

文章编号: 1674-2869(2020)04-0415-05

# 单晶金刚石生长过程中的应力研究

杜凯, 黎振坤, 刘繁\*, 翁俊, 汪建华

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430025

**摘要:** 使用实验室自制的10 kW微波等离子体设备, 研究单晶金刚石不同生长阶段的应力表现形式。通过等离子体状态参数模拟和发射光谱诊断, 研究不同生长阶段几种主要基团的分布和含量; 通过扫描电子显微镜和拉曼光谱仪对金刚石的表面形貌和结晶质量进行表征。在整个生长阶段, 单晶金刚石边缘区域的电场密度和等离子体密度逐渐增强, 在功率一定的情况下, 中间区域的等离子体密度会削弱, 并且随着时间延长厚度增加, 等离子体状态参数差别越明显, 导致单晶金刚石生长模式发生改变, 表面的层状生长改为梯度生长, 边缘的多取向竞争生长失衡, 取向杂乱的多晶在边缘处产生, 在这种生长模式影响下, 单晶金刚石的生长应力和热应力交替影响其生长状态。结果导致在生长初期, 单晶金刚石应力较小且分布均匀, 随着时间延长厚度增加, 单晶金刚石受缺陷导致的生长应力和温差导致的热应力影响递增, 产生裂纹。

**关键词:** 微波等离子体; 单晶金刚石; 应力

中图分类号: TN305

文献标识码: A

DOI: 10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202003008

## Study on Stress of Single Crystal Diamond at Different Growth Stages

DU Kai, LI Zhenkun, LIU Fan\*, WENG Jun, WANG Jianhua

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430025, China

**Abstract:** The stress of single crystal diamond at different growth stages was studied using a laboratory-made 10 kW microwave plasma device. The distribution and contents of several major groups at different growth stages were analyzed through plasma state parameter simulation and emission spectrum diagnosis. The surface morphology and crystal quality of diamond were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The electric field density and plasma density in the edge region of the single crystal diamond gradually increase throughout the entire growth stage. At a certain power, the plasma density in the central region weakens. In addition, as the thickness increases, the difference between the plasma state parameters becomes more significant, resulting in the change of single crystal diamond growth pattern. The layered growth on the surface of the crystal diamond changes to gradient growth. The multi-directional competitive growth at the edges becomes imbalanced, and the polycrystalline with disordered orientation is produced at the edges. Under the influence of this growth pattern, the growth stress and thermal stress of single crystal diamond alternately affect its growth state. As a result, at the initial growth stage, the stress of single crystal diamond is small and evenly distributed. With the increase of growth time and thickness, the growth stress caused by defects and the thermal stress induced by temperature difference have significant influences on the single crystal diamond, resulting in the generation of cracks in the diamond.

**Keywords:** microwave plasma; single crystal diamond; stress

单晶金刚石是一种在国防、医疗、卫生和微电子领域具有广阔应用前景的材料<sup>[1-2]</sup>, 是科学研究

的热点, 近年来科学家们相继开发出单晶金刚石的许多新用途, 如微球电镜阵列、医用手术刀、芯

收稿日期: 2020-03-11

作者简介: 杜凯, 硕士研究生。Email: 1072510569@qq.com

\*通讯作者: 刘繁, 博士, 讲师。E-mail: smile\_204@163.com

引文格式: 杜凯, 黎振坤, 刘繁, 等. 单晶金刚石生长过程中的应力研究[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(4): 415-419.

片的散热基底以及航天用陀螺仪和加速度计。常用于生长单晶金刚石晶体的方法有高温高压 (high temperture high pressure, HTHP)法和微波等离子体化学气相沉积 (microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)法,相较于 HTHP 法, MPCVD 法由于其无电极污染、沉积效率高、成膜质量好而被广泛应用。虽然 MPCVD 法制备单晶金刚石薄膜技术日益成熟,但是 MPCVD 法生长单晶金刚石厚膜时成晶率却很低,其中内应力导致的裂片是制约其质量和成晶率的主要原因,因此研究金刚石生长工艺以减少内应力,对于提高金刚石厚膜质量具有重要意义。本文在前人研究基础上对单金刚石厚膜的应力进行了研究,讨论了单晶金刚石生长过程中其内部应力的变化关系及其产生原因。

## 1 实验部分

### 1.1 单晶制备

实验采用环形天线式微波等离子体设备,其工作频率 2.45 GHz,最大输出功率 10 kW,真空密封性好,工作中产生的等离子体温度分布均匀,为生长高质量单晶金刚石提供了保障。样品为在同批次条件下生长的 4 片(100)面单晶金刚石,机械抛光至厚度 0.30 mm。分别放入 200 ℃的浓硫酸(质量分数 98%)与浓硝酸(质量分数 98%)体积比为 3:1 的混合液中酸洗 2 h,去除表面非金刚石相,用无水乙醇与丙酮交替超声 10 min 去除表面杂质,用去离子水超声清洗 10 min。将处理好的底片放入微波腔体,以 300 mL/min 的流速通入氢气(纯度 99.999%)放电加热金刚石底片至 800 ℃,再通入体积分数 2% 的氧气(纯度 99.999%)对其表面进行氢氧刻蚀 1 h,在氢气气氛下进行高温低压退火,释放金刚石本征应力,排除其他因素对单晶金刚石应力造成的影响。在双目金相显微镜下观察其表面形貌,选择表面平整以及无微裂纹的表面作为生长面<sup>[3]</sup>,通入体积分数 6% 的甲烷,在工作气压 10 kPa、微波功率 5.0 kW、生长温度 900~920 ℃的工艺条件下生长 20, 56, 116, 200 h<sup>[4]</sup>。生长结束后缓慢降低微波功率与气压,单晶金刚石冷却至室温后取出<sup>[5]</sup>,通过螺旋测微仪测量其厚度,分别为 0.48, 1.02, 1.98, 3.05 mm。

### 1.2 样品表征

使用千野公司的 IR-AHS0 型红外光谱仪对单晶金刚石的生长进行动态监测与调整;使用 Maya-2000 高灵敏度背照式光谱仪对等离子体基团进行诊

断;样品取出后使用日立公司的 SU-3500 型高分辨扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)对金刚石生长表面进行形貌表征;同时采用激发波长为 632 nm 的 DXR 激光共焦显微镜拉曼光谱仪对金刚石的质量及应力进行评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电磁场分布状态模拟

对微波 5 kW、腔体气压 10 kPa、通入流量为 300 mL/min 的氢气的等离子体和微波电磁场状态分布进行模拟。所用 MPCVD 设备由 TM01 和 TM02 两种模式组成<sup>[6]</sup>,经过状态叠加后进入谐振腔,在该组模式下气体可以激发获得面积较大的盘状等离子体。图 1 为电磁场模拟分布图。

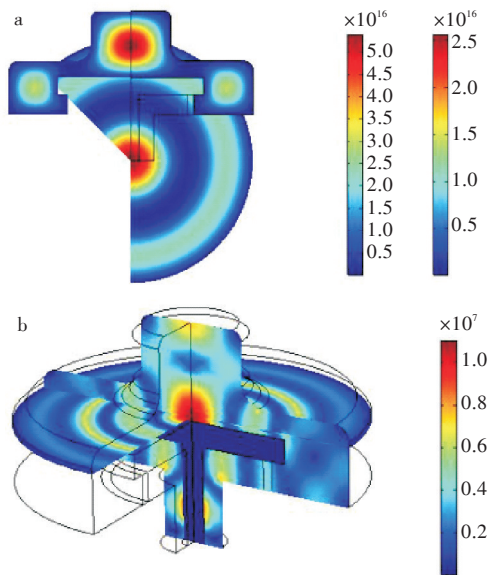


图 1 电磁场模拟分布:  
(a)等离子密度,(b)电场强度

Fig. 1 Electromagnetic field simulation distribution:  
(a)plasma density, (b)electric field intensity

由图 1(a)可知,在远大于单晶金刚石生长区域的尺寸内,等离子有较均匀的分布状态,且中心强场区的等离子密度可以达到  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,在高密度的等离子体下,高能基团的反应、碰撞和离解率增加,为单晶金刚石的生长提供了有利条件<sup>[7]</sup>。图 1(b)反映了谐振腔中的三维电场分布,整个中心区域均具有较强的电场强度和均匀的电场密度,沉积过程中电场的分布直接影响单晶金刚石的生长模式及生长应力的产生。

### 2.2 发射光谱分析

在单晶金刚石的生长过程中,利用等离子体发射光谱对不同生长阶段的等离子体进行表征,

如图2所示。在单晶金刚生长初期,等离子体中碳和氢主要以H $\alpha$ , H $\beta$ , CH, H $_2$ 等基团形式存在,且边缘区域和中间区域的等离子状态差异较小,等离子呈均匀的盘状分布,其中CH基团作为形成C $_2$ 基团的前驱体,峰位较弱,导致在生长初期C $_2$ 基团不足,单晶金刚石的生长速率较慢,而H $\alpha$ 与H $\beta$ 的存在强化了对非金刚石相的刻蚀作用<sup>[8]</sup>,所以厚度较低时的单晶具有良好的质量。

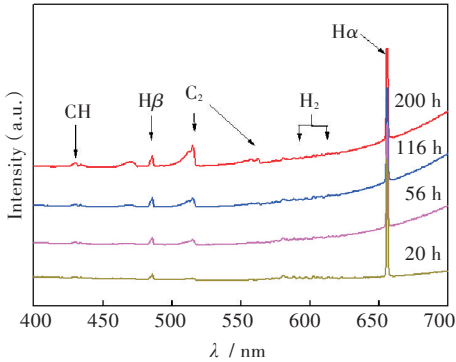


图2 不同生长时间金刚石边缘等离子体发射光谱图  
Fig. 2 Plasma emission spectra of diamond edges with different growth times

当金刚石生长时间在20~56 h的过程中,边缘区域C $_2$ 基团活性逐渐增强,反应出单晶金刚石边缘区域生长速度和等离子密度的渐变过程。在此过程中,金刚石边缘区域由于形状尖锐,且更接近于等离子体的强场区,在同等电场强度下,拥有更高电子密度,从而基团和电子碰撞的概率增加,使得该处等离子密度也逐渐增强,C $_2$ 前驱体浓度升高<sup>[9]</sup>。当单晶金刚石生长时间在200 h左右时,边缘区域的电场密度继续增强,而中间区域的电场分布较弱,在整个基片,等离子密度从边缘到中间递减,在功率一定时,边缘区域的等离子密度增强意味着中间区域的等离子密度降低,从而影响单晶金刚石的区域和整体的生长速率,生长时间越久厚度越大,差异也越明显<sup>[10]</sup>。

2.3 SEM表征

图3为在不同生长阶段的单晶金刚石样品的SEM图及光学图。由图3(a)可知,生长20 h的样品,表面平整,边缘无多晶,这是由于在生长初期,样品厚度仅0.48 mm,等离子放电覆盖了整个表面,且谐振腔内等离子体密度十分均匀,整个生长过程都以一种有序的(100)面的层状生长方式进行,棱边及顶角处其他面的生长对表面的影响可忽略不计。当生长56 h时金刚石沉积厚度达到1.02 mm,如图3(b)所示,样品的表面平整度较图3(a)有所降低,且四周出现了多晶和少许波纹

状的褶皱,褶皱处的结构为层状,说明在生长过程中,整体在层状生长模式不变的情况下,局部区域生长速率较整体更快而形成了层错,此时晶体中的应力以层错而产生的生长应力为主。层错主要出现在边缘部分,考虑原因为在单晶金刚石的生长过程中,随着厚度的增加其他面的生长不可忽略,棱边区域的生长模式以(100)和多个面的竞争生长为主。且在生长过程中,同一晶体(100)面和(hkl)面的取向生长速率在笛卡尔坐标系(xyz)中符合关系<sup>[11]</sup>:

$$h \cdot x + k \cdot y + l \cdot z = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot V\{hkl\} / V\{100\}$$

由此可知,在理想状况下晶体在厚度增加的同时也会向侧边生长扩大其表面积,整个单晶金刚石呈倒金字塔状生长。但在实际生长过程中,棱边区域由于向外扩展形成尖端,使等离子体在该区域较中间区域更为集中,导致边缘区域沉积速率较中间更为突出,如图3(b)所示的波纹状褶皱。

当单晶金刚石生长112 h时,单晶金刚石表面呈现中间低四周高的形貌特征,如图3(c)所示。其主要原因为当单晶金刚石的厚度达到一定程度时,晶体中的应力主要以热应力为主,其向外突出的棱边处等离子体密度明显高于中间部分,在此高等离子体密度下,边缘温度明显高于中间温度,棱边区域晶体的生长速度得到极大提升,同时由于棱边处多取向的竞争生长使得晶格发生严重畸变,继而使棱边处单晶转为无序生长,演变为杂乱的多晶生长模式<sup>[12]</sup>。图3(d)为生长时间为200 h时的样品,单晶金刚石生长厚度达到2.00 mm,单晶金刚石表面粗糙且有裂纹产生,四周被多晶包裹。单晶金刚石上表面与底面温度差剧增,晶体内部存在着相当大的热应力;同时棱边处的等离子体密度明显高于中间部分,使得中间和棱边也存在一个温度差;随着晶体厚度继续增加,这两个温度差所产生的热应力将共同作用于单晶,且由于这种温度差异致使上表面的层状生长被破坏,出现更为严重的层错,而这种层错是生长应力的来源,在热应力和生长应力的共同作用下,单晶金刚石表现为宏观上的裂纹<sup>[13]</sup>。

2.4 Raman分析

同质外延后的单晶金刚石,内部存在残余应力,通过测量其Raman峰值及峰位偏移能够量化金刚石的残余应力大小以及判断其应力类型。残余应力的大小可通过公式 $\sigma = (\omega_0 - \omega) / \alpha_h$  ( $\omega_0$ 为金刚石的一阶拉曼峰频率; $\omega$ 为样品的拉曼峰频率; $\alpha_h$ 为单晶金刚石的平均流体静应力常数,一般取



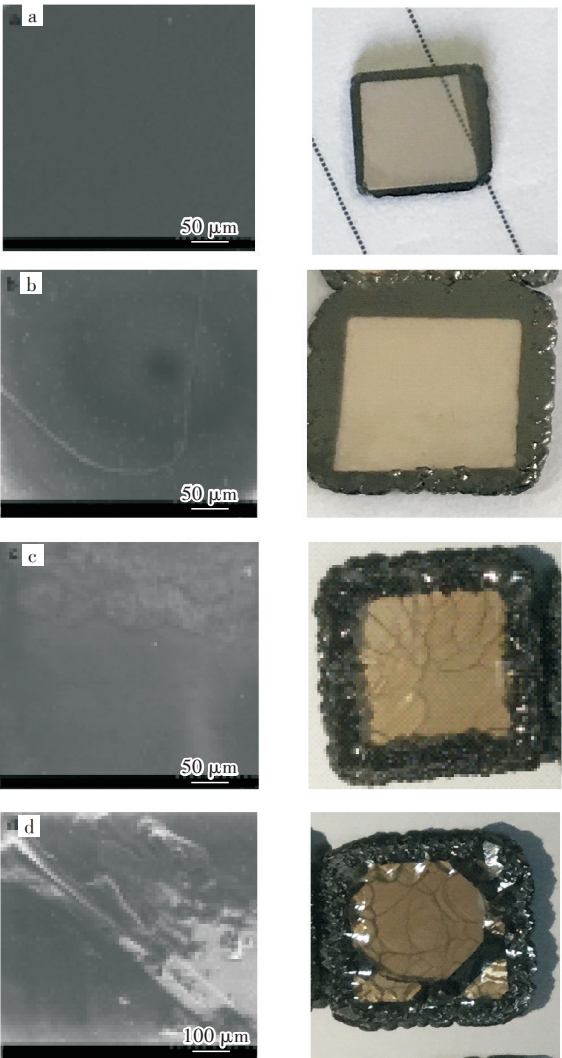


图 3 不同生长阶段金刚石的 SEM 图和光学图：  
(a)20 h, (b)56 h, (c)112 h, (d)200 h

Fig. 3 SEM and optical images of diamond at different growth stages: (a)20 h, (b)56 h, (c)112 h, (d)200 h

值为  $3.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) 计算得到。表 1 为不同生长阶段单晶金刚石较标准单晶峰的峰位偏移, 以及根据峰位偏移计算出的应力值<sup>[14]</sup>。

表 1 不同生长阶段样品的应力		
Tab. 1 Stress of samples at different growth stages		
生长时间 / h	峰位偏移 / $\text{cm}^{-1}$	应力 / GPa
20	0.02	0.006
56	0.42	0.131
116	0.77	0.241
200	2.76	0.863

图 4 为样品的拉曼光谱, 生长 20, 56, 116, 200 h 的单晶金钢石均在  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  附近呈现出尖锐的金刚石特征峰, 生长 20, 56, 116 h 的单晶样品的半高宽较窄, 说明沉积后的单晶金刚石具有良好的质量。同时可以看出样品的拉曼峰均向高波数端

偏移, 说明单晶样品的应力在宏观上表现为拉应力, 且拉应力大小随厚度的增加而增加。实际上, 在样品中同样存在压应力, 因为在单晶的沉积过程中, 会有痕量的氮杂质原子的存在, 由于氮原子的原子半径大于碳原子, 因此氮原子对周围碳原子的挤压使晶体内产生一部分压应力<sup>[15-16]</sup>, 但是氮杂质的掺入杂质浓度较小且分布较均匀, 随着金刚石厚度增加不会出现应力集中现象, 所以对整体应力贡献也十分有限<sup>[17-18]</sup>。因此在金刚石厚度增加过程中主要以拉应力变化为主, 拉应力主要与缺陷以及温度有关, 且多集中于晶体生长面, 在单晶金刚石厚度增加过程中对总应力贡献较大。

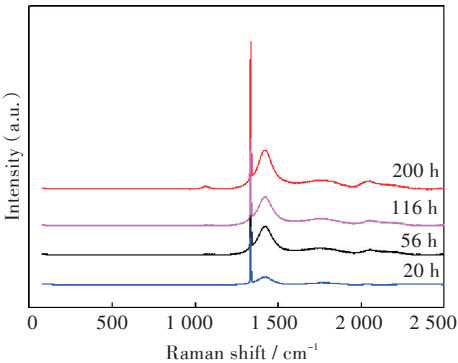


图 4 不同生长阶段单晶金刚石的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of single crystal diamond at different growth stages

由于单晶金刚石特殊的倒金字塔型生长模式, 当单晶金刚石生长 56~112 h 时, 边缘区域多晶逐渐形成, 在此阶段边缘区域的等离子密度以及含碳前驱体浓度都比中间区域要大, 而单晶金刚石的沉积主要取决于含碳前驱体浓度, 这种不均匀的等离子体分布会使单晶金刚石中间与边缘的生长速率差异明显。生长速度的差异使原来的层状生长模式转为阶梯状生长模式, 而阶梯状生长模式无法抑制位错与缺陷的产生。当单晶金刚石沉积到 200 h 时, 由于多晶和单晶的分界处位错密度递增宏观缺陷扩大, 拉应力在晶体表面增强达到单晶金刚石的断裂强度, 最终导致晶体表面产生裂纹以释放多余应力。

### 3 结 论

将同批次生长的 4 枚单晶金刚石底片抛光至  $0.30\text{ mm}$ , 用实验室自制环形天线式 MPCVD 设备, 在相同的工艺条件下分别沉积 20, 56, 116, 200 h。通过模拟和光谱诊断对等离子和基团进行分析, 通过 SEM 和拉曼光谱表征。研究单晶金刚石生长过程中厚度对其内应力的影响可得出如下结论:

1)在单晶金刚石的生长过程中,不同厚度的单晶通过影响等离子状态参数的分布来改变生长模式和应力;2)单晶金刚石沉积过程中既存在压应力也存在拉应力,当杂质浓度足够低时拉应力是单晶金刚石中的主应力;3)单晶金刚石的应力随沉积时间的增加而增加,且沉积时间达到200 h左右时,应力强度达到了金刚石的断裂强度;4)当厚度增加时,单晶金刚石的应力主要来自由缺陷导致的生长应力以及温差导致的热应力;5)为了避免应力对单晶金刚石的破坏,单次生长厚度不应该超过3.00 mm。

参考文献

[1] WIDMANN C J,MÜLLER-SEBERT W,LANG N,et al. Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 64:1–7.

[2] SHIKATA S. Single crystal diamond wafers for high power electronics [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016,65:168–175.

[3] VOLPE P N, MURET P, OMNES F, et al. Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching [J]. *Diamond and Related Materials*, 2009,18(10):1205–1210.

[4] 肖宏宇,秦玉琨,刘利娜,等. 降温工艺对宝石级金刚石单晶品质的影响[J]. *物理学报*, 2018, 67(14): 140702:1–7.

[5] LI Y F,SU J J,LIU Y Q, et al. Design of a new TM021 mode cavity type MPCVD reactor for diamond film deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2014, 44:88–94.

[6] YAO K L, DAI B, RALCHENKO V, et al. Diamond films and particles growth in hydrogen microwave plasma with graphite solid precursor: optical emission spectroscopy study [J]. *Diamond and Related Materials*, 2018,82:33–40.

[7] YUROV V, BUSHUEV E, BOLSHAKOV A, et al. Etching kinetics of (100) single crystal diamond surfaces in a hydrogen microwave plasma, studied with in situ low-coherence interferometry [J]. *Physica Status*

Solidi A, 2017,214(11):1700177:1–9.

[8] KAWASHIMA H, KATO H, OGURA M, et al. Desorption time of phosphorus during MPCVD growth of n-type (001) diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 64:208–212.

[9] TALLAIRE A, MILLE V, BRINZA O, et al. Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 77:146–152.

[10] SILVA F, BONNIN X, ACHARD J, et al. Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth: I. The {100} {111} {110} {113} system [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008,310(1):187–203.

[11] 宋修曦,马志斌,丁康俊,等. 晶面取向对同质外延单晶金刚石生长的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2017,37(2):201–205.

[12] ZHAO L, LI M Z, LI R, et al. Stress analysis of the multi-layer stagger-split die for synthesizing gem quality large single crystal diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 83:54–59.

[13] PAL K S, MALLIK A K, DANDAPAT N, et al. Microscopic properties of MPCVD diamond coatings studied by micro-Raman and micro-photo-luminescence spectroscopy [J]. *Indian Academy of Sciences*, 2015,38(2):537–549.

[14] PENG X L, YUAN W, ZOU J X, et al. Nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond/multilayer graphene composite carbon films: synthesis and electrochemical performances [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 257:504–509.

[15] 屠菊萍,刘金龙,邵思武,等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(6):0631001:1–8.

[16] 刘金龙,李成明,朱肖华,等. 探测器级单晶金刚石材料的生长[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(11): 1990–1991.

[17] 王宜豹,邱慧敏,张妹,等. 多层金刚石薄膜制备工艺和应力分析研究[J]. *山东科学*, 2020,33(1):61–67.

[18] LOBAEV M A, GORBACHEV A M, BOGDANOV S A, et al. Influence of CVD diamond growth conditions on nitrogen incorporation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 72:1–6.

本文编辑:苗 变