

[文章编号] 1004- 0609(2002) 03- 0566- 04

球形金刚石的形成机制^①

邱万奇, 刘正义, 陈剑惠
(华南理工大学 机电工程系, 广州 510640)

[摘 要] 在 p-Si(100) 基体上用热丝 CVD 法沉积了球形金刚石薄膜。用 XL30FEG 扫描电镜、X 射线衍射仪及 Raman 光谱仪对不同沉积时间的球形金刚石的微观形貌及组成成分进行了研究, 并对其形成机制进行了分析。结果表明: 球形金刚石的颗粒密度和形核密度一致, 球形金刚石由微晶金刚石组成, 晶粒尺寸为 70~ 200 nm; 微晶金刚石是沉积过程中快速二次形核而形成, 呈无序分布; 球形金刚石薄膜以二次形核方式繁衍生长。

[关键词] 金刚石; 微晶; 二次形核; 化学气相沉积法

[中图分类号] O 484

[文献标识码] A

在低压气相合成金刚石薄膜的过程中, 当反应混合气体中的碳源浓度较高或基片温度较低时, 很容易生成结晶度低的球形金刚石 (ball-like, 又名 cauliflower-like diamond)^[1~ 4]。众多学者对结晶良好的金刚石的晶形显露规律作了系统研究^[5~ 7], 对结晶度低的球形金刚石的研究却较少, 文献[4, 8]用 Raman 光谱仪和透射电镜分析出球形金刚石组成成分为金刚石、 α -C 和石墨。然而, 迄今为止还未见有关球形金刚石形成原因的报道。为此, 作者用场致发射扫描电镜 XL30FEG, X 射线衍射仪及 Raman 光谱仪对热丝化学气相沉积法(HFCVD)合成的球形金刚石进行了研究。

1 实验方法

采用自制的 HFCVD 装置^[9]沉积金刚石。

用镜面抛光 p-Si(100) 作样品, 为提高形核密度, 沉积前用 1.5 μm 金刚石微粉研磨, 再解理切割成尺寸为 5 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的长方体样品共 3 片, 放在丙酮液中用超声波清洗 10 min, 以去除浅埋在表面的残余金刚石微粉。从同一研磨过的大片硅解理得到小片样品, 消除了因研磨程度不同而造成的形核率的差异。将研磨过的样品送入反应室沉积金刚石, 除 CH_4 的体积分数和沉积时间外, 其余沉积参数见表 1。在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2% 时(体积分数)沉积 3 片样品, 每片沉积时间不同, 分别为 60, 180, 360 min。为保证 3 片样品沉积参数的一

致性, 将 3 片样品一起放入反应室的沉积台, 前 2 片样品在沉积到规定时间后, 在不停机的状态下用机械装置将样品取出沉积台。第 4 片样品在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 1.6% 时沉积 360 min。用 PHILIPS 公司产的 XL30FEG 场致发射扫描电镜对制备的样品进行观察, 并用 X 射线衍射仪和 Raman 光谱仪对样品进行分析。

表 1 HFCVD 法沉积金刚石工艺参数

Table 1 Deposition parameters to grow diamond by HFCVD

Reaction mixture gas	Total gas flow / (mL $\cdot$ min ⁻¹)	Deposition pressure / kPa
H ₂ + CH ₄	200	5.0
Hot filament temperature / $^{\circ}\text{C}$	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Distance between hot-filament and substrate / mm
2 200	800 $\pm$ 30	8.0

2 结果和分析

图 1 所示是样品在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 60 min 时的 SEM 形貌。白色颗粒是金刚石, 此时金刚石还未成膜, 照片显示颗粒密度为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 / \text{cm}^2$, 与文献[10, 11]报道的结果一致。图 2 所示是样品在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 180 min 时的 SEM 形貌。同沉积 60 min 的样品相比, 金刚石颗粒长大了许多, 颗粒为球形(图 2(a)), 密度为 $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$, 此时金刚石仍未完全成膜。图 2(b) 所示是 1 个球形颗粒的高倍 SEM 形貌, 显示球形金

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(990548); 国家教委博士点基金资助项目(1999056121)

[收稿日期] 2001- 06- 04; [修订日期] 2001- 09- 14

[作者简介] 邱万奇(1964-), 男, 讲师, 博士。

金刚石颗粒由微晶金刚石组成, 微晶晶粒仅为 70~ 200 nm, 呈无序分布。图 3 所示是样品在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2% 时, 沉积 360 min 的 SEM 形貌。可

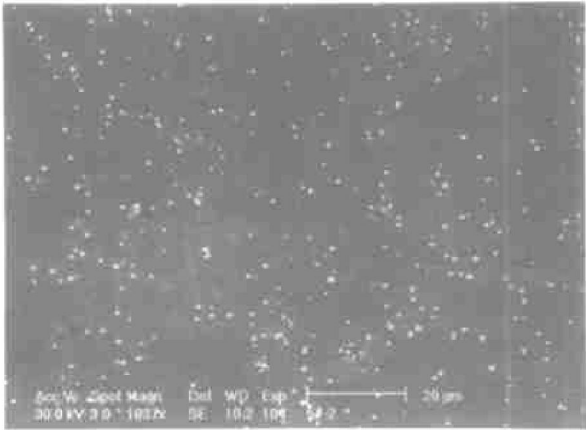


图 1 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 60 min 时样品的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of substrate surface deposited for 60 min at 2.2% CH_4 (volume fraction)

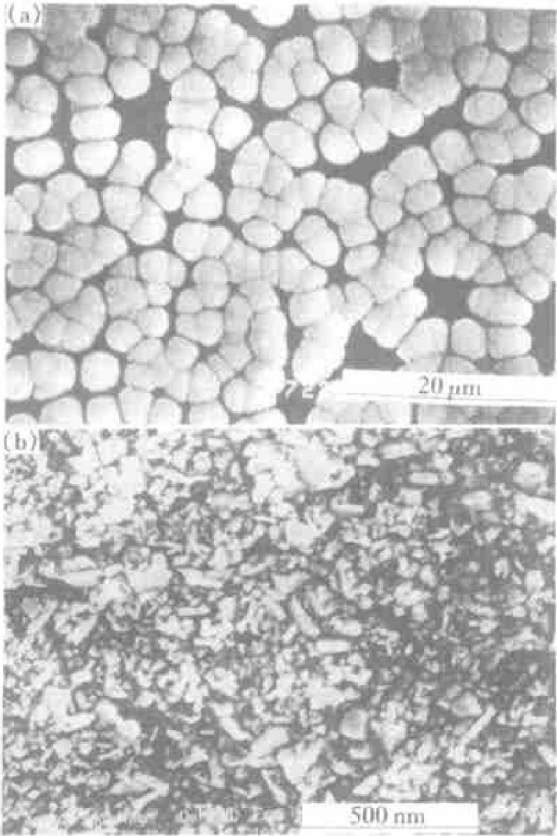


图 2 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 180 min 时样品的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of substrate surface deposited for 180 min at 2.2% CH_4

(a) —Density of ball-like grain;
(b) —Micromorphology of ball-like grain

见, 此时金刚石已经完全成膜, 颗粒仍为球形, 各球形颗粒之间有明显的分界面, 颗粒密度仍为 $1 \times 10^7/\text{cm}^2$, 但其尺寸较沉积 180 min 时要大。图 4 所示是该样品的 X 射线衍射结果。金刚石的衍射峰明显, 证明了金刚石的存在, 各衍射峰的强度比值分别是: $I(111)/I(220) = 4.2$, $I(111)/I(311) = 8.1$ 。接近于 ASTM 卡片的粉末值, 说明金刚石膜中各晶粒基本无取向性, 这同图 2(b) 的特征一致。图 5 所示是该样品的 Raman 光谱。除金刚石的 1333 cm^{-1} 特征峰外, 在 1520 cm^{-1} 附近的宽带峰也有一定的强度, 说明薄膜中除金刚石外, 还有非晶碳。

图 6 所示是样品在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 1.6%, 沉积 360 min 时的 SEM 形貌。金刚石颗粒仍是球形状, 各球形颗粒间的界面明显; 但此时组成球形金刚石颗粒的二次晶粒尺寸较大, 达 $1\text{ }\mu\text{m}$, 具有较好的晶形;

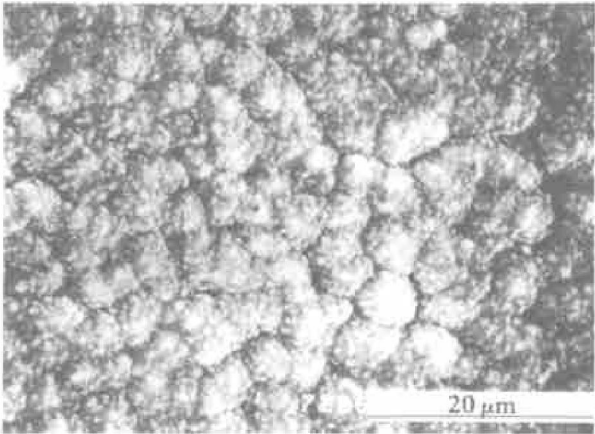


图 3 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 360 min 时样品的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of substrate surface deposited for 360 min at 2.2% CH_4

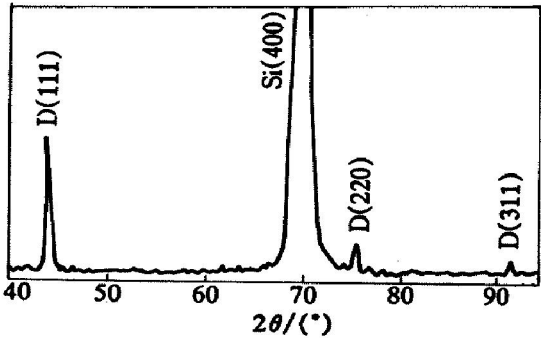


图 4 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 360 min 时样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of diamond film deposited for 360 min at 2.2% CH_4

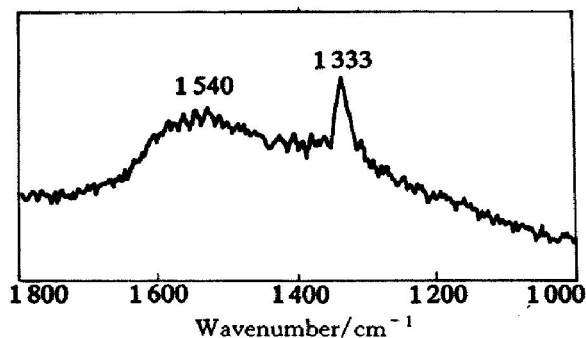


图 5 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2.2%, 沉积 360 min 时样品的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectrum of diamond film deposited for 360 min at 2.2% CH_4

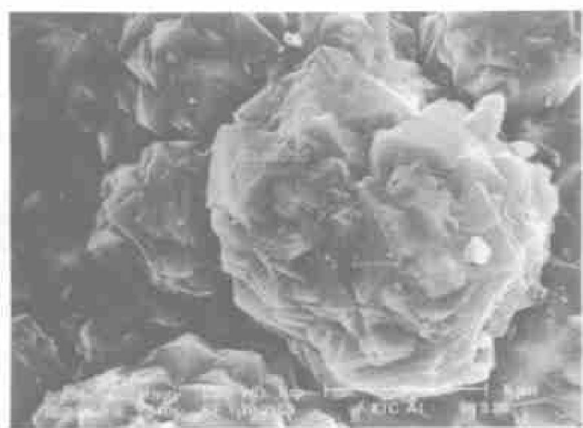


图 6 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 1.6%, 沉积 360 min 样品的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of substrate surface deposited for 360 min at 1.6% CH_4

在 1 个球形颗粒内, 由二次晶粒组成的球形表面的各个方向均具有类似的形貌特征, 说明金刚石的二次晶粒在球形颗粒表面各个法线方向几乎是以相同的方式等速长大。

采用表 1 的工艺参数沉积金刚石时, 当 $\varphi(\text{CH}_4)$ 较高时, 如为 2.2% 时, 将得到球形金刚石薄膜; 金刚石的形核密度同球形颗粒的密度是一致的; 球形金刚石由微晶金刚石和非晶碳混合组成, 微晶晶粒的分布是随机的, 没有取向织构; 适当降低 $\varphi(\text{CH}_4)$, 如为 1.6% 时, 组成球形金刚石颗粒的二次晶粒能长大至较大尺寸, 且晶形良好。这和金刚石沉积过程中的二次形核有关。由于金刚石的表面能很高, 在金刚石的(100)面和晶界上很容易二次形核^[12, 13]。实验表明, 在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 较高时, 金刚石的二次形核是非常迅速的。有关沉积工艺参数对金刚石二次形核的影响作者将另有报道。

在 $\varphi(\text{CH}_4)$ 较高时, 反应气氛中碳氢基团浓度很高, 很短时间的金刚石晶核同质外延生长后, 就开始发生二次形核, 新形成的二次晶核在很短的时间内开始了再一次新的二次形核, 以此形成金刚石晶粒的繁衍长大。其结果是在原始晶核上以原始晶核为中心向空间各方向等速二次形核生长, 每个原始晶核最后都生长成由微晶金刚石组成的球形聚集体。球形聚集体长大到一定程度后将同其他球形聚集体碰撞, 形成试验中观察到的球形金刚石薄膜。因原始晶核密度为 $1 \times 10^7/\text{cm}^2$, 因而球形颗粒的密度也为 $1 \times 10^7/\text{cm}^2$ 。当 $\varphi(\text{CH}_4)$ 降低时, 金刚石的二次形核速率降低, 使晶核的同质外延长大时间增加, 二次晶粒可长大至较大尺寸, 且晶形变好。本试验中观察到非晶碳, 这和许多学者在研究高碳源浓度时所观察到的结果一致^[3, 4, 8]。

3 结论

- 1) 球形金刚石由微晶金刚石和非晶碳组成。微晶金刚石是由于快速二次形核而产生。
- 2) 球形金刚石是在原始晶核上向空间各方向等速二次形核繁衍长大而形成的, 球形颗粒密度等同原金刚石的晶核密度。
- 3) 微晶金刚石呈无序分布, 没有取向织构。

[REFERENCES]

- [1] Ravi K V, Koch C A, Hu H S, et al. The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique [J]. J Mater Res, 1990, 5(11): 2356.
- [2] Harker A B, Denatale J F. Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films [J]. J Mater Res, 1990, 5(4): 818.
- [3] Ramesham R, Roppel T, Ellis C, et al. Selective and low temperature synthesis of polycrystalline diamond [J]. J Mater Res, 1991, 6(46): 1278.
- [4] Kobashi K, Nishimura K, Miyata K, et al. (110)-oriented diamond films synthesized by microwave chemical vapor deposition [J]. J Mater Res, 1990, 5(11): 2469.
- [5] Kobashi K, Nishimura K, Kawate Y, et al. Synthesis of diamond by use of Microwave plasma chemical vapor deposition [J]. Phys Rev, 1989, B38(6): 4067.
- [6] Spear K E. Ceramic coating of the future [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(2): 171.
- [7] Sun B, Zhang X, Lin Z. Growth mechanism and the or-

- der of appearance of diamond (111) and (100) faceds [J]. Phys Rev, 1993, B47(15): 9816.
- [8] Zhu W, Randall A, Badzian R, et al. Graphite formation in diamond film deposition [J]. J Vac Sci Technol, 1989, A7(3): 2315.
- [9] 邱万奇, 刘正义, 周克崧, 等. 金刚石薄膜的制备与评价 [J]. 理化检验—物理分册, 1998, 34(6): 14.
QIU Wan-qi, LIU Zheng-yi, ZHOU Ke-song, et al. Synthesis and evaluation of high-performance diamond films [J]. Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing, 1998, 34(6): 14.
- [10] Mitsuda Y, Kojima Y, Yoshida T, et al. The growth of diamond in microwave plasma under low pressure [J]. J Mater Sci, 1987, 22(5): 1557.
- [11] Ascarelli P, Fontana S. Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments [J]. Appl Surf Sci, 1993, 64(4): 307.
- [12] Singh J, Vellaikai M. Nucleation of diamond during hot filament chemical vapor deposition [J]. J Appl Phys, 1993, 73(6): 2831.
- [13] 黄元盛, 刘正义, 邱万奇. CVD 金刚石薄膜二次形核机制的研究 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 50.
HUANG Yuan-sheng, LIU Zheng-yi, QIU Wan-qi. Study on the second nucleation mechanism of CVD diamond films [J]. Materials Science & Engineering, 2001, 19(1): 50.

Formation mechanism of ball-like diamond

QIU Wan-qi, LIU Zheng-yi, CHEN Jian-hui

(Department of Mechanical and Electric Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] Ball-like diamond films were deposited in p-Si(100) substrate by a hot-filament chemical vapor deposition (CVD) method. The morphology and composition of ball-like diamond films deposited in different time were studied by means of XL30FEG SEM, XRD and Raman spectrum, and the ball-like diamond forming mechanism was also analyzed. The results indicate that the density of ball-like diamond grain is the same as its nuclei density. A ball-like diamond grain composes of micro-crystals of diamond. The size of micro-crystal diamond is only 70~200 nm. The micro-crystal diamonds come from fast second nucleating on deposition process and assume disordered state. The ball-like diamond films grow up by means of multiplying of second nucleating.

[Key words] diamond; micro-crystal; second nucleating; chemical vapor deposition

(编辑 陈爱华)