

氮氧混合气体对沉积金刚石膜的影响

徐 政,汪建华,翁 俊

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 430074

摘 要:通过对微波等离子体化学气相沉积装置中沉积的金刚石薄膜形貌与质量的检测研究了向甲烷/氢气等离子体中同时添加氮气/氧气对薄膜沉积的影响,获得了包括微米级和纳米级的多种薄膜;采用扫描电子显微镜、拉曼光谱以及 X 射线扫描对薄膜进行了表征,结果表明:只引入少量氧气后生成了<111>取向的较大粒度金刚石薄膜,而只引入少量氮气时生成了<110>取向的纳米级金刚石薄膜;当引入总量一定的氮氧混合气体时,根据氮气与氧气的引入量,所获得的薄膜从微米级多晶金刚石膜延伸至纳米级金刚石薄膜,其晶面组成从混合<111>与<110>取向过渡到<100>取向再过渡到<110>取向,氧气浓度较高时样品表现为大粒度成膜,随氮气浓度增加晶粒迅速减小,氮气浓度较高时所得样品则是标准的纳米膜;氮气和氧气的引入明显地影响着薄膜的不同粒径、不同微观结构和形貌的改变,表明通过调整气体引入量可以指向性获得具有特定微观结构的薄膜。

关键词:微波等离子体化学气相沉积法;氮氧引入;金刚石膜;

中图分类号: TG74

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.02.007

0 引 言

金刚石薄膜具有硬度高、热导性好、热膨胀系数小、声传播速度快以及禁带宽度大、摩擦系数低、抗腐蚀性好等一系列优异的物理化学性能,使其在机械、光学、微电子、生物医学、航天航空、核能等许多高新技术领域有着广阔的应用前景^[1].因此,如何根据需求制备成分、结构和性能上跟高质量的天然金刚石相接近的高纯度、高取向大面积金刚石膜,一直是 CVD 金刚石薄膜研究领域里的一个重要方向.在当前已进行的金刚石异质外延法生长金刚石薄膜的研究中,微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)是目前应用最普遍,工艺最成熟的方法. MPCVD 法使用的沉积温度低,无电极污染,放电区集中,工作进程稳定,同时具有沉积速度快、利于形核等优点^[2],因此在高质量金刚石薄膜制备中,特别是大面积光学级金刚石薄膜窗口等方面显示出了极大的优势。

自从 20 世纪 90 年代起实验人员已经发现通过工艺调节可以获得拥有与常规微米级金刚石相比具有独特性能的纳米级金刚石薄膜^[3-6].近年来,国内外学者尝试在传统生长气源中添加辅助气体,如 O₂ 和 N₂,通过控制工艺参数,研究了不同辅

助气体对 CVD 金刚石膜结构和性能的影响^[7-9].特别是最近,添加辅助气体这一手段被大量科研机构所采用,在对金刚石膜的表面形貌及晶粒尺寸工艺控制的研究方面,研究者们发现加入少量的杂质气体,如氮气、氧气、氩气等能很好的控制金刚石膜的表面形貌及晶粒尺寸.如 Locher 及 Tang 等均在研究中发现,在气氛中通入少量的氮气能稳定形成金刚石膜的<110>晶面^[10-11].

对于加入气体后影响沉积效果这一结果,可能的机理在于 O₂ 在等离子体中产生了 O 与 OH 自由基,使得甲烷在等离子体中进一步分解,方程式为:CH₄+O→CH₃+OH,CH₄+OH→CH₃+H₂O,从而使得 CH₃ 浓度提高,加快沉积,而同时又使基底表面 H 脱离产生更多悬挂键,利于沉积出更高质量的多晶金刚石薄膜;而 N₂ 加入后吸收微波能量产生 N⁺与 C₂H₂ 等,最终生成 C₂ 基团,而 C₂ 植入衬底表面的 C-H 键需要能量极低,极易在基片上形核生长,从而使得生产出的薄膜向纳米级过渡。

鉴于 CH₄/H₂ 等离子体中添加少量 N₂ 和 O₂ 都对金刚石膜的表面形貌、晶粒尺寸均有显著的控制效果^[12-14],本文主要研究了不同浓度 N₂ 与 O₂ 的混合气体对金刚石薄膜生产的影响,以及纳米级金刚石薄膜的可能制备途径。

收稿日期:2014-12-19

基金项目:国家自然科学基金项目(11175137)

作者简介:徐政(1987-),男,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:纳米金刚石薄膜的制备及应用研究

1 实 验

本研究使用的系统是实验室自行研制的改进型圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 装置,其最大微波输出功率为 3 kW,腔体内径约为 460 mm,最大可提供约直径 120 mm,结构原理如图 1 所示.

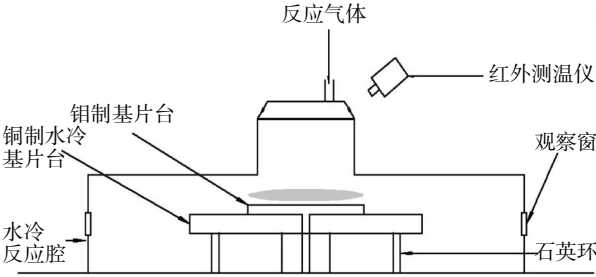


图 1 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 装置腔体示意图
Fig.1 Show of cavity of multimode MPCVD device

实验过程中通过在气源中通入不同种类的杂质气体,在直径为 75 mm 的镜面抛光 p 型<100>取向单晶硅片上进行沉积,达到控制金刚石膜晶粒尺寸的目的,以满足不同领域的应用要求. 其中主要反应气体为 CH₄ 和 H₂,CH₄/H₂ 通入量为 2/200 cm³/min,引入气体为 O₂/N₂,其总通入量保持为 0.5 cm³/min,具体工艺参数如表 1 所示.

实验开始前先用粒度为 0.5 μm 的金刚石粉在研磨盘上对单晶硅片进行机械研磨 15 min,而后再将硅片置于丙酮与乙醇中分别超声处理 15 min,最后吹干后静置晾干备用. 具体生长参数如表 1 所示. 实验过程中通过红外测温仪监控腔体内温度. 本次主要用扫描电子显微镜对表面形貌进行表征,同时对样品进行 XRD/Raman 测试检测其质量和成膜形式.

表 1 金刚石膜形核及生长工艺参数

Table 1 The conditions used in nucleation and growth

样品	功率/W	P/kPa	时间/h	温度/℃	氧气/(cm ³ /min)	氮气/(cm ³ /min)
1	2 000	2.7	4	840	0	0
2	2 000	2.7	4	840	0.5	0
3	2 000	2.7	4	840	0.4	0.1
4	2 000	2.7	4	840	0.25	0.25
5	2 000	2.7	4	840	0.1	0.4
6	2 000	2.7	4	840	0.0	0.5

2 结果与结论

2.1 不同浓度混合气体对金刚石膜 SEM 形貌的影响

将实验所得的 6 份样品分别通过 SEM 检测观察其表面形貌,其结果如图 2 所示,其中 #1~#6 依次对应样品 1~6. 根据显微镜下的样品表面形貌图,可大致将所得薄膜分为两类:大粒度的多晶微米级薄膜以及细粒度的纳米级薄膜. 显而易见,图 2 中 #1、#2 是由金字塔形的<111>面主导的大晶体所组成,表明其为微米级多晶薄膜样品. 这些薄膜中的晶粒尺寸多在 3~10 μm,平均粒径约为 6 μm. 对比样品 1 和 2 的 SEM 照片可以看出,在加入氧气后晶粒表面出现大量二次形核,金刚石表面参差不齐,无法看到清晰的镜面形状,同时以<111>面为主,<110>面相比 #1 之中显著减少. 与之相对的 #3#4 之中则是可以看到更多二次形核微晶体出现于生长良好的较大晶体表面,表面大量的二次形核已经严重影响了晶体质量. 另一方面,在图 #5 与#6 之中可以看到样品 5、6 中显示出微粒状或者说是毫无特征的表面形貌,且根据 XRD 照片中最高的<220>

峰半高宽计算,其平均粒径约为 70 nm. 这是较明显的纳米级金刚石薄膜的表面形貌特征. 样品 1~6 的薄膜类型、半高宽与晶面取向见表 2 所示.

2.2 不同浓度混合辅助气体影响下金刚石薄膜的质量分析

为了检测以上样品的薄膜性质与晶体质量,对其进行了 Raman 检测,测试结果如图 3 所示. 对于如样品 1、2 的大粒径多晶金刚石薄膜,可以在 1 332 cm⁻¹ 看到明确的高强度尖锐金刚石峰以及近似于一条直线的背景,表明二者成膜质量较高. 样品 3 和 4 同样有着较强而尖锐的金刚石峰,但在 1 500 cm⁻¹ 附近出现了非金刚石带,说明金刚石相碳纯度低于样品 1、2,且样品 3 纯度高于样品 4. 对于生长出细粒度纳米金刚石薄膜的样品 5 和 6,1 332 cm⁻¹ 处存在的金刚石峰仍然彰显了样品所生长的是金刚石薄膜的本质,尽管相比多晶微米级薄膜样品来说弱了许多,也没有那么尖锐;而 1 500 cm⁻¹ 处的更强非金刚石带同样说明纳米级样品中金刚石相纯度远低于大粒度微米膜. 根据 Raman 光谱图测得的金刚石峰半高宽已在表 2 中表明. 样品 2 的金刚石峰半高宽为 4.7 cm⁻¹,对比天

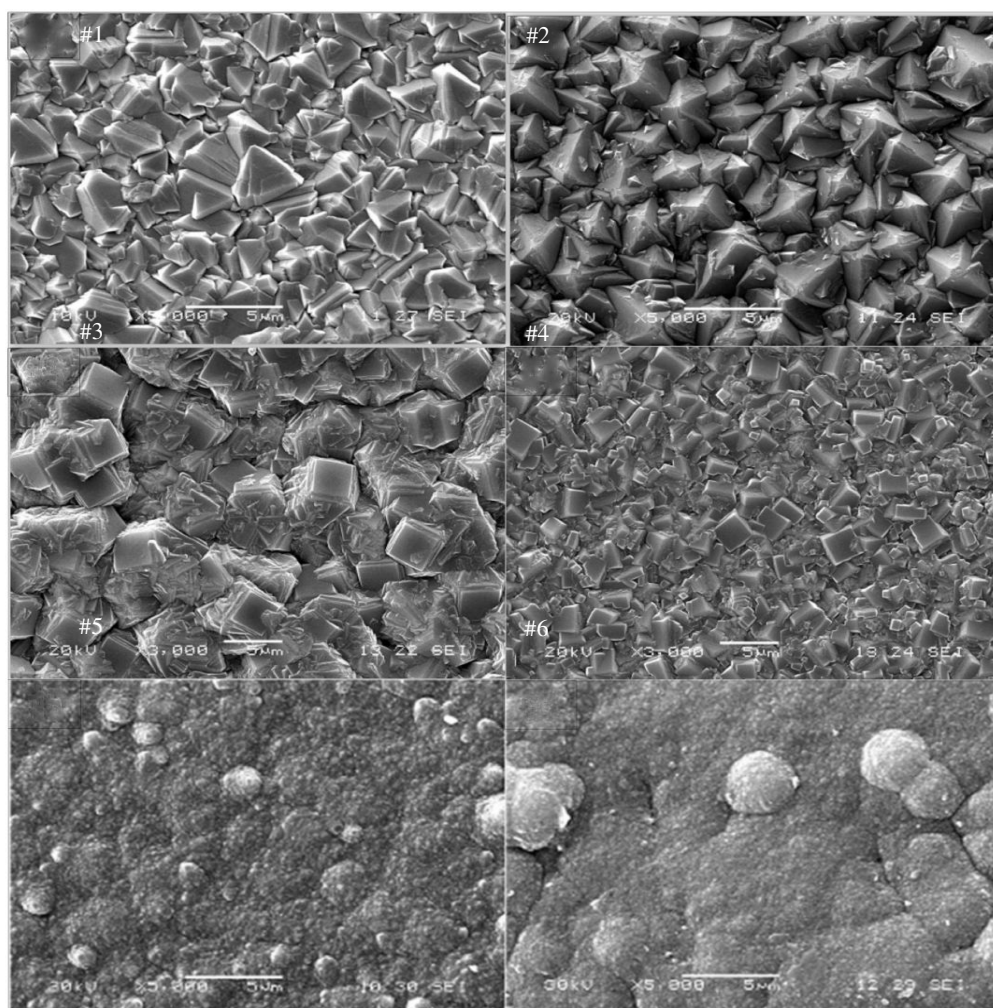


图 2 样品在 SEM 下所测得的表面形貌图

Fig.2 SEM micrographs of the samples

表 2 样品的 Raman 测试以及 XRD 测试的部分结果特征(如半高宽、晶面取向等)

Table 2 Characters of the samples under Raman and XRD test(for example FWHM)

样品	金刚石峰/ cm^{-1}	薄膜类型	半高宽	晶面取向
1	1 332.4	多晶	6.0	$\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$
2	1 332.5	多晶	4.7	$\langle 111 \rangle$
3	1 332.3	多晶	5.9	$\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$
4	1 332.3	多晶	6.3	$\langle 100 \rangle$
5	1 332.7	纳米膜	8.0	$\langle 110 \rangle$
6	1 333.1	纳米膜	11.3	$\langle 110 \rangle$

然 IIa 型单晶金刚石在同等条件下测得的半高宽 4.0 cm^{-1} , 可充分说明成膜质量极高, 获得的是纯净的金刚石相. 对比样品 1 的半高宽 6.0 cm^{-1} , 充分证明少量 O_2 的引入可以大幅提高金刚石薄膜的成膜质量^[15].

测试结果说明, 加入 N_2 与 O_2 后腔体内比之单纯的 CH_4/H_2 混合等离子体多出了大量包含 O/N

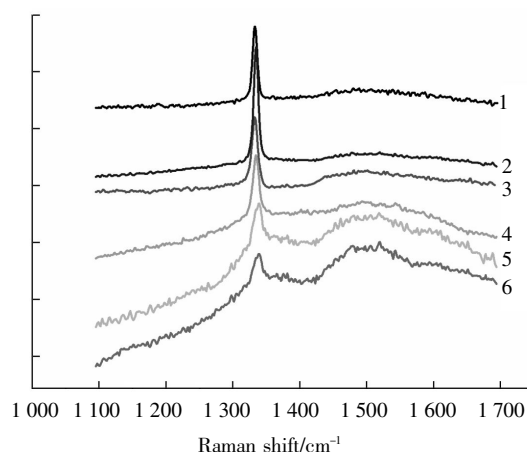


图 3 样品的 Raman 光谱图, 其中 1~6 分别对应 1~6 号样品

Fig.3 Raman spectra of the samples, No.1~6 referred to sample 1~6

的反应途径以及过渡反应, 因而在加入不同浓度 N_2/O_2 后由于气相化学、表面反应的变化导致多晶或纳米级金刚石薄膜的形成. 同时, 在单纯 CH_4/H_2 等离子体中所成的膜主要为 $\langle 111 \rangle$ 与 $\langle 110 \rangle$ 取

向,这一点与文献中基底温度从 1 100 °C降低至 950 °C以下时膜主要取向,从<111>变成<100>这一点不符^[16].该差异可能来源于不同MPCVD系统中等离子体特性以及制造工艺的不同.

从以上实验结果中我们获得了从大粒度多晶到细粒度纳米级的一系列金刚石薄膜.下面主要讨论特定生长参数与金刚石薄膜形貌、结构的关系.如所预期的一般,在适于高质量多晶金刚石膜生长的 CH_4/H_2 等离子体中我们获得了样品 1 中的混有<111>和<110>结构的高品质多晶膜.该样品在比较 N_2/O_2 添加后的成膜变化时可作为对比参照物.与样品 1 相比,样品 2 仅仅引入了 O_2 便得到了以<111>面为主导形态生长的金刚石薄膜,并且具有更高的质量.这一结果说明添加少量氧气有利于以<111>面为主导的薄膜生长,这与Yu的结论:氧气使HFCVD法生长的金刚石薄膜表面形貌以<111>面为主相符^[17].当只加入 N_2 时,样品 6 生长出了高<110>面含量的纳米金刚石薄膜,表明 N_2 的加入会使金刚石薄膜的生长状态明显从多晶薄膜偏移向纳米级薄膜.这一结果与其他研究人员的工作结果相符,即在 CH_4/H_2 等离子体中混入大量 N_2 以制备纳米级金刚石薄膜^[18-19].

当 N_2 与 O_2 以固定总量引入 CH_4/H_2 混合等离子体时,实验结果显示所沉积金刚石薄膜的形貌结构明显由二者相对浓度主导.当 O_2 含量不低于 N_2 时,所沉积薄膜为大粒度多晶结构,表明混合气体的综合效果由 O_2 主导;而当 N_2 含量高于 O_2 时则生成纳米级金刚石薄膜,表明混合气体中 N_2 的影响力已经超越了 O_2 ,综合效果正由 N_2 主导.样品 4 中介于纳米级和微米级之间的粒径和<100>为主的表面形貌则体现了 O_2 和 N_2 的共同作用效果.

3 结 语

通过以上实验,笔者研究了添加 N_2/O_2 混合气体对 3 kW MPCVD 反应装置中纳米级和大粒度金刚石薄膜制备的综合影响.经过 SEM/Raman/XRD 表征的结果中不同微观结构、形貌和质量的从多晶到纳米的不同金刚石薄膜生长状态显然证明了不同 N_2/O_2 气体添加的综合影响.在仅使用 CH_4/H_2 等离子体的条件下可获得混合<111>和<110>结构的高质量多晶金刚石薄膜.同样还证实了向 CH_4/H_2 等离子体中加入少量 O_2 会导致形成倾向于以<111>取向为主的高质量多晶金刚石薄膜.当少量 N_2 加入 CH_4/H_2 等离子体中时会形成<110>取向为主的纳米金刚石薄膜.当同时加入

N_2 与 O_2 时所获得的结果则是介于以上二者之间,即根据 N_2 与 O_2 的引入量,所获得的薄膜可从微米级金刚石膜延伸至纳米级金刚石薄膜,其晶面组成也可观测到从混合<111>与<110>取向过渡到<100>取向再过渡到<110>取向.因此可以得出一个结论:通过改变 N_2 与 O_2 气体的引入量同时保持其他参数不变可以获得具有不同微观结构和质地、从微米级到纳米级的不同金刚石薄膜,这对通过调整工艺参数制备拥有特定微观结构的薄膜有着积极影响.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅以及武汉工程大学对本研究的支持和资助,以及湖北省等离子体化学与新材料重点实验室各位同学与老师在研究过程中给予的配合和支持!

参考文献

- [1] 谈耀麟. CVD 金刚石应用前景探讨[J]. 超硬材料工程, 2009, 21(4): 49-53.
TAN Yao-lin, Discussion on the prospect for the applications of CVD diamond[J]. Superhard Material Engineering, 2009, 21(4): 49-53. (in Chinese)
- [2] OHTAKE N, YOSHIKAWA M. Effects of oxygen addition on growth of a diamond film by arc discharge plasma jet chemical vapor deposition[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, 1993, 32(5): 2067-2073.
- [3] XIAO X, ELAM J W, TRASOBARES S. Synthesis of a self-assemble hybrid of ultrananocrystalline diamond and carbon nanotubes[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1496.
- [4] TANG C J, FERNANDES A J, JIANG X F, et al. Simultaneous formation of nanocrystalline and <100> textured and {111} facet dominated microcrystalline diamond films using $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$ plasma[J]. Diamond and Related Materials, 2012, 24: 93-98.
- [5] YIMING Z, LARSSON F, LARSSON K, et al. Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen[J]. Theor Chem Acc, 2014, 133: 1432-1-1432-12.
- [6] 苏含, 汪建华, 熊礼威, 等. 应用于半导体器件的掺杂纳米金刚石膜[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(10): 68-72.
SU Han, WANG Jian-hua, XIONG Li-wei, et al. Semiconductor application of doped nanocrystalline diamond film[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(10): 68-72. (in Chinese)
- [7] ZHENG Q K, WANG L J, SHI LY, et al. Optimizing

- hydrogen plasma etching process of preferred (110) textured diamond film [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013 (228): S379–S381.
- [8] XIAO X, BIRREL J, GERBI J E, et al. Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond[J]. *Applied Physics*, 2004, 96(4): 2232–2239.
- [9] 吴春雷, 郑友进, 朱瑞华, 等. 氩气浓度对氮掺杂金刚石膜的影响[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(6): 1624–1628.
- WU C L, ZHENG Y J, ZHU R H, et al. Influence of Ar concentration on nitrogen-doped diamond film [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(6): 1624–1628. (in Chinese)
- [10] LOCHER R, WILD C, HERRES N, et al. Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 34–36.
- [11] TANG C J, FERNANDES A J. Effect of microwave power and nitrogen addition on the formation of <100> faceted diamond from microcrystalline to nanocrystalline [J]. *Diamond Relat Mater*, 2011, 85: 1130–1134.
- [12] CAO G Z, SCHERMER J J, W J P, et al. Growth of <100> textured diamond films by the addition of nitrogen[J]. *Appl Phys* 1996, 79, 1357–1364.
- [13] HARTMANN P, BOHR S, HAUBNER R, et al. Diamond growth with boron addition[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1998, 16(3): 223–232.
- [14] ACHARD J, SILVA F, BRINZA O. Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals [J]. *Diam Relat Mater*, 2007, 16 (4–7): 685–689.
- [15] KUO K, ASMUSSEN J. An experimental study of high pressure synthesis of diamond films using a microwave cavity plasma reactor[J]. *Diamond Relat Mater*, 1997, 6: 1097–1105.
- [16] TANG C J, NEVES A J, CARMO M C. On the two-phonon absorption of CVD diamond films [J], *Diamond Relat Mater*, 2005, 14(11): 1943–1949.
- [17] YU Z, KARLSSON U, FLODSTROM A. Influence of oxygen and nitrogen on the growth of hot-filament chemical vapor deposition diamond films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 342: 74–82.
- [18] CHOI I H, WEISBECKER P, BARRAT S, et al. Growth of highly oriented diamond films by the MPCVD technique using CO–H₂, CH₄–H₂ and CH₄–N₂–H₂ gas mixtures[J]. *Diamond Relat Mater* 2004, 13: 574–580.
- [19] SUBRAMANIA K, KANG W P, DAVIDSON J L, et al. Nanodiamond planar lateral field emission diode[J]. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14: 2099–2104.

Influence of oxygen and nitrogen mixtures addition on deposited diamond film

XU Zheng, WANG Jian-hua, WENG Jun

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

Abstract: the influence of oxygen and nitrogen addition in standard methane/hydrogen plasma on the films deposition was investigated by the morphology and texture test in a microwave plasma chemical vapor deposition reactor, and the films ranging from microscale to nanoscale was got. Scanning electron microscope, Raman spectroscopy and X ray diffraction were used to detect the surface morphology and the quality of the films. The results show that only small amount of oxygen addition favors the formation of a $\langle 111 \rangle$ texture large-grained polycrystalline diamond film, while just nitrogen addition leads to a $\langle 110 \rangle$ facet fine-grained nanocrystalline diamond film. By adding a fixed amount of oxygen and nitrogen mixtures, diamond films show different morphologies ranging from both $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ texture to $\langle 100 \rangle$ then to just $\langle 110 \rangle$ texture, which was decided by the ratio of oxygen and nitrogen; samples in higher oxygen concentration were large-grained, but when nitrogen increased, they shrank quickly, finally became fine-grained nanocrystalline in high nitrogen concentration. The results indicate that the addition of nitrogen and oxygen affects the microstructure, morphology and texture of the films, which means that the designated microstructures of diamond films are got by adjusting the gas addition.

Keywords: microwave plasma chemical vapor deposition; nitrogen and oxygen addition; diamond film

本文编辑:龚晓宁



(上接第 29 页)

Preparation and humidity-sensing performances of tin oxide and titanium oxide composite

WANG Chen, LIN Zhi-dong, ZHONG Chen, GUO Fei, XIANG Teng-rui

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The three composite nanopowders with tin oxide and titanium oxide molar ratio of 2:1, 6:1 and 8:1 were prepared by hydrothermal method using tin chloride pentahydrate and tetrabutyl titanate as raw materials. The composite powders were coated on the interdigitated gold electrodes to make humidity sensors. The humidity-sensitive properties of these sensors were studied by impedance measurements. The results show that the impedance values of sensors increase with the work frequency and relative humidity decreasing, and the maximum impedance values of the sensors are obtained at the lower frequency and relative humidity; the addition of titanium oxide improves the humidity-sensitive properties to some extent; the sensor with tin oxide to titanium oxide molar ratio of 6:1 exhibits the highest sensitivity of 12 080 when the relative humidity changes from 11% to 95%, which shows shorter response time and recovery time.

Keywords: tin oxide; thin film; humidity sensitivity

本文编辑:龚晓宁