

文章编号:1674-2869(2015)02-0036-05

衬底温度对热丝法生长纳米金刚石膜的影响

王传新,熊江,易成,范咏志,王子行

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉大学),湖北 武汉 430074

摘 要:采用热丝化学气相沉积法在氩/丙酮/氢气体系中研究衬底温度对纳米金刚石膜生长的影响,使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪对金刚石膜进行检测.结果表明衬底温度对金刚石膜的生长模式、形貌、粒径和生长速率有很大影响.在 750 ℃衬底温度下生长模式为颗粒状生长模式,呈现纳米金刚石结构,生长速率达到 8.45 $\mu\text{m}/\text{h}$;随着衬底温度的降低,金刚石晶粒粒度逐渐变大,由纳米金刚石向微米金刚石转变,生长模式变为柱状生长模式,生长速率逐渐降低;在 600 ℃衬底温度下变为微米金刚石,生长速率下降到 1.95 $\mu\text{m}/\text{h}$.

关键词:纳米金刚石膜;热丝化学气相沉积;衬底温度

中图分类号: O484

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.02.008

0 引 言

近年来,纳米金刚石膜引起了人们极大的关注.纳米金刚石膜作为独特的新材料在许多领域具有广泛的应用前景,例如摩擦学、冷阴极、防腐蚀、电化学电极以及用作 MEMS (Micro Electromechanical System,即微机电系统)器件的保护涂层.由于小晶粒尺寸的纳米晶金刚石薄膜的表面非常光滑^[1],且具有很高的机械强度和韧性^[2],因此特别适合微机电系统(MEMS)及摩擦涂层等应用领域^[3].制备纳米金刚石膜有多种方法,其中热丝化学气相沉积法(HFCVD)因其具有设备简单、成本低廉、易于扩大生长面积^[4]等优点而被大量使用.

本文利用热丝化学气相沉积法在富 Ar 气氛及不同衬底温度下生长纳米金刚石膜,并对金刚石膜进行了检测和表征,发现衬底温度对金刚石膜的形貌、粒径大小、生长模式及生长速率影响较大.

1 实 验

1.1 生长工艺

实验装置为电子辅助热丝化学气相沉积(EAHCVD)设备,衬底采用镜面抛光的 n 型(100)硅片(10 mm×5 mm×0.5 mm).实验之前先用金刚石微粉对硅片进行手工研磨约 2 min,在其抛光过的表面产生轻微均匀的划痕,以增加形核阶段的形核密度.用丙酮清洗研磨过的硅片,吹干备用.

实验所用的碳源为丙酮(CH_3COCH_3),用氢气鼓泡带出,并处于 0 ℃的冰水浴中,以保证丙酮有稳定的挥发率.热丝为 3 根直径为 0.35 mm 的钼丝所绞成的一股,在放入样品之前要先对热丝进行预碳化,即所谓的“烧丝”.

形核阶段的工艺参数:(丙酮+ H_2)流量为 70 mL/min(标准毫升/分钟,全文同), H_2 流量为 160 mL/min,气压为 1 kPa,热丝电压为 22 V,偏流为 1A(衬底正偏压),形核时间为 3 min.生长阶段的具体工艺参数如表 1 所示.

表 1 金刚石膜的生长参数

Table 1 The growth parameters of diamond films

样品编号	衬底温度/℃	气压/kPa	(丙酮+ H_2)流量/(mL/min)	Ar 流量/(mL/min)	热丝温度/℃	热丝电压/V	生长时间/h
a	750	5	50	200	2 200	22	3
b	700	5	50	200	2 200	22	3
c	650	5	50	200	2 200	22	3
d	600	5	50	200	2 200	22	3

收稿日期:2014-12-24

作者简介:王传新(1965-),男,教授,博士.研究方向:低温等离子体技术.

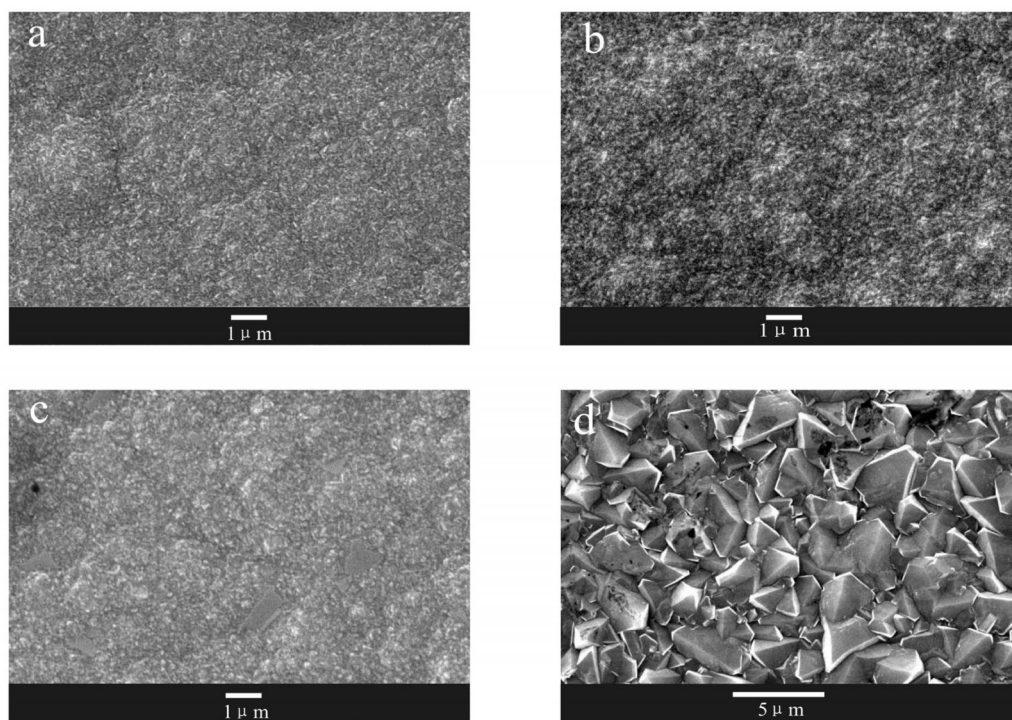
1.2 检测和表征

采用日本产 JSM-5510LV 扫描电子显微镜观察样品的表面形貌及断面形貌,采用美国 ThermoElectron 公司产 DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪(激发波长为 633 nm)测量样品散射光谱,采用德国 Bruker 产 D8 Advance X 射线衍射仪对样品进行物相分析,使用 CuK α 射线,测量范围为 20°~120°.

2 结果与讨论

图 1 为在不同衬底温度下生长的金刚石膜的

SEM 表面形貌图. 可以看到随着衬底温度的降低,所沉积的金刚石膜晶粒大小从纳米尺度逐渐转变到微米尺度. 图 1(a)和图 1(b)中金刚石膜晶粒都非常细小,大小约为几十个纳米;而图 1(c)则是纳米晶和微米晶共存的状态,可以看到长方形的微米晶(110)显露面,平均晶粒尺寸进一步增大,约为几百纳米;当衬底温度继续降低到 600 °C 时,所生长的金刚石膜晶粒大小已完全处于微米尺度,如图 1(d)所示,可以清晰地看到呈三角形的(111)晶面,晶型发育较好,平均晶粒大小约为 3 μm .



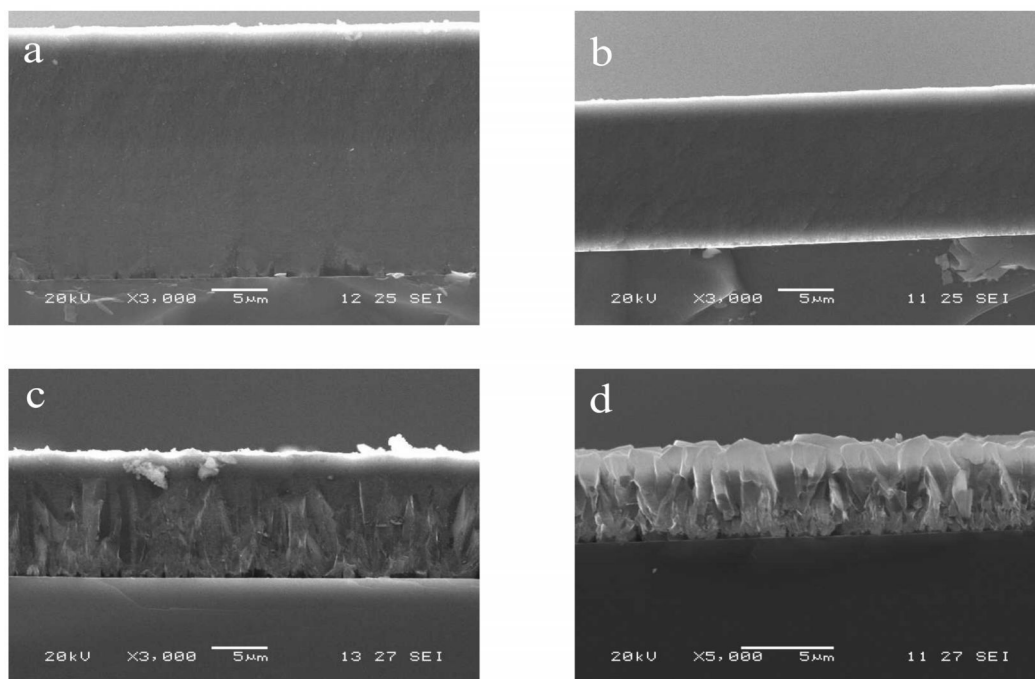
(a)750 °C, (b)700 °C, (c)650 °C, (d)600 °C

图 1 不同衬底温度下金刚石膜的 SEM 表面形貌图

Fig.1 SEM surface morphologies of the diamond films deposited under various substrate temperatures

图 2 为在不同衬底温度下生长的金刚石膜的横断面 SEM 形貌图. 可以看到图 2(a)、图 2(b)中金刚石膜的横断面非常光滑,无柱状生长结构,为细小晶粒堆砌而成,结构致密,呈现出纳米金刚石的结构特征,说明在整个生长过程中二次形核率非常高^[5]. 图 2(c)中金刚石膜横断面的中下部为柱状结构,中上部为粒状结构,为微米晶和纳米晶竞争生长共存的结果,其二次形核率要低于图 2(a)、图 2(b),而图 2(d)中所示的金刚石膜则完全为柱状生长结构,呈现出多晶金刚石或微米金刚石的典型结构特征,说明其生长过程中二次形核受到抑制且金刚石晶粒得到充分的生长^[6]. 另外,图 3 所示,随着衬底温度的升高,金刚石膜的生长

速率也随之增加,在 750 °C 下纳米金刚石膜的生长速率最快,达到了 8.45 $\mu\text{m}/\text{h}$,而在 600 °C 下金刚石膜的生长速率只有 1.95 $\mu\text{m}/\text{h}$. 分析可知,当衬底温度升高时,到达衬底表面的各种活性反应组分(H 原子和碳氢基团)的表面迁移率也随之增加,促进了各种粒子和基团的聚集和反应,从而产生了较高的二次形核率,同时生长速率有所增加,这有利于纳米金刚石膜的生长^[6];而当衬底温度较低时,其生长表面活性反应组分的表面迁移率也较低,形核点减少,即二次形核受到抑制,生长速率也较慢,随着时间的推移,最初的金刚石晶核不断长大,表现为最终获得的金刚石膜的晶粒尺寸较大.



(a) 750 °C, (b) 700 °C, (c) 650 °C, (d) 600 °C

图 2 不同衬底温度下金刚石膜的横断面 SEM 形貌图

Fig.2 Cross-section SEM morphologies of the diamond films deposited under various substrate temperatures

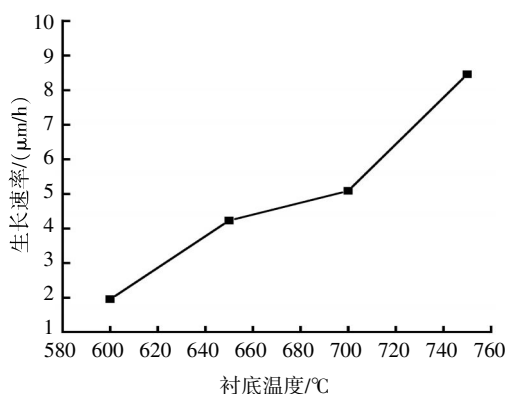
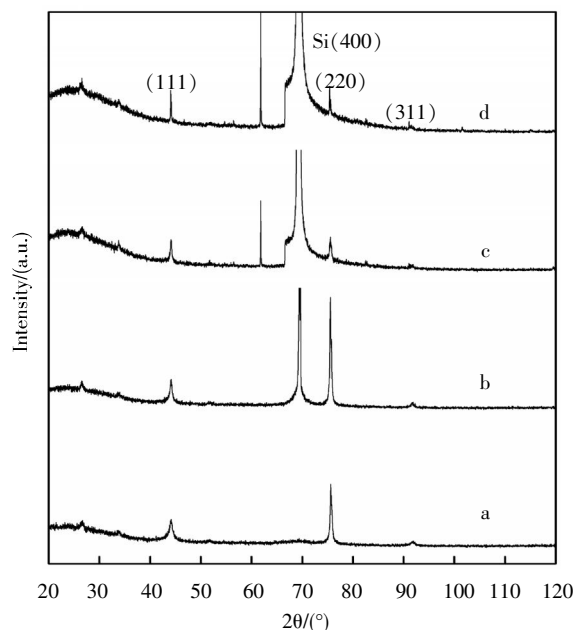


图 3 不同衬底温度下金刚石膜的生长速率

Fig.3 Growth rate of the diamond films deposited under various substrate temperatures

图 4 为在不同衬底温度下生长的金刚石膜的 X 射线衍射图谱. 图中 4 个样品在 2θ 为 44.10° 、 75.56° 处均有较强的衍射峰, 在 2θ 为 91.85° 处都有一微弱的小峰, 分别对应金刚石的 (111)、(220)、(311) 晶面衍射峰^[7]. 可以看到, 样品 a、样品 b 的 (220) 衍射峰比 (111)、(311) 衍射峰要强得多, 说明其金刚石晶粒主要显露 (220) 面. 随着衬底温度的升高, 金刚石 (111)、(220) 衍射峰逐渐变宽, 说明金刚石晶粒逐渐变小^[8]; 其中样品 d 的 (111)、(220) 衍射峰异常尖锐, 说明其金刚石膜具有良好的结晶度^[6]且具有较大的晶粒尺寸^[7], 这与前面 SEM 图谱的分析结果一致. 利用 XRD 分析软件

Jade 5.0 计算样品的平均晶粒尺寸, 选用低角度的 $2\theta=44.10^\circ$ 衍射峰来计算可以减少误差^[8], 经过计算样品 a、样品 b、样品 c 对应 (111) 衍射峰的金刚石平均晶粒大小分别为 10.7 nm、16.3 nm、33.6 nm, 而样品 d 的平均晶粒尺寸已超出软件的测量范围, 从前面图 1(d) 可以看出其晶粒大小已处于微米尺度.

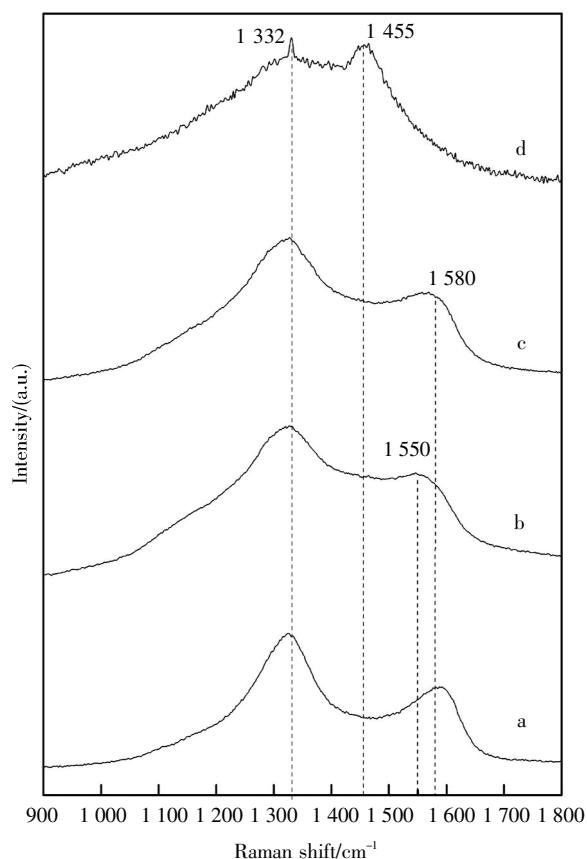


(a) 750 °C, (b) 700 °C, (c) 650 °C, (d) 600 °C

图 4 不同衬底温度下金刚石膜的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of the diamond films deposited under various substrate temperatures

图5为在不同衬底温度下生长的金刚石薄膜的 Raman 光谱图.从图中可看到4个样品均具有位于 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处的金刚石特征峰,其中样品 d 的 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 金刚石特征峰较其他3个样品尖锐,说明其结晶性较好^[9];而样品 a、样品 b、样品 c 的 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 金刚石特征峰均出现一定程度的宽化,这被认为是其晶粒度减小到纳米尺度的结果^[10].此外,样品 a、样品 c 还具有位于 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的 sp^2 结构碳峰,称之为 G 峰;样品 b 中位于 $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 处的 G 峰主要归因于二维六方晶格中 sp^2 碳原子的振动,对应着石墨的 $\text{E}_{2\text{g}}$ 模式^[11];样品 d 位于 $1\,455\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰与石墨有关^[12-13].由于在拉曼散射中石墨峰的灵敏度是金刚石特征峰的 50 倍左右^[14],因此从图5中可以看出4个样品都具有很高的金刚石成分.



(a)750 °C, (b)700 °C, (c)650 °C, (d)600 °C

图5 不同衬底温度下金刚石膜的 Raman 光谱图

Fig.5 Raman spectra of the diamond films deposited under various substrate temperatures

3 结 语

利用热丝化学气相沉积法,以丙酮为碳源在富 Ar 气氛下生长纳米金刚石膜,对不同衬底温度下制备的样品进行了检测和表征.结果表明,衬底

温度对金刚石膜的形貌、粒径大小、生长模式及生长速率影响较大.随着衬底温度的降低,金刚石膜的晶粒大小逐渐从纳米尺度转变到微米尺度,生长速率也随之降低;其生长模式也从纳米晶的粒状生长转变为微米晶的柱状生长,这与不同衬底温度下活性组分的表面迁移率及金刚石的二次形核率有关,较高的衬底温度下活性组分的表面迁移率及金刚石的二次形核率都较高,从而生长速率较快,所沉积薄膜的晶粒尺寸也较小.

致 谢

感谢武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室对本研究的支持与资助,同时感谢武汉工程大学分析测试中心对实验样品的检测.

参考文献:

- [1] GRUNE D M. Nanocrystalline diamond films [J]. Review Material Science, 1999, 29: 211-259.
- [2] 江川,汪建华,熊礼威,等.基片温度对纳米金刚石薄膜制备的影响[J].武汉工程大学学报,2012(4):39-42.
JIANG Chuan, WANG Jian-hua, XIONG Li-wei, et al. Influence of substrate temperature on preparation of nano-crystalline diamond films [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012(4): 39-42. (in Chinese)
- [3] WILLIAMS O A. Nanocrystalline diamond[J]. Diamond & Related Materials, 2011, 20: 621-640.
- [4] HUANG Shr-Ming, HONG Franklin, CHAU-Nan. Low temperature growths of nanocrystalline diamond films by plasma-assisted hot filament chemical vapor deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 3160-3165.
- [5] ZHANG Y F, ZHANG F, GAO Q J, et al. The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system[J]. Diamond & Related Materials, 2001, 10: 1523-1527.
- [6] LIANG Xingbo, WANG Lei, ZHU Hongliang, et al. Effect of pressure on nanocrystalline diamond films deposition by hot filament CVD technique from CH_4/H_2 gas mixture[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 261-267.
- [7] FREDERIK Klauser, DORIS Steinhilber, NETHL, REINHARD Kaendler, et al. Raman studies of nano- and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD[J]. Chemical Vapor Deposition, 2010, 16: 127-135.
- [8] 谢清连,黄国华,潘吟松,等. XRD 在薄膜结构分析中常见问题的研究[J]. 广西物理, 2010, 31(4): 15-

- 18.
- [9] HAO Tianliang, ZHANG Heng, SHI Chengru, et al. Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 801–806.
- [10] LIN T, YU G Y, WEE A T S, et al. Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot–filament chemical vapor deposition system [J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(17): 2692–2694.
- [11] YANG Shumin, HE Zhoutong, LI Qintao, et al. Diamond films with preferred <110> texture by hot filament CVD at low pressure [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 2075 – 2079.
- [12] YARBROUGH W A, MESSIER R. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond [J]. Science, 1990, 247(4943): 688–696.
- [13] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, 362(1824): 2477–2512.
- [14] WADA N, SOLIN S A. Raman efficiency measurements of graphite [J]. Physica Section B+C, 1981, 105(1–3): 353–356.

Effect of substrate temperature on nanocrystalline diamond films deposition by hot filament chemical vapor deposition technique

WANG Chuan-xin, XIONG Jiang, YI Cheng, FAN Yong-zhi, WANG Zi-xing

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology),
Wuhan 430074, China

Abstract: Nanocrystalline diamond films were deposited under various substrate temperatures by hot filament chemical vapor deposition method with argon/acetone/hydrogen gas mixtures. The as-grown films were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results indicate that the substrate temperature has a great effect on the growth mode, morphology, grain size and growth rate of diamond films. At 750 °C, the diamond films have small grain size about dozens of nanometers, and the films show a growth mode of granular structures with a fast growth rate reaching of 8.45 μm/h. With decreasing substrate temperature, the diamond grain size becomes larger, the diamond crystalline changing from nanocrystalline to microncrystalline, its growth mode becoming columnar structures and its growth rate decreasing gradually. At 600 °C, the size of diamond films becomes microcrystalline, the growth rate of which decreases to 1.95 μm/h.

Keywords: nanocrystalline diamond films; hot filament chemical vapor deposition; substrate temperature

本文编辑: 龚晓宁