文章编号：1000-5773(2008)03-0265-04

金刚石厚膜的微结构研究*

姜志刚[1]，冯玉玲[2]，郑 涛[2]，李红东[1]，李 博[1]，郑艳彬[1]，林志伟[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 长春理工大学物理系，吉林长春 130022)

摘要：采用直流辉光等离子体化学气相沉积金刚石厚膜，利用氢的微波等离子体对抛光的金刚石厚膜截面进行刻蚀，用扫描电子显微镜、激光拉曼光谱仪研究了金刚石厚膜的微结构及杂质、缺陷的分布。结果表明：杂质、空洞主要富集在晶界处；在金刚石膜的生长过程中，随着甲烷流量的增加，晶界密度、空洞、晶粒内部缺陷、杂质含量逐渐增加，晶界的排列从以纵向为主过渡到网状结构。

关键词：金刚石厚膜；等离子体刻蚀；生长特性；晶界
中图分类号：O521.2；O613.71 **文献标识码**：A

1 引 言

金刚石膜具有优异的物理化学性能，在航天航空、电子、机械等领域具有广阔的应用前景[1]。随着金刚石膜制备技术的日益成熟和应用的推广，金刚石膜的微观结构以及对各种性能的影响已成为人们研究的热点，传统方法主要是研究金刚石薄膜生长初期或生长面上的特性及微结构，包括基底材料的选择，成核特性[2]、外延生长[3-4]、高取向生长[5]、晶粒形貌、晶粒尺寸、掺杂对生长面的影响[6]、杂质成分和分布[7-8]，以及生长过程中的二次成核、柱状生长和孪晶现象[9]等。一般来说金刚石膜是多晶材料[10]，微结构对厚膜性能的影响是研究者关注的重点之一[11]，由于晶界处的原子存在悬键以及杂质的晶界偏析现象[12]，金刚石膜的晶界对其热导率、机械性能等有明显的影响[13-15]。至今，金刚石厚膜的截面晶界形貌还没有得到直接观测和深入研究，截面晶界能够反映整个晶体生长过程中的生长特性，有助于更全面、更直接地分析金刚石厚膜微结构特点对性能的影响。本工作利用氢的微波等离子体刻蚀抛光的金刚石膜截面，用低倍扫描电子显微镜直接观测晶界形貌，研究金刚石膜截面晶界的特点。

2 实 验

2.1 金刚石厚膜的制备

以氢气和甲烷为原料，采用直流辉光等离子体 CVD 方法[16]在∅50 mm 的钼圆基片上沉积金刚石膜，实验条件如表 1 所示，甲烷流量分别为 2、5 和 8 mL/min，所制备的 3 个金刚石膜样品的厚度在 0.5 mm 以上。

表 1 金刚石膜制备条件

Table 1 Experiment parameters for producing CVD diamond films

Pressure /(kPa)	H_2 flux rate /(mL/min)	Anode-cathode distance /(mm)	Discharge current /(A)	Substrate temperature /(℃)	Cathode temperature /(℃)	Substrate diameter /(mm)	Cathode diameter /(mm)
17.332	200	32	9	950	800	50	70

* **收稿日期**：2007-07-09；**修回日期**：2007-10-17
基金项目：吉林省科技攻关项目(20070314)
作者简介：姜志刚(1964—)，男，博士，副教授，主要从事超硬薄膜的制备与应用研究. E-mail：jiangzg@jlu.edu.cn

2.2 金刚石厚膜晶界的刻蚀

对于金属样品来说，表面抛光后采用稀酸腐蚀的方法可以观察到晶界，但是，金刚石膜具有良好的耐酸碱、抗腐蚀特性，传统的方法不易得到可观测的晶界。为了观察金刚石膜的晶界，对金刚石厚膜的截面首先进行镜面抛光，然后采用氢的微波等离子体刻蚀，按照下列步骤进行处理，在电子显微镜下清晰地观察到了金刚石膜的晶界。

(1) 用 YAG 激光器把金刚石厚膜切割成 2 mm×10 mm 的条状。

(2) 用金刚石砂轮对金刚石厚膜的截面进行镜面抛光。

(3) 用微波产生的氢等离子体对抛光的金刚石厚膜截面进行刻蚀，刻蚀条件为：微波功率 400 W，刻蚀温度 850 ℃，气体压强 3 kPa，刻蚀时间 8 h。

2.3 测试

利用日本日立 X-650 型扫描电子显微镜观测金刚石厚膜的截面晶界形貌，利用英国 Renishaw-inVia型共聚焦激光拉曼光谱仪测试金刚石膜的拉曼光谱。

3 结果与讨论

3.1 金刚石厚膜表征

在表 1 的条件下、甲烷流量为 2、5 和 8 mL/min 时，制备出的金刚石膜的拉曼光谱如图 1 中(a)、(b)、(c)所示，从图中的拉曼谱可以看到，3 个样品在 1 332 cm^{-1} 波数附近具有明显的金刚石特征散射峰，而在 1 580 cm^{-1} 附近的非金刚石碳峰随着甲烷流量的增加而变得逐渐明显，说明随着甲烷流量的增加金刚石膜的品质下降。

图 2 是金刚石膜沿着生长方向劈裂后其截面未抛光刻蚀的 SEM 照片。从图中看出，截面的纹络以纵向为主，说明金刚石膜的生长是柱状生长[17]。但是，在这样的照片中并不能清晰地看到金刚石膜的晶界，因此也很难得到更多的有关金刚石厚膜生长特性的信息。

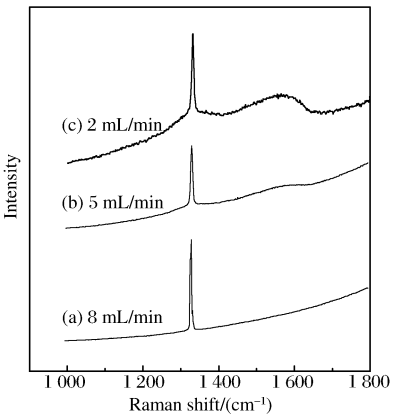


图 1 金刚石膜的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of diamond thick films under methane flow rates



图 2 未经处理的金刚石膜截面 SEM 照片
(图中箭头表示生长方向)

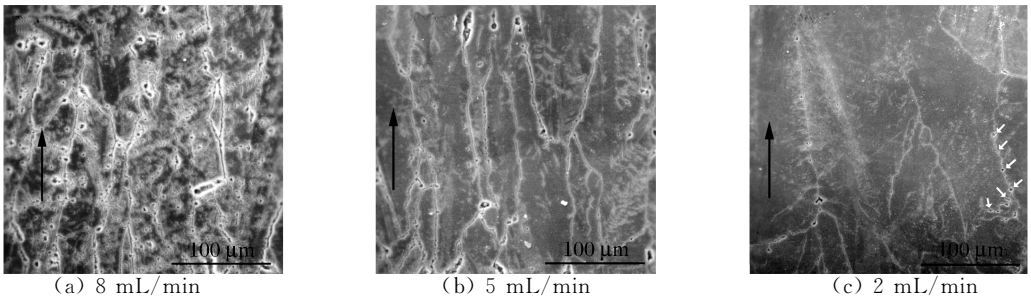
Fig. 2 SEM micrograph of the untreated cross section of diamond thick films
(The arrow is an indication of the growth direction)

3.2 金刚石膜的晶界特点

氢原子对金刚石、石墨、非晶碳都有刻蚀作用，但刻蚀能力不同，非金刚石碳相和杂质更容易被刻蚀[18-19]，因此，金刚石厚膜晶界或缺陷在氢的微波等离子体下容易被刻蚀出明显的痕迹。在不同的甲烷流量下制备的 3 个金刚石膜样品经过截面抛光刻蚀后的 SEM 照片如图 3 所示，可清晰地观察到金刚石厚膜的截面晶界形貌。

金刚石膜截面的晶界有分枝，分枝意味着有些晶粒的生长受到抑制而停止生长，同时存在二次成核现象；在抛光刻蚀的截面上可观察到被刻蚀的斑点，如图 3(a)所示，这些斑点主要位于晶界和晶界分枝

的节点上,说明金刚石厚膜在生长过程的二次成核处或晶界中集聚较多的杂质或者存在没有被填满的空洞。在抛光的晶粒面上也有被刻蚀的较小的斑点或细而短的线,如图 3(b)和图 3(c)所示,说明在晶粒内部存在缺陷或杂质。相比之下,晶界上被刻蚀的点或线比晶粒面上更明显,说明了晶界是非金刚石碳相和其它杂质富集的主要区域。



(a) 8 mL/min　(b) 5 mL/min　(c) 2 mL/min

(The black arrows indicate the growth direction, and the white arrows point to the defects along the grain boundary in the 2 mL/min film)

图 3　金刚石膜的晶界形貌

Fig. 3　SEM image showing microstructures of diamond thick films under methane flow rates

3.3　甲烷流量对金刚石膜晶界的影响

甲烷流量为 2 mL/min 时制备的金刚石膜,对其抛光刻蚀后看出,其晶界细而浅,晶界密度小,晶粒大,在晶界处和被抛光的晶粒面上被刻蚀的坑点痕迹不明显。说明了晶粒之间结合紧密,晶界中的杂质含量少,晶粒内部的缺陷少。金刚石膜的品质高,在拉曼光谱图 1(a)中看不出有非金刚石相的散射峰。

甲烷流量为 5 mL/min 时,金刚石膜的晶界密度有明显提高,晶界被刻蚀得粗而深,晶界处的空洞明显增多,在被抛光的晶粒面上有明显的刻蚀点和刻蚀线的迹象。晶粒的纵向尺寸虽然还很大,但横向尺寸明显减小。表明晶粒之间结合得较差,金刚石膜的品质下降。在拉曼光谱图 1(b)中,在 1580 cm^{-1} 波数附近有非金刚石相的散射峰。

当甲烷流量为 8 mL/min 时,制备的金刚石膜经过刻蚀后,空洞密集,晶界密度相当大,晶界呈现网状结构,金刚石膜似乎是由晶粒堆砌而成,晶粒的纵向尺寸和横向尺寸都明显减小,这些将导致金刚石膜的质量进一步降低。在拉曼光谱图 1(c)中,1580 cm^{-1} 波数附近的非金刚石相的散射峰很强。

低甲烷流量制备的金刚石膜截面的晶界纹络主要沿着生长方向排列,说明晶粒的纵向尺寸(在生长方向的尺寸)大于横向尺寸,金刚石膜具有柱状生长特性;高甲烷流量沉积金刚石膜的截面晶界密度明显增加,晶界纹络呈现网状结构,金刚石膜似乎是由晶粒堆砌而成。

4　结　论

采用氢的微波等离子体对抛光的金刚石厚膜的截面进行了刻蚀,清晰地观察到了金刚石厚膜的晶界和空洞;随着甲烷流量的增加,金刚石膜的晶界密度增加,空洞、缺陷增多,晶界由沿着生长方向排列为主过渡到网状结构。

References:

[1] Coe S E, Sussmann R S. Optical, Thermal and Mechanical Properties of CVD Diamond [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 1726.

[2] Lizuka M, Ikawa H, Fukunaga O. Nucleation and Growth of Diamond Using Ni-Ti, Ni-Nb and Fe-B Alloy as Solvents [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5: 38.

[3] McCauley T S, Vohra Y K. Homoepitaxial Diamond Film Deposition on a Brilliant Cut Diamond Anvil [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(12): 1486.

[4] Schreck M, Roll H, Stritzker B. Diamond/Ir/$SrTiO_3$: A Material Combination for Improved Heteroepitaxial Dia-

mond Films [J]. Appl Phys Lett,1999,74(5):650.
[5] Janischowsky K,Stammler M,Ley L. High Quality Textured Growth of Oriented Diamond Thin Films on Si (100) in a Hot Filament-CVD System [J]. Diamond and Related Materials,1999,8:179.
[6] Huang B R,Wu C H,Ke W Z. Surface Analysis of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Films Deposited by a Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition System [J]. Materials Chemistry and Physics,1999,59:143.
[7] Ross M C. Micro-Raman Fingerprint of Grain Boundary in [100] Oriented Diamond Films:Stress Distribution and Diamond Phases [J]. Appl Phys Lett,1998,73(9):1203.
[8] Conte G,Rossi M C,Salvatori S,et al. Grain Boundary Transport in X-Ray Irradiated Polycrystalline Diamond [J]. J Appl Phys,2003,93(10):6078.
[9] Sun H P,Yu S,Jiang Z G,et al. Twin-Step-Related Growth Phenomena of Thick Diamond Film [J]. Diamond and Related Materials,1996,5:1308.
[10] Takayuki Toyama,Yasuo Koide,Masanori Murakami. Field Emission of Polycrystalline Diamond Films Grown by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition. Ⅰ. Effects of Surface Morphology of Diamond [J]. Diamond and Related Materials,2002,11:1897.
[11] Young T F,Liu T S,Jung D J. Microstructural and Electrical Studies of Nitrogen Doped Diamond Thin Films Grown by Microwave Plasma CVD [J]. Surface & Coatings Technology,2006,200:3145.
[12] Ichinose H,Nakanose M. Atomic and Electronic Structure of Diamond Grain Boundaries Analyzed [J]. Thin Solid Films,1998,319:87.
[13] Worner E,Pleuler E,Wild C,et al. Thermal and Optical Properties of High Purity CVD-Diamond Discs Doped [J]. Diamond and Related Materials,2003,12:744.
[14] Wolter S D,Borca-Tasciuc D -A,Chen G,et al. Thermal Conductivity of Epitaxially Textured Diamond Films [J]. Diamond and Related Materials,2003,12:61.
[15] Steinbach D, Fioter A,Guttler H,et al. Microscopic Measurements of the Electrical Properties of Highly Oriented B-Doped Diamond Films:Influence of Grain Boundaries [J]. Diamond and Related Materials,1999,8:273.
[16] Bai Y Z,Jin Z S,Jiang Z G,et al. Influence of Hot Cathode Glow Discharge on the Deposition of Diamond Films [J]. Chinese Journal of Materials Research,2003,17(5):537. (in Chinese)
白亦真,金曾孙,姜志刚,等. 热阴极辉光放电对金刚石膜沉积的影响 [J]. 材料研究学报,2003,17(5):537.
[17] Jin Z S,Jiang Z G,Bai Y Z,et al. Synthesis of Thick Diamond Film by Direct Current Hot-Cathode Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Chinese Physics Letters,2002,19(9):1374.
[18] Laikhtman A, Hoffman A. Enhancement of Secondary Electron Emission by Annealing and Microwavehydrogen Plasma Treatment of Ion-Beam-Damaged Diamond Films [J]. J Appl Phys,2002,19(4):2481.
[19] Stoner B R,Tessmer G J,Dreifus D L. Bias Assisted Etching of Diamond in a Conventional Chemical Vapor Deposition Reactor [J]. Appl Phys Lett,1993,62(15):1803.

Investigation on Grain Boundaries and Related Abradability of Diamond Thick Films

JIANG Zhi-Gang[1],FENG Yu-Ling[2],ZHENG Tao[2],LI Hong-Dong[1],
LI Bo[1],ZHENG Yan-Bin[1],LIN Zhi-Wei[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,Changchun* 130012,*China*;
2. *Changchun University of Science and Technology,Changchun* 130022,*China*)

Abstract:The polished cross-section of the diamond thick films deposited by direct current glow discharge plasma was etched by hydrogen microwave plasma. The grain boundaries and the defects in the films have been directly observed using scanning electron microscopy(SEM). It is found that the non-diamond impurities,and the holes normally appear along the grain boundaries;and at high(low) methane flow rate corresponding to the constant hydrogen flow rate,the films consist of high(low) density of grain boundaries with netted texture.

Key words:diamond thick film;plasma etching;growth characteristics;grain boundary