

文章编号:1674-2869(2017)01-0039-06

MPCVD制备金刚石中的光谱分析

黄宏伟^{1,2},张田田^{1,2},丁康俊^{1,2},马志斌^{1,2*},付秋明^{1,2}

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 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:在微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)多晶金刚石的过程中,利用发射光谱法(OES)诊断等离子体中活性基团的分布情况,研究了沉积气压、CH₄体积分数以及气体流量对等离子体中基团谱峰强度的影响,讨论了相关基团与金刚石沉积速率和质量之间的关系.结果表明:在微波功率800 W下,气压从12 kPa增加到16 kPa,等离子体中各基团浓度均显著增加,有利于提高金刚石的沉积速率.气压16 kPa、功率800 W时,CH₄体积分数从2%增加到7%,C₂基团峰值强度从12 600 cps增加到24 800 cps,而氢原子峰值强度从60 000 cps变为61 000 cps,导致C₂基团与氢原子浓度比值从0.21增加到0.40,金刚石的沉积速率虽然提高,但沉积质量下降.当沉积气压和CH₄体积分数分别从16 kPa、4%提高到18 kPa、6%时,C₂基团峰值强度从28 000 cps增加到37 000 cps,同时保持了C₂基团与氢原子浓度比值约0.28不变,既保证了金刚石沉积质量又显著提高了金刚石的沉积速率.等离子体体系中基团浓度基本不受气体流量变化的影响.

关键词:微波等离子体化学气相沉积;发射光谱;CH₄体积分数;活性基团

中图分类号:O78 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.007

Optical Emission Spectroscopy Analysis of Diamond Deposited by MPCVD

HUANG Hongwei^{1,2},ZHANG Tiantian^{1,2},DING Kangjun^{1,2},MA Zhibin^{1,2*},FU Qiuming^{1,2}

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

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

Abstract: The distribution of active species in plasma was diagnosed by the optical emission spectroscopy (OES) in the precess of the deposition of polycrystalline diamond by microwave plasma chemical vapor deposition(MPCVD). The influences of the deposition pressure, the ratio of CH₄ and the rate of gas flow on the intensity of active species in plasma were investigated, and the relationship between the active species with the deposition rate and the quality of diamond was discussed. The results show that at the microwave power of 800 W, the concentration of active species in plasma significantly increases with the increase of deposition pressure from 12 kPa to 16 kPa, which raises the deposition rate of diamond. At the deposition pressure of 16 kPa and microwave power of 800 W, the intensity of C₂ group and hydrogen atom peak increase respectively from 12 600 cps and 60 000 cps to 24 800 cps and 61 000 cps when the CH₄ volume fractions are from 2% to 7%, which lead to the increase of the concentration ratios of C₂ group and hydrogen atom (from 0.21 to 0.40), demonstrating that the deposition rate of diamond increases, but the quality of diamond decreases. The intensity of C₂ group peak increases from 28 000 cps to 37 000 cps, and the ratio of C₂ group and hydrogen atom keeps about 0.28, when

收稿日期:2016-06-06

基金项目:国家自然科学基金(11575134)

作者简介:黄宏伟,硕士研究生. E-mail:waxf.happy@163.com

*通讯作者:马志斌,博士,教授. E-mail:mazb@wit.edu.cn

引文格式:黄宏伟,张田田,丁康俊,等. MPCVD制备金刚石中的光谱分析[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(1):39-44.

HUANG H W, ZHANG T T, DING K J, et al. Optical emission spectroscopy analysis of diamond deposited by MPCVD[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 39-44.

the deposition pressure and CH_4 volume fraction increase from 16 kPa and 4% to 18 kPa and 6%, respectively, which improves the deposition rate and the quality of diamond. We also find that the concentration of the groups in plasma system is not affected by the gas flow rate.

Keywords: microwave plasma chemical vapor deposition; optical emission spectroscopy; CH_4 volume fraction; active species

在微波等离子体化学气相沉积法(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)沉积金刚石时,利用等离子体发射光谱在线诊断等离子体的状态、成份以及各个基团,对于弄清金刚石的沉积机理及各基团与沉积质量对应的关系有着非常重要的作用.而且发射光谱法(optical emission spectroscopy, OES)能够在较高灵敏度的前提下,具有操作简单方便、无扰动的特点.在利用OES诊断等离子体的生长过程中,SANCHEZ O等人^[1]发现H原子对非金刚石相具有优先刻蚀作用,在富H原子的环境下沉积金刚石,其质量明显会得到改善;LIAO W H等人^[2]发现, $I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_\alpha}$ 的值能反映金刚石的质量,同等条件下,其比值越小,沉积出的金刚石质量越理想;SU C H等人^[3]发现 $I_{\text{CH}}/I_{\text{C}_2}$ 能反映金刚石的晶面取向,从而反映金刚石厚度的均一性.

本实验在 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 为气源的体系中,采用OES诊断其等离子体发射光谱特性,研究了沉积气压、 CH_4 体积分数以及气体流量对等离子体基团浓度及分布的影响,然后对特定参数下沉积的金刚石进行SEM和Raman表征.

1 实验部分

实验沉积系统采用自主研制的压缩波导谐振腔结构的微波等离子体化学气相沉积系统.微波频率2.45 GHz.实验中,衬底材料为钼.设备气源气体通过质量流量计控制进入腔室.微波功率控制在800 W,沉积气压在12 kPa~16 kPa范围内调节, CH_4 体积分数在2%~7%之间调节.同时,为了研究气体流量对等离子体系统中基团的影响,保持4%的 CH_4 体积分数,改变 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 流量.

实验光谱测量采用美国海洋光学公司的Maya 2000高灵敏度背照式2DFFT-CCD光谱仪,对生长过程中的等离子体进行在线光谱诊断分析,光谱测量范围为200 nm~1 100 nm,光谱积分时间为20 ms,实验光谱测量系统示意图在文献^[4]中已有详细介绍.为了减小光谱测量过程中的误差,将聚焦透镜固定在反射板上,所获得的数据始终是同一位置的等离子体状态.

2 结果与讨论

2.1 等离子体发射光谱分析

图1为 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系统等离子体的发射光谱图.由图1可知,体系中主要存在 H_α (656.19 nm)、 H_β (486.25 nm)、 H_γ (434.56 nm)、CH (430.85 nm)以及 C_2 (470.06 nm, 515.63 nm, 563.10 nm)基团. CVD金刚石沉积过程中,H原子不仅可以稳定金刚石表面,而且能打开碳碳双键(或石墨键)和萃取表面C—H中的H原子产生活性位^[5];CH基团被认为是微晶金刚石的前驱物^[6];而 C_2 被认为是非金刚石相生长过程中的前驱物^[7],在等离子体发射光谱研究中, C_2 的浓度可以作为 CH_4 离解程度的一个参考, C_2 浓度越高,证明离解出的甲基浓度越高,金刚石沉积速率越高.所以, C_2 基团浓度作为金刚石沉积速率的一个参考点.图1谱线中还存在金属杂质原子W (553.99 nm)和Mo (558.55 nm),杂质原子的出现是等离子体对样品架和衬底刻蚀、轰击的结果.杂质原子的引入,会导致金刚石的位错增加,增加金刚石内的应力^[8].发射光谱图中,谱峰强度可以指代其基团浓度,谱峰强度变化能够反映出基团浓度的变化^[9].

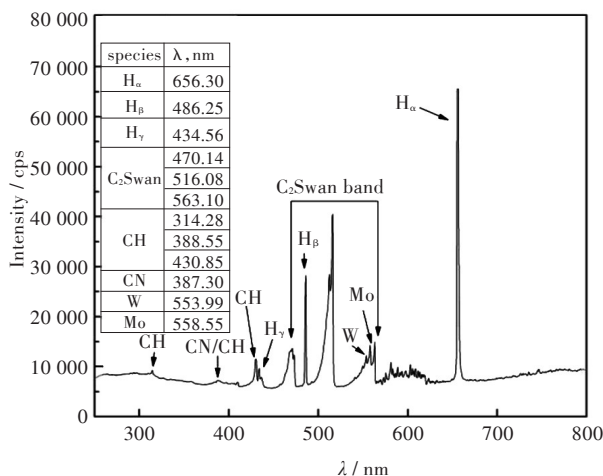


图1 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 等离子体的发射光谱图

Fig. 1 Emission spectrum of the $\text{CH}_4\text{-H}_2$ plasma

2.1.1 气压对等离子体发射光谱中各基团的影响
图2是 CH_4 体积分数为4%时,基团谱线强度随气

压变化归一化关系趋势图. 归一化趋势图是为了更加明显、直接的观察基团强度变化. 图2显示,随着气压的升高,等离子体中的各种基团强度都呈直线增加,说明气压是改变基团浓度的重要参数之一. 随着气压的升高,气体平均自由程减小,粒子间碰撞几率增大,使得气体离解增多,进而活性基团浓度增加. 同时,有研究学者指出,在低功率条件下,在一定范围内升高沉积气压有助于提高金刚石的沉积速率,但持续升高沉积气压反而会使使得金刚石质量分布不均匀^[10]. 所以在保证金刚石均匀沉积的前提下,必须选择合适的沉积气压.

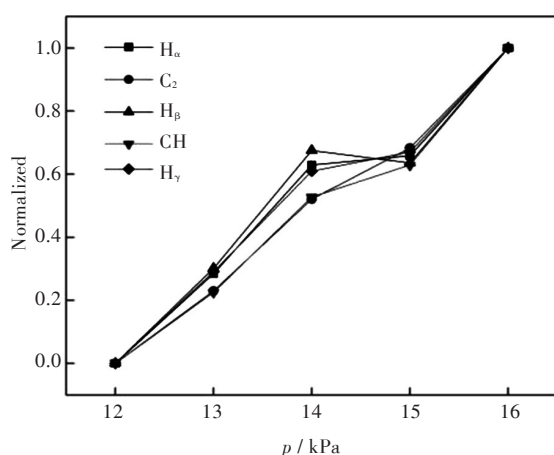


图2 基团谱线强度随气压变化归一化关系图

Fig. 2 Normalized relationship of the intensity of species spectral peak increasing with pressure

2.1.2 CH_4 体积分数对等离子体发射光谱中各基团的影响 等离子体体系中,基团强度比值也能反映等离子体的激发状态^[11]. $I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_\alpha}$ 的值能反映金刚石的质量^[12],同等条件下,其比值越小,沉积出的金刚石质量越理想. 图3显示,在气压16 kPa、功率800 W保持不变的情况下,随着 CH_4 体积分数从2%增加到7%, C_2 基团峰值强度从12 600 cps增加到24 800 cps,而氢原子峰值强度从60 000 cps变为61 000 cps,其值变化较小,导致 C_2 基团与氢原子浓度比值($I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_\alpha}$)从0.21显著增加到0.40. 说明在特定条件下,改变 CH_4 体积分数,并不一定能改善金刚石的质量,随着 CH_4 体积分数的增加, C_2 基团含量增加,而 C_2 基团被认为是非金刚石相的前驱体,不利于高质量多晶金刚石的沉积. 随着 C_2 基团含量增加,金刚石的沉积速率会显著提高. $I_{\text{H}_\beta}/I_{\text{H}_\alpha}$ 的值随 CH_4 体积分数的改变有微弱的增大趋势. 表明随着 CH_4 体积分数增加, H_β 基团浓度有一定的增加,而 H_β 离解所需的能量较高,所以等离

子体系电子温度相应升高. 提高 CH_4 体积分数会导致电子温度升高,是因为高的 CH_4 体积分数有利于等离子体和微波的耦合^[13].

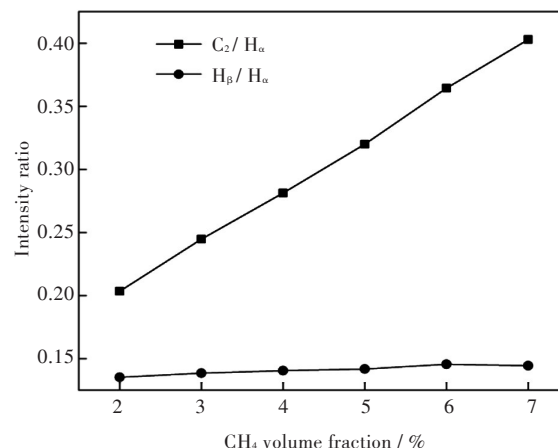


图3 $I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_\alpha}$ 与 $I_{\text{H}_\beta}/I_{\text{H}_\alpha}$ 随 CH_4 体积分数变化关系图

Fig. 3 Relationship of the value of $I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_\alpha}$ and $I_{\text{H}_\beta}/I_{\text{H}_\alpha}$ increasing with CH_4 volume fraction

2.1.3 气体流量对等离子体发射光谱中各基团的影响 图4为在保持 CH_4 体积分数为4%时,改变 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 流量,其基团变化关系图. 由图4可以看出,在保持 CH_4 体积分数不变的情况下,基团浓度基本保持不变,说明,在外界条件不变的情况下, CH_4 体积分数保持恒定,单纯的变化气体流量,等离子体中各基团浓度变化不明显.

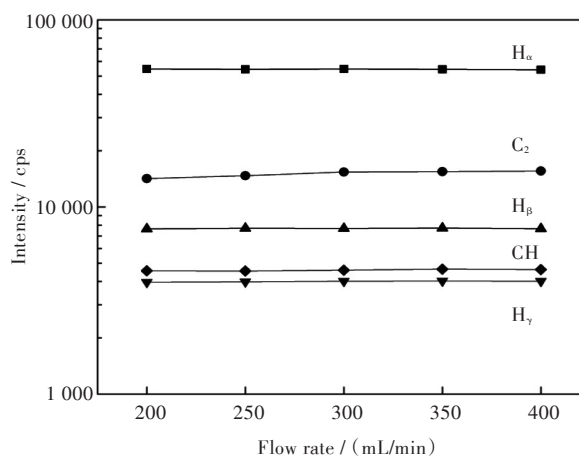


图4 基团谱线强度与 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ($\phi_{\text{CH}_4}=4\%$)流量之间的关系

Fig. 4 Relationship between the intensity of species spectral peak and $\text{CH}_4\text{-H}_2$ gas flow ($\phi_{\text{CH}_4}=4\%$)

2.2 沉积金刚石质量和速率的分析

2.2.1 气压对沉积金刚石质量和速率的影响 对沉积出的金刚石进行厚度测量,再计算其沉积速率. 沉积气压在12 kPa时,沉积速率大约为

5.42 $\mu\text{m/h}$; 沉积气压为 16 kPa 时, 沉积速率可达 9.86 $\mu\text{m/h}$. 通过计算沉积速率可知, 在一定 CH_4 体积分数下, 随着沉积气压的增加, 金刚石的沉积速率显著增加, 特别是在 14 kPa~16 kPa 范围内, 沉积速率增加幅度更大. 由图 2 的基团谱线强度随气压变化光谱数据可知, 气压升高等离子体活性基团浓度也显著升高, 因而会提高金刚石的沉积速率, 与实验所测得数据结论相一致.

图 5 是 CH_4 体积分数为 4% 时, 不同沉积气压沉积金刚石的 Raman 光谱图. 由图 5(a) 可知, 沉积气压为 14 kPa 时谱线的荧光背底很高, 非金刚石

相含量很高, $1\,329\text{ cm}^{-1}$ 的金刚石特征峰也不尖锐. 由图 5(b) 可知, 沉积气压为 16 kPa 时荧光背底很低, $1\,329\text{ cm}^{-1}$ 的金刚石特征峰非常尖锐, 非金刚石相含量很低. 对比图 5(a) 和图 5(b), 在 4% CH_4 体积分数下, 随着气压升高, 其沉积的金刚石质量有很大的改善. 可能原因是, 在特定 CH_4 体积分数及功率条件下, 气压增加, 使粒子碰撞加剧, 气体离解率增加, 从而使 CH_4 离解更充分, 同时原子氢刻蚀作用也会加剧, 这种综合作用改善了金刚石的质量.

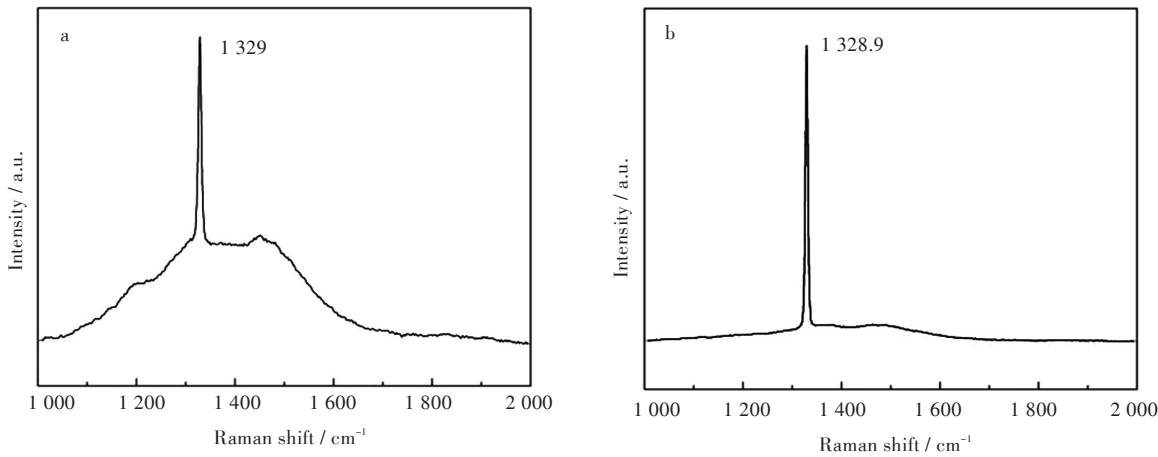


图 5 在 4% CH_4 体积分数下, (a) 14 kPa 和 (b) 16 kPa 金刚石 Raman 光谱图

Fig. 5 Raman spectra of diamond at CH_4 volume fraction of 4% and deposition pressures of (a) 14 kPa and (b) 16 kPa

2.2.2 CH_4 体积分数对沉积金刚石质量和速率的影响 图 6 为在气压 16 kPa、功率 800 W 保持不变的情况下, 不同 CH_4 体积分数下沉积金刚石的 SEM 图. 由图 6 可知, 当 CH_4 体积分数为 4% 时, 晶粒尺寸较小, 晶型完整, 晶粒间堆积紧密; 当 CH_4 体积分数为 6% 时, 晶粒尺寸较大, 其晶界处二次形核严重, 导致晶型破裂而不完整, 对比分析 SEM 表征结

果可知, 随着 CH_4 体积分数的增加, 晶粒尺寸会变大, 但晶型不完整, 致密性下降. 这与图 3 光谱数据中描述一致, 随着 CH_4 体积分数增加, 代表金刚石沉积质量的 $I_{\text{C}_2}/I_{\text{H}_0}$ 值显著增加, 表明在特定气压和功率条件下, CH_4 体积分数增加会降低金刚石的质量.

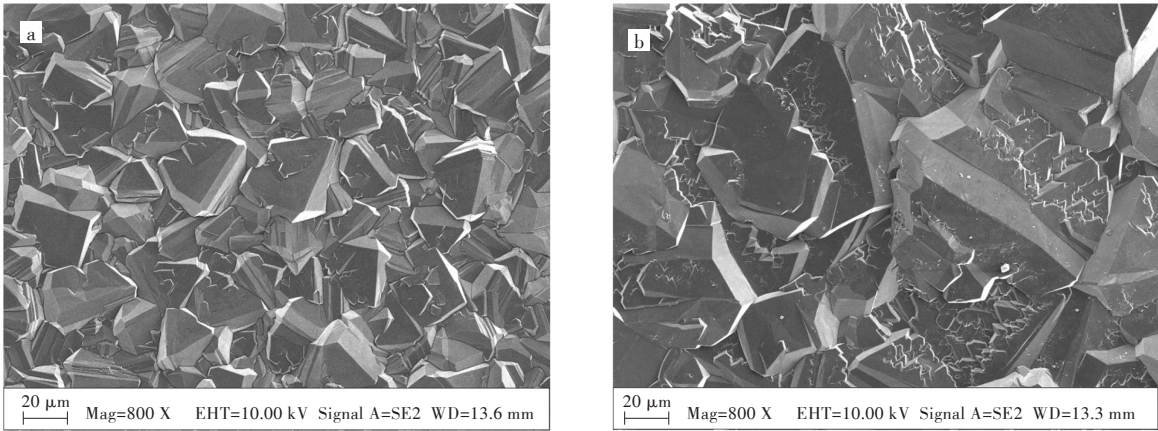


图 6 (a) 4% 和 (b) 6% CH_4 体积分数沉积金刚石的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of diamond at CH_4 volume fractions of (a) 4% and (b) 6%

图7(a)为气压16 kPa、CH₄体积分数6%下沉积金刚石的 Raman 光谱图,对比图5(b),其荧光背底增大,在1 328 cm⁻¹处的金刚石特征峰强度也下降,代表反聚乙炔模式^[14]1 430~1 470 cm⁻¹处的波包也随之出现.表明在相同沉积气压下,升高CH₄体积分数可能会降低金刚石的沉积质量.此处 Raman 结果与上述光谱结果及 SEM 结果相符合.

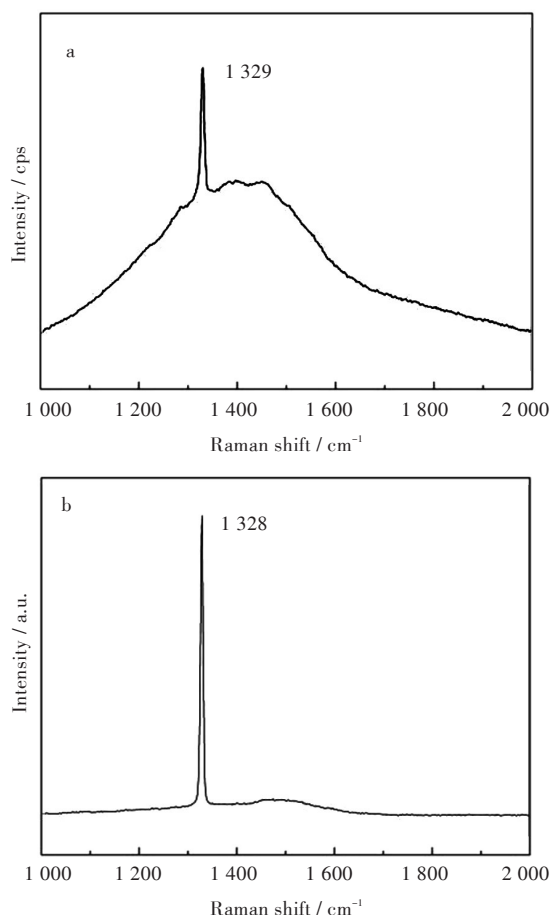


图7 在6%CH₄体积分数下,(a)16 kPa和(b)18 kPa沉积金刚石的 Raman 光谱图

Fig. 7 Raman spectra of diamond at CH₄ volume fraction of 6% and deposition pressures of (a) 16 kPa and (b) 18 kPa

2.2.3 同步改变气压、CH₄体积分数对沉积金刚石质量和速率的影响 在制备金刚石的过程中,金刚石的沉积质量和沉积速率是其效益的两个硬性指标,必须在尽可能的保证沉积质量的前提下提高其沉积速率.所以同步提高沉积气压和CH₄体积分数,必然使得等离子体中各基团浓度增加,尤其是C₂基团,与此同时,确保 I_{C_2}/I_{H_u} 的值保持不变.通过发射光谱测量,调节沉积气压为18 kPa、CH₄体积分数为6%时,相比于16 kPa、CH₄体积分数为4%时,C₂基团峰值强度从28 000 cps左右增加到约37 000 cps,同时两者 I_{C_2}/I_{H_u} 的值基本相同,均

保持在0.28左右.

图7(b)为沉积气压18 kPa、CH₄体积分数6%参数条件下沉积金刚石的 Raman 光谱.其荧光背底很低,非金刚石相含量少,在1 328 cm⁻¹处的金刚石特征峰非常尖锐,跟图5(b)的16 kPa、4%CH₄体积分数下沉积的金刚石质量非常接近,比图7(a)的16 kPa、6%CH₄体积分数下沉积的金刚石质量也有显著提升.而且通过对沉积的金刚石进行厚度测量,计算出金刚石的沉积速率,其速率大小:图7(b)>图7(a)>图5(b),图7(b)的沉积速率达到11 μm/h,而图5(b)的沉积速率只有8.50 μm/h左右.同步提高沉积气压和CH₄体积分数,C₂基团浓度显著增加且 I_{C_2}/I_{H_u} 的值保持不变,可以在保证金刚石沉积质量的情况下显著提高金刚石的沉积速率.

3 结 语

1)在CH₄-H₂等离子体体系中,随着气压的升高,等离子体中的活性基团浓度呈直线上升的趋势.气压升高,使得粒子碰撞加剧,气体离解增多,这样使得体系中活性基团浓度增大,有利于提高金刚石的沉积速率^[15].同时,在相同CH₄体积分数下,升高气压有利于提高金刚石的沉积质量.

2)保持气压不变,随着CH₄体积分数的增加, I_{C_2}/I_{H_u} 的值显著增大. I_{C_2}/I_{H_u} 的值增大,非金刚石相和缺陷的含量增加,导致沉积出的金刚石的质量下降. SEM 和 Raman 表征结果表明随着CH₄体积分数增加,金刚石晶粒尺寸变大,但晶型不完整,致密性也会下降使得金刚石质量下降.同步提高沉积气压和CH₄体积分数,C₂基团浓度显著增加且 I_{C_2}/I_{H_u} 的值保持不变,可以在保证金刚石沉积质量的情况下显著提高金刚石的沉积速率.

3)在一定的CH₄体积分数下,功率和气压等外界条件不变时,单纯的改变气体流量对等离子体系中基团浓度影响不大.

参考文献:

- [1] SANCHEZ O, GARCIA M M, VAZQUEZ L, et al. Influence of oxygen on the deposition of diamond coatings by microwave plasma CVD[J]. Vacuum, 1994, 45(10/11): 1015-1016.
- [2] LIAO W H, LIN C R, WEI D H. Effect of CH₄ concentration on the growth behavior, structure and transparent properties of ultrananocrystalline diamond films synthesized by focused microwave Ar/CH₄/H₂

- plasma jets[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270(4):324-330.
- [3] SU C H, CHANG C Y. Effect of CH/C₂ species density on surface morphology of diamond film grown by microwave plasma jet chemical vapor deposition[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(6):1380-1384.
- [4] 马志斌, 陶利平, 翁国峰, 等. 微波等离子体化学气相沉积金刚石光谱分析[J]. *武汉工程大学学报*, 2012, 34(6):49-52.
- MA Z B, TAO L P, WEN G F, et al. Spectroscopic analysis of microwave plasma for chemical vapor deposition diamond[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2012, 34(6):49-52.
- [5] WANG C S, CHEN H C, SHIH W C, et al. Effect of H₂/Ar plasma on growth behavior of ultra-nanocrystalline diamond films: the TEM study[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(19):138-142.
- [6] RICHLEY J C, KELLY M W, ASHFOLD M N R, et al. Optical emission from microwave activated C/H/O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(38):9447-9458.
- [7] HAN S B. Effect of Oxygen for diamond film synthesis with C-Hexane in microwave plasma enhanced CVD process[J]. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 2012, 7(6):983-989.
- [8] 湛玉龙, 马志斌, 翁国峰, 等. 基体对金刚石厚膜质量的影响研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2011, 31(5):5-9.
- ZHAN Y L, MA Z B, WENG G F, et al. Investigation on the effect of substrate on quality of diamond thick film[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2011, 31(5):5-9.
- [9] LUO L X, WEI-DONG W U, ZHU Y H, et al. Spectrum analysis of plasma in CH₄/H₂ and CH₄/He systems[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2008, 20(6):899-902.
- [10] 曹为, 马志斌. 高气压MPCVD沉积金刚石的光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015(11):3007-3011.
- CAO W, MA Z B. Optical spectroscopy for high-pressure microwave plasma chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015(11):3007-3011.
- [11] ANDO Y, TOBE S, TAHARA H. Diamond deposition on Mo with thermal stress buffer layer coated mild steel substrate by combustion flame CVD[J]. *Vacuum*, 2009, 83(1):102-106.
- [12] ELLIOTT M A, MAY P W, PETHERBRIDGE J, et al. Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH₄/CO₂ plasmas[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3):311-316.
- [13] VANDEVELDE T, NESLADEK M, QUAEYHAEGENS C, et al. Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addition[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290/291(24):143-147.
- [14] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:243-252.
- [15] DING M Q, LI L, FENG J. A study of high-quality freestanding diamond films grown by MPCVD[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16):5987-5991.

本文编辑:苗 变