

膜层材料与技术

单晶金刚石外延层生长工艺研究

安康¹, 刘金龙¹, 林亮珍¹, 张博弈¹, 赵云¹, 郭彦召¹,
Tomasz Ochalski², 陈良贤¹, 魏俊俊¹, 李成明¹

(1.北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;

2.Tyndall National Institute, Cork T12R5CP, Ireland)

摘要: **目的** 研究高质量单晶金刚石外延生长工艺。**方法** 使用 X 射线白光形貌束分析了等离子体表面刻蚀处理前后单晶金刚石位错密度的变化, 随后使用等离子体刻蚀预处理工艺, 通过改变沉积温度研究了其对金刚石质量的影响。为了表征温度对单晶金刚石质量的影响程度, 使用拉曼光谱和 X 射线衍射摇摆曲线等方法分析了单晶金刚石质量以及位错密度的变化情况, 进而确定沉积高质量单晶金刚石最佳的沉积温度。**结果** X 射线白光形貌束结果显示, 未进行氢氧等离子体表面刻蚀的籽晶生长之后, 由于表面微加工、抛光引入的位错或者微裂纹, 导致生长层位错增多; 同时, 氢氧等离子体表面刻蚀实验结果显示, 刻蚀时间并非越长越好; 使用刻蚀处理过的单晶金刚石籽晶进行不同温度外延生长实验, 籽晶刻蚀后生长的金刚石拉曼峰位均在 1332.5 cm^{-1} 附近, 半高宽为 $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$ 之间。在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉积之后, X 射线摇摆曲线半高宽仅为 0.009。**结论** 使用氢氧微波等离子体刻蚀单晶金刚石, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刻蚀 40 min, 可以基本消除因微加工或者抛光引入的位错或者缺陷。经过刻蚀处理的籽晶在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备出的单晶金刚石质量最高, 位错最少, 可以满足高质量单晶金刚石的制备。

关键词: 单晶金刚石; 刻蚀; 位错; 外延生长; 质量; 形貌

中图分类号: O782.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0195-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.028

Growth Technology of Epitaxial Single Crystal Diamond Layer

AN Kang¹, LIU Jin-long¹, LIN Liang-zhen¹, ZHANG Bo-yi¹, ZHAO Yun¹, GUO Yan-zhao¹,
Tomasz Ochalski², CHEN Liang-xian¹, WEI Jun-jun¹, LI Cheng-ming¹

(1.Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China; 2.Tyndall National Institute, Cork T12R5CP, Ireland)

ABSTRACT: The work aims to study the growth technology of high quality single crystal diamond. X-ray white light topography was used to analyze the change of dislocation density in single crystal diamond on the diamond surface before and after etching processing. Then plasma etching pretreatment technology was adopted to study the effects on crystal diamond by changing the deposition temperature. To characterize the influence of temperature on quality of single crystal diamond, Raman

收稿日期: 2018-08-06; 修订日期: 2018-09-12

Received: 2018-08-06; **Revised:** 2018-09-12

基金项目: 国家重点研发计划 (No.2018YFB0406501, No.2016YFE0133200)

Fund: National Key R&D Program of China (No.2018YFB0406501, No.2016YFE0133200)

作者简介: 安康 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为金刚石膜科学与技术。

Biography: AN Kang (1989—), Male, Doctor, Research focus: diamond films science and technology.

通讯作者: 李成明 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为薄膜科学与技术。邮箱: chengmli@mater.ustb.edu.cn

Corresponding author: LI Cheng-ming (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: films science and technology. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn

spectra and X-ray rocking curves were used to analyze the change of quality and dislocation density of single crystal diamond and determine the best temperature to deposit the high-quality single crystal diamond. X-ray topography images showed that diamond seeds without surface etching by hydrogen and oxygen plasma had more dislocation density in epitaxial layer due to dislocation or micro cracks caused by surface machining or polishing. Meanwhile, the results of surface etching experiments by hydrogen and oxygen plasma showed that longer etching time was not good all the time. When the single crystal diamond seeds after the etching were tested for epitaxial growth at different temperature, the Raman peaks of single crystal diamond grown after etching were all approximately 1332.5 cm^{-1} and FWHM (Full width half maximum) were all in the range of $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$. After deposition at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, FWHM of X-ray rocking curves was as little as 0.009. Etching single crystal diamond by hydrogen and oxygen microwave plasma for 40 min at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ could almost eliminate the dislocation or defects introduced by micromachining or polishing. The single crystal diamond prepared by seeds etched at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ had the highest quality and the least dislocation and can meet the preparation requirements on high-quality single crystal diamond.

KEY WORDS: single crystal diamond; etching; dislocation; epitaxial growth; quality; morphology

金刚石是一种宽禁带半导体材料,其禁带宽度为 5.5 eV ,比常用的半导体材料 Si 高 5 倍左右。金刚石具有极其优异的物理性质,如击穿电场高 ($10\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、载流子迁移率高 (电子为 $4500\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,空穴为 $3800\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)、热导率高以及介电常数低等。优异的性质使其成为优于第三代 GaN 和 SiC 的半导体材料,特别适合应用于高温、高频大功率器件领域^[1-4]。当前制备单晶金刚石的方法有很多,主要有高温高压法、热丝化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)、直流等离子体喷射 CVD 法、直流放电 CVD 法、射频 CVD 法和微波等离子体 (microwave plasma, MP) CVD 法。其中 MPCVD 法由于具有内部无电极放电、可杜绝电极污染、微波功率可连续平稳调节、微波能量转化率高、等离子体密度高等诸多优点,是目前公认的制备高质量单晶金刚石的最佳方法^[5-8]。但半导体器件对于材料质量具有很高的要求,特别是诸如杂质、位错等缺陷的引入会对半导体材料的电学性能造成严重的影响,例如,电子器件中位错导致的漏电会使最大击穿电压下降,并且位错还可以作为电子和空穴的有效复合中心使得金刚石的载流子迁移率大幅度降低,极大地制约了金刚石在电子器件中的应用。当前通过同质外延生长的单晶金刚石能够获得的缺陷密度最低可达 400 cm^{-2} ^[9]。而通过异质外延生长的单晶金刚石尽管目前可以获得较大的尺寸,但缺陷密度始终难以降至可以接受的范围^[10-11]。因此,高质量的金刚石材料是保证其半导体应用的关键。

本文拟通过研究等离子体刻蚀对同质外延金刚石生长前后位错密度的影响,提出生长高质量单晶金刚石的最佳工艺。

1 试验及方法

1.1 金刚石单晶预处理及生长过程

将市售尺寸为 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 、(001)取向

的 Ib 型 HPHT 籽晶进行酸洗,以去除金刚石表面可能存在的非金刚石相。具体操作如下:把籽晶放入煮沸的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 混合溶液中处理 45 min, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 的体积比 5:1;然后分别在丙酮、无水乙醇以及去离子水中超声清洗 15 min,用热风吹干。这为金刚石的表面预处理提供洁净良好的表面环境。

将上述处理好的金刚石衬底籽晶放入到 MPCVD 设备腔体内部的沉积台上。本实验中使用的是石英钟罩式 MPCVD 沉积系统,已在之前的工作中进行了报道^[12]。在闭合沉积腔之后,将腔内抽至背底真空,再通入气体,启动微波,设定功率和腔压值达到所需要的温度后,通入甲烷,进行金刚石生长,达到预定的生长时间后,关闭甲烷,降低腔压和功率,关闭微波电源,待冷却至室温,取出样品。

1.2 氢氧等离子体刻蚀预处理

氢氧等离子体刻蚀与单晶金刚石外延生长过程基本相似,不同之处在于,达到所需要的温度后,通入氧气进行氢氧等离子体刻蚀,达到计划刻蚀时间后,关闭氧气,降低腔压和功率,关闭微波电源,待冷却至室温,取出样品。其中,设置的工艺参数为 O_2/H_2 比例 2%,沉积温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,研究不同刻蚀时间对金刚石单晶籽晶表面形貌的影响规律。

1.3 单晶金刚石外延生长

在优化后的刻蚀处理工艺的基础上,进一步开展不同沉积温度对外延单晶金刚石质量影响规律的研究。在氢氧等离子体刻蚀后,通过调整腔室压力与功率,控制单晶金刚石外延生长温度分别为 800 、 850 、 900 、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$,沉积时间为 8.5 h。

1.4 材料表征方法及原理

实验中采用 X 射线白光形貌束线站 (中国科学院高能物理研究所 X 射线形貌实验站),对未做表面处理而直接生长单晶外延层后的单晶金刚石籽晶进

行位错生长规律的表征。

使用激光拉曼光谱仪(中国科学院理化技术研究所 Nanophoton, JP 型, 波长 532 nm)对沉积的单晶金刚石进行质量表征, 并利用拉曼峰半高宽对沉积样品中的质量进行检测。

此外, 本文还使用 X 射线摇摆曲线检测单晶金刚石生长前后的位错变化。其基本原理为根据 X 射线衍射峰半高峰宽拟合计算晶体平均位错密度, 称为 Williamson-Hall 方法^[13]。衍射峰半高峰宽被认为由多个部分组成:

$$\beta_{\text{测}}^2 = \beta_0^2 + \beta_{\text{仪}}^2 + \beta_{\text{hkl}}^2 \quad (1)$$

即 X 射线衍射所测得的半高峰宽的平方, 可以由晶体本征半高峰宽、仪器带来的半高峰宽和 (hkl) 晶面衍射峰对应晶体结构畸变带来的半高峰宽三个部分平方加和而成。而晶格畸变带来的半高峰宽又可以分为两个部分:

$$\beta_{\text{hkl}} = \beta_s + \beta_D \quad (2)$$

β_{hkl} 是对应 (hkl) 衍射峰的半宽高, 而这个宽度被认为是两个部分构成的。 β_s 指的是由晶面间距譬如位错、畸变等原因, 带来的衍射峰半宽高变化, 可以近似地用 $\epsilon \approx \beta_s / (4 \tan \theta)$ 这个公式来表示。通过拟合半高峰宽和衍射角可以求出有效微应变 ϵ 。

位错密度由公式 (3) 给出:

$$\rho = 14.4 \epsilon^2 / b^2 \quad (3)$$

Williamson-Hall 方法提出之后又经过了多次修正^[14], 现已成为一种方便而有效的估算晶体位错密度的方法。相比使用透射电镜的人工计数测定位错密度, Williamson-Hall 方法可以测定更加宏观、更加平均的晶体位错密度。

对于单晶金刚石来说, 由于只有单一的摇摆曲线衍射峰, 无法使用线性拟合, 因此, 只采取了简单近似的 Duun 公式^[15]进行计算, 如式 (4) 所示:

$$\rho = \beta_{\text{hkl}}^2 / 9b^2 \quad (4)$$

式中, ρ 为晶体位错密度, b 为晶体位错的柏氏矢量。需要注意的是这个方法由于没有考虑晶体尺寸对半高峰宽的贡献, 所以计算可能存在一定的误差。

实验所用的 X 射线衍射装置为中国有色金属研究院的 X'Pert-MRD 仪器, 实验参数为: 扫描步长 0.0002° , 扫描电压 40 kV, 电流 30 mA。扫描使用了 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 光线, 所用单色器为 Ge(220)四晶单色器, 所用探测器为正比计数器, 仪器本征半高峰宽为 15 arcsec。对生长前、第一次生长后、反复生长后、镀膜生长后的四个样品依次测定了摇摆曲线, 测量角度为 $2\theta = 120^\circ$ 、(400) 晶面。将实验所测定数据通过洛伦兹拟合, 得到峰位和半高峰宽数据。

2 结果及分析

2.1 表面缺陷对单晶金刚石生长的影响

2.1.1 单晶金刚石表面处理的影响

单晶金刚石生长前的表面预处理至关重要。图 1 所示是在无表面刻蚀预处理的情况下, 金刚石样品的截面白光形貌图。该样品生长过程使用的工艺参数为: 功率 2.6 kW, 腔压 24 kPa, H_2 流量 300 mL/min, CH_4 流量 15 mL/min, 温度 900°C , 沉积时间 15 h。从图中可以看出, 位错由籽晶底部延伸, 几乎贯穿整个样品, 这使得在样品外表面有众多的位错露头, 这种位错露头的数量正比于位错密度。同时, 同质外延层相比, 底部的籽晶有更多的位错。这是因为界面污染和表面机械抛光损伤引起的缺陷没有去除, 导致生长过程中从界面处引入更多位错, 在后续直接生长过程中使位错遗传生长。因此, 消除籽晶表面缺陷对形成外延高质量单晶金刚石具有重要意义。



图 1 无预处理直接生长单晶金刚石的白光形貌截面图

Fig.1 X-ray topography images of single crystal diamond grown without plasma pretreatment

2.1.2 氢氧刻蚀对籽晶位错的影响

为生长高质量单晶金刚石, 通常采用 H_2/O_2 等离子体刻蚀去除因机械抛光而引入的位错缺陷, 氢氧等离子体具有各向异性刻蚀的特点, 会在位错暴露处优先刻蚀^[16]。基于前期研究结果^[17], 本实验使用 O_2/H_2 混合气氛, 体积比为 2%, 刻蚀温度为 800°C , 并对不同刻蚀时间之后的形貌进行原位观察, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 刻蚀 10 min 后, 试样表面出现很多不规则的刻蚀坑, 且随刻蚀时间的增加演变成

方形刻蚀坑。演变趋势显示, 刻蚀 40 min 后, 试样出现大量平底型金字塔刻蚀坑, 且随刻蚀时间进一步增加, 刻蚀坑单独长大或多个刻蚀坑汇聚在一起长大。从图中红圈标注位置可以看出, 随时间增加, 小坑被刻平, 另一个大刻蚀坑先形成方形坑, 接着底部被刻平; 黄色方块标记为尖底金字塔形刻蚀坑, 来自于材料本征位错^[18], 随时间变化一直存在; 蓝色椭圆标记为平底金字塔形刻蚀坑, 来自机械抛光引入的位错或者缺陷^[18], 40 min 后出现刻蚀坑, 85 min 后长

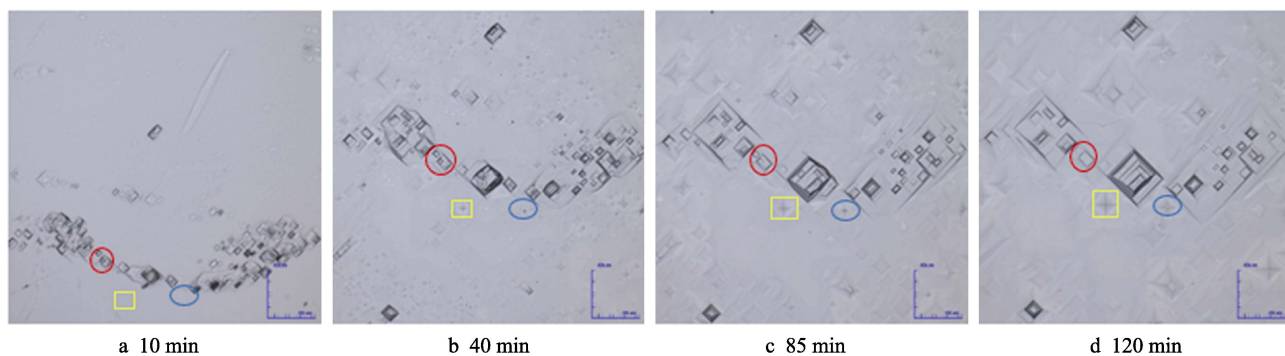


图 2 800 °C 氢氧等离子体刻蚀不同时间后的激光共聚焦显微图像

Fig.2 Laser confocal micrographs of samples after etching in H_2/O_2 plasma for different times at 800 °C

大, 120 min 后底部被氢氧等离子体刻蚀变平。尖底型金字塔和平底型金字塔是刻蚀坑主要的两种类型。

腐蚀坑来源于晶体内部所存在的缺陷, 与沉积过程相反, 存在缺陷的地方刻蚀速度更快^[19-20], 体现为凹坑的出现。其中, 沿线缺陷垂直于基底的方向刻蚀速率最快, 所以容易出现倒金字塔型的腐蚀坑。根据以上现象, 大致可以将造成腐蚀坑的缺陷来源按图 3 所示。分为三类^[16,18]: 第一类腐蚀坑缺陷 (a) 来源于基体中原生的位错 (intrinsic dislocations), 这部分位错带来的尖顶金字塔型腐蚀坑在刻蚀过程中没有明显的变化。第二类腐蚀坑缺陷 (b) 来源于机械加工、抛光带来的位错或微裂纹, 在刻蚀中先形成尖顶金字塔腐蚀坑; 当刻蚀深度到达位错或微裂纹尽头时, 尖端刻蚀速度恢复正常, 尖顶金字塔式腐蚀坑开始逐渐变平并消失; 多个平顶的腐蚀坑排成一行, 这被认为来源于按照抛光划痕出现的尖顶腐蚀坑变平。第三类腐蚀坑缺陷 (c) 来源于基体内部的包裹体杂质, 这部分尖顶的腐蚀坑在刻蚀深度到达杂质时, 杂质开始暴露出来, 并出现黑色颗粒状物质, 且随着刻蚀深度加深, 包裹体杂质暴露部分变大, 黑色颗粒变大。

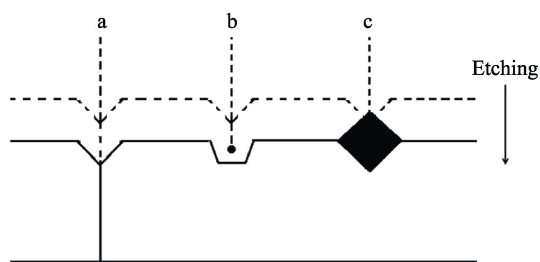


图 3 不同刻蚀坑形貌

Fig.3 Morphologies of different etching pits: a) pyramid etching pit caused by intrinsic dislocation; b) frustum etching pit caused by micro crack or dislocation which are left by machining or grinding; c) black powder caused by inclusions

氢氧等离子体刻蚀为 MPCVD 生长过程中基底预处理关键的一环, 在上述刻蚀过程中观察到了表面刻蚀坑的出现。刻蚀坑可能会随着外延生长过程向沉积层延伸, 从而使位错数量上升。虽然可以通过足够长的刻蚀时间来消除第一类机械加工缺陷带

来的刻蚀坑, 从而减少后续外延单晶金刚石的位错密度; 但 H_2/O_2 等离子体刻蚀具有各向异性, 导致表面刻蚀坑的存在, 且足够长的刻蚀时间会让表面过于粗糙, 这不利于生成光滑的表面, 不满足器件的要求。综合上述分析, 氢氧等离子体刻蚀 40 min 效果较为理想。

2.2 生长温度对外延层性质的影响规律

为了获得温度对形貌的影响规律, 在表面氢氧等离子体刻蚀处理后, 进行温度分别为 800、850、900、950 °C 的沉积对比实验。通过测量生长前后单晶中心区厚度得到的生长厚度如图 4 所示, 沉积厚度测量点选取单晶中心部分金字塔型貌少的地方。由图 4 可知, 随着温度的升高, 生长速率加快。一般认为, 基底温度的上升可以加速甲基自由基的生成和迁移, 增加台阶推移的驱动力, 从而带来生长速率的上升。

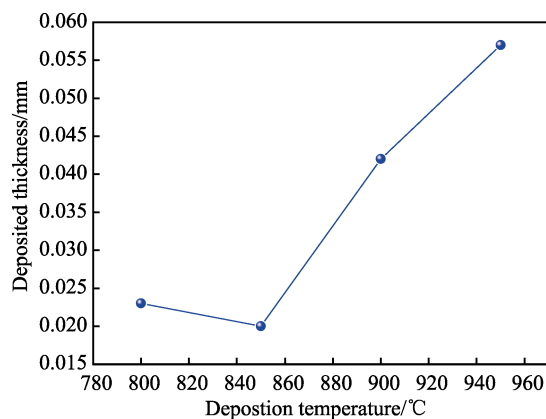


图 4 沉积厚度随生长温度的梯度变化

Fig.4 Gradient change of deposition thickness along with growth temperature

试样在不同温度下生长之后的表面形貌如图 5 所示。在图 5a 和 5b 中, 单晶边缘比较光滑, 且随着温度升高, 在单晶片周围开始产生了金字塔型貌的多晶点, 金字塔顶部为生长速率最快的晶粒取向 $\langle 110 \rangle$, 四面为四个 $\langle 111 \rangle$ 面。多晶点的出现可能是由于生长时容易在晶体边缘缺陷较多的地方形核。此外, 由图 5 可知, 较低温度时, 晶体生长表面多晶点较少,

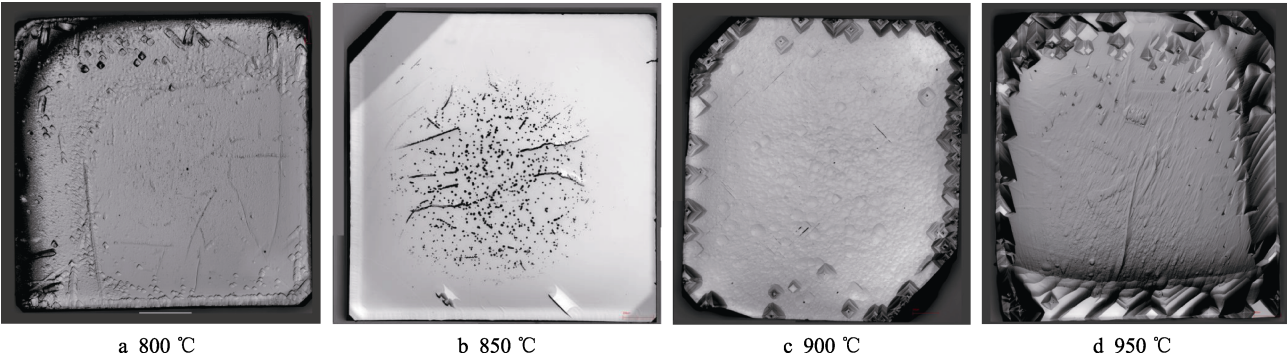


图 5 不同温度沉积的金刚石在光学显微镜下的生长形貌
Fig.5 Growth morphologies of diamond at various deposition temperatures

但生长速度缓慢；较高温度时，晶体生长较快，但边缘的多晶开始出现并随温度上升而增多。同时随着温度的上升，可能带来甲基自由基过饱和度变化，从而使得台阶生长向二维自由生长转变，使得表面形貌变得更加不规则。

四个样品生长前后的拉曼光谱测定结果如图 6 所示。因为整体质量较好，所以较难区分各个样品的

品质，为此将结果处理成如表 1 所示的形式。拉曼峰位移表征了晶体的内应力，由图和表中数据可知，四个样品生长前后的拉曼图谱上均出现了尖锐的一阶拉曼特征峰，这与单晶金刚石本征峰位 1332.5 cm^{-1} 十分接近，说明单晶样品内应力很小；同一样品生长前后的峰位对比没有明显的变化，说明温度参数对样品内应力影响不大。

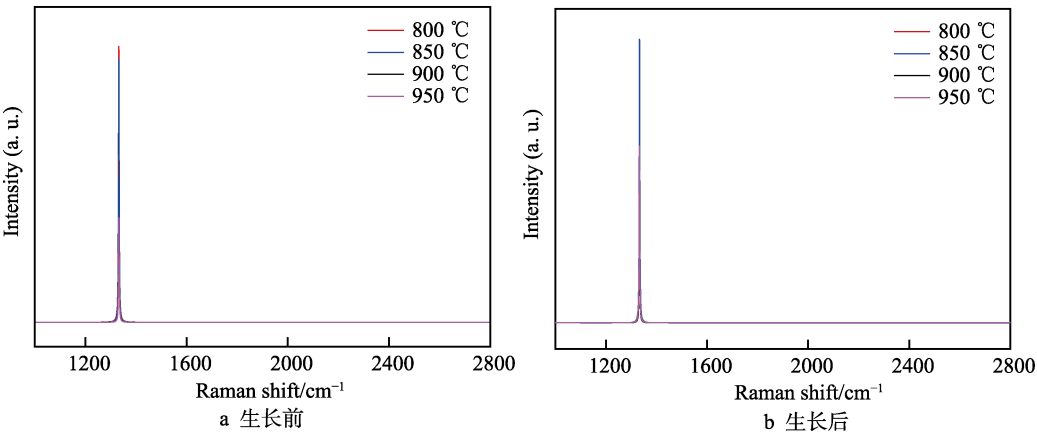


图 6 不同温度下生长前后的样品拉曼光谱图
Fig.6 Raman spectrum of different samples before and after growth at different temperatures: a) before growth; b) after growth

表 1 不同温度下生长前后的样品拉曼光谱数据
Tab.1 Raman spectra data of samples before (a) and after (b) growth at different temperatures

Samples	cm ⁻¹			
	a (800 °C)	b (850 °C)	c (900 °C)	d (950 °C)
FWHW of sample before growth	3.092 30	2.699 08	3.195 53	2.771 08
Peak position of the sample before growth	1332.649 58	1332.774 81	1332.376 68	1332.706 78
FWHW of sample after growth	2.572 46	2.646 56	2.519 36	2.699 11
Peak position of the sample after growth	1332.643 32	1332.765 00	1332.675 52	1332.395 37
Reduced proportion/%	16.81	1.95	21.16	2.60

生长前后的半高峰宽变化如图 7 所示。拉曼峰的半高峰宽表征了样品的结晶质量，如果晶体内存在缺陷等晶格畸变，那么拉曼峰将会变宽。总体而言，半高峰宽随结晶质量上升而下降。四个样品生长后拉曼半高峰宽均在 $2\sim3\text{ cm}^{-1}$ 之间，已经接近了天然高质量

无应力状态下的 IIa 级金刚石单晶 ($2.8\sim3.1\text{ cm}^{-1}$)，说明了制备的金刚石单晶结晶质量较高。在经 MPCVD 生长过后，半高峰宽均有所下降，其中 900 °C 样品峰宽下降程度最高。这反映了等离子体外延生长层的晶体质量优于单晶金刚石基底，并且随着工艺参

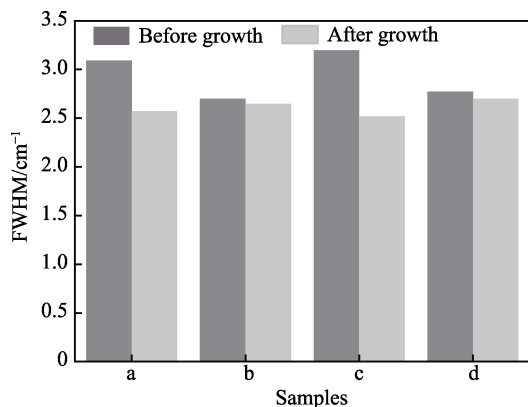


图 7 不同温度下生长前后的样品拉曼半高峰宽
Fig.7 FWHM of different samples before and after growth at different temperatures

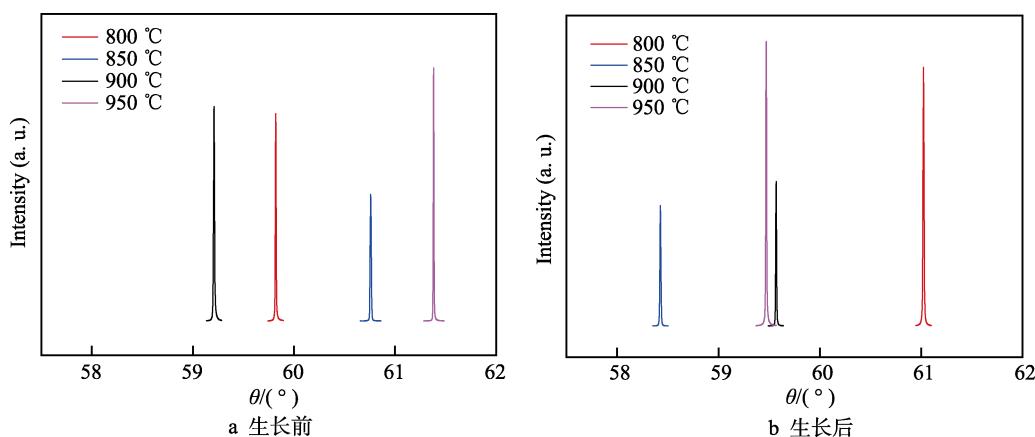


图 8 不同温度下生长前后的样品摇摆曲线

Fig.8 Rocking curves of different samples before and after growth at different temperatures: a) before growth; b) after growth

表 2 不同温度下生长前后的样品 XRD 摇摆曲线数据

Tab.2 X-ray rocking curves of different samples before and after growth at different temperatures

Samples	a (800 °C)	b (850 °C)	c (900 °C)	d (950 °C)
FWHW of sample before growth	0.0088	0.0131	0.0111	0.0081
Peak position of the sample before growth	59.8205	60.7599	59.21	61.3828
FWHW of sample after growth	0.0122	0.0114	0.009	0.0097
Peak position of the sample after growth	61.0232	58.4261	59.5691	59.4705
Reduced proportion	-0.000 071 4	0.000 041 65	0.000 042 21	-0.000 028 48

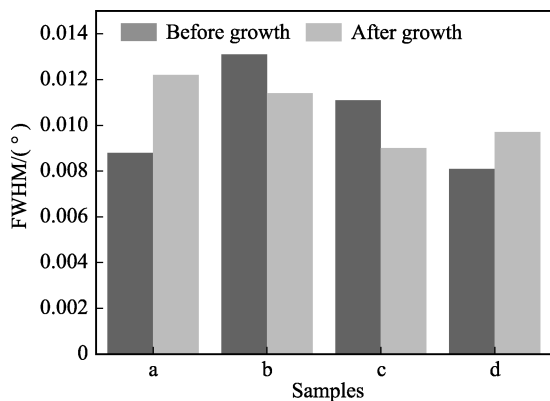


图 9 不同温度下生长前后的样品摇摆曲线半高峰宽
Fig.9 FWHM of rocking curves of different samples before and after growth at different temperatures

数的不同,沉积层晶体质量也有变化。此外,拉曼测试是对样品局部的测试,测试结果可能会随着选取的测试区域变化而变化,导致在减少百分比上规律性不够显著。

除了 Raman 光谱外,XRD 摇摆曲线也被用来表征金刚石生长前后的质量变化。四个样品生长前后的 XRD 摇摆曲线的数据如图 8 所示。由图可知,金刚石生长前后峰位均发生了变化。为了更加清晰地对比这些曲线信息,将相应数据整理成如表 2 及图 9 所示的形式。理论上根据布拉格衍射公式可算得(400)晶面的衍射角为 59.902°,但实验所测的数据均在此角度左右波动,偏差很小,所以生长前后并没有明显变化。

由于 X 射线衍射峰半高峰宽的平方与晶体内部位错密度的平方成正比,所以可使用半高峰宽平方值减少的百分比来估算晶体内部位错密度的变化。由表 2 可知,样品在 800 °C 和 950 °C 下生长后,半高峰宽变宽,说明位错数量上升;850 °C 和 900 °C 样品的半高峰宽均有所下降,说明位错数量下降,其下降比例相近。这可能是由于在沉积过程中,同时存在氢气等离子体的刻蚀过程和碳的沉积生长过程,由于基底温度的上升加剧了氢气等离子体的刻蚀,从而使得基底缺陷上升,位错增加。相比而言,在较低温度下的刻蚀不充分,也不利于位错数目的下降。其中,950 °C 位错密度上升远远高于 800 °C 样品,这是由于金刚石单晶在沉积过程中伴随着表面形貌的粗糙化和杂质

缺陷的增加, 并且高温时的生长速率也高于低温时, 这使得较高的温度更加不利于低位错密度单晶金刚石的制备。

总体而言, 适中温度下金刚石沉积层的位错密度低于 HPHT 法单晶基体; 较高和较低的温度都带来了位错密度的上升, 且较高温度下位错密度上升更为显著。

综上所述, 随着生长温度的升高, 样品生长速率增大, 但伴随着表面形貌的粗糙化和多晶颗粒的出现, 化学气相沉积制备所得的金刚石膜内应力较小, 并且和高温高压法的基底相比, 结晶质量有不同程度的上升, 900 °C 样品结晶质量最佳; 在较高和较低的温度下所生长的样品位错数量有着不同程度的上升, 850 °C 和 900 °C 下的样品位错数量下降, 下降程度近似。据此可以判断, 在其他参数相同的情况下, 900 °C 生长的样品质量最佳。

3 结论

1) 对高质量金刚石单晶沉积工艺进行的研究, 主要包含氢氧等离子体刻蚀时间以及沉积温度两方面。

2) X 射线白光形貌束结果显示, 对未进行表面刻蚀处理的金刚石而言, 由于位错遗传以及机加工、抛光引入的缺陷, 导致其单晶生长层的位错增多。对经表面刻蚀处理的金刚石而言, 氢氧等离子体刻蚀形貌随刻蚀时间而改变, 在位错处优先刻蚀形成尖底型金字塔型貌刻蚀坑; 而当微加工、抛光引起的微裂纹或者位错刻蚀结束后, 会形成平底型金字塔型貌刻蚀坑。

3) 对经不同温度生长的单晶金刚石外延层, 拉曼结果显示, 氢氧等离子体刻蚀之后, 其生长层内部位错减少。且摇摆曲线结果显示, 在合适的温度下, 生长层位错同样减少。综合误差等因素后, 可以认为 900 °C 生长的单晶外延层质量最佳。

参考文献:

- [1] 黑立富. 气体循环直流旋转电弧等离子体喷射法生长金刚石大单晶研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
HEI Li-fu. Synthesis of large homoepitaxial single crystal diamond by DC arc plasma jet CVD with rotating arc and operated at gas recycling mode[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [2] FIELD J E. The properties of natural and synthetic diamond[M]. New York: Academic Press, 1992.
- [3] 刘金龙, 安康, 陈良贤, 等. CVD 金刚石自支撑膜的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 1-10.
LIU Jin-long, AN Kang, CHEN Liang-xian, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 1-10.
- [4] AN K, CHEN L, YAN X, et al. Fracture behavior of diamond films deposited by DC arc plasma jet CVD[J]. Ceramic international, 2018, 44: 13402-13408.
- [5] ACHARD J, SILVA F, TALLAIRE A, et al. High quality MPACVD diamond single crystal growth: High microwave power density regime[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2017, 40: 6175-6188.
- [6] FRIEL I, CLEWES S L, DHILLON H K, et al. Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition[J]. Diamond and related materials, 2009, 18: 808-815.
- [7] ACHARD J, TALLAIRE A, MILLE V, et al. Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates[J]. Physica status solidi A, 2014, 211: 2264-2267.
- [8] YAMADA H, CHAYAHARA A, MOKUNO Y, et al. Effect of Ar addition on uniformity of diamond growth by using microwave plasma chemical vapor deposition[J]. Diamond and related materials, 2018, 87: 143-148.
- [9] YAMADA H, CHAYAHARA A, OHMAGARI S, et al. Factors to control uniformity of single crystal diamond growth by using microwave plasma CVD[J]. Diamond and related materials, 2016, 63: 17-20.
- [10] LIANG Q, YAN C, MENG Y, et al. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond[J]. Diamond and related materials, 2009, 18: 698-703.
- [11] NAAMOUN M, TALLAIRE A, DOPPELT P, et al. Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks[J]. Diamond and related materials, 2015, 58: 62-68.
- [12] AN K, CHEN L, LIU J, et al. The effect of substrate holder size on the electric field and discharge plasma on diamond-film formation at high deposition rates during MPCVD[J]. Plasma science and technology, 2017, 19: 13402-13408.
- [13] WILLIAMSON G K, HALL W H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram[J]. Acta metallurgica, 1953, 1: 22-31.
- [14] SINGLA G, SINGH K, PANDEY O P. Williamson-hall study on synthesized nanocrystalline tungsten carbide (WC)[J]. Applied physics A, 2013, 113: 237-242.
- [15] UNGAR T, BORBELY A. The effect of dislocation contrast on X-ray line broadening: A new approach to line profile analysis[J]. Applied physics letters, 1996, 69: 3173-3175.
- [16] ACHARD J, SILVA F, BRINZA O, et al. Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment[J]. Physica status solidi A, 2009, 206: 1949-1954.
- [17] 林亮珍. 电子级单晶金刚石的外延生长与高性能表面导电沟道构建研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
LIN Liang-zhen. The study on epitaxial growth of electronic-grade single crystal diamond and the building of high-performance surface conducting channel[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [18] SUBOUCHIN T, MOKUNO Y, SHIKAT A S. Characterizations of etch pits formed on single crystal diamond surface using oxygen/hydrogen plasma surface treatment[J]. Diamond and related materials, 2016, 63: 43-46.
- [19] LIU J, LIN L, ZHAO Y, et al. Homo-epitaxial growth of single crystal diamond in the purified environment by active O atoms[J]. Vacuum, 2018, 155: 391-397.
- [20] ZHAO Y, GUO Y, LIN L, et al. Comparison of the quality of single-crystal diamonds grown on two types of seed substrates by MPCVD[J]. Journal of crystal growth, 2018, 491: 89-96.