

氩气浓度对热丝法化学气相沉积纳米金刚石膜的影响

任 瑛¹, 张贵锋¹, 侯晓多¹, 姜 辛²

(1. 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 德国锡根大学材料工程学院, 锡根 57056)

摘 要: 采用热丝化学气相沉积方法, 以 Ar + CH₄ + H₂ 混合气体作为气源, 通过改变氩气浓度, 在单晶硅(100)基片上沉积纳米金刚石膜; 采用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪等分析了纳米金刚石膜的形貌、微结构以及残余应力。结果表明: 随着氩气浓度的增大, 膜的晶粒尺寸逐渐减小到纳米级; 由于晶粒细化导致膜内残余应力由拉应力变为压应力, 并且压应力随氩气浓度的增大呈现先增大后减小的趋势; 当氩气体积分数为 98% 时, 即在贫氢的气氛中成功获得了平均晶粒尺寸为 54 nm、均方根粗糙度约为 14.7 nm 的纳米金刚石膜。

关键词: 纳米金刚石膜; 热丝化学气相沉积; 氩气浓度

中图分类号: TQ161.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3738(2009)11-0061-04

Influence of Ar Concentration on Nano-crystalline Diamond Films Prepared by Hot-filament Chemical Vapor Deposition

REN Ying¹, ZHANG Gui-feng¹, HOU Xiao-duo¹, JIANG Xin²

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Electron, Ion and Laser Beams, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Institute of Materials Engineering, Siegen University, Siegen 57076, Germany)

Abstract: Nano-crystalline diamond (NCD) films were deposited on single crystal Si (100) with Ar + CH₄ + H₂ gas mixtures as gas source using hot filament chemical vapor deposition method with different Ar volume fractions. The surface morphology, microstructure and residual stress of the nano-crystalline diamond films were analyzed by using SEM, AFM, XRD and Raman spectrometry. The results show that the grain sizes decreased to nanometer dimensions with the increase of Ar volume fraction. The film residual stress transformed from the tensile stress to compressive stress due to the grain refining. The residual compressive stress increased first and then decreased as increasing the Ar volume fraction. It was found that NCD films with an average grain size of 54 nm and a roughness of about 14.7 nm had been successfully synthesized in the poor-hydrogen atmosphere with 98% Ar.

Key words: nano-crystalline diamond film; hot filament chemical vapor deposition; Ar concentration

0 引 言

纳米金刚石(NCD)膜不仅具有常规金刚石膜优异的物理和化学性质,还具有表面光滑、摩擦因数小等优点,可望成为更为理想的工模具表面耐磨层^[1],因而引起了人们的广泛兴趣。

由于 NCD 膜制备的关键是提高二次形核率,而氩气会抑制金刚石的二次形核,所以降低气源中

氩气浓度有助于 NCD 膜的生长。同时, NCD 膜中所含的游离态氢会使膜产生内应力,影响其的实际应用。基于此原理,一些研究者^[1-2]在传统气源 CH₄ + H₂ 中添加大量的氩气,采用微波等离子体化学气相沉积(MWCVD)法成功地制备了高质量的纳米金刚石膜。与 MWCVD 法相比,热丝化学气相沉积(HFCVD)法因具有设备简单、成本低廉、可以大面积沉积金刚石膜等优点^[3-4]而被广泛应用。如果能在低成本的 HFCVD 装置中,使用贫氢的 Ar + H₂ + CH₄ 气源仍能制备出高质量的 NCD 膜,那么此膜就更易实现产业化生产,然而目前还未见到此

收稿日期:2008-10-16; 修订日期:2009-05-04

作者简介:任 瑛(1982-),女,山西大同人,硕士研究生。

导师:张贵锋教授

方面的研究报道。因此,作者采用 HFCVD 方法,以 $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ 为气源,在不同的氩气浓度条件下制备了低应力的 NCD 膜,并研究了氩气浓度对所制备膜的形貌与结构的影响。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

基体材料为表面尺寸 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 p 型单面抛光硅(100)片,用粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏抛光 10 min 后,分别放入丙酮和乙醇中各超声清洗 10 min ,取出后快速吹干并固定于沉积装置的基体架上。反应气体使用 $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ 混合气体,浓度由气体流量计控制, CH_4 流量保持 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 不变,控制氩气和氢气的总流量为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 $16.7\% \sim 98.0\%$ (体积分数) 范围内改变氩气与氩气 + 氢气的比例。在 DC450 型膜沉积装置上进行热丝化学气相沉积试验,金属灯丝为 $\phi 0.6 \text{ mm}$ 的钨丝,灯丝与基体的距离保持在 3 mm 。将背底抽真空至 $7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后通入反应气体,膜沉积期间真空室内的压力保持在 5 kPa 左右,灯丝温度 2000 ,相应的基体温度约为 750 ,沉积时间为 4 h 。

1.2 试验方法

采用 Jeol-J SM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察膜的表面形貌;用 CSPM 4000 型原子力显微镜(AFM)观察膜晶粒尺寸及表面形貌;用 INVIA 型拉曼光谱仪对膜进行拉曼光谱分析,激光波长为 632.8 nm (氦-氩激光器),功率为 35 MW ;用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对膜进行

物相分析;用拉曼谱和 X 射线衍射谱考察膜的结构特征,用拉曼峰位偏移对膜的残余应力进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 表面形貌

由图 1 可知,当氩气体积分数为 16.7% 时,所沉积的金刚石颗粒发生团聚,大的团簇晶粒棱角分明,结构完整;颗粒平均尺寸约为 $10 \mu\text{m}$,并弥散分布在硅基体表面。随着氩气体积分数的增加(33%),金刚石颗粒形状更加完整,膜结构更为致密,晶形也比较清晰,而且在较大的晶粒间出现了较多的微小晶粒,这是由于在表面上二次成核生长的结果。当氩气体积分数在 $75\% \sim 91.6\%$ 时,金刚石膜表面不再出现明显的棱角,晶粒显著减小并发生合并,由于氢气体积分数降低,其对石墨等非金刚石相的刻蚀作用降低,使其呈现为球型菜花状,球型菜花状晶粒是由很多二次成核生长的金刚石微晶聚集而成的,此晶粒的出现说明金刚石膜的结晶质量下降,晶形变差。随着氩气体积分数继续增大到 93% 和 98% 时,晶粒又变得非常细小。

由图 2 可见,当氩气体积分数为 98% 时,膜的平均晶粒尺寸为 54 nm ,均方根粗糙度为 14.7 nm 。

2.2 XRD 谱

由图 3 可见,当氩气体积分数为 33% 时,制备的膜存在尖锐的(111),(220)和(311)金刚石特征衍射峰,表明此膜具有较完整的晶体结构,主要呈现(111)晶面取向。当氩气体积分数增大到 75% 时,(111)和(311)金刚石衍射峰已经消失,而(220)衍射

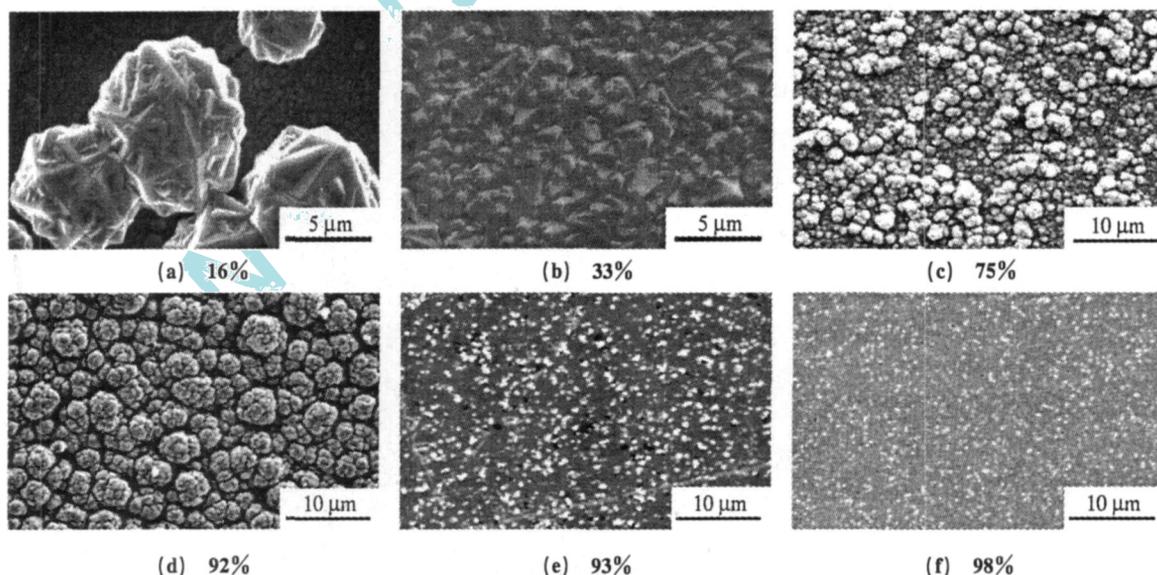


图 1 不同氩气体积分数条件下沉积金刚石膜的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of diamond films deposited with different Ar volume fractions

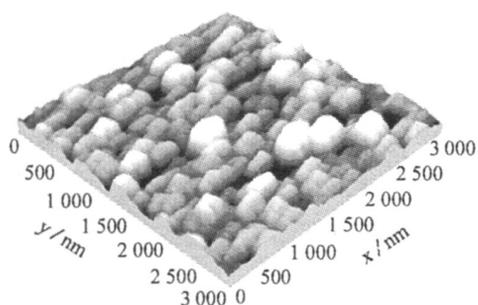


图2 氩气体积分数为98%时NCD薄膜的AFM形貌
Fig.2 AFM image of the NCD film deposited with Ar volume fraction of 98 %

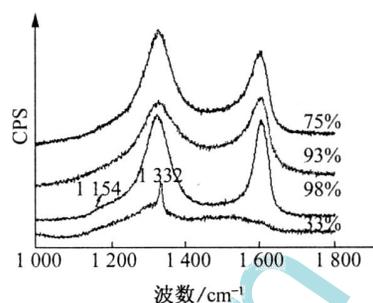


图4 不同氩气体积分数下沉积金刚石薄膜的拉曼谱
Fig.4 Raman spectra of diamond films deposited with different Ar volume fractions

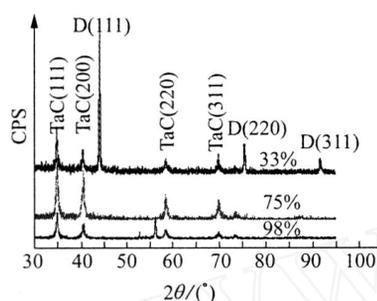


图3 不同氩气浓度下沉积金刚石薄膜的XRD谱
Fig.3 XRD patterns of diamond films deposited with different Ar volume fractions

峰降低且半高宽比较宽。当氩气体积分数达到98%时,所有金刚石特征峰都未出现,可能的原因有二:一是制备的膜不含有金刚石颗粒;二是由于晶体颗粒的纳米效应以及含有较多的晶界。

2.3 拉曼谱

由图4可见,当氩气体积分数为33%时,金刚石的特征峰 1332 cm^{-1} 比较尖锐,其半峰宽比较窄,表明该膜金刚石相的含量较多,具有良好的晶体结构;在 1550 cm^{-1} 附近出现的微弱的宽散射峰,则是由于膜晶界处存在 sp^2 结构的石墨与非晶碳所致^[5]。当氩气体积分数增加到75%~93%时,金刚石特征峰的半峰宽变宽,峰强降低,而相对应的非金刚石相的特征峰峰强相对增加,这与膜中的晶粒尺寸减小及金刚石的含量减少有关,这是晶粒减小到纳米尺度的结果^[2]。进一步增加氩气体积分数至98%时,膜的金刚石特征峰又开始增强,而非金刚石相的峰强相对降低。可能是由于氩气体积分数较高时,氢原子的数量不足以保证金刚石的生长,但由于氩激发态的能量和氢原子从基态所获得的能量有适当的匹配,则氩气被灯丝激发后,可以导致氢原子的产生,增加了对石墨等非金刚石相的刻蚀^[6]。

除上述特征峰以外,氩气体积分数为98%时制

备的膜在中心波长 1154 cm^{-1} 处还出现一微弱的散射峰,一般认为这与纳米金刚石或无序的 sp^3 结构的碳有关;在 $1150\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的波峰曾被许多研究者认为是纳米金刚石的拉曼特征峰^[4-5,7]。并且由于拉曼散射对以 C-C 键结合的无定形碳和石墨相的灵敏度远远大于对金刚石相的灵敏度,所以在 1332 cm^{-1} 处出现的金刚石特征峰更进一步地证明了膜中存在金刚石相。

上述分析表明,随着氩气体积分数的增加,在 1332 cm^{-1} 处金刚石特征峰强度先逐渐减弱,当氩气体积分数为98%时又有所增强,而在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围的非金刚石相峰强度随氩气体积分数的增加逐渐增加,这可能是由于晶粒减小以及氩气含量减少使其对石墨等非金刚石相碳原子的刻蚀作用降低所致。当氩气体积分数为98%时,可以得到NCD膜。

由 sp^2 键组成的单晶石墨对应的拉曼峰为G峰,处于 1550 cm^{-1} ^[8],通常利用G峰漂移来测量金刚石膜的内应力。根据残余应力与G峰漂移量 G 之间的关系式^[9]: $G=5$,可以计算出薄膜的残余应力。

根据公式计算所得膜残余应力与氩气浓度之间的关系如表1所示,其中每个试样的拉曼峰位都是通过测量3次取平均值所得。可以看出,在氩气浓度较小时,膜内残余应力为拉应力,随着氩气浓度的增加,膜内残余应力变为了压应力,且压应力随氩气浓度的增加呈现先增大后减小趋势。这表明氩气浓度对薄膜内残余应力有较大影响,即通过控制膜的制备工艺参数可以获得低内应力的纳米金刚石膜,从而提高膜基结合力。膜的内应力随氩气浓度变化可能与纳米金刚石相的形成及晶界处存在石墨等有关^[10]。

表 1 不同氩气浓度下沉积金刚石膜的拉曼 G 峰位及应力

Tab.1 Raman G peak shifts and stress of diamond films deposited with different Ar volume fractions

氩气体积分数 / %	G 峰位 / cm^{-1}	峰移量 G / cm^{-1}	残余应力 / GPa
33	1 532.94	17.06	3.412
75	1 597.38	- 47.38	- 9.476
93	1 603.13	- 53.13	- 10.63
98	1 600.48	- 50.48	- 10.01

3 结 论

(1) 采用 HFCVD 方法成功在不同氩气浓度条件下制备了纳米金刚石膜,并且氩气浓度对维持金刚石的生长具有非常重要的作用。

(2) 随着氩浓度的增大(氢气浓度的降低),纳米金刚石膜的二次成核率显著提高,使其晶粒尺寸由微米级逐渐向纳米级转变,有助于纳米金刚石膜的的生长;在氩气体积分数为 98% 的贫氢气氛中获得了晶粒尺寸约为 54 nm、均方根粗糙度约为 14.7 nm 的纳米金刚石膜。

(3) 随着氩气浓度的增加,晶粒尺寸减小,膜内残余应力由拉应力变为压应力,压应力又随氩气浓度的增加呈现先增大后减小的趋势。

参考文献:

- [1] GRUEN D M. Nanocrystalline diamond films[J]. Annual Review of Materials Science,1999,29(1):211-259.
 [2] LIN T, YU G Y, WEE A T S, *et al.* Compositional mapping

of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system[J]. Applied Physics Letters,2000,77(17):2692-2694.

- [3] SUN Z, SHI J R, TA Y B K, *et al.* UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size[J]. Diamond and Related Materials,2000,9(12):1979-1983.
 [4] CHOW L, ZHOU D, HUSSAIN A, *et al.* Chemical vapor deposition of novel carbon materials[J]. Thin Solid Films,2000,368(1):193-197.
 [5] MAY P W, SMITH J A, MAN KELEVICH Y A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures[J].Diamond & Related Materials,2006,15(2):345-352.
 [6] ZHANG Y F, ZHANG F, GAO Q J, *et al.* The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system[J]. Diamond and Related Materials,2001,10(8):1523-1527.
 [7] AZEVEDO A F, RAMOS S C, BALDAN M R, *et al.* Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements[J]. Diamond and Related Materials,2008,17(7/10):1137-1142.
 [8] CHU P K, LIL. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films[J]. Materials Chemistry and Physics,2006,96(2):253-277.
 [9] HEIMAN A, LAKIN E, ZOLO TO YAB KO E, *et al.* Microstructure and stress in nano-crystalline diamond films deposited by DC glow discharge CVD[J]. Diamond and Related Materials,2002,11(3/6):601-607.
 [10] SHARDA T, SOGA T, JIMBO T, *et al.* High compressive stress in nanocrystalline diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials,2001,10(3/7):352-357.

(上接第 60 页)

越快,热量损失越少,因而体系内的放热总和越多,有利于达到放热和散热平衡,使起始反应温度较低。Li 等^[2]在研究 Ni Ti 合金的合成时,就发现随着钛粉粒径增大,会出现更多的杂质相 Ni Ti₂、Ni₃ Ti 等。这是因为反应速度和反应程度受钛元素的扩散所控制,由于自蔓延反应时间短,钛元素来不及通过扩散发生反应,致使反应不能充分进行,因此选择钛粉粒径在 50 ~ 100 μm 之间为好。

3 结 论

(1) 通过自蔓延燃烧合成技术成功制得了呈螺旋结构的多孔 Ni Ti 形状记忆合金。

(2) 本试验条件下,当压坯压力在 100 ~ 200 MPa 内、镍含量 40% 左右、钛粉粒径在 50 ~ 100 μm 之间时,合成 Ni Ti 合金的孔隙尺寸适当且

均匀,多为三维连通结构,杂质较少,反应充分。

参考文献:

- [1] GREEN S M, GRANT D M, KELL Y N R. Powder metallurgical processing of Ni-Ti shape memory alloy[J]. Powder Metall,1997,40(1):43-47.
 [2] LIB Y, RONGL J, LI Y Y. Porous Ni Ti alloy prepared from elemental powder sintering[J]. J Mater Res,1998,13(10):2847-2851.
 [3] VANDYRIF E C, LA GOVELAS D C, THANGARAJ K, *et al.* Porous shape memory alloys (part): Fabrication and characterization[C]// Proceedings of ASC 15th Annual Technical Conference. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co Inc,2000:239-247.
 [4] 范群成. 用燃烧法淬熄法对自蔓延高温合成机理的研究[D]. 西安:西安交通大学,2000.
 [5] LIB Y, RONGL J, LI Y Y, *et al.* Fabrication of cellular Ni Ti intermetallic compounds[J]. J Mater Res,2000,15(1):10-13.