

甲烷与氢气的流量比在高功率下 对金刚石膜生长的影响

翁俊, 周程, 刘繁, 汪建华

(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 430205)

摘要: **目的** 在实验室自制的 10 kW 微波等离子体化学气相沉积装置中, 系统分析甲烷与氢气的流量比在高功率微波等离子体环境中对金刚石膜生长的影响。**方法** 利用等离子体发射光谱诊断分析高功率微波等离子体放电环境的特征, 同时利用 SEM 及 Raman 光谱对不同沉积条件下获得的金刚石膜的形貌及质量进行表征, 以确定高功率微波馈入情况下甲烷流量的调控原则。**结果** 微波功率的提高可以有效地增加等离子体中的电子密度, 产生更多活性 H 原子以及 CH 和 C₂ 等有利于金刚石膜生长的含碳气团。在保持微波功率为 5000 W、氢气流量为 300 mL/min、腔体气压为 13 kPa 和基片温度为 (950±20) °C 的实验条件下, 当 $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) < 1.0\%$ 时, 金刚石膜中二次形核现象明显, 晶粒尺寸较小; 当 $1.0\% \leq Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) \leq 2.0\%$ 时, 可获得晶粒完整且质量较高的金刚石膜; 当 $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) > 2.0\%$, 金刚石膜可获得较大的晶粒, 但易产生孪晶。**结论** 提高微波功率利于活性氢原子的产生, 可更充分地活化含碳大分子气体。在本实验条件下, 当 $1.0\% \leq Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) \leq 2.0\%$ 时, 所制备的金刚石膜具有较高的质量。

关键词: 甲烷; 氢气; 高微波功率; 微波等离子体; 化学气相沉积

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0202-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.029

Influence of the Gas Flow Ratio between CH₄ and H₂ on the Growth of Diamond Films at High Microwave Power

WENG Jun, ZHOU Cheng, LIU Fan, WANG Jian-hua

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

ABSTRACT: The work aims to systematically analyze the influence of the gas flow ratio between CH₄ and H₂ on the growth of diamond films in a home-made 10 kW MPCVD system. The characteristics of plasma discharging at relative high microwave power were analyzed and studied by plasma emission spectroscopy. The morphology and quality of the deposited diamond films were characterized by scanning electron microscope and Raman spectroscopy respectively in order to determine the regulation principles of the gas flow rate of CH₄ in CH₄/H₂ gas mixture. The increasing microwave power could effectively improve the

收稿日期: 2018-04-11; 修订日期: 2018-08-10

Received: 2018-04-11; **Revised:** 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51402220); 湖北省教育厅基金项目 (Q20151517); 武汉工程大学科学研究基金项目 (K201506)

Fund: Supported by the National natural Science Foundation of China (51402220), Project of Hubei Provincial Department of Education (Q20151517), Research Fund of Wuhan Institute of Technology (K201506)

作者简介: 翁俊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子技术与金刚石膜材料。

Biography: WENG Jun (1986—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: low temperature plasma technology and diamond film materials.

通讯作者: 刘繁 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子技术与模拟。邮箱: smile_204@163.com

Corresponding author: LIU Fan (1983—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: low temperature plasma technology and simulation.
E-mail: smile_204@163.com

electron density in the plasma and generate more activated H atoms as well as the species of CH and C₂ beneficial to the growth of diamond films. When the microwave power, chamber pressure, substrate temperature and gas flow of H₂ were kept at 5000 W, 13 kPa, (950±20) °C and 300 mL/min respectively, the diamond films deposited with $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) < 1.0\%$ exhibited obvious secondary nucleation phenomenon and smaller crystal size. The diamond films grown with $1.0\% \leq Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) \leq 2.0\%$ possessed well-facets crystals, and the diamond films prepared with $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) > 2.0\%$ had relative larger crystals containing twins. The increasing microwave power results in an increase in the concentration of activated H atoms as well as the activation level of carbon contained gas. The diamond film prepared at $1.0\% \leq Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) \leq 2.0\%$ in current experimental conditions has the best quality.

KEY WORDS: methane; hydrogen; high microwave power; microwave plasma; chemical vapor deposition

化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD) 金刚石膜优异的物理化学性能使其在机械加工、激光窗口、微机电系统和生物医药等领域受到了广泛关注^[1-5]。目前,在众多 CVD 技术中,微波等离子体 CVD (Microwave plasma CVD, MPCVD) 技术被认为是制备高质量 CVD 金刚石的首选方法^[6],其中通过提高微波功率产生高能量密度的等离子体是提高金刚石膜沉积速率及质量的必要条件之一^[7-8],但微波功率的提高(>3 kW)不仅对 MPCVD 装置提出了更高的要求,同时需要对高功率微波等离子体放电环境中的金刚石膜生长规律开展更加深入的研究。

随着 MPCVD 技术二十多年的发展,高功率 MPCVD 设备的研发取得了一定的突破。其中,Füner 等^[9]开发研制的椭球形 MPCVD 装置、Yaran 等^[10]所研发的石英钟罩式 MPCVD 系统、Seki 公司设计的圆柱形 MPCVD 系统和多模 MPCVD 系统^[11-12],均已实现产业化生产。近五年,北京科技大学也开发了一种基于 TM₀₂₁ 模式运行的 MPCVD 系统,并在该系统上对金刚石膜的大面积沉积进行了研究^[13]。同时,本研究小组也成功研发了一系列高功率多模 MPCVD 沉积系统^[14-17],并利用该系统对高功率微波等离子体沉积环境下,金刚石膜的可控性生长开展了研究工作^[14-15]。研究表明,提高微波功率可以显著扩大等离子体球的尺寸,改善金刚石膜质量、沉积速率以及大面积生长的结构均匀性,但高质量金刚石膜的沉积不仅依赖于微波功率的提高,还与等离子体放电环境中的碳氢活性基团的种类、浓度及能量存在一定的依存关系。

因此,本研究基于腔体中微波电磁场的模拟分析结果,主要利用等离子体光谱(Optical emission spectroscopy, OES)诊断分析高功率微波等离子体放电环境的特征,并结合扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和拉曼光谱(Raman spectroscopy)等表征技术,分析高功率微波等离子体中甲烷与氢气流量比对金刚石膜生长的影响。通过讨论 CH₄/H₂ 流量比的调控规律,获得了在高功率微波等离子体中合适的甲烷与氢气流量比范围,为调控和优化高功率微波等离子体的沉积环境提供理论与实验基础。

1 实验原料和设备

采用实验室自主研发的 10 kW 多模 MPCVD 系统,该沉积设备的结构参见前期研究成果^[16-17]。实验所用到的基片是直径为 65 mm、厚度为(600±20) μm 的(100)单晶硅片。沉积实验开始前,对所用的硅片均进行预处理,其具体步骤为:利用 50~100 nm 的金刚石粉首先对硅片表面进行机械研磨抛光,时间控制在 15~20 min;将经过研磨抛光的硅片分别置于丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 10 min,去除硅片表面的有机物杂质;在氮气环境中对硅片进行干燥处理,去除残留在硅片表面的液相杂质;最后将基片置于腔体中进行氢等离子体清洗,清洗过程中的微波功率为 2500 W,腔体气压为 3.5 kPa,基片温度为(400±20) °C,清洗时间为 30 min。对基片的预处理工艺完成后即进行金刚石膜的沉积实验,沉积时间为 5 h。

利用 OES(Ocean Optics Maya2000 Pro)重点诊断基片上方 10 mm 处等离子体球中央区域的放电环境特征。利用 SEM(JSM-5510LV, Japan)观察金刚石膜的形貌。利用 Raman(DXR, U. S. A.)光谱对金刚石膜的质量特征进行表征分析,其中 SEM 表征利用高位二次电子模式,所用的 Raman 光谱为 Ar 激光,波长为 632 nm。

2 结果与讨论

2.1 谐振腔中的微波电磁场状态

当微波馈入功率从 3000 W 升高至 5000 W 时, MPCVD 谐振腔中基片台附近微波电磁场的强度和分布如图 1 所示。从图 1a—c 可以看出,该 MPCVD 系统主要利用 TM₀₁ 及 TM₀₂ 两种微波模式,这两种模式的微波相互叠加后,在基片台上方形成大范围的强场区,激发产生均匀的大尺寸等离子体球,以满足金刚石膜大面积沉积的基本条件。同时,从图 2 也不难发现,随着微波馈入功率的升高,基片台附近的电场强度呈现线性增长。当微波功率为 5000 W 时,基片台上方 10 mm 处的电磁场强度为 11×10^4 V/m,这为激发高能量密度的等离子体提供了必要条件。

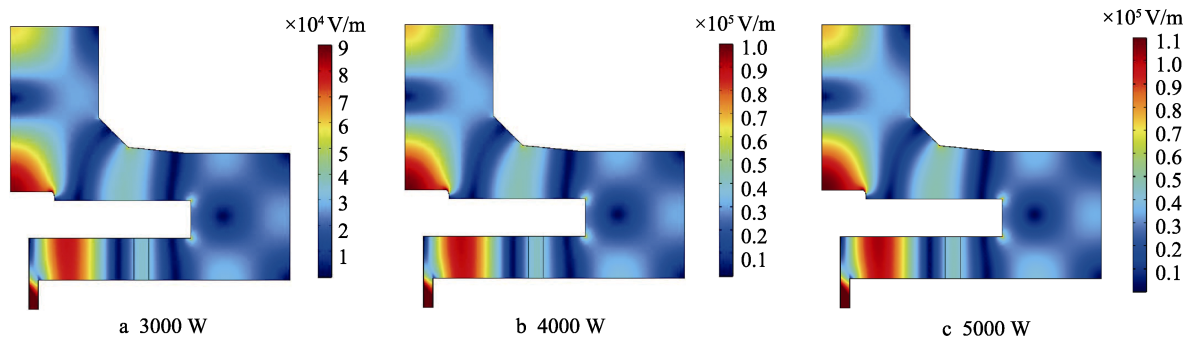


图1 不同微波功率下 MPCVD 腔体中的电磁场分布状态

Fig.1 Distribution conditions of the electric field in the MPCVD chamber when the microwave power is set as 3000 W (a), 4000 W (b), and 5000 W (c)

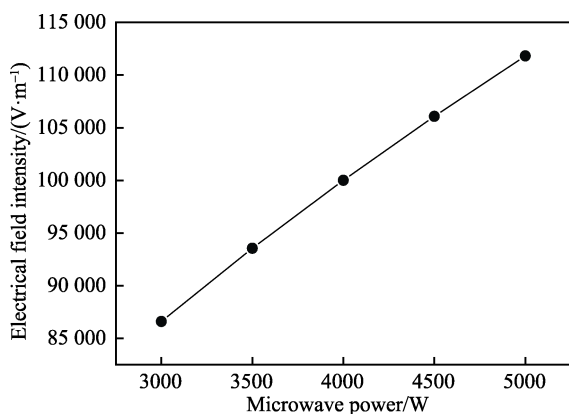


图2 基片上方 10 mm 处电场强度随微波功率的变化趋势

Fig.2 The relationship between the electric field intensity at the 10 mm above the substrate and the microwave power

2.2 等离子体参数及活性基团的状态

利用等离子体发射光谱, 对不同功率及气体组分形成的等离子体放电环境进行诊断分析, 结果如图 3 所示。可知在高功率微波等离子体中, 活性原子氢主要表现为 H_α 和 H_β 基团, 在甲烷和氢气组成的混合气体等离子体放电环境中, 活性基团主要为 H_α 、 H_β 、CH 和 C_2 , 且这四种活性基团的谱线强度随着微波功率的升高而逐渐增强。同时, 从图 4 中可以发现, 当

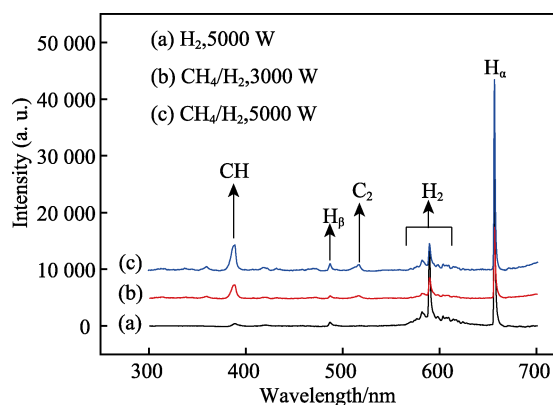
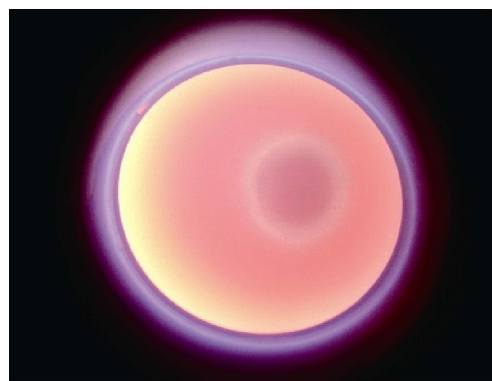


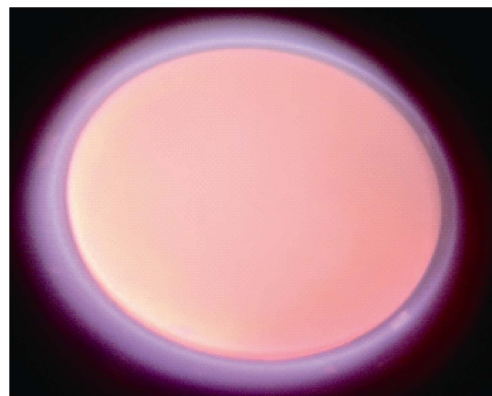
图3 不同放电条件下的等离子体光谱
Fig.3 OES of the plasma obtained at different discharging conditions

腔体气压一定时, 微波功率的升高可以有效地提高基片表面温度分布的均匀性。而在微波功率较低的情况下, 虽然气体的对流与扩散行为会扩大观测到的等离子体球尺寸, 但等离子体中电子密度的分布范围明显小于等离子体温度的范围^[18]。此时基片表面并不能获得较为均匀的基片温度分布状态, 因此在获得尺寸相近的等离子体球的情况下, 高功率微波的馈入可扩大高能电子的分布范围, 同时可以提高基片温度分布的均匀性, 从而为高质量金刚石膜的沉积提供良好的热动力学基础。

在等离子体光谱诊断中, H_α 谱线属于氢等离子



a 3000 W



b 5000 W

图4 微波功率为 3000 和 5000 W 时的等离子体放电照片
fig.4 photographs of the plasma when the microwave power is (a) 3000 W, and (b) 5000 W

体的 Balmer 线系, 是主量子数 $n=3$ 向 $n=2$ 跃迁时所释放的特征谱线, 其强度与等离子体中的电子密度成正比。因此在归一化测量的条件下, 通过分析 H_α 谱线的强度变化, 可以获得等离子体区域中的电子密度状态。利用 H_α 谱线半高宽处的求和面积 (Full width at half area, FWHM), 通过公式 (1) 可以具体计算不同微波功率下的等离子体密度 N_e [19]:

$$N_e = 10^{17} \times \left(\frac{\text{FWHM}}{0.549} \right)^{1.4713} \quad (1)$$

相对 H_α 谱线的半高宽 (Full width at half maximum, FWHM), FWHM 受离子运动的影响更小, 更适合计算高功率微波等离子体中的电子密度 N_e 。

对于等离子体温度 T_e 的计算, 可利用 H_α 、 H_β 两条谱线的特征, 依照“双谱线法”, 根据公式 (2) 进行计算 [20]。

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_1}{A_2 g_2 \lambda_2} \exp \left[-\frac{E_1 - E_2}{k T_e} \right] \quad (2)$$

式中: I_1 和 I_2 为两条谱线的强度; λ_1 和 λ_2 为两条谱线中心波长; A_1 和 A_2 为跃迁几率 (H_α : 44.10 u.s^{-1} ; H_β : 8.419 u.s^{-1}); g_1 和 g_2 为统计权重 (H_α : 18; H_β : 32); E_1 和 E_2 为两谱线的激发能量 (H_α : 12.0875 eV ; H_β : 12.7485 eV); k 为玻尔兹曼常数。

依据 N_e 和 T_e 的计算方法, 以 $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2)=6/300$ 作为气源, 具体测量计算不同微波功率的等离子体放电环境中电子密度 N_e 和电子温度 T_e 的变化趋势, 结果如图 5 所示。

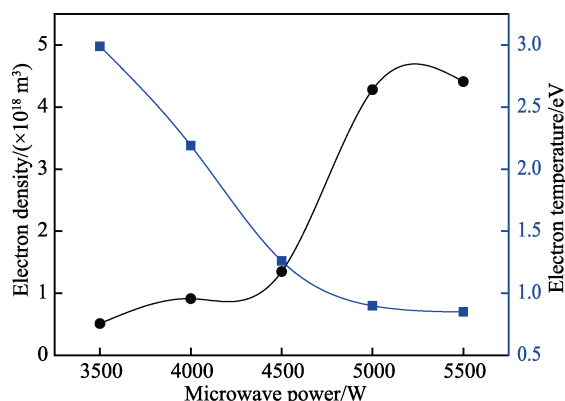


图 5 电子密度与电子温度随功率的变化趋势

Fig.5 Variation tendency of electron density and electron temperature with the microwave power

从图 5 中可以发现, 随着微波功率的升高, CH_4/H_2 等离子体中的电子密度呈上升趋势, 特别是当微波功率高于 4500 W 时, 电子密度的上升趋势更为明显。但 CH_4/H_2 等离子体中的电子温度却随微波功率的升高而显著降低, 当微波功率高于 4500 W 时, 电子温度的变化趋势趋于稳定。在微波等离子体放电条件下, 虽然活性分子的离解取决于电子与气源分子的碰撞几率以及碰撞过程中的电子温度状态 [21], 但微

波功率是等离子体中电子能量的主要来源。当沉积气压一定时, 随着微波功率的增加, 电子所获得的能量也增强。该行为的结果将导致电子与 H_2 、 CH_4 等碳氢分子的碰撞离解率增加, 从而在光谱诊断中观察到 H_α 、 H_β 、 CH 及 C_2 谱线强度随微波功率的提高而呈现明显增强的趋势。需要指出的是, 离解形成活性 H_α 及 H_β 基团所需要的能量分别为 $10.20\sim 12.75 \text{ eV}$ 及 $11.48\sim 13.28 \text{ eV}$ [22], 明显高于形成活性 CH 基团及 C_2 基团所需的活化能 (CH : $0.00\sim 2.88 \text{ eV}$; C_2 : $0.09\sim 2.41 \text{ eV}$) [22]。因而, 在由腔体气压所决定的电子碰撞平均自由程一定的情况下, 随着微波功率的提高, 等离子体中获得更高能量的电子会更充分有效地与碳氢大分子活性基团发生碰撞离解, 从而使电子温度显著降低。因此, 微波功率的提高对等离子体环境的主要贡献为: 在较高微波功率下, 不仅可以获得更多适合刻蚀非金刚石相的活性 H 原子, 以有效地提高金刚石膜的生长质量, 同时还更有利于产生 CH 及 C_2 这类金刚石膜生长必须的含碳气团, 以提高金刚石膜的生长速率。

2.3 金刚石膜的形貌及质量状态

图 6 显示了在保持微波功率为 5000 W 的沉积条件下, 当甲烷氢气的流量比控制在 $0.5\%\sim 2.0\%$ 范围内时所得样品 a—d 的表面形貌图, 主要的沉积工艺参数如表 1 所示。从图 6 可以看出, 在馈入功率较高的情况下, 提高甲烷与氢气的流量比可以增加金刚石膜的晶粒尺寸, 减少晶粒间的二次形核现象。甲烷流量在 $3.0\sim 6.0 \text{ mL/min}$ 范围内时, 金刚石膜表面由明显的 (100) 和 (111) 晶粒完全覆盖, 且金刚石膜的晶粒结晶度较好。进一步对样品 a—d 中所展现的完整晶粒进行 Raman 光谱表征, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以发现, 高功率下沉积得到的样品的拉曼光谱均在 1332 cm^{-1} 附近呈现出明显的金刚石特征峰, 而在 $1400\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处, 非金刚石相特征峰的强度相对较弱。特别是当甲烷流量控制在 4.5 mL/min 时, 在对金刚石膜表征得到的拉曼光谱中没有发现明显的非金刚石相特征峰。考虑到拉曼光谱表征过程中, 金刚石膜中的 sp^2 相对拉曼激光的响应强度是 sp^3 相的 50 倍左右 [23], 这进一步说明当甲烷流量控制在 4.5 mL/min 时, 更适合金刚石膜的高质量生长。根据所获得的实验结果可以认为, 在本实验条件下, 当甲烷流量控制在 $3.0\sim 6.0 \text{ mL/min}$ 时, 可以获得质量较好的金刚石膜, 其中当甲烷流量与氢气流量分别为 4.5 mL/min 和 300 mL/min 时, 所制备得到的金刚石膜的质量最好。需特别注意的是, 当甲烷流量升高至 6.0 mL/min 时, 金刚石膜的拉曼光谱中虽依然表现出尖锐的金刚石特征峰, 但非金刚石相特征峰的强度增强非常明显, 该现象说明在金刚石膜晶粒中, 非金刚石相的占比有明显上升的趋势, 其原因可能与金刚石膜晶粒的迅速长大有关。

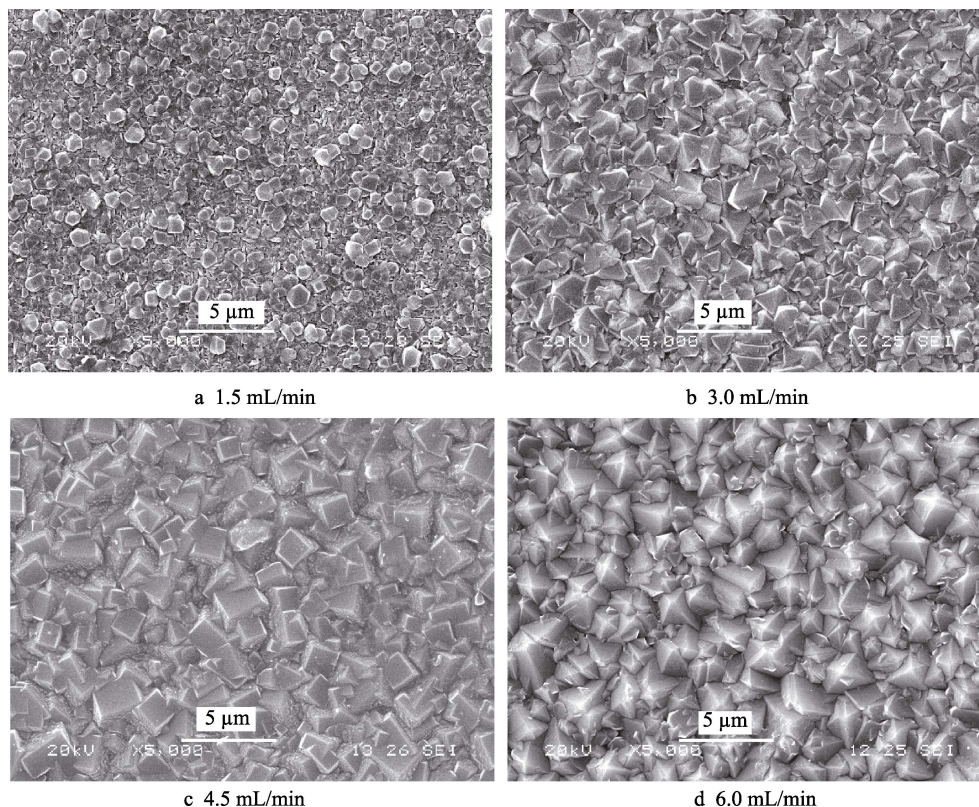


图6 微波功率为 5000 W 时不同甲烷流量下沉积得到的金刚石膜表面形貌

Fig.6 Surface morphology of diamond films deposited at different CH₄ gas flow rate when the microwave power is 5000 W

表1 金刚石膜生长的主要工艺参数

Tab.1 Deposition parameters of the diamond films

Samples	Microwave power/W	Chamber pressure/kPa	H ₂ flow rate/(mL·min ⁻¹)	CH ₄ flow rate/(mL·min ⁻¹)	Substrate temperature/°C
a	5000	13	300	1.5	950±20
b	5000	13	300	3.0	950±20
c	5000	13	300	4.5	950±20
d	5000	13	300	6.0	950±20

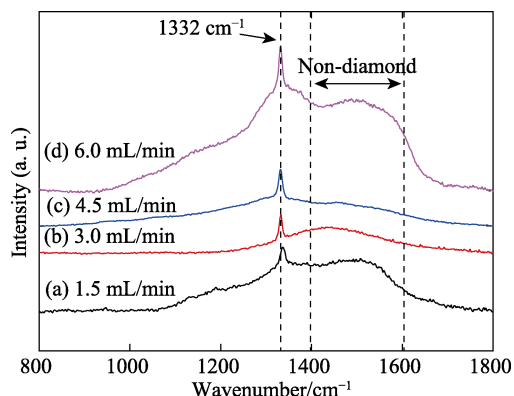


图7 微波功率为 5000 W 时在不同甲烷流量下沉积得到的金刚石膜的拉曼光谱图

Fig.7 Raman spectra of diamond films deposited at different CH₄ gas flow rate when the microwave power is 5000 W

在高功率微波等离子体环境中, 甲烷体积分数的提高会显著增强碳氢活性基团的浓度, 从而促使金刚石晶粒的长大, 但晶粒过快的生长速率也会导致晶面

上出现无序形核现象^[24]。在这些无序的形核点中, 包含有占比较大的非金刚石相。随着时间的延长, 这些无序形核点会在金刚石晶粒上形成含有较多 sp² 相的孪晶体^[24], 破坏金刚石膜晶粒的完整性。在微波功率为 5000 W, 甲烷与氢气流量分别为 6.0 mL/min 和 300 mL/min, 腔体气压为 13 kPa, 基片温度控制在 (950±20) °C 的条件下, 沉积时间延长至 10 h, 所获得的金刚石膜表面形貌如图 8 所示。

从图 8 可以发现, 随着时间的延长, 快速长大的金刚石晶粒表面已表现出明显的穿出孪晶, 晶面及棱角显得较为模糊, 晶粒呈现出结晶度较低的形貌状态。由此可见, 在较高的微波功率下, 金刚石膜的形貌与质量对甲烷体积分数的变化较为敏感, 这可能与高功率下受甲烷调控的等离子体放电环境有关。因此, 在保持微波功率为 5000 W、氢气流量为 300 mL/min 的条件下, 控制甲烷与氢气的流量比在 0.5%~2.0% 范围内, 利用等离子体发射光谱进一步对等离子体放电

区域中不同活性基团的强度进行了诊断分析, 结果如图 9 所示。

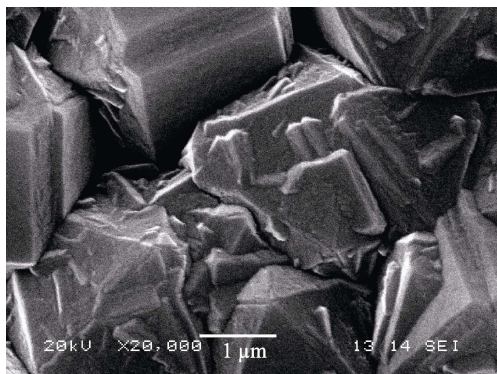


图 8 晶粒有孪晶体的金刚石膜表面形貌
Fig.8 Morphology of the diamond films with twins on the crystals

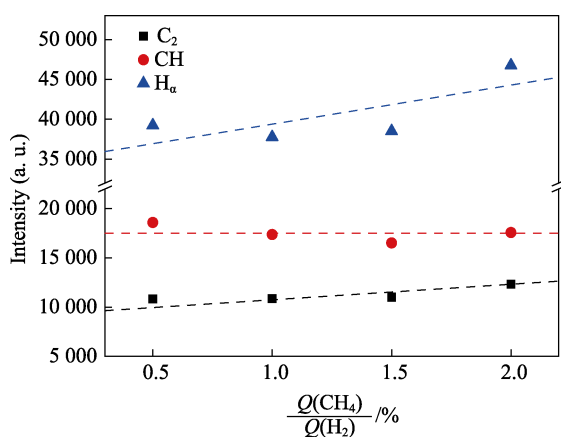


图 9 当 CH₄/H₂ 从 0.5% 变化到 2.0% 时等离子体中 C₂、CH 及 H_α 基团谱线的强度变化趋势
Fig.9 Intensity variation of the C₂, CH and H_α emissions with the increase of the gas flow rate of CH₄/H₂ from 0.5%~2.0%, when the microwave power and H₂ gas flow rate are kept at 5000 W and 300 mL/min

从图 9 可以看出, 在高功率微波馈入的情况下, 随着甲烷与氢气流量比的提高, 等离子体中 H_α 谱线的强度增加最明显, 其次是 C₂ 谱线强度的增长趋势, 而 CH 谱线的强度变化并不明显。Tachibana 等利用 CH₄/H₂/CO₂ 的混合气体作为气源, 在微波功率从 10 kW 升高到 20 kW 的过程中, 也观察到了 C₂ 基团谱线明显增强的现象, 并提出在高功率微波环境下可能存在一个以 C₂ 基团为主导的新的快速生长区^[12]。因此, 虽然等离子体中 CH 基团的浓度被普遍认为是提高金刚石膜生长速率的关键因素, 但在高功率环境下, C₂ 基团的浓度也应该是提高金刚石膜生长速率的关键因素之一。

结合本实验所观察到的实验结果, 可以认为, 在高功率微波等离子体的沉积环境中, 提高甲烷的体积分数不但可以明显提高等离子体环境中的电子密度, 以产生更多的活性基团, 同时也会使 C₂ 基团更多地参与到金刚石膜的生长过程中, 以提高金刚石膜的沉

积速率。较高的微波功率为等离子体提供了足够的能量密度, 在这种情况下提高甲烷的体积分数可以显著增加等离子体中 C₂ 基团的含量, 从而促进金刚石膜中晶粒的快速长大。但金刚石晶粒过快的生长速度会导致晶粒表面出现质量较差的孪晶体, 此时等离子体中的高能活性氢却并不能有效地抑制该孪晶的生成。为了有效控制高功率沉积金刚石膜过程中的孪晶形成现象, 可能需要对由气源组分、基片温度、腔体气压等多因素耦合的生长环境进行进一步研究。

为了进一步探究高功率下, 金刚石膜的形貌与质量随甲烷体积分数的变化规律, 在微波功率为 5000 W、腔体气压为 13 kPa、氢气流量为 300 mL/min、基片温度控制为 (950±20) °C 的沉积环境条件下, 通过调控 CH₄/H₂ 流量比在 0.5%~3.0% 范围内, 经过 15 h 的沉积, 在直径为 65 mm 的硅片上得到了不同质量的金刚石膜样品。通过对金刚石膜各区域进行的拉曼光谱表征, 计算了不同甲烷体积分数下金刚石特征峰的半高宽值, 其结果如图 10 所示。

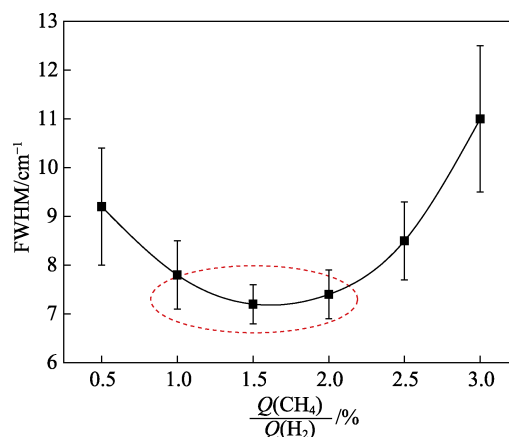


图 10 金刚石膜的 FWHM 值随 CH₄/H₂ 流量比从 0.5% 变化到 2.0% 时的变化趋势

Fig.10 FWHM in the characterized region of diamond films and the variation of FWHM across the diamond films

从图 10 可以看出, 在微波功率较高的情况下, 随着甲烷与氢气流量比的提高, 金刚石膜各区域的质量分布均匀性呈现出先升高后降低的趋势, 该变化趋势说明在甲烷与氢气的流量比过低 (<1.0%) 或过高 (>2.0%) 时, 均不利于高质量金刚石膜的均匀沉积。结合前期对该多模腔体中甲烷/氢气混合气体的等离子体发射光谱的表征结果^[24], 可以认为产生上述现象的主要原因在于: 由于等离子体中微波电磁场的能量分布呈现中央区域向边缘区域逐渐减弱的轴对称形态, 且电子密度呈现出以等离子体中心为轴对称的高斯分布状态。当甲烷与氢气的流量比低于 1.0% 时, 基片边缘区域内对金刚石生长贡献较大的活性基团的浓度与能量明显低于中央区域, 因而此时金刚石膜中央区域可获得较高的质量, 但金刚石膜边缘区域的质量相对较差; 当甲烷与氢气的流量比高于 2.0% 时,

由于在基片边缘区域的等离子体能量明显低于中央区域,从而使边缘区域的含碳工作气体不足以获得与中央区域相似的活化程度,因而此时金刚石膜边缘区域与中央区域的质量差异变大。当甲烷与氢气的流量控制在较为合适的范围内(1.0%~2.0%)时,金刚石膜沉积区域内所具有的等离子体能量均能较为充分地活化含碳工作气体,从而使金刚石膜的各区域具有较为一致的质量。

图 11 为甲烷与氢气的流量比控制在 1.0%~2.0% 之间时金刚石膜典型的 SEM 图,此时金刚石膜的 FWHM 在 7.5 cm^{-1} 左右,处于如图 10 中红色虚线所标注的区域。从图 11 中可以看出,金刚石膜的晶粒较为完整,晶粒具有完整的晶面,晶粒间没有观察到明显的二次形核现象,说明在本实验条件下,为了获得质量较高的金刚石膜,甲烷与氢气的流量比应控制在 1.0%~2.0% 之间。

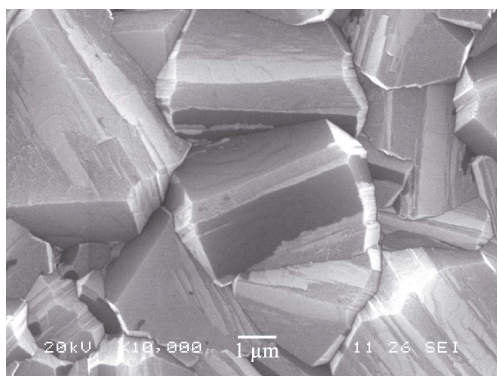


图 11 金刚石膜的 FWHM 值为 7.5 cm^{-1} 时的表面形貌
Fig.11 Illustrates the typical morphology of the high quality diamond films with FWHM at about 7.5 cm^{-1}

3 结论

1) 提高微波功率可以有效地提高等离子体的电子密度,产生更多适合刻蚀非金刚石相的活性 H 原子,以有效地提高金刚石膜的生长质量。同时在较高微波等离子体环境中,含碳大分子气体的活化离解程度会更充分,从而易于产生 CH 及 C_2 这类金刚石膜生长必须的含碳气团,以提高金刚石膜的生长速率。

2) 在保持微波功率为 5000 W、氢气流量为 300 mL/min、腔体气压为 13 kPa、基片温度为 $(950 \pm 20)^\circ\text{C}$ 的实验条件下,通过调控甲烷的流量,分析了甲烷与氢气的流量比对金刚石膜生长的影响。结果表明,在较高的微波功率下,甲烷体积分数的增加会明显增加等离子体环境中 H_a 基团和 C_2 基团的含量。当 $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) < 1.0\%$ 时,金刚石膜的晶粒细小,二次形核现象明显;当 $Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) > 2.0\%$ 时,金刚石膜中的晶粒尺寸较大,但晶面和晶粒间易于产生因快速生长而出现的孪晶体;当 $1.0\% \leq Q(\text{CH}_4)/Q(\text{H}_2) \leq 2.0\%$ 时,可获得晶粒完整且质量较高的金刚石膜。

参考文献:

- [1] YE F, LI Y, SUN X, et al. CVD diamond coating on WC-Co substrate with Al-based interlayer[J]. Surface & coatings technology, 2016, 308: 121-127.
- [2] TALLAIRE A, MAYER L, BRINZA O, et al. Highly photostable NV centre ensembles in CVD diamond produced by using N_2O as the doping gas[J]. Applied physics letters, 2017, 111(14): 143101.
- [3] ZUO Y G, LI J J, BAI Y, et al. Growth of nanocrystalline diamond by dual radio frequency inductively coupled plasma jet CVD [J]. Diamond & related materials, 2017, 73: 67-71.
- [4] TANG C J, FERNANDES A J S, GRANADA M, et al. High rate growth of nanocrystalline diamond films using high microwave power and pure nitrogen/methane/hydrogen plasma[J]. Vacuum, 2015, 122: 342-346.
- [5] REMES Z, BABCHENKO O, VARGA M, et al. Preparation and optical properties of nanocrystalline diamond coatings for infrared planar waveguides[J]. Thin solid films, 2016, 618: 130-133.
- [6] BUTLER J E, MANKELEVICH Y A, CHEESMAN A, et al. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: Recent progress[J]. Journal of physics condensed matter, 2009, 21(36): 364201.
- [7] TANG C J, FERNANDES A J S, JIANG X F, et al. Impact of high microwave power on hydrogen impurity trapping in nanocrystalline diamond films grown with simultaneous nitrogen and oxygen addition into methane/hydrogen plasma[J]. Journal of crystal growth, 2016, 434: 36-41.
- [8] ANDO Y, YOKOTA Y, TACHIBANA T, et al. Large area deposition of $\langle 100 \rangle$ -textured diamond films by a 60-kW microwave plasma CVD reactor[J]. Diamond & related materials, 2002, 11(3-6): 596-600.
- [9] FÜNER M, WILD C, KOIDL P. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis[J]. Applied physics letters, 1998, 72(10): 1149-1151.
- [10] KING D, YARAN M K, SCHUELKE T, et al. Scaling the microwave plasma-assisted chemical vapor diamond deposition process to 150~200 mm substrates[J]. Diamond & related materials, 2008, 17(4-5): 520-524.
- [11] ANDO Y, TACHIBANA T, KOBASHI K. Growth of diamond films by a 5-kW microwave plasma CVD reactor[J]. Diamond & related materials, 2001, 10(3): 312-315.
- [12] TACHIBANA T, ANDO Y, WATANABE A, et al. Diamond films grown by a 60-kW microwave plasma chemical vapor deposition system[J]. Diamond & related materials, 2001, 10(9): 1569-1572.
- [13] LI Y F, SU J J, LIU Y Q, et al. Design of a new TM_{021} , mode cavity type MPCVD reactor for diamond film deposition[J]. Diamond & related materials, 2014, 44(4): 88-94.
- [14] WENG J, XIONG L W, WANG J H, et al. Investigation of

- depositing large area uniform diamond films in multi-mode MPCVD chamber[J]. *Diamond & related materials*, 2012, 30: 15-19.
- [15] WENG J, WANG J H, DAI S Y, et al. Preparation of diamond films with controllable surface morphology, orientation and quality in an overmoded microwave plasma CVD chamber[J]. *Applied surface science*, 2013, 276(276): 529-534.
- [16] SUN Q, WANG J H. Study on the large area diamond film deposition in a self-built overmoded microwave power chemical vapor deposition device[J]. *Chemical engineering transactions*, 2017, 62: 1129-1134.
- [17] 孙祁, 汪建华, 刘繁, 等. 氢气流量对大面积金刚石膜沉积的影响[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(2): 75-84.
- SUN Q, WANG J H, LIU F, et al. Effects of the gas flow rate on the deposition of large area diamond films[J]. *China surface engineering*, 2018, 31(2): 75-84.
- [18] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, YUROV V Y, et al. High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH_4/H_2 and $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ gas mixtures in presence of intensive soot formation[J]. *Diamond & related materials*, 2016, 62(1395): 49-57.
- [19] SHERBINI A M E, HEGAZY H, SHERBINI T M E. Measurement of electron density utilizing the H_α -line from laser produced plasma in air[J]. *Spectrochimica ACTA part B: Atomic spectroscopy*, 2006, 61(5): 532-539.
- [20] NAVEED M A, REHMAN N U, ZEB S, et al. Langmuir probe and spectroscopic studies of RF generated helium-nitrogen mixture plasma[J]. *European physical journal D*, 2008, 47(3): 395-402.
- [21] 吴利峰, 马志斌, 翁国锋, 等. 高气压微波氢等离子体发射光谱诊断[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(9): 2027-2031.
- WU Li-feng, MA Zhi-bin, WENG Guo-feng, et al. Diagnosis of high-pressure microwave-induced hydrogen plasma using atomic emission spectroscopy[J]. *High power laser & particle beams*, 2010, 22(9): 2027-2031.
- [22] MA J, ASHFOLD M N R, MANKELEVICH Y A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ plasmas used for diamond chemical vapor deposition[J]. *Journal of applied physics*, 2009, 105(4): 1489.
- [23] 薛海鹏, 卢文壮, 孙达飞, 等. 纳米化学气相沉积金刚石的拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2013, 40(7): 136-141.
- XUE H P, LU W Z, SUN D F, et al. Raman spectroscopy of nanocrystalline chemical vapor deposition diamond[J]. *Chinese journal of lasers*, 2013, 40(7): 136-141.
- [24] WENG J, LIU F, XIONG L W, et al. Deposition of large area uniform diamond films by microwave plasma CVD[J]. *Vacuum*, 2018, 147: 134-142.