

# CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 沉积气氛中金刚石膜 晶粒尺寸的控制研究

翁俊, 刘繁, 孙祁, 汪建华

(武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430205)

**摘要:** **目的** 在无氢气沉积环境中研究 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的流量比对金刚石膜生长及晶粒尺寸的影响规律。**方法** 采用 MPCVD 技术, 通过调控 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的流量比, 可控性地制备得到不同结构特征的金刚石膜, 通过 SEM、XRD 以及 Raman 光谱对金刚石膜进行表征分析, 获得 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的流量比对金刚石膜晶粒尺寸的影响规律。**结果** 在微波功率、沉积气压、基片温度和 CH<sub>4</sub> 流量分别为 1.2 kW、7.0 kPa、850 °C 和 50 mL/min 的沉积环境下, 当 CO<sub>2</sub> 流量为 20 和 25 mL/min 时, 可制备得到纳米金刚石膜; 当 CO<sub>2</sub> 流量为 30 和 35 mL/min 时, 可制备得到微米金刚石膜; 当 CO<sub>2</sub> 流量为 67 mL/min 时, 可获得金刚石颗粒。在保持其他工艺条件不变时, 通过调控微波功率分别为 0.9、1.4 和 1.8 kW, 金刚石膜的晶粒尺寸随 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的变化可分为: 纳米金刚石膜区 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub><50%)、微米金刚石膜区 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>>60%) 及纳米-微米过渡区 (50%<CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub><60%)。**结论** 降低 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 流量比, 有利于减小晶粒尺寸。

**关键词:** 微米金刚石膜; 纳米金刚石膜; 无氢气沉积; 可控性生长; 微波等离子体

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0211-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.033

## Investigation on the Grain Size Control of Diamond Films in CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Gas Mixture

WENG Jun, LIU Fan, SUN Qi, WANG Jian-hua

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,  
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study law of influence of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> flow ratio on growth of diamond films and grain size. The diamond films exhibiting different structural features were prepared controllably by adjusting the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> flow ratio and applying MPCVD technology. The diamond films were characterized and analyzed with scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Raman spectrum, the rule of influence of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> flow ratio on grain size of diamond films was obtained. When microwave power, deposition pressure, substrate temperature and of CH<sub>4</sub> flow was 1.2 kW, 7.0 kPa, 850 °C and 50

收稿日期: 2017-05-26; 修订日期: 2017-06-10

Received: 2017-05-26; Revised: 2017-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11175137); 湖北省教育厅基金项目 (W20151517); 武汉工程大学科学研究基金项目 (K201506)

Fund: National Science Foundation of China (11175137), Project of Hubei Provincial Department of Education (W20151517) and Research Fund of Wuhan Institute of Technology (K201506)

作者简介: 翁俊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子技术与金刚石膜材料。

Biography: WENG Jun (1986—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: low temperature plasma technology and diamond film materials.

通讯作者: 刘繁 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子技术与模拟。

Corresponding author: LIU Fan (1983—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: low temperature plasma technology and simulation.

mL/min, respectively, nanocrystalline diamond films could be deposited using 20 and 25 mL/min  $\text{CO}_2$ , microcrystalline diamond films could be obtained using 30 and 35 mL/min  $\text{CO}_2$ , and diamond could be deposited using 67 mL/min  $\text{CO}_2$ . By adjusting microwave power to 0.9, 1.4, 1.8 kW, respectively while keeping the other parameters constant, grain size variation of diamond films along with the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  flow ratio could be divide into three regions: nanocrystalline diamond film deposition region ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 50\%$ ), microcrystalline diamond film deposition region ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 60\%$ ), and grain size transition region ( $50\% < \text{CO}_2/\text{CH}_4 < 60\%$ ). It is feasible to conclude that the decrease of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  flow ratio is conducive to decreasing grain size of diamond films.

**KEY WORDS:** microcrystalline diamond film; nanocrystalline diamond film; hydrogen-free deposition; controllable growth; microwave plasma

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 金刚石膜具有优异的物理化学性能, 在众多研发领域受到关注<sup>[1-5]</sup>。在各种 CVD 金刚石膜的制备技术中, 微波等离子体化学气相沉积技术 (Microwave Plasma CVD, MPCVD) 为无极放电, 可有效地避免杂质引入, 是制备高质量金刚石膜的首选方法<sup>[6-8]</sup>。使用 MPCVD 技术沉积金刚石膜的过程中, 微波功率、沉积气压、基片温度、气源组分等因素影响着金刚石膜的结构与性能<sup>[9]</sup>, 其中气源组分在一定程度上直接决定了沉积环境中基本组成元素的种类和浓度, 因而研究气源组分对金刚石膜相当重要。

在大多数沉积环境中,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  通常是制备 CVD 金刚石膜的首选气体, 为进一步改善 CVD 金刚石膜的结构质量等特性, 也通常将  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、Ar 等作为辅助气体添加到  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  中<sup>[10-12]</sup>。H 在沉积环境中起到至关重要的作用, O 可以更有效地刻蚀 CVD 金刚石膜中的非金刚石相, 提高其质量。因此, 为了提高 CVD 金刚石膜的沉积速率和质量, 也为了进一步稳定等离子体的放电状态, 使得沉积环境中含有 C、H、O 三种元素的活性基团, 有利于制备出高质量的 CVD 金刚石膜。经过等离子体活化的  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ , 可直接获得沉积环境中所需的 H、O 活性基团, 但  $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  的混合气体在高温下是潜在的危险因素。另一个可获得活性 H 与 O 的方法是通过等离子体离化含有 H 与 O 的工作气体, 如  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  组成的混合气体。此外,  $\text{CO}_2$  的参与还可有效地降低 CVD 金刚石膜的沉积温度<sup>[13-15]</sup>, 这也为 CVD 金刚石膜的低温沉积提供了新的方向。

基于上述研究思路, 本文在  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的混合气体中, 对 CVD 金刚石膜的沉积进行了系统研究。利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD)、拉曼光谱 (Raman Spectrum) 等表征手段, 对 CVD 金刚石膜进行了结构质量表征, 获取了在贫氢环境中, 气体流量比对金刚石膜生长的影响规律, 实现了金刚石膜在贫氢环境下的可控性生长。

## 1 实验原料和设备

本实验主要在 Woosinent 公司制造的 2.0 kW、2.45 GHz MPCVD 装置中进行。该设备的基片台系统中设置有加热装置, 基片温度由安置于基片下方的 K 型热电偶测量, 并由电脑调控监测基片的实时温度。本实验所用到的基片均为 (100) 晶面的单晶硅片, 尺寸为  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ , 厚度为  $(400 \pm 20)\text{ }\mu\text{m}$ 。用 50~70 nm 的纳米金刚石粉对单晶硅片进行研磨, 将其先后置于丙酮、酒精及去离子水中超声震荡 5~7 min, 在氮气气氛下干燥后再放于反应腔中实验。沉积气压 7.0 kPa, 微波功率 0.9~1.8 kW, 基片温度 850 °C 左右, 沉积时间均为 5 h。实验用到的主要气体为  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ , 纯度均为 99.99%, 气体流量均在标准状态下测得, 其中  $\text{CH}_4$  的流量始终为 50 mL/min,  $\text{CO}_2$  的流量为 20~67 mL/min。

利用 SEM (JSM-5510LV, Japan)、XRD (D8 ADVANCE, Germany) 及 Raman (DXR, USA) 光谱等, 分别对金刚石膜的形貌、生长取向、晶粒大小以及沉积质量进行表征。其中, SEM 表征利用高位二次电子模式, 光斑大小控为 16~24  $\mu\text{m}$ ; XRD 表征的 X 射线由  $\text{CuK}_\alpha$  产生, 扫描角度 ( $2\theta$ ) 为 30°~100°; Raman 光谱为 Ar 激光, 波长为 632 nm。

## 2 结果与讨论

当沉积气压为 7.0 kPa、微波功率为 1.2 kW、基片温度为 850 °C 时保持  $\text{CH}_4$  流量为 50 mL/min, 改变  $\text{CO}_2$  流量, 沉积得到了表面形貌不同的金刚石膜, 结果如图 1 所示。当  $\text{CO}_2$  的流量为 67 mL/min 时, 得到晶粒尺寸为 24  $\mu\text{m}$  左右的金刚石颗粒, 其晶面上生长出了明显的孪晶, 如图 1a 内嵌的高放大倍数的 SEM 照片所示。 $\text{CO}_2$  流量降低至 35 和 30 mL/min 时, 得到晶粒尺寸为 1~3  $\mu\text{m}$  的连续微米金刚石膜 (Microcrystalline Diamond film, MCD film), 如图 1b 和 1c 所

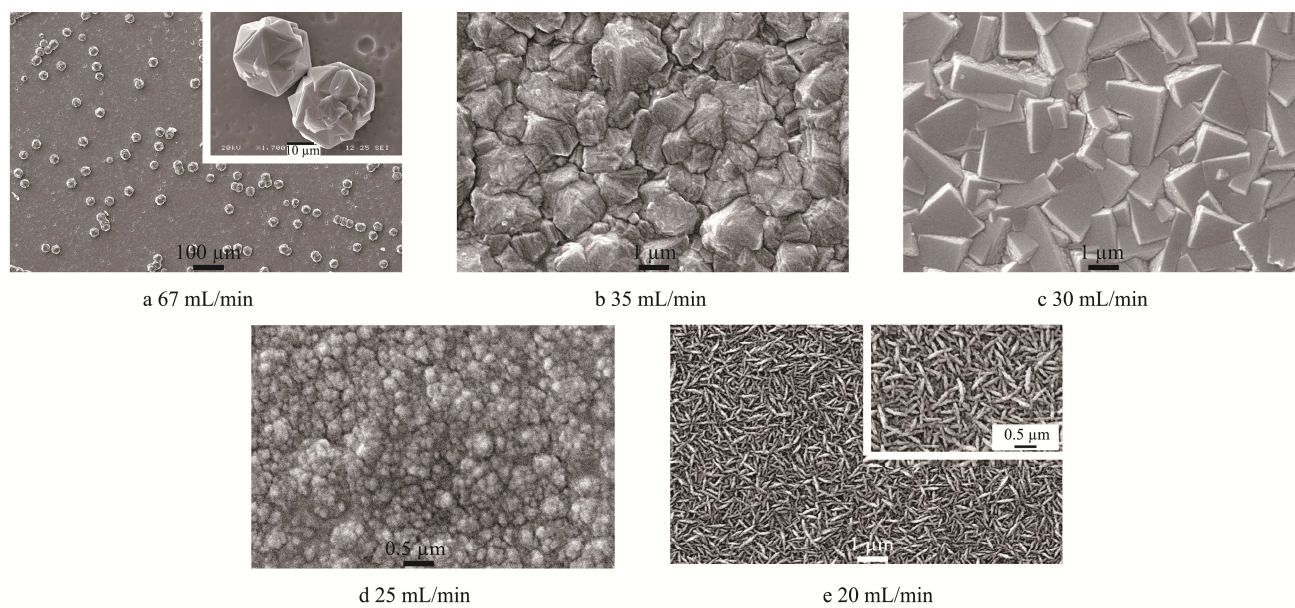


图 1 在不同 CO<sub>2</sub> 流量下 (CH<sub>4</sub> 流量 50 mL/min) 获得的金刚石膜表面形貌图  
Fig.1 Surface morphology of diamond films deposited with different CO<sub>2</sub> flow (CH<sub>4</sub> flow: 50 mL/min)

示。对比图 1b 和 1c 不难发现,当 CO<sub>2</sub> 流量为 30 mL/min 时,金刚石膜的晶面形貌排列得更一致,表现出生长完好的 (100) 晶粒。当 CO<sub>2</sub> 的流量进一步降低至 25 和 20 mL/min 时,金刚石膜的晶粒尺寸已下降至纳米级,如图 1d 和 1e 所示。特别是从图 1e 可以看出,当 CO<sub>2</sub> 流量为 20 mL/min 时,纳米金刚石膜 (Nanocrystalline Diamond Film, NCD film) 呈现出针尖状的晶粒形貌,长度在 600 nm 左右。由以上分析可知,降低 CO<sub>2</sub> 流量有利于降低金刚石膜的晶粒尺寸。

为了进一步确定制备得到的纳米金刚石膜的晶粒尺寸,对其进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示。XRD 图谱显示,两种沉积环境下制备得到的纳米金刚石膜均在  $2\theta=44.05^\circ$  和  $2\theta=75.47^\circ$  附近出现代表

(111) 和 (220) 晶面的特征峰 (见图 2a 和图 2b)。当 CO<sub>2</sub> 流量为 25 mL/min 时沉积得到的纳米金刚石膜,其 XRD 图谱在  $2\theta=91.71^\circ$  处附近还出现微弱的 (311) 晶面特征峰 (见图 2b)。利用谢乐公式及 XRD 图谱中 (111) 晶面特征峰的半高宽值 (见图 2c) 进行计算可得,CO<sub>2</sub> 流量分别为 25 和 20 mL/min 时,沉积得到的纳米金刚石膜的晶粒尺寸分别为 41.7 和 15.9 nm。此结果与图 1 一致,也进一步证明了降低 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的流量比有利于降低金刚石膜晶粒尺寸。

图 3 为 CH<sub>4</sub> 流量保持在 50 mL/min, CO<sub>2</sub> 流量分别为 35、30、25 和 20 mL/min 时制得的金刚石膜的断面形貌图。从图 3 中可以看出,随着 CO<sub>2</sub> 的流量从 35 mL/min 下降至 20 mL/min,金刚石膜的厚度先从

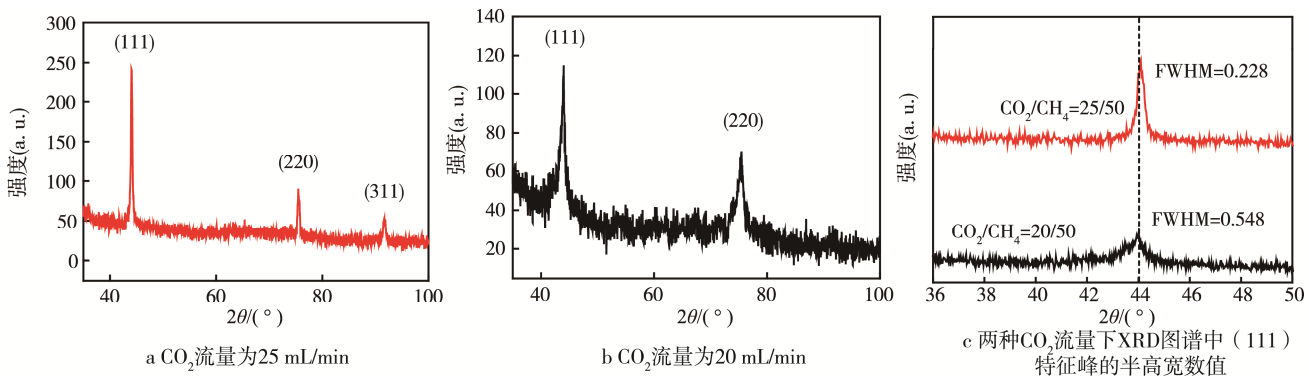


图 2 CO<sub>2</sub> 流量变化时 (CH<sub>4</sub> 流量 50 mL/min) 沉积得到纳米金刚石膜的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD spectra of NCD films deposited with 25 and 20 mL/min CO<sub>2</sub> diluted in 50 mL/min CH<sub>4</sub>; a) XRD spectrum obtained when flow rate of CO<sub>2</sub> is 25 mL/min; b) XRD spectrum obtained when flow rate of CO<sub>2</sub> is 20 mL/min; c) full width at half maximum (FWHM) of (111) peak when flow rates of CO<sub>2</sub> is 25 mL/min and 20 mL/min, respectively

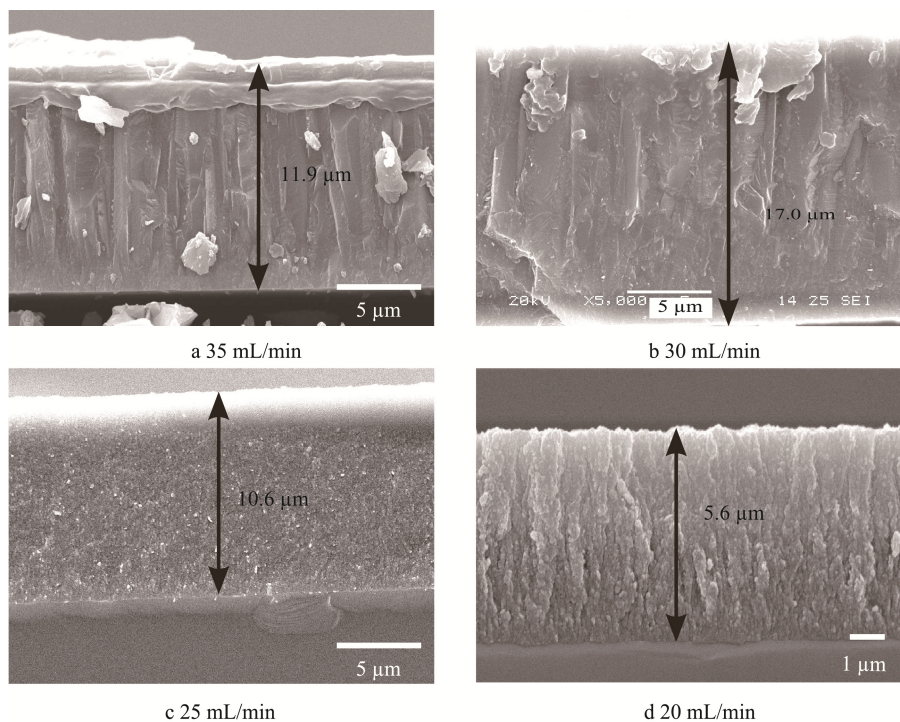


图3 不同的  $\text{CO}_2$  流量下 ( $\text{CH}_4$  流量 50 mL/min) 制得的金刚石膜断面形貌图

Fig.3 Cross-sectional SEM images of diamond films deposited at various  $\text{CO}_2$  flow rates ( $\text{CH}_4$  flow rate: 50 mL/min)

$11.9\ \mu\text{m}$  增加到  $17.0\ \mu\text{m}$ , 然后下降到  $5.6\ \mu\text{m}$ , 同时金刚石膜的生长模式也由柱状转换成堆积。金刚石膜沉积速率及平均晶粒尺寸与  $\text{CO}_2$  流量变化之间的关系如图4所示, 可以看出当  $\text{CO}_2$  流量为 30 mL/min 时, 沉积得到的微米金刚石膜的晶粒尺寸约为  $2.2\ \mu\text{m}$ , 沉积速率为  $3.4\ \mu\text{m/h}$ ; 当  $\text{CO}_2$  流量下降至 25 mL/min 时, 沉积得到了纳米金刚石膜, 沉积速率为  $2.12\ \mu\text{m/h}$ , 高于之前报道的利用  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  混合气体制备纳米金刚石膜所获得的  $1.6\ \mu\text{m/h}$  的沉积速率<sup>[16,17]</sup>; 当  $\text{CO}_2$  流量下降至 20 mL/min 时, 纳米金刚石膜的晶粒尺寸可下降至  $15.9\ \text{nm}$ , 沉积速率为  $1.12\ \mu\text{m/h}$ 。

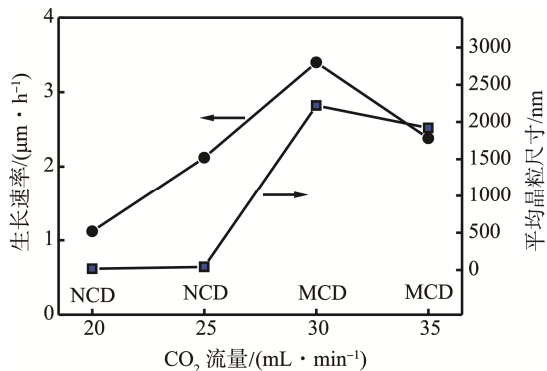


图4 金刚石膜生长速率及平均晶粒尺寸随  $\text{CO}_2$  流量变化的趋势图

Fig.4 Trend chart of variation of growth rate and average grain size of various diamond films as a function of  $\text{CO}_2$  flow rate

对不同  $\text{CO}_2$  流量下制备得到的金刚石膜进行拉曼光谱表征, 其结果如图5所示。对比可以看出, 随着  $\text{CO}_2$  流量的降低,  $1332\ \text{cm}^{-1}$  处的金刚石特征峰强度逐渐降低, 且纳米金刚石膜的金刚石特征峰出现了明显的展宽。同时, 纳米金刚石膜的拉曼光谱图中, 处于  $1550\ \text{cm}^{-1}$  处代表  $\text{sp}^2$  相的非金刚石相特征峰 (G 峰) 的强度明显高于微米金刚石膜及金刚石颗粒的 G 峰强度。上述现象都应与晶粒尺寸的减小、晶界增多有关<sup>[18,19]</sup>。另外, 对于在  $\text{CO}_2$  流量为 35 mL/min 时制备得到的微米金刚石膜, 其拉曼光谱在  $1380\ \text{cm}^{-1}$  处出现了一个明显的特征峰, 该峰可能与  $1350\ \text{cm}^{-1}$  处 D 峰的漂移有关。但该特征峰更多的是出现在纳米金

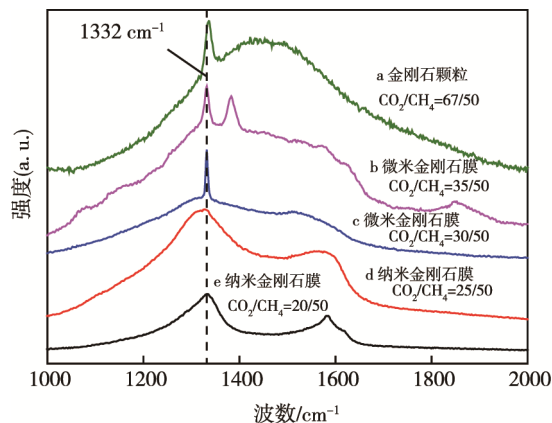


图5 金刚石膜的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of diamond films



金刚石膜中,在微米金刚石膜中出现的具体原因还需要进一步研究。在本实验条件下,当 CO<sub>2</sub> 流量为 30 mL/min 时更适合沉积得到质量较好的微米金刚石膜,该金刚石膜的拉曼光谱在 1332 cm<sup>-1</sup> 和 1580 cm<sup>-1</sup> 处表现出相对尖锐的金刚石特征峰和微弱的非金刚石特征峰。

对于产生上述实验现象的原因,可进行如下的分析。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体的反应活化能比 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体的反应活化能低<sup>[14]</sup>,经过等离子体活化后,在等离子体区域内会产生大量的 C<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 CHO 等反应活性基团,其中 CHO 基团对产生金刚石膜表面的悬挂键起到了关键作用<sup>[20]</sup>。另外,当 CH<sub>4</sub> 的体积分数超过 50% 时,由于可与 CH<sub>4</sub> 反应的 CO<sub>2</sub> 较少,等离子体中会产生浓度较高的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基团,其浓度有可能与活性基团 CH<sub>3</sub> 的浓度相当,甚至更高,同时 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的浓度也相对较低<sup>[20]</sup>。根据 M N Ashfold 团队的相关研究结果,在富含 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的活性基团中,至少还有如下的化学反应需要考虑<sup>[21]</sup>:



由于 C<sub>2</sub> 具有较大的电子亲和性,因此自发的可逆反应 (1) 会存在于整个等离子体区中。同时活性电子会与大量存在的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基团发生化学反应,生成带负电荷的含碳活性基团 C<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> 以及 C<sub>2</sub><sup>-</sup>\*, 如反应 (2)—反应 (4) 所示。其中对于反应 (2), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 俘获游离电子以产生 C<sub>2</sub><sup>-</sup> 的能量约为 8.1 eV,有效截面为 (4.1±1) pm<sup>2</sup><sup>[22,23]</sup>,而在反应 (3) 中, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 与俘获的游离电子反应生成 C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> 的能量约为 2.95 eV,有效截面为 (3.6±0.9) pm<sup>2</sup><sup>[22]</sup>。因此,反应 (2) 更容易在基片附近发生,而反应 (3) 则可存在于整个等离子体区中<sup>[21]</sup>。另外 C<sub>2</sub><sup>-</sup> 与 C<sub>2</sub><sup>-</sup>\* 还可通过与电子的相互作用,发生可逆反应,如反应 (5) 所示。值得注意的是,在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基团含量较多的等离子体环境中,反应 (4) 是由 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产生 C<sub>2</sub><sup>-</sup>\* 的主要渠道<sup>[24]</sup>。C<sub>2</sub><sup>-</sup>\* 是一种存在于局部热力学平衡状态下的带有负电荷的基团<sup>[21]</sup>,具有较高的活性,更易于发生化学反应,产生有利于晶粒细化的 C<sub>2</sub> 基团。

本实验条件下,NCD 均在 CH<sub>4</sub> 体积分数超过 50% 的沉积环境中进行,因此有理由认为,随着 CO<sub>2</sub> 流量的降低,金刚石膜晶粒尺寸的显著减小应与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的基团浓度显著升高有关。随着 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 活性基团浓度的增加,金刚石膜的二次形核率显著增加,晶粒尺寸下

降至纳米级,并促进金刚石膜以堆积生长模式沉积。在 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的流量比相对偏低的阶段,活性基团 CH<sub>3</sub> 的作用可能在金刚石膜生长的过程中并不占主导地位。与之相比,随着 CO<sub>2</sub> 流量的增加,较低的反应活化能会使 CH<sub>4</sub> 分子更充分地裂解,产生高浓度的 CH<sub>3</sub> 活性基团,使其成为促进金刚石膜沉积的主要作用基团。特别是在富 CO<sub>2</sub> 的沉积环境下,会产生更多活性的 CO 分子,并进一步增强金刚石膜表面产生活性基团 CHO 的机会,以促进悬挂键的形成,使金刚石膜可以通过柱状生长模式进行快速沉积<sup>[25,26]</sup>。同时有一些报道也指出,保持 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的化学计量比在 1:1 左右,更有利于金刚石膜的生长,因为过高的 CO<sub>2</sub> 浓度会对非金刚石相产生强烈的刻蚀作用,从而限制沉积过程中非金刚石相向金刚石相的转变,虽然此时 O 原子被“禁锢”在如 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 CO 这类活性分子基团之中<sup>[20]</sup>。本实验所观察到的结果与上述的报道结果基本相符,若保持合适过量的 CO<sub>2</sub> 浓度,可以抑制金刚石膜的二次形核,促进沉积的金刚石膜表现出较好的晶面形貌,或者制备得到晶粒完整的金刚石颗粒。

基于上述研究思路,进一步对不同微波功率下,金刚石膜的晶粒尺寸与 CO<sub>2</sub> 流量的关系进行了研究。此部分实验中,CH<sub>4</sub> 的流量均保持在 50 mL/min,沉积气压 7.0 kPa,基片温度 850 °C,微波功率分别为 0.9、1.4 及 1.8 kW,控制 CO<sub>2</sub> 流量在 20~50 mL/min 的范围内。实验结果如图 6 所示。

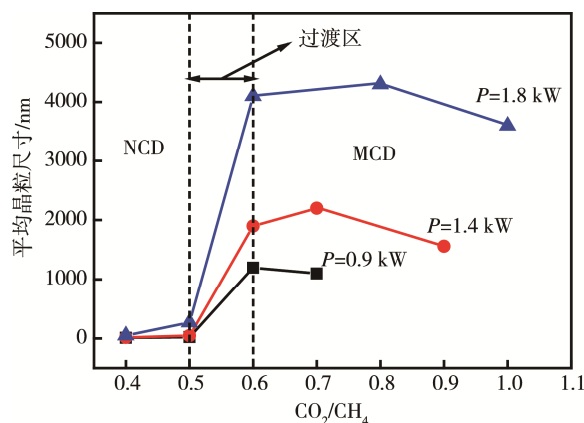


图 6 不同微波功率下金刚石膜的晶粒尺寸随 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 变化的趋势

Fig.6 Trend of variation of grain size as a function of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> at different microwave power

从图 6 可知,随着 CO<sub>2</sub> 流量的增加,在不同微波功率下沉积得到的金刚石膜的晶粒尺寸均有从纳米级逐渐增大至微米级的变化规律,且当 CO<sub>2</sub> 流量过大时,金刚石膜的晶粒尺寸有轻微减小的趋势,这与等离子体区中 CO 等含 O 活性基团对金刚石相的刻蚀有关。同时,微波功率的提高对晶粒尺寸的增大有显著

作用,该作用在对微米金刚石膜的晶粒尺寸的影响上表现得更为明显。另外,结合图 5 可以将金刚石膜晶粒尺寸与  $\text{CO}_2$  流量的变化趋势分成 3 个部分:当  $\text{CO}_2$  流量低于 25 mL/min 时 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 50\%$ ),沉积的金刚石膜为纳米金刚石膜;当  $\text{CO}_2$  流量高于 30 mL/min ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 60\%$ ) 时,沉积得到的金刚石膜为微米金刚石膜;当  $\text{CO}_2$  流量在 25~30 mL/min 时 ( $50\% < \text{CO}_2/\text{CH}_4 < 60\%$ ),金刚石膜的晶粒尺寸存在急剧增大的现象,且在该区域内晶粒尺寸从纳米级增大至微米级的程度受到微波功率等其他工艺参数的影响,将该区域称为晶粒尺寸的过渡区。

过渡区的各沉积条件对金刚石膜沉积的影响规律还需要在接下来的工作中开展更详细的研究,但根据现有的实验结果可以推测的是,由于  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  反应的活化能较低,在该过渡区内,金刚石膜的结构性能变化会更敏感地依赖于沉积环境的变化,且在该区域内等离子体区中的活性基团  $\text{C}_2\text{H}_2$  的浓度分布状态可能会有急剧变化,使金刚石膜逐渐转变成柱状生长模式并快速沉积,从而获得晶粒尺寸较大的微米金刚石膜。

### 3 结论

1)  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  的比率对金刚石膜的表面形貌、晶粒大小、生长速率及质量等有较大影响。当保持微波功率为 1.2 kW、沉积气压为 7.0 kPa、基片温度为 850 °C、 $\text{CH}_4$  流量为 50 mL/min 时,通过调控  $\text{CO}_2$  的流量为 20 和 25 mL/min,可得到纳米金刚石膜;控制  $\text{CO}_2$  流量为 30 和 35 mL/min,可沉积得到微米金刚石膜;调控  $\text{CO}_2$  流量为 67 mL/min,可制备得到金刚石颗粒。

2) 在沉积气压为 7.0 kPa、基片温度为 850 °C、 $\text{CH}_4$  流量为 50 mL/min 时,调控微波功率分别为 0.9、1.4 和 1.8 kW,进一步分析  $\text{CO}_2$  的流量对金刚石膜晶粒尺寸的影响发现,增加  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  的流量可以显著提高金刚石膜的晶粒尺寸,且金刚石膜晶粒尺寸随  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的变化可划分为 3 个区域:当  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 < 50\%$  时,沉积得到纳米金刚石膜;当  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 60\%$  时,沉积得到微米金刚石膜;当  $50\% < \text{CO}_2/\text{CH}_4 < 60\%$  时,金刚石膜处于从纳米向微米转换的过渡状态,在该过渡区内,金刚石膜的晶粒尺寸会更敏感地受到微波功率等其他沉积条件的影响。

#### 参考文献:

[1] AN K, YU S W, LI X J, et al. Microwave Plasma Reactor with Conical-reflector for Diamond Deposition[J]. Vacuum, 2015, 117: 112-120.

- [2] KUMAR V V S. Nanocrystalline Diamond Films Growth by Microwave ECR CVD: Studies of Structural and Photoconduction Properties[J]. Vacuum, 2016, 131: 259-263.
- [3] WENG J, XIONG L W, WANG J H, et al. Investigation of Depositing Large Area Uniform Diamond Films in Multi-mode MPCVD[J]. Chamber Diamond & Related Materials, 2012, 30: 15-19.
- [4] DING M Q, LI L, FENG J. A Study of High-quality Freestanding Diamond Films Grown by MPCVD[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 5987-5991.
- [5] TACHIBANA T, ANDO Y, WATANABE A, et al. Diamond Films Grown by a 60-kW Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition System[J]. Diamond & Related Materials, 2001, 10: 1569-1572.
- [6] ZOU Y S, LI Z X, WU Y F. Deposition and Characterization of Smooth Ultra-nanocrystalline Diamond Film in  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. Vacuum, 2010, 84: 1347-1352.
- [7] YU X, AI J, YANG L, et al. Exploring Tribological Behaviour of Diamond Film by Hot-filament Chemical Vapour Deposition on Tungsten Carbide for Lunar Exploration[J]. Vacuum, 2014, 100: 41-45.
- [8] CHOI I H, WEISBECKER P, BARRAT S, et al. Growth of Highly Oriented Diamond Films by the MPCVD Technique Using  $\text{CO}-\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4-\text{H}_2$ , and  $\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2$ , Gas Mixtures[J]. Diamond & Related Materials, 2004, 13: 574-580.
- [9] WENG J, WANG J H, DAI S Y, et al. Preparation of Diamond Films with Controllable Surface Morphology, Orientation and Quality in an Overmoded Microwave Plasma CVD Chamber[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 529-534.
- [10] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, YUROV V Y, et al. High-rate Growth of Single Crystal Diamond in Microwave Plasma in  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  Gas Mixtures in Presence of Intensive Soot Formation[J]. Diamond & Related Materials, 2016, 62: 49-57.
- [11] TANG C J, FERNANDES A J S, JIANG X F, et al. Impact of High Microwave Power on Hydrogen Impurity Trapping in Nanocrystalline Diamond Films Grown with Simultaneous Nitrogen and Oxygen Addition into Methane/Hydrogen Plasma[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 434: 36-41.
- [12] LIU C, WANG J H, WENG J. Growth of Micro and Nanocrystalline Dual Layer Composite Diamond Films by Microwave Plasma CVD: Influence of  $\text{CO}_2$ , Concentration on Growth of Nano-layer[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 410: 30-34.
- [13] BABCHENKO O, REMES Z, IZAK T, et al. Deposition of Nanocrystalline Diamond Films on Temperature Sensitive Substrates for Infrared Reflectance Spectroscopy[J]. Physica Status Solidi, 2011, 248: 2736-2739.
- [14] IZAK T, BABCHENKO O, VARGA M, et al. Low

- Temperature Diamond Growth by Linear Antenna Plasma CVD Over Large Area[J]. *Physica Status Solidi*, 2012, 249: 2600-2603.
- [15] YOKOTA Y, ANDO Y, KOBASHI K, et al. Morphology Control of Diamond Films in the Region of  $\alpha=1\sim1.5$  Using a 60-kW Microwave Plasma CVD Reactor[J]. *Diamond & Related Materials*, 2003, 12: 295-297.
- [16] AMARAL M, FERNANDES A J S, VILA M, et al. Growth Rate Improvements in the Hot-filament CVD Deposition of Nanocrystalline Diamond[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15: 1822-1827.
- [17] TANG C J, ABE I, FERNANDES A J S, et al. A New Regime for High Rate Growth of Nanocrystalline Diamond Films Using High Power and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Plasma[J]. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20: 304-309.
- [18] KLAUSER F, STEINMÜLLER-NETHL D, KAINDL R, et al. Raman Studies of Nano- and Ultra- nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-filament CVD [J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2010, 16: 127-135.
- [19] FUENTES-FERNANDEZ E M A, ALCANTAR-PEÑA J J, LEE G, et al. Synthesis and Characterization of Microcrystalline Diamond to Ultrananocrystalline Diamond Films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for Scaling to Large Area Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 63: 62-68.
- [20] PETHERBRIDGE J R, MAY P W, PEARCE S R J, et al. Low Temperature Diamond Growth Using CO/CH Plasmas: Molecular Beam Mass Spectrometry and Computer Simulation Investigations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89: 1484-1492.
- [21] MAHONEY E J, TRUSCOTT B S, ASHFOLD M N, et al. Optical Emission from C<sub>2</sub><sup>-</sup> Anions in Microwave-activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Plasmas for Chemical Vapour Deposition of Diamond[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121: 2760-2772.
- [22] MAY O, FEDOR J, IBÁÑEZ B C, et al. Absolute Cross Sections for Dissociative Electron Attachment to Acetylene and Diacetylene[J]. *Physical Review A*, 2008, 77: 1912-1917.
- [23] SZYMAŃSKA E, ADEI I, KRISHNAKUMAR E, et al. Electron Impact Induced Anion Production in Acetylene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 3425.
- [24] LOCHT R. Mass Spectrometric Investigation of the Appearance of Negative Ions by Dissociative Electron Attachment in Polyatomic Molecules[J]. *Bulletin de la Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique*, 1970, LVI: 788-817.
- [25] VAN R T, LARSSON K. Effect of Coadsorbed Dopants on Diamond Initial Growth Processes: CH<sub>3</sub> Adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112: 5429.
- [26] ZHANG J Y, WANG P F, DING S J, et al. Thermodynamics Analyses of the Effect of CH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on Morphology of CVD Diamond Films[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 368: 266-268.