^- 和 CH^{3-} 后脱氢堆积碳原子.

2. 高甲烷浓度时, 动力学因素作用明显, 金刚石薄膜 $\{100\}$ 面生长明显快于 $\{111\}$ 面. 薄膜取向选择生长强烈, 使 $\{100\}$ 面能够快速稳定生长, 薄膜中形成 $\{100\}$ 强织构, 同时显露的 $\{100\}$ 面平行于薄膜表面, 竞争生长使位于晶体侧面的 $\{111\}$ 面

由于相互覆盖而减小, 形成了不同于单晶体自由生长的薄膜表面形貌组织.

3. 低甲烷浓度时, 表面能因素起主导作用, 金刚石薄膜 {111} 面因表面能低而生长略快于 {100} 面. 但是 {100} 面和 {111} 面生长速率接近使薄膜取向生长不明显, 因此薄膜没有形成强织构和特征鲜明的表面形貌组织.

参考文献

- [1] 林良武, 唐元洪, 朱利兵 (LIN liang-Wu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1263–1268.
- [2] Yan C S, Yogesh K, Vohra M N. Diamond and Related Materials, 1998, **8** (12): 2022–2031.
- [3] Hollman P, Alahelsten A, Olsson M. *Thin Solid Films*, 1995, **270** (1): 137–142.
- [4] Shang N G, Lee C. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9** (8): 1388–1392.
- [5] YU Z, Flodstrom A. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6** (1): 81–84.
- [6] Bühler J, Prior Y. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **209** (4): 779–788.
- [7] Kuang Y, Badzian A, Tsong T, *et al.* *Thin Solid Films*, 1996, **272** (1): 49–51.
- [8] Sun H, Yu S, jiang Z, *et al.* *Diamond and Related Materials*, 1996, **5** (11): 1308–1312.
- [9] Yu Z, Karlsson U, Flodstrom A. *Thin Solid Films*, 1999, **142** (1): 74–82.
- [10] Lü F X, Tang W Z, Huang T B, *et al.* *Diamond and Related Materials*, 2001, **10** (9): 1551–1556.
- [11] Evelyn M P, Graham J D, Martin L R. *Diamond and Related Materials*, 2001, **10** (9): 1627–1632.
- [12] Martin L R. *J. Appl Phys*, 1991, **70** (10): 5667–5674.
- [13] Harris S J, Belton D N. *Thin Solid Films*, 1992, **212** (1): 193–200.
- [14] Battle C C, Srolovitz D J, Butler J E. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **194** (3): 353–368.
- [15] Maeda H, Ohtsubo K, Irke M, *et al.* *J. Mater Res*, 1995, **10** (12): 3115–3123.
- [16] Titus E, Sikder A K, Paltnikar U, *et al.* *Diamond and related materials*, 2002, **11** (7): 1403–1408.
- [17] 毛卫民, 朱宏喜, 陈 冷, 等 (MAO Wei-Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 239–244.
- [18] Chu C J, Hauge R H, Margrave J L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61** (12): 1393–1395.
- [19] Mao W, Zhu H, Chen L, *et al.* *Materials Science and Technology*, 2005, 21 (12): 1383–1386.
- [20] Schermer J J, Theije F K, Elst W A. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **243** (2): 302–318.