

衬底温度对单晶金刚石同质外延生长的 影响规律研究

石 磊 蒋春磊 牛卉卉 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘 要 文章采用微波等离子体化学气相沉积法,以单晶金刚石籽晶为衬底进行金刚石外延生长,通过拉曼光谱、扫描电子显微镜及光学显微镜等多种表征测试手段,系统地研究了衬底温度对单晶金刚石同质外延生长的影响机理。研究表明,衬底温度是影响同质外延单晶金刚石生长速率、生长模式和生长缺陷的重要因素:在一定温度范围内,单晶金刚石的生长速率随衬底温度的升高而增加,与此同时,金刚石的生长模式也由丘状生长转变为台阶生长。当单晶金刚石的生长厚度超过 1 mm 时,较高的衬底温度容易导致沉积层边缘部分产生孪晶等缺陷。拉曼光谱表征结果显示,微波等离子体化学气相法沉积的单晶金刚石质量优于传统的高温高压法。

关键词 同质外延生长;衬底温度;单晶金刚石

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

The Effects of Substrate Temperature on Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond

SHI Lei JIANG Chunlei NIU Huihui TANG Yongbing

(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract In this paper, the microwave plasma chemical vapor deposition method was investigated to produce homoepitaxial single-crystal diamond by the growth of a diamond seed. The effects of substrate temperature on diamond growth were studied via characterizations of Raman spectroscopy, scanning electron microscope and optical microscope. The results show that substrate temperature is an important factor that affects the growth rate, mode and defects. Within a certain temperature range, the growth rate of diamond increases with the substrate temperature rising. Meanwhile, the growth mode also turns into step flow mode instead of hillock mode. The edge of CVD diamond layer is prone to producing crystalline defects such as twin crystals when the growth thickness of single crystal diamond exceeds 1 mm. Results by Raman spectroscopy demonstrate that single-crystal diamond

收稿日期: 2017-04-12 修回日期: 2017-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302238); 广东省创新团队项目(2013C090); 广东省科技计划项目(2014A010105032、2014A010106016、2015A010106008、2014A030310226、2014A030310482); 深圳市科技计划项目(JSJG20140417113430618、JSJG20140417113430647、JSKF20150925163525547、JSJG20150602143328010); 广东省工程中心项目(20151487); 深圳市工程实验室项目(20151837); 中科院院级科研装备项目(yz201440)

作者简介: 石磊, 研究助理, 研究方向为 PVD 硬质涂层制备及应用; 蒋春磊(通讯作者), 博士, 高级工程师, 研究方向为硬质与超硬涂层的制备与性能研究, E-mail: cl.jiang@siat.ac.cn; 牛卉卉, 硕士, 研究方向为单晶金刚石制备技术; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为功能薄膜材料、纳米材料、储能器件及应用等, E-mail: tangyb@siat.ac.cn。

obtained by the microwave plasma chemical vapor deposition method exhibits better quality than conventional high temperature and high pressure methods.

Keywords homoepitaxial growth; substrate temperature; single-crystal diamond

1 引言

金刚石具有极高的硬度和热导率、高的光学透过性、极宽的禁带宽度和高电子空穴迁移率等^[1]特点, 是一种集众多优异特性于一身的特殊材料, 广泛应用于切削工具^[2]、防护涂层^[3]、光学窗口^[4]及声学传感器^[5]、半导体和电子器件^[6]等领域。此外, 金刚石因其光彩夺目、晶莹剔透的色泽常被人们用来做装饰品, 即为人们所熟知的钻石。随着全球制造中心向中国的转移及中国传统加工行业的技术升级和新兴产业的快速发展, 金刚石的市场需求量持续增长, 天然金刚石资源稀缺难以满足工业需求, 因此人工合成金刚石引起越来越多的关注, 成为一大研究热点^[7]。

目前, 金刚石的人工合成方法主要分为两种: 高温高压(High Temperature High Pressure, HTHP)法^[8]和化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)法。经过几十年的发展, HTHP 法技术已经比较成熟, 但仍存在诸多问题, 如设备条件要求苛刻且不易控制、样品重复性不好、合成金刚石的尺寸有限、掺杂困难等^[9]。CVD 法是在一定条件下, 将碳氢源气体分解成碳原子或甲基原子团等活性基团, 这些粒子发生相互碰撞及一系列复杂反应并沉积在衬底上固化形成金刚石。该法的优点是合成的金刚石尺寸在理论上不受限制, 且合成的金刚石纯度高^[10]。常用的化学气相沉积金刚石的方法有: 热丝化学气相沉积(Hot Filament CVD, HFCVD)法^[11]、直流电弧等离子体喷射化学气相沉积(DC Arc Plasma Jet CVD, DAPCVD)法^[12]和微波等离子体化学

气相沉积(Microwave Plasma CVD, MPCVD)法^[13]。与 HFCVD 和 DAPCVD 法相比, MPCVD 法具有沉积温度低、污染少、纯度高、放电区域集中、等离子体密度大且容易控制等优点, 可以获得均匀性好、面积大的高质量单晶金刚石^[14], 上述优点使得 MPCVD 法成为目前生长高质量单晶金刚石最为广泛的制备方法。单晶金刚石可以在异质衬底和同质衬底上进行外延生长, 分别称之为异质外延和同质外延。由于热膨胀系数和晶格常数不匹配等问题, 异质外延合成的金刚石晶面取向杂乱, 难以得到具有光滑平整外延面的单晶金刚石。而以单晶金刚石作衬底的同质外延生长可以获得高质量、外延面光滑的单晶金刚石^[15]。

衬底温度是 MPCVD 法合成单晶金刚石的重要工艺参数, 对单晶金刚石的形貌、生长速率、缺陷以及颜色都有重要影响。Achar 等^[16]发现, 升高温度有利于增大金刚石的生长速率, 原因是衬底表面上进行的各种生长反应速率以及吸附基团之间的迁移率会随温度的升高而提高, 进而促进单晶金刚石的生长。Regmi^[17]的研究结果表明, 过高的衬底温度不利于单晶金刚石的沉积, 单晶金刚石存在一个最佳沉积温度窗口。Kobashi^[18]的研究结果表明, 单晶金刚石最佳沉积温度范围一般在 800~1 200℃。衬底温度过低, 活性基团浓度低, 沉积速率极低导致金刚石几乎无法生长; 而衬底温度过高, 沉积速率过快会导致石墨等非金刚石相来不及被刻蚀掉而逐渐沉积, 严重影响单晶金刚石质量。在此范围之外一般生成石墨相或类金刚石相, 因此选择合适的

衬底温度是获得高质量单晶金刚石的必要条件之一。鉴于此, 本文主要研究衬底温度对单晶金刚石同质外延生长的影响规律。

2 实 验

2.1 实验设备

MPCVD 系统构成如图 1 所示, 该系统主要包括微波系统、气路、真空及检测系统、保护系统。所采用的微波系统为谐振腔结构, 采用先进的连续波磁控管作为微波发生器, 微波频率为 2.45 GHz, 最大输出微波功率为 5 000 W, 配有数字控制面板, 可直观监测输出功率、反射功率和腔体内部压强, 并结合高性能稳压器, 维持微波系统工作的稳定性。

2.2 实验方法

本实验使用表面平整、厚度均匀的 HTHP 单晶金刚石作为籽晶, 尺寸为 3 mm×3 mm×1 mm, 并挑选合适的生长面, 分三组样品进行对比实

验。生长前需对籽晶进行抛光、清洗和等离子体刻蚀预处理。其中, 抛光处理是采用机械研磨方式, 把籽晶研磨抛光获得较为平整的生长平面; 清洗工艺是依次采用王水(浓盐酸和浓硝酸体积比为 3:1)和丙酮溶液进行超声清洗, 清洗时间均为 20 min, 以充分除去籽晶表面有机物以及金属杂质; 等离子体刻蚀则是在腔体内通入氢气(H_2) (纯度 99.999%) 产生含 H^+ 等离子体对籽晶进行刻蚀, 气体压强设定为 1.1×10^4 Pa, 功率为 2 kW, 刻蚀时间为 150 min。之后将籽晶放入经丙酮超声处理过的籽晶托盘中, 保证籽晶与基片托盘高度一致或稍高于基片托盘水平面。放入腔体, 通入甲烷(CH_4) 和 H_2 作为气源, 然后启动 MPCVD 装置, 刻蚀 10 min 后开始生长。由于样品托盘和等离子球尺寸的限制, 最大可在 3 mm×3 mm 基底上生长单晶金刚石, 每次可以生长 12 个样品。

固定 H_2 和 CH_4 的流量, 其中设定 H_2 流量为 500 sccm, CH_4 流量为 20 sccm, 然后调节微

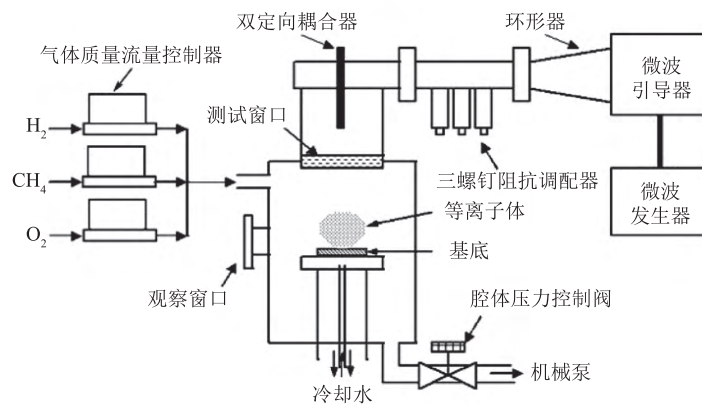


图 1 MPCVD 系统结构示意图

Fig.1 Schematic drawing of the MPCVD system

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

| 样品号 | H_2 流量 (sccm) | CH_4 流量 (sccm) | 温度 ($^{\circ}C$) | 生长时间 (h) |
|-----|-----------------|------------------|--------------------|----------|
| 1 | 500 | 20 | 850 | 2 |
| 2 | 500 | 20 | 950 | 2 |
| 3 | 500 | 20 | 1 050 | 2 |

波输出功率和腔体内压强控制衬底温度分别为 850°C、950°C 和 1 050°C, 生长时间设定为 2 h, 具体实验参数如表 1 所示。在整个实验过程中, 衬底温度采用红外测温计实时记录。

2.3 样品的表征

本文采用光学显微镜对同质外延生长金刚石晶体表面的宏观形貌、宏观缺陷的大小及数量进行表征, 并采用波长为 532 nm 拉曼光谱 (LabRAM HR) 对金刚石结晶质量进行测试, 显微形貌采用扫描电子显微镜 (FEI Nova NanoSEM 450) 二次电子模式进行表征。

3 结果与讨论

3.1 温度对单晶金刚石生长形貌的影响

如图 2 所示, 固定甲烷浓度为 3.8%, 在不同衬底温度下, 同质外延生长的单晶金刚石的表面形貌有明显差异。当温度为 950°C 时, 金刚石表面基本被圆形小山丘状覆盖, 表面粗糙度较大 (图 2(a)、(d)), 呈现出典型的“丘状生长”模

式; 当温度为 950°C 时, 金刚石表面相对光滑, 无明显缺陷, 呈台阶状形貌 (图 2(b)、(e)), 为典型的“层状生长”模式; 当温度继续升高时, 台阶宽度随之增加 (图 2(c)、(f))。台阶宽度随温度升高而增大的原因可能是: 在较高温下, 沉积原子的扩散能力增强, 处于较高台阶面的沉积原子倾向于向较低的台阶面发生“下坡”扩散, 使台阶数量降低, 以降低表面能^[19]。由此可见, 在 850~1 050°C 范围内, 单晶金刚石的形貌由丘状向层状转变, 生长模式也由“丘状生长”向“层状生长”过渡。

单晶金刚石的同质外延生长是一种受扩散控制的动力学过程, 其生长模式与等离子体中产生的碳氢前驱体种类、扩散速度以及生长阶梯宽度有关^[20]。衬底温度是影响沉积原子扩散速率的重要因素。当沉积温度较低时, 碳氢活性基团的扩散能力较低, 通常来不及扩散就在台阶上沉积, 然后聚集形核、生长, 形成丘状形貌。此外, 在同质外延生长过程中, 籽晶表面存在的部分缺陷或者杂质也会阻碍含碳活性基团的扩散, 并以二

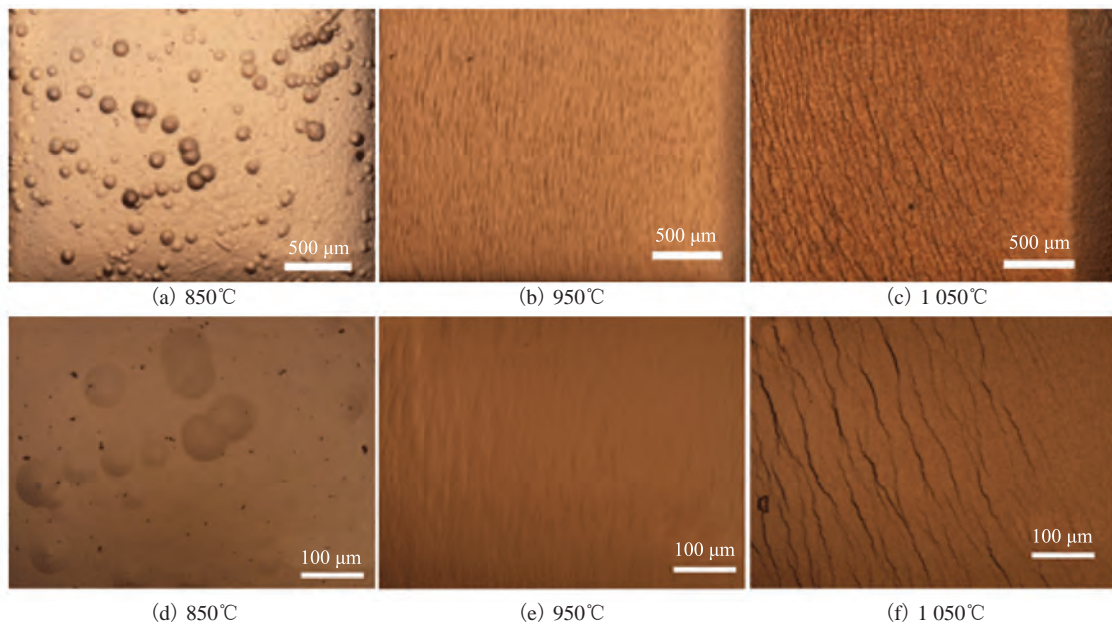


图 2 不同衬底温度下同质外延金刚石单晶的表面形貌

Fig. 2 Surface topography of homoepitaxial single crystal diamond at different substrate temperature

维形核的模式生长^[21]。当衬底温度较高时,碳氢活性基团扩散能力提高,容易扩散到临近台阶上去并堆叠成层,形成层状形貌。相比而言,层状生长的单晶金刚石表面光滑致密,具有高的生长质量,是最为理想的生长模式。

3.2 温度对生长速率的影响

甲烷浓度设定为4%,分别在850℃、950℃和1050℃下进行同质外延生长2h,通过测量样品沉积前后厚度,测出相应的生长速率即 $R=\Delta d/t$ 。其中, Δd 为生长前后厚度差; t 为生长时间。测得生长速率随温度的变化关系如图3所示。随着衬底温度的升高,单晶金刚石的生长速率由850℃时的23 μm/h几乎呈线性增加到1050℃时的27 μm/h。较高的衬底温度可以促进衬底表面各种碳氢活性基团的热分解作用,提高含碳基团的浓度和流动性,促进表面发生相应化学反应,从而提高生长速率。

3.3 衬底温度对较厚单晶金刚石外延生长的影响

在其他工艺参数不变的条件下,分别在

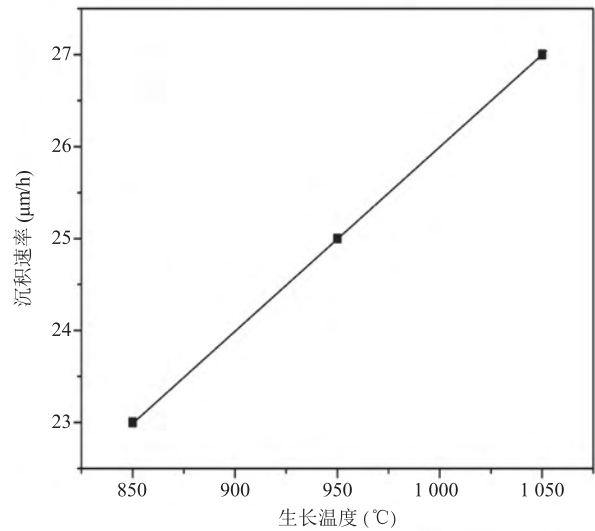


图3 金刚石沉积速度与生长温度之间的关系

Fig. 3 The relationship between the diamond deposition rate and growth temperature

850℃和1050℃温度条件下进行70h的长时间生长,获得厚度超过1mm单晶金刚石。两种样品的SEM显微结构形貌如图4所示。在低倍下,两种样品均无杂质和包裹体出现,表面平整

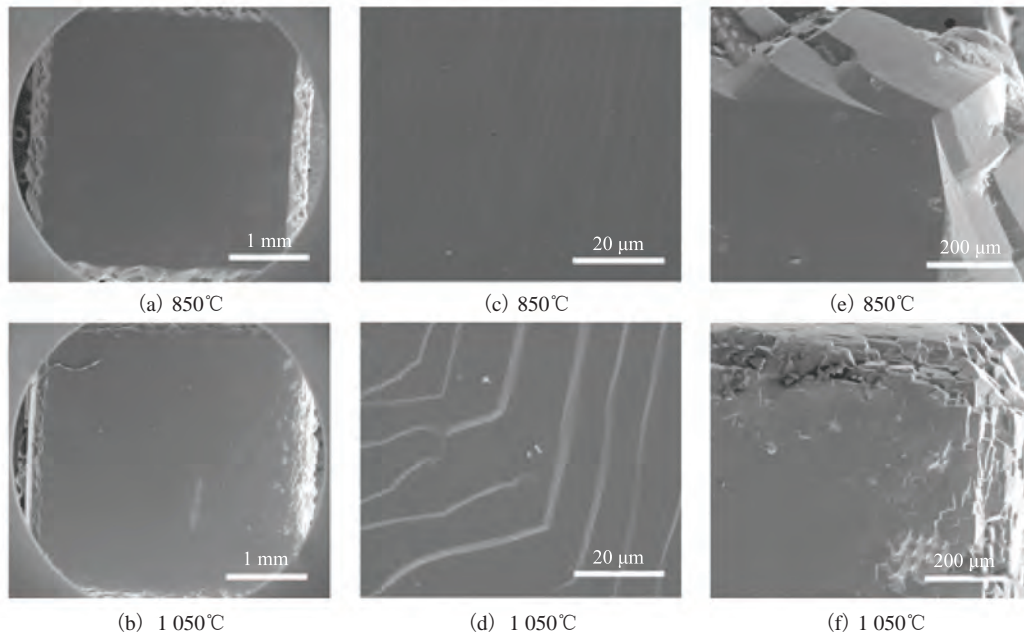


图4 不同衬底温度条件下生长厚度超过1mm的单晶金刚石SEM形貌

Fig. 4 Surface SEM morphologies of homoepitaxial single crystal diamond with thickness exceeding 1 mm at different substrate temperature

(图 4(a)、(b))。低温和高温两种条件下样品中间区域的局部放大 SEM 形貌分别如图 4(c)、(d) 所示, 两种温度条件下均呈现典型的层状结构形貌, 为“层状生长”的结果。如前文所述, 在 850°C 生长 2 h 时, 生长模式为“丘状生长”, 而生长 70 h 后又呈现“层状生长”模式。导致这种生长模式转变的机理比较复杂, 根本原因是各种能量之间的相互消长, 具体原因还需要进一步深入分析。

低温和高温两种情况下样品边角区域的局部放大 SEM 形貌分别如图 4(e)、(f) 所示。与金刚石表面相比, 边角处出现孪晶或多晶, 粗糙度变大, 且在高温条件下更为严重。主要原因可能与金刚石籽晶的边缘质量有关, 金刚石籽晶边缘部

分由于抛光和切割加工导致该部分的缺陷密度较大, 暴露出不同取向的晶面, 导致沉积原子生长方向较为杂乱; 而在较高温度下生长速率快, 会加剧这种不规则的混乱生长, 甚至出现二次形核颗粒, 最终致使孪晶出现^[22,23]。综上所述, 要抑制孪晶或多晶的出现, 获得高质量、较厚的外延单晶金刚石须在较低温度下进行, 但要以牺牲生长速率为代价。

3.4 温度对生长质量的影响

分别对在 850°C 和 1 050°C 时生长 70 h 后的单晶金刚石样品进行拉曼光谱测试, 结果如图 5(a)、(b) 所示; 图 5(c) 为 HTHP 单晶金刚石籽晶的拉曼光谱。两种不同温度下生长的单晶金刚石与 HTHP 单晶金刚石籽晶类似, 均呈现尖锐的

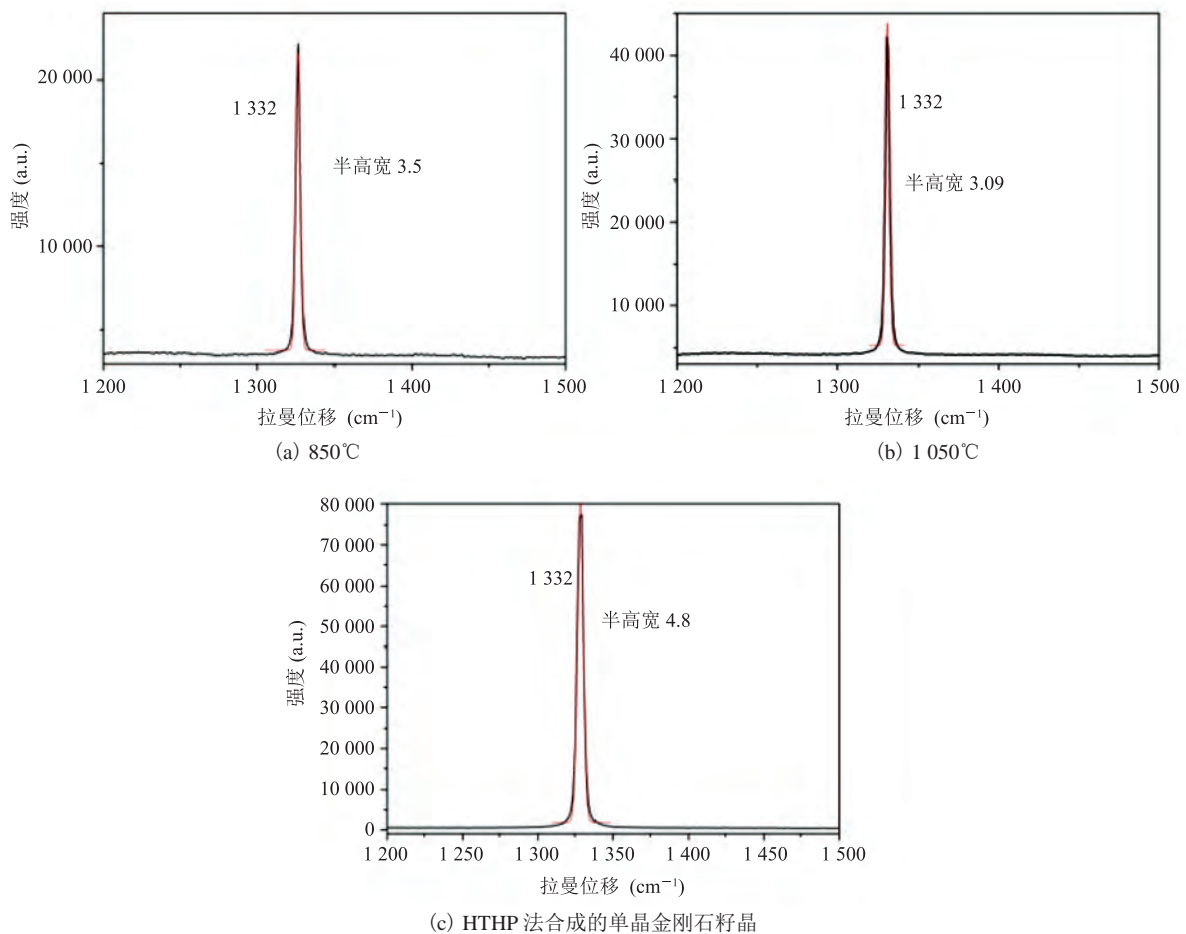


图 5 不同衬底温度下生长厚度超过 1 mm 的单晶金刚石样品的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of homoepitaxial single crystal diamond with thickness exceeding 1 mm at different substrate temperature

1 332 cm^{-1} 金刚石散射峰, 且无明显杂峰出现, 表明两种衬底温度下外延生长的金刚石均具有较高的质量。金刚石结晶质量可以通过特征峰的半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)进行表征, 半高宽越窄说明该样品的结晶质量越好。通过对样品的特征峰进行高斯拟合, 2 种温度下样品的 FWHM 值分别为 3.5 和 3.09, 均小于 HTHP 籽晶的 FWHM 值 4.8。由此可见, 本文采用微波等离子体化学气相沉积法生长的单晶金刚石的结晶质量要高于 HTHP 法合成的单晶金刚石籽晶。

4 与国内外相似研究的对比分析

严垒等^[24]使用 MPCVD 方法制备了单晶金刚石, 发现当温度大于 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 金刚石的质量会下降, 该研究中最大沉积速率为 21.7 $\mu\text{m}/\text{h}$, 制备超厚(0.204 mm)金刚石的沉积速率为 10.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。相比之下, 本文中金刚石的沉积速率均大于 23 $\mu\text{m}/\text{h}$, 且制备超厚金刚石(1 mm)时沉积速率达到了 19 $\mu\text{m}/\text{h}$, 是严垒等^[24]沉积速率的近两倍。产生此差异的主要原因可能与设备以及沉积的气氛等因素有关。Demlow 等^[25]使用 MPCVD 法制备了硼掺杂的金刚石, 研究发现 950 $^{\circ}\text{C}$ 时沉积速率反而低于 850 $^{\circ}\text{C}$ 的特殊现象, 与本文以及其他多数研究的结论相反。可能原因是 850 $^{\circ}\text{C}$ 时金刚石生长过程中缺陷多更容易再形核生长, 而在 950 $^{\circ}\text{C}$ 时金刚石生长过程中极少有缺陷只能进行外延生长, 限制了其生长速率。

5 结 论

本文研究了衬底温度对采用 MPCVD 法进行单晶金刚石外延生长的影响规律, 采用光学显微镜、扫描电子显微镜及拉曼光谱等表征测试手段, 研究了衬底温度对同质外延单晶金刚石形

貌、生长模式、生长速率以及生长缺陷的影响规律, 并对作用机制进行了探讨分析, 得到的主要结论如下:

(1) 在 850~1 050 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高, 单晶金刚石的形貌由丘状向层状转变, 生长模式也由“丘状生长”向“层状生长”过渡;

(2) 在“层状生长”模式下, 台阶宽度随温度的升高而增大, 主要与沉积原子的扩散能力提高有关;

(3) 分别在 850 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 下成功制备出厚度超过 1 mm 的单晶金刚石样品, 且拉曼光谱分析表明, 结晶质量优于 HTHP 法合成的单晶金刚石籽晶;

(4) 较低的衬底温度是获得高质量、大厚度单晶金刚石的必要条件。

综上, 本工作为采用 MPCVD 法制备更大尺寸的高质量单晶金刚石选择合理衬底温度提供了工艺和理论指导。

参 考 文 献

- [1] May PW. Diamond thin films: a 21st-century material [J]. *Philosophical Transactions Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2000, 358(1766): 473-495.
- [2] 周玉海, 秦哲, 王成勇. 金刚石刀具性能及其应用研究 [J]. *机械设计与制造*, 2009(6): 158-160.
- [3] Lawson TR, Catledge SA, Vohra YK. Nanostructured diamond coated CoCrMo alloys for use in biomedical implants [J]. *Key Engineering Materials*, 2005, 284-286: 1015-1018.
- [4] 王裕昌. 人造大单晶金刚石的合成技术进展及主要应用 [J]. *超硬材料工程*, 2008, 20(6): 28-32.
- [5] Hahn JW, Bruce GS, Huynh D, et al. Diamond nitrogen vacancy sensor with common RF and magnetic fields generator: America, US9551763 [P]. 2017.
- [6] Nemanich RJ, Carlisle JA, Hirata A, et al. CVD diamond-research, applications, and challenges [J]. *MRS Bulletin*, 2014, 39(6): 490-494.

- [7] 李超杰. 金刚石薄膜的研究现状与发展前景 [J]. 硅谷, 2013(8): 2-3.
- [8] Yang LM, Gong JH, Yue ZM, et al. Preferential etching by flowing oxygen on the {100} surfaces of HPHT single-crystal diamond [J]. *Journal of Superhard Materials*, 2017, 39(1): 18-24.
- [9] Schwander M, Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(9): 1287-1301.
- [10] 李博. MPCVD 法制备光学级多晶金刚石膜及同质外延金刚石单晶 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [11] Chen N, Pu L, Sun F, et al. Tribological behavior of HFCVD multilayer diamond film on silicon carbide [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 272: 66-71.
- [12] Zhu RH, Miao JY, Liu JL, et al. High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 2014, 50: 55-59.
- [13] Tzeng YK, Zhang JL, Lu H, et al. Vertical-substrate MPCVD epitaxial nanodiamond growth [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1489-1495.
- [14] Yu S, Wang R, Zheng K, et al. Influence of power density on high purity 63 mm diameter polycrystalline diamond deposition inside a 2.45 GHz MPCVD reactor [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2016, 49(35): 355202.
- [15] 满卫东, 吕继磊, 吴宇琼, 等. 不同衬底材料上外延 CVD 金刚石的研究 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2010, 12(4): 6-11.
- [16] Achard J, Tallaire A, Sussmann R, et al. The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 284(3-4): 396-405.
- [17] Regmi M. Growth of single crystal diamond [J]. *Dissertation Abstracts International*, 2007, 68: 6038.
- [18] Kobashi K. *Diamond Films: Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [19] Badzian A, Badzian T. Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2(2): 147-157.
- [20] Lee N, Badzian A. A study on surface morphologies of (001) homoepitaxial diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(1): 130-145.
- [21] Veenendaal EV, Theije FGD, Suchtelen JV, et al. Simulation of step patterns on natural diamond {111} surfaces [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(2): 145-152.
- [22] Yan CS, Vohra YK. Multiple twinning and nitrogen defect center in chemical vapor deposited homoepitaxial diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(11): 2022-2031.
- [23] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Simulation of microwave plasmas concentrated on the top surface of a diamond substrate with finite thickness [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(9): 1383-1388.
- [24] 严垒, 马志斌, 陈林, 等. MPCVD 法同质外延生长单晶金刚石 [J]. *新型炭材料*, 2017, 32(1): 92-96.
- [25] Demlow SN, Rechenberg R, Grotjohn T. The effect of substrate temperature and growth rate on the doping efficiency of single crystal boron doped diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2014, 49(3): 19-24.