

MPCVD 法纳米金刚石膜的制备及分析

杨武保, 吕反修, 唐伟忠, 佟玉梅, 于文秀

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:利用 MPCVD 方法在玻璃基片上成功的制备了非常光滑、致密均匀的纳米金刚石膜。沉积工艺分为两步:成核, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3\%$; 生长, $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.3\ 3\ 100$; 沉积过程中保持工作压力为 4.0 kPa, 衬底温度 500。拉曼、透射电镜、红外光谱、表面轮廓仪等的测试表明:膜层由纳米级金刚石晶粒组成, 最大晶粒尺寸小于 100nm, 成核密度大于 $10^{11}/\text{cm}^2$ 。成核面晶粒的点阵常数较大, 表明存在较多缺陷, 表面粗糙度小于 2nm, 在可见光区完全透明, 红外光学性能接近金刚石单晶理论值。

关键词: MPCVD; 纳米金刚石膜; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 10002985X(2000)0120012205

Preparation and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films by MPCVD Method

YANG Wu2bao, LU Fan2xiu, TANG Wei2zhong, TONG Yu2mei, YU Wen2xiu

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 8 November 1999, accepted 10 December 1999)

Abstract: Highly uniform, smooth nanocrystalline diamond films have been successfully fabricated with a microwave chemical vapor deposition system. Deposition process are $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3\%$ in nucleation stage and $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.3\ 3\ 100$ in growth. The chamber pressure was kept at 4.0 kPa, and the substrate temperature was controlled at 500. Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, surface roughness measurement, and infrared spectroscopy have been used for characterization. Diamond films obtained under these conditions have grain sizes less than 100nm, nucleation density higher than $10^{11}/\text{cm}^2$, and a mean roughness of surface less than 2nm. Good IR property has been shown.

Key words: MPCVD; nanocrystal diamond film; Raman spectrum; IR spectrum

1 引言

由于金刚石具有极其优异的光学性能和最高的硬度、热导率和极佳的化学稳定性,因此化学气相沉积金刚石膜光学涂层具有广阔的应用前景和十分重要的意义。但是,对于光学涂层来讲,除要求与光学衬底有良好的结合力外,涂层表面的平整性也十分重要,否则将由于表面

收稿日期: 1999211208; 修订日期: 1999212210。

作者简介: 杨武保(1967 -) ,男,山西人,硕士学位,北京科技大学博士生。

散射使透过率大大降低,严重影响其应用。对于金刚石膜涂层,沉积后表面在一般情况下都非常粗糙,无法满足应用要求;同时,由于光学涂层一般都非常薄、加上金刚石极高的硬度、抗腐蚀性以及很低的附着力,使得金刚石涂层的表面无法再加工。因此,直接沉积制备光滑、均匀的金金刚石膜对于光学应用来说非常重要。而获得晶粒十分细小,甚至纳米级晶粒金刚石膜则是应用的关键。

已有一些成功制备纳米金刚石膜的报道^[1~4];不少作者研究了提高成核密度的方法^[5~8];但是,在玻璃衬底上,在较高工作压力(数 kPa)下沉积纳米金刚石涂层的报道尚未见到。

本文作者成功地在光学玻璃衬底上,利用 MPCVD 方法,实现了纳米金刚石膜的沉积,并对其组织、结构、表面状态和光学性能等进行了表征分析。

2 实验方法

沉积金刚石膜所用的设备为本实验室自行研制的石英钟罩式微波等离子体设备。沉积室的结构示意图见图 1,微波源的最大功率为 800W。玻璃衬底为软化点 829,折射率 1.55,膨胀系数 $4.6 \sim 5.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,密度 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的特殊玻璃。金刚石膜的制备过程为:首先对玻璃衬底利用粒度为 0.5mm 的金刚石粉适当研磨,然后在 C/H 比为 3% 的微波等离子体气氛中成核 2h,最后在加 O_2 0.2% 的条件下,生长 2.5h;整个沉积过程中,沉积室的压力为 4.0kPa,衬底温度为 500。

对于所制备的金刚石膜,本文利用拉曼光谱、透射电镜、表面轮廓仪及红外光谱进行了分析。

3 实验结果及讨论

图 2 所示为用上述方法得到的金刚石涂层的照片,衬底为直径 3cm 的光学玻璃,可见涂层完全透明光滑,从涂层中心到边沿,有均匀分布的干涉条纹,这是由于涂层薄、成膜过程中中心与边沿存在温度差,导致膜厚不均匀所致。同时玻璃衬底的变形也是可能的原因之一。



Fig. 2 Samples of diamond coated optical glass

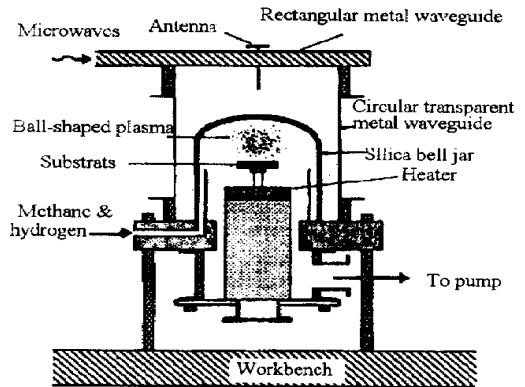


Fig. 1 Schematic diagram of MPCVD system

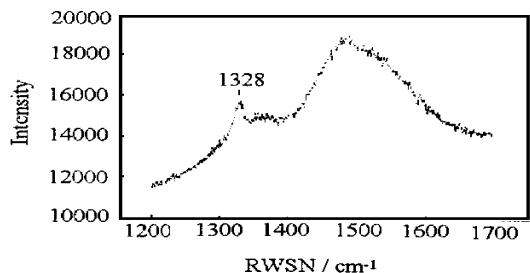


Fig. 3 Raman spectrum of diamond film on glass

图 3 为典型试样的拉曼光谱,从图中可以看到位于 1328cm^{-1} 明显的金刚石特征峰,其半高峰宽达 15cm^{-1} ,同时,在 1500cm^{-1} 附近较宽的范围内,存在较高的光谱强度,说明膜层中存在有非金刚石相。这是低温沉积金刚石膜的特征。已有作者指出,非金刚石相的 Raman 散射

灵敏度大约是金刚石相的 50 倍,以及金刚石晶粒越小、非金刚石相成分越高,同时, 1332cm^{-1} 峰值移向低波数、变宽、变弱和不对称^[9~12];因此,从此图可以确定,该涂层的成分主要为金刚石,同时金刚石的晶粒非常小。

图 4 为典型金刚石膜接近成核面的 TEM 照片。图 4a 为明场象,可见涂层晶粒非常细小、致密、均匀、平均尺寸约 30nm。由此可推知成核密度在 $10^{11}/\text{cm}^2$ 以上。图 4b 为从同一区域得到的选区电子衍射花样,其面间距、晶面指数及相应的点阵常数列于表 1,可知为典型的面心立方的金刚石结构,计算点阵常数值为 $a = 0.3647\text{nm}$ 。

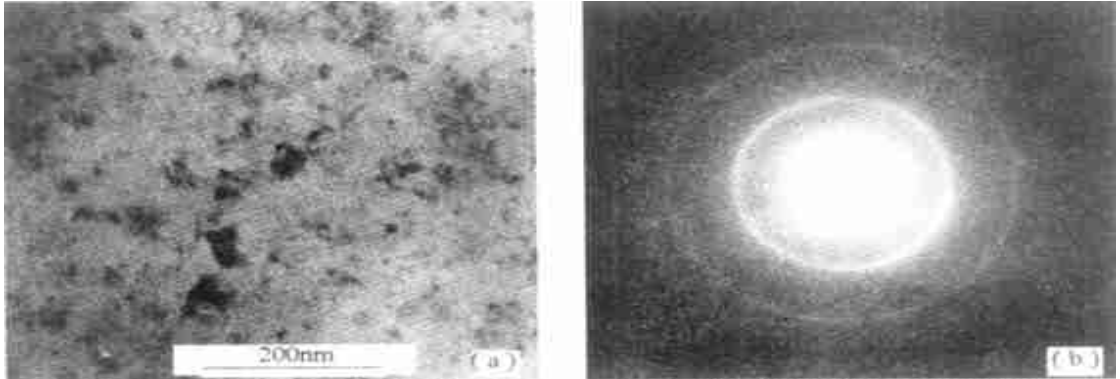


Fig. 4 TEM images of diamond film close to the nucleation side

(a) plan2view TEM image; (b) electron diffraction pattern

Table 1 Interpretation of the electron diffraction pattern

		Natural diamond (nm)	Growth side (nm)	Nucleation side (nm)
Plan	111	0.206	0.2043	0.2095
	220	0.1261	0.1258	0.1294
Index	311	0.10754	0.1077	0.1101
	Lattice Constant	0.3561	0.3557	0.3647

图 5 为典型金刚石膜接近生长面的 TEM 照片。图 5a 为明场象,可以看出涂层晶粒致密、

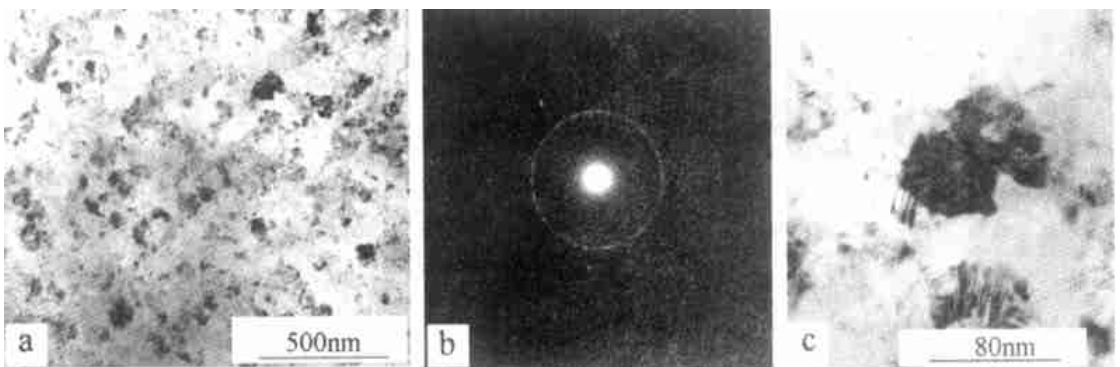


Fig. 5 TEM images of diamond film close to the growth side

(a) plan2view TEM image; (b) electron diffraction pattern; (c) plan2view TEM image at higher magnification

均匀、细小,平均晶粒尺寸小于 100nm,比图 4 所示接近成核面部分的晶粒要大一些。图 5b 为从同一区域得到的多晶衍射花样,其相应晶面指数的面间距等同样列于表 1,计算的点阵常数为 $a = 0.3557\text{nm}$,比成核面附近位置金刚石晶粒的点阵常数稍小。成核面具有较大的晶格畸变。图 5c 为较大晶粒更高放大倍数的明场象,可以看出其明显的孪晶、堆垛层错等特征。

另外,由于成核预处理利用的是 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石粉,而成核面的晶粒平均尺寸只有 30nm ,这说明在成核过程中,起成核作用的,主要是衬底表面的缺陷,而不是籽晶。随着沉积时间的延长,晶粒在逐渐增大。

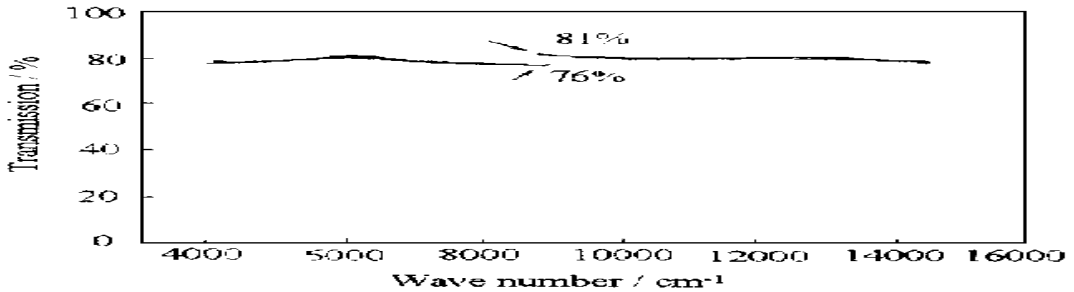


Fig. 6 IR spectrum of nanocrystalline diamond films on glass substrate

表面轮廓仪测试结果表明,在 0.1mm 的范围内,曲线呈完全平直状,测试 $400\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 的范围内的不平整度,分别为 3.7nm 、 1.4nm 、 1.0nm ,扣除基片厚度不一致等因素,可以认为表面粗糙度在 2.0nm 以内,说明涂层非常光滑致密均匀。从该样品边沿存在的台阶测出,涂层厚度约为 $0.6\mu\text{m}$ 。

图 6 是在波数为 $4000 \sim 15000\text{cm}^{-1}$ 区间金刚石膜的红外透过谱。从图中可知,由于薄膜内多重反射所致的干涉效应,透射比存在极值。曲线分成两段,是因为测量分两次完成,由于更换光栅而引起的误差,两次测量曲线不能光滑连接。从图 6 可见金刚石涂层在此区域最大透射比为 81% ,平均接近 78% 。

4 结 论

利用 MPCVD 方法成功的在玻璃基片上制备了光滑、均匀、致密的金刚石涂层。拉曼及 TEM 分析表明,涂层具有完全的金刚石相特征,晶粒细小,为典型的纳米晶形貌,成核密度在 $10^{11}/\text{cm}^2$ 以上,平均晶粒尺寸小于 100nm ,接近成核面的金刚石膜的点阵常数较大,表明其晶格结构中存在较多缺陷及畸变,金刚石涂层的表面粗糙度小于 2nm ;红外光谱分析表明,金刚石涂层具有很好的光学性能。

本课题得到了国家'863'及中科院物理所光学物理实验室的经费资助。在此表示感谢。

参 考 文 献

- Galna Popovici, Chao C H, et al. Smooth Diamond Films Grown by HFCVD on Positively Biased Silicon Substrates. *J. Mater. Res.*, 1995, **10**:2011
- Dieter M G, Pan Xianzheng, et al. Deposition and Characterization of Nanocrystalline Diamond Films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993, **12**:1491

- 3 Joungehel Lee ,Byungyou Hong ,Messier R ,and Collins R W. Nucleation and Bulk Film Growth Kinetics of Nanocrystalline Diamond Prepared by Microwave Plasma2enhanced CVD on Silicon Substrates. *Appl. Phys. Lett.* ,1996 ,**69** :1716
- 4 Ong T P and Chang R P H. Low2temperature Deposition of Diamond Films for Optical Coatings. *Appl. Phys. Lett.* ,1989 ,**55** (20) : 2063
- 5 Iijima S ,Aikawa Y and Baba K. Early Formation of Chemical Vapor Deposition Diamond Films. *Appl. Phys. Lett.* ,1990 ,**57** :2646
- 6 Makita H ,Nishimura K ,et al. Ultrahigh Particle Density Seeding with Nanocrystal Diamond Particles. *Thin Solid Films* ,1996 **2812** :279
- 7 Hong B ,Wakagi M ,Drawl W ,Messier R ,and Collins R W. Real Time Spectroellipsometry Study of the Evolution of Bonding in Diamond Thin Films during Nucleation and Growth. *Phys. Rev. Lett.* ,1995 ,**75** :1122
- 8 Kobayashi K ,Karasava S ,and Watanabe T. Growth of Diamond Thin Films on Silicon and TEM Observation of the Interface. *J. Cryst. Growth* ,1990 ,**99** :1211
- 9 Eddy C R ,Youchison D L ,Dsartwell B and Grabowski K S. Deposition of Diamond onto Aluminum by Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma2assisted CVD. *J. Mater. Res.* ,1992 ,**7** :3255
- 10 Nemanich R J ,Gasss J T ,Lucovsky G ,and Shroder R E. Raman Scattering Characterization of Carbon Bonding in Diamond and Diamondlike Thin Films. *J. Vac. Sci. Technol. A*6 (3) ,1988 ,(5/ 6) :1783
- 11 Yugo S ,Kanai T ,Kimura T ,and Muto T. Generation of Diamond Nuclei by Electric Field in Plasma Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* ,1991 ,**58** :1036
- 12 Khomich A V ,Perov P I ,et al. Influence of Post2deposition Anneaing and Oxidation on Structure and Optical Properties of CVD Diamond Films. In: Feldman A eds. *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference* , Washington :NIST Technical Publications ,1995 :597