

文章编号:1673-2812(2008)04-0585-04

HFCVD 金刚石薄膜在 Mo 基体表面的形核

王 婷,余志明,游小龙,丰 杰

(中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

【摘 要】 采用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法在 Mo 基体上沉积金刚石薄膜,使用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对薄膜样品进行分析检测,研究了表面形核密度随碳源浓度的变化。结果表明:随着碳源浓度增加表面形核密度增大,当碳源浓度达到 3%时,表面形核密度质量最佳,当浓度进一步增大时,形核密度下降;随着碳源浓度增加,生长加快,当生长过快时影响形核过程,形核密度下降。

【关键词】 HFCVD;形核密度;金刚石薄膜;Mo 基体

中图分类号:O484.1

文献标识码:A

Diamond Film Nucleation on the Mo substrates by HFCVD

WANG Ting, YU Zhi-ming, YOU Xiao-long, FENG Jie

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

【Abstract】 The diamond thin films were deposited on Mo substrates via hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The surface morphology and the texture of the films were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The results show that the nucleation density drastically increases when the carbon concentration is between 2% and 3%, while the nucleation density is quite low as carbon concentration is lower than 2%. The nucleation density decreases with further increasing carbon concentration over 3%.

【Key words】 HFCVD; nucleation density; diamond film; Mo substrates

1 引 言

金刚石薄膜是一种集力学、电学、热学、声学、光学、耐蚀等优异性能于一身的功能薄膜材料,在各个领域都具有极佳的应用前景^[1-4]。由于非金刚石衬底上所沉积到的基体为多晶金刚石膜,含有大量缺陷,膜的质量不高,而金刚石薄膜在基底上的形核对金刚石薄膜的质量起到非常重要的作用,有助于优化薄膜性能。到目前为止,对于形核生长的研究取得了很好的进展,形核密度可以达到 10^{11} cm^{-2} ^[5],采用合适的基体预处理工艺,可以在很大程度上提高金刚石的形核密度^[6-9];采用 MWCVD 的方法沉积金刚石薄膜^[6,9,10]的研究较多,形成的薄膜质量也较好,而 HFCVD 方法研究形核较少。为了能尽快实现金刚石薄膜的商业化应用,采用设备廉价、预处理工艺简单、低成本制备金刚石薄膜就成为一个迫切的研究目标。

早期的金刚石薄膜沉积研究中,Mo 为典型基体,因其能使膜基间的结合性能得到增强^[11]。随着 Trava-Airoldi^[12]等的研究发现,镀有金刚石膜的 Mo 基体的场发

射性能强于未镀层的 Mo,由此强调了 Mo 基体上沉积金刚石薄膜在冷阴极中的应用^[11]。为了生长高质量金刚石薄膜,本文采用 HFCVD 法在经过特别的化学预处理的 Mo 基体上沉积金刚石薄膜,对薄膜的形核进行了仔细的研究。

2 试 验

2.1 HFCVD 沉积方法及沉积参数

实验样品采用超高真空热丝化学气相沉积设备沉积。沉积系统由真空室、进气布气系统、抽气系统、热丝、基体控温检测设备构成。反应气体流量由质量流量计控制;反应室内压强由 CMLA-21S08 型薄膜电容式真空计测控;灯丝温度由光学高温计测定;基体温度由样品台上表面热电偶测控。

实验采用的反应气源为 99.99% 的高纯甲烷和 99.99% 高纯氢气。样品为纯钼薄片 (10mm × 10mm × 0.15mm)。实验方案:改变 CH₄:H₂ 浓度比,沉积两组样品,沉积时间分别为:20mins 和 60mins,沉积参数如表 1 所示。

基体表面预处理过程:(1)采用 1600 的砂纸打磨基体

收稿日期:2007-08-20;修订日期:2007-11-05

作者简介:王 婷(1982-),女,湖南长沙人,硕士研究生,研究方向:HFCVD 金刚石薄膜沉积。E-mail:wangting624@yahoo.com.cn.

表面;(2)酸处理:采用 $HCl : HNO_3 : H_2O = 1 : 1 : 30$ (体积比),腐蚀试样,时间持续 30s,然后用蒸馏水洗净;(3)在超声波振荡仪中,使用酒精清洗样品,后烘干备用。

表 1 金刚石薄膜沉积参数

Table 1 Parameters of diamond thin film deposition

Technology parameters	Parameter values
Filament temperature/℃	2100~2300
Substrate temperature/℃	650~850
Filament substrate distance /mm	8~10
$CH_4 : H_2 / \%$	1~5
Chamber pressure/kPa	3.5
Deposition time/min	20,60
Total flow/ $cm^3 \cdot min^{-1}$	50~70

2.2 测试方法

采用 Sirion200 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察 Mo 基体上沉积的金刚石薄膜表面形貌, 观测了晶核的大小、分布情况。由基体表面单位面积上的晶核数估算金刚石的形核情况。每个样品选取 20 个区域, 取平均值。采用 D/MAX 2000 型 X 射线衍射仪分析金刚石薄膜的成分和结构。

3 结果分析与讨论

3.1 碳源浓度对薄膜表面的影响

Mo 基体上沉积的金刚石质量取决于沉积的条件, 其中碳源浓度的影响很大。随着碳源浓度的增加, 活性氢离子的相对减少, 使得其对石墨相刻蚀效率的减少, 有利于非金刚石相形成, 导致无定形碳和石墨相的存在^[2,13]。

图 1 为沉积时间 $t=20\text{mins}$, 不同碳源浓度所得的金刚石薄膜表面形貌。如图 1(a) 所示, 在碳源浓度为 1% 时, 表面形核比较稀少, 晶粒十分细小, 无明显晶形。碳源浓度增至 1.5% 时, 表面形核数目和晶粒尺寸均有所增加。在较高碳源浓度 2% 时, 表面形核密度很高, 达到 $1.8 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, 但晶粒大小不一 ($0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$); 浓度为 3% 时, 形核细小均匀, 形核密度也比较高, 为 $1.6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, 此时薄膜颗粒晶形较为明显, 晶粒尺寸较小 ($\leq 0.7 \mu\text{m}$)。浓度增大为 4% 时, 晶粒尺寸增大为 $1 \mu\text{m}$, 形核密度有所下降。当浓度进一步增大到 5% 时, 如图 1(f) 所示, 表面有二次形核, 形核密度降低。

图 2 为沉积时间 60mins, 不同碳源浓度所得的金刚石薄膜表面形貌。如图 2(a) 所示在较低碳源浓度 1% 时, 薄膜表面晶粒形核稀疏、细小, 晶形不是特别明显。浓度增加为 1.5% 时, 形核密度增大, 晶粒尺寸也有所增加, 为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 。碳源浓度为 2% 时, 薄膜晶形明显, 晶粒大小不均匀。有的地方优先形核后, 晶体迅速长大, 而后形核的颗粒, 由于沉积时间的因素相同, 尺寸小于先形核的颗粒。碳源浓度为 3% 时, 表面形核密度达到最大值 $1.5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, 平均

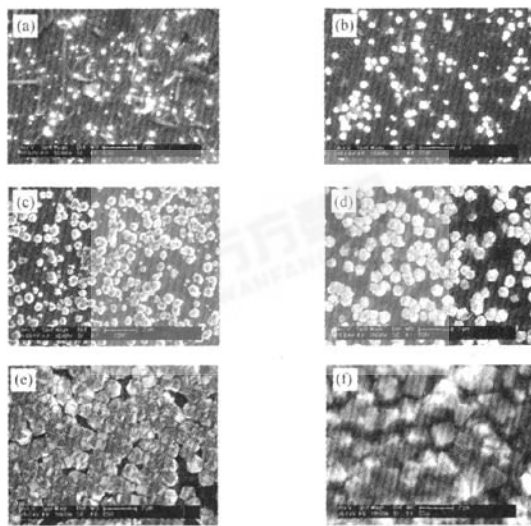


图 1 不同浓度下所得的典型金刚石形貌 (沉积时间 20mins)
Fig. 1 SEM images obtained at various carbon concentration, deposition time is 20mins; (a)1%;(b)1.5%;(c)2%;(d)3%; (e)4%;(f)5%

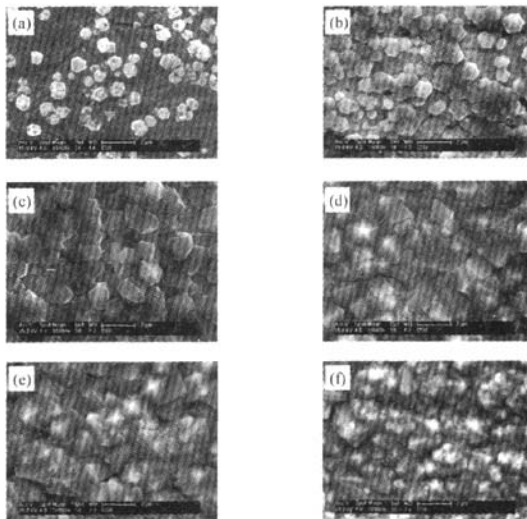


图 2 不同浓度下所得的典型金刚石形貌 (沉积时间 60mins)
Fig. 2 SEM images obtained at various carbon concentration, deposition time is 60mins; (a)1%;(b)1.5%;(c)2%;(d)3%; (e)4%;(f)5%

晶粒尺寸为 $1.7 \mu\text{m}$ 。随着碳源浓度增大为 4% 时, 二次形核开始增加, 表面形核密度有所下降。碳源浓度为 5% 时, 薄膜表面二次形核明显, 同质形核, 形核密度降低, 晶粒尺寸增大 ($> 2.5 \mu\text{m}$), 表面形核密度降低。

如图 2 所示, 在较高碳源浓度时薄膜表面晶粒二次形核明显, 晶粒间发生聚集。沉积时间长, 金刚石晶粒形核后进入了生长阶段。由于金刚石晶体的形核与生长是两个独

立的过程,两过程所需的反应条件不同^[14]。形核期间,所需的碳源浓度要高一些,以提高气相中 CH₄ 的过饱和度,促进形核;在生长期,碳源浓度要降低,以免石墨相的形成。

图 3 为不同沉积时间表面形核密度随碳源浓度的变化曲线。图中 B 曲线所示,沉积时间 60mins 时,薄膜表面形核密度随碳源浓度升高而增大;沉积时间 20mins 时,碳源浓度为 2~3% 时表面形核密度达到最高值,浓度增加到 4% 时形核密度反而下降。如图 3 所示,同一浓度下,沉积时间为 60mins 的金刚石表面形核密度小于沉积时间为 20mins 的薄膜形核密度。表明表面形核密度随沉积时间增加而降低。这是因为随着沉积时间的增长,初始的形核阶段结束,进入到生长阶段,晶粒长大,抑制了新核的形成。

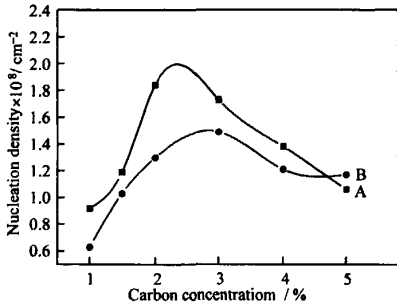


图 3 表面形核率随碳源浓度变化曲线
(沉积时间: A. 20mins; B. 60mins)

Fig. 3 Diamond nucleation density vs carbon concentration curve (Deposition time: A. 20mins; B. 60mins)

图 4 为不同沉积时间金刚石薄膜平均晶粒尺寸随碳源浓度的变化曲线。如图 4 的 A 曲线所示,沉积时间为 20mins 时,在低碳源浓度(1%~3%)时,平均晶粒尺寸的变化呈线性且斜率较小,晶粒的尺寸随碳源浓度的增大而逐渐变大;碳源浓度为 3%~5% 时平均晶粒尺寸曲线的斜率增加,平均晶粒的尺寸继续增大。图 4 中 B 曲线的变化可以更明显地看出这一趋势;在碳源浓度为 2~3% 时,平均晶粒尺寸有一个明显的变化。

由上述讨论可知,尽管碳源浓度的增加会促使基体表面大部分区域形核,但对于碳原子在基体上的聚集,浓度增

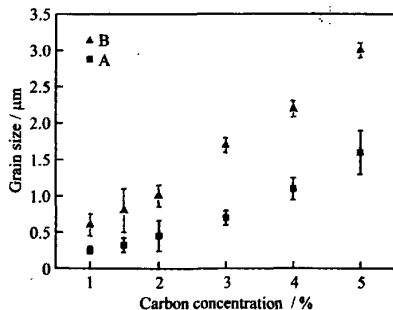


图 4 晶粒尺寸随碳源浓度变化曲线
(沉积时间: A. 20mins; B. 60mins)

Fig. 4 Diamond grain size vs carbon concentration curve (Deposition time: A. 20mins; B. 60mins)

加不总是有利的。浓度过高会促使初始的核心迅速长大,并抑制新核心的形成和生长,使得基体表面形核密度降低和分布不均匀。碳源浓度达到 3% 时,保证了形核初期较高的形核密度,同时在进入生长期后,生长得较慢,从而使得基体表面形核密度较好较均匀。

3.2 薄膜的 XRD 分析

图 5 是金刚石薄膜样品的 X 衍射分析(XRD)。在 XRD 图中,由于沉积时间较短,基体信号强于膜层物质的信号。多处出现 Mo₂C 的峰,说明在碳氢气源作用下,Mo 基体表面由于碳和钼发生反应,形成了含 Mo₂C 的界面层,同时伴有金刚石的形核和生长。在 2θ 约为 43.904°、75.103°、91.419°、119.50° 处出现衍射峰,与 PDF 卡片中金刚石的标值相近,符合金刚石的衍射规律,说明膜层中含有金刚石。2θ 出现偏差的原因在于,金刚石在 Mo 上沉积时,碳与钼形成了 Mo₂C 这一界面层,其晶体常数为: a = b = 2.997 Å, c = 4.727 Å, α = β = 90°, γ = 120°。金刚石膜与界面间的晶格变化,产生应力,使得沉积的金刚石的衍射峰与标准值出现了偏离。

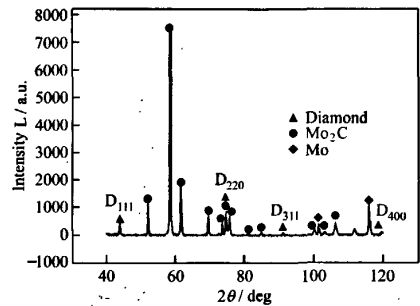


图 5 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of deposited diamond film

表 2 为样品与 PDF 卡片中金刚石的(111)、(220)、(311)、(400) 峰的强度值以及晶面间距(d)。参照 ASTM 数据用 XRD 衍射强度比值(I(220)/I(111), I(311)/I(111), I(400)/I(111))来表征薄膜表面织构特征。比值越大,织构特征越明显。

表 2 XRD 衍射峰数值和晶面间距表

Table 2 X-ray data of intensity and d-spacing from a diamond film (Fig. 2) and from the power diffraction of natural diamond

Index	Measured		Standard	
	d/nm	I _j /I _{max}	d/nm	I _j /I _{max}
(111)	0.20605	100	0.20603	100
(220)	0.12639	34.3	0.12614	25
(311)	0.10761	15.5	0.10754	16
(400)	0.08910	13.2	0.08916	8

由表 2 可知, I₍₂₂₀₎/I₍₁₁₁₎, I₍₄₀₀₎/I₍₁₁₁₎ 比值均高于标准值, I₍₃₁₁₎/I₍₁₁₁₎ 比值与标准值相近,说明金刚石薄膜表面存在一

定晶粒取向;(220)的峰值强度较高,而(111)面的次之,说明沉积样品表面金刚石(220)面择优取向明显,这与扫描电镜下观测的结果一致。

4 结 论

采用 HFCVD 方法研究了金刚石形核密度随碳源浓度的变化。随着碳源浓度增加表面形核密度增大,当碳源浓度达到 3% 时,表面形核密度质量最佳。当浓度进一步增大时,晶粒增大,二次形核增多;随着碳源浓度增加,晶粒生长加快,当生长过快时影响形核过程,形核密度下降。

参 考 文 献

- [1] 戴达煌,周克崧,等. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2001,1~151.
- [2] 陈光华,张阳,等. 金刚石薄膜的制备与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004,59~108.
- [3] W. D. Man, J. H. Wang, C. X. Wang, Z. B. Ma. The properties, production and applications of diamond thin films [J]. *New Carbon Materials*, 2002, 17(1): 62~70.
- [4] J. L. Davidson, W. P. Kang, A. Wisitsora-At. Diamond field emission devices [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12 (3~7): 429~433.
- [5] H. Makita, N. Jiang, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, K. Nishimura. Ultrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 281~282 (1~2): 279~281.
- [6] R. Erz, W. Dotter, K. Jung, H. Ehrhardt. Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2 (2~4): 449~453
- [7] Burak Atakan, Karsten Lummer, Katharina Kohse-Hoinghaus. Diamond deposition in acetylene-oxygen flames: nucleation and early growth on molybdenum substrates for different pretreatment [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 3151~3156.
- [8] T. Hao, C. Shi. Study on enhancement of diamond nucleation on fused silica substrate by ultrasonic pretreatment [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13 (3): 465~472.
- [9] G. Cicala, P. Bruno, F. Benedie, F. Silva, K. Hassouni, G. S. Senesi. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14,421~425.
- [10] Z. Frgala, O. Jašek, M. Karásková, I. Zajíčková, et al. Microwave PECVD of nanocrystalline diamond with rf induced bias nucleation[J]. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2006, 56 (B):1218~1223.
- [11] W. L. Wang, K. J. Liao, L. Fang, J. Esteve, M. C. Poto. Analysis of diamond nucleation on molybdenum by biased hot filament chemical vapor deposition[J]. *Diamond and Related Materials*. 2001. 10 (3~7): 383~387.
- [12] V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, L. V. Santos, A. V. Diniz, J. R. Moro, N. F. Leite. Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11 (3~6): 532~535.
- [13] 孙方宏,陈明,张志明,等. 碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具性能的影响[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2000, 5(119): 3~6.
- [14] 杨国伟. 化学气相沉积金刚石薄膜成核机理的研究[J]. *人工晶体学报*, 1999, 28(4): 409~415.

(上接第 581 页)

参 考 文 献

- [1] 刘 萍,李新勇,王玉新,鞠晓东,陈国华. 二氧化钛纳米管阵列的构建及其光电催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(12): 2411~2413.
- [2] 王保玉,张景会,刘湛璇. TiO₂ 纳米管的制备[J]. *精细化工*, 2003, 20(6): 333~336.
- [3] Fabiana Y, Oliva L B, Avalle E S. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 146(3): 175~188.
- [4] Kamat P V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106 (32): 7729~7744.
- [5] Quan X, Yang S G, Ruan X L, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3770~3775.
- [6] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *Phys Chem*, 1994, 98(51): 13669~13679.
- [7] Wilke K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania [J]. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 1999, 121(1): 49~53.
- [8] Li X Z, Li F B. Study of Au/Au⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 2381~2387.