

CVD 金刚石薄膜孪晶形成的原子机理分析^{*}

朱宏喜^{1)†} 毛卫民^{1)‡} 冯惠平¹⁾ 吕反修^{1)‡} I. I. Vlasov⁴⁾ V. G. Ralchenko⁴⁾ A. V. Khomich⁵⁾

1) 北京科技大学材料学系, 北京 100083)

2) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

3) 北京科技大学功能材料研究所, 北京 100083)

4) General Physics Institute, Russia Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia)

5) Institute of Radio Engineering & Electronics, Russia Academy of Sciences, Fryazino 141190, Russia)

(2006 年 10 月 6 日收到, 2006 年 11 月 13 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射技术、电子背散射衍射技术和扫描电镜分别观察了不同甲烷浓度条件下沉积的 CVD 自支撑金刚石薄膜的宏观织构、晶界分布和表面形貌. 研究了一阶孪晶在金刚石晶体{111}面生长的原子堆垛过程. 结果表明, 由于一阶孪晶 111° 60° 的取向差关系以及{111}面的原子堆垛结构, 使{111}面上容易借助碳原子的偏转沉积产生一阶孪晶. 低甲烷浓度时, 碳原子倾向于在表面能较低的{111}面沉积, 为孪晶的形成提供了便利, 且高频率孪晶使薄膜织构强度减弱. 甲烷浓度升高使生长激活能较小的{001}面成为主要前沿生长面, 因而只有 001 晶向平行薄膜法向的晶粒能够不断长大, 因此孪晶形核概率明显减小. 另外, 在薄膜中发现二阶孪晶, 并对二阶孪晶的形成进行了分析.

关键词: 金刚石薄膜, 孪晶, 原子机理, 取向差

PACC: 6855, 8115H

1. 引 言

经过几十年的发展, CVD 金刚石薄膜制备技术已经有了长足的进步^[1-4], 人们已经能制备出较高质量的金金刚石薄膜, 但是薄膜中存在大量缺陷^[3-7]. 随着 CVD 金刚石薄膜制备技术的不断发展, 对金刚石薄膜生长的晶体学过程、薄膜微观结构和晶体缺陷形成的机理进行深入了解显得越来越重要^[6-8]. 孪晶是金刚石薄膜生长过程中经常发生的一种晶体学缺陷^[7-11], 多数情况下会给薄膜带来不利的影响^[7, 12, 13]. 孪晶导致生长过程中晶体取向发生改变, 因而高频率的孪晶会影响薄膜的织构^[9, 10, 12], 进而影响薄膜的表面形貌和性能^[9, 11]. 人们发现, 金刚石薄膜沉积工艺参数对孪晶的产生有重要影响^[5, 7, 12, 13]. 金刚石晶体的{111}面比{001}面更易产生孪晶, 而且{111}面上的微孪晶远远多于{001}面上的微孪晶^[14, 15]. 因此, 深入了解金刚石薄膜中孪

晶形成的晶体学过程有助于对薄膜沉积过程进行有效控制. 本文结合不同甲烷浓度条件下沉积的金刚石薄膜中形成的织构以及孪晶界和取向差分布, 对金刚石孪晶的形成过程进行了研究, 探讨了孪晶生长的原子机理.

2. 实验方法

选用俄罗斯科学研究院制备的 CVD 自支撑金刚石薄膜, 制备方法如文献[16]所述. CH₄ 和 H₂ 作为反应气体, Ar 作为保护气体. 试样 E 和试样 F 沉积过程中的甲烷体积百分含量分别为 1.5% 和 5%, 其他沉积工艺参数相同, 衬底温度为 800℃, 采用扫描电镜观测金刚石薄膜表面组织; 采用 X 射线衍射技术在金刚石薄膜最终生长面测量试样的{111}, {220}, {311}极图, 并用 Bunge 法计算取向分布函数(ODF). 使用电子背散射衍射(EBSD)设备检测金刚石薄膜侧面的微观区域晶体取向分布.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50372007)资助的课题.

[†] E-mail: zhuhongxi1976@yahoo.com.cn

3. 检测结果

图 1(a)(b)分别给出了 X 射线测量的金刚石薄膜最终生长面的 ODF $\varphi_2 = 45^\circ$ 取向截面图. 图 1(c)给出了 $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面图上 $\{001\}$, $\{114\}$, $\{225\}$, $\{10, 10, 7\}$ 和 $\{110\}$ 晶面平行于薄膜表面织构的取向

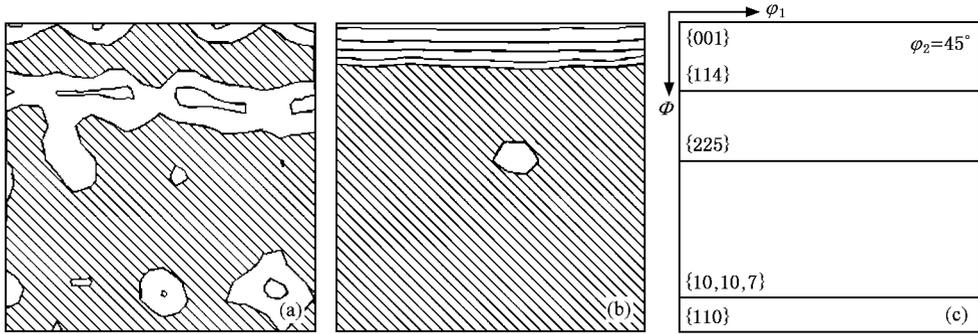


图 1 金刚石薄膜宏观织构(取向分布函数 $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面, 密度水平: 1, 3, 6, 10, 15) (a) 试样 E (b) 试样 F (c) $\{hkl\}$ 织构位置

图 2 为金刚石薄膜试样最终生长面形貌组织. 试样 E 表面凸凹不平, 晶粒呈现棱锥状, 晶粒大小和形状呈现多样化, 晶粒表面由 $\{001\}$ 面和 $\{111\}$ 面构成, 大多不平行于衬底面. 试样 F 表面晶粒形状

线位置. 从图中可以看出低甲烷浓度的试样 E 中存在 $\{001\}$, $\{114\}$, $\{225\}$ 和 $\{10, 10, 7\}$ 织构. 取向密度的起伏很低, 密度的最高值刚超过 3. 高甲烷浓度的试样 F 中存在取向密度很高的 $\{001\}$ 织构和密度很低的 $\{225\}$ 织构, $\{001\}$ 织构的密度高于 15, 而 $\{225\}$ 织构的密度刚超过 1.

表现为削掉尖部的金字塔状, 晶粒形状一致, 暴露的 $\{001\}$ 面垂直薄膜生长方向, 侧面为 $\{111\}$ 面. 另外, 试样 E 的平均晶粒尺寸明显大于试样 F 的平均晶粒尺寸.

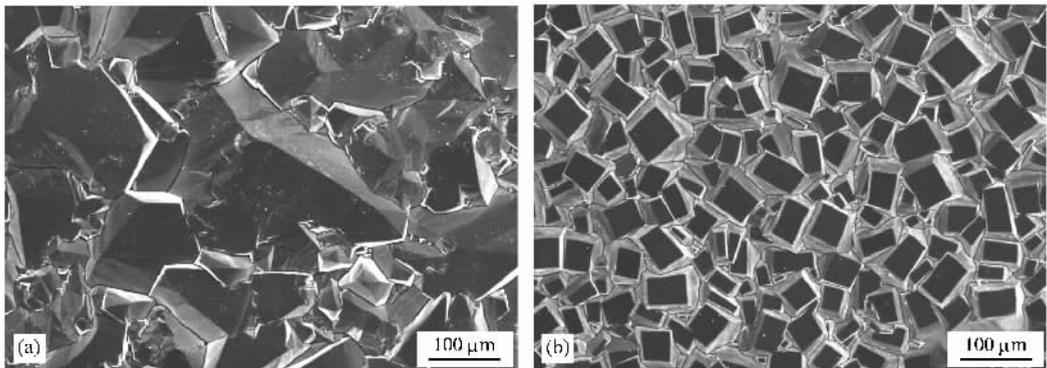


图 2 金刚石薄膜表面组织 (a) 试样 E; (b) 试样 F

图 3 是金刚石薄膜侧面从最初形核面(下端)到最终生长面(上端)的电子背散射衍射(EBSD)微区晶界分布图. 图中显示了薄膜中正常晶界(相邻晶粒取向差大于 6°)一阶 $\Sigma = 3$ 和二阶 $\Sigma = 9$ 孪晶界的分布. 薄膜形核阶段, 晶粒细小, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜呈现晶粒选择生长; 一些晶粒逐渐变大, 另一些晶粒未能继续长大. 其中, 试样 F 的选择生长更强烈, 并导致了很强的 $\{001\}$ 织构(图 1(b)). 试

样 E 孪晶界长度高于试样 F, 而试样 F 中只有很少的孪晶界.

利用图 3 所示的电子背散射衍射取向成像可以对晶粒间的取向差分布做出统计分析. 图 4 和图 5 分别给出了对试样 E 和试样 F 取向差分布进行统计分析的结果. 根据

$$F(k) = S \cdot F_r(k) + F_{ch}(k), \quad (1)$$

把薄膜试样的实际取向差分布 $F(k)$ 分解成随机取

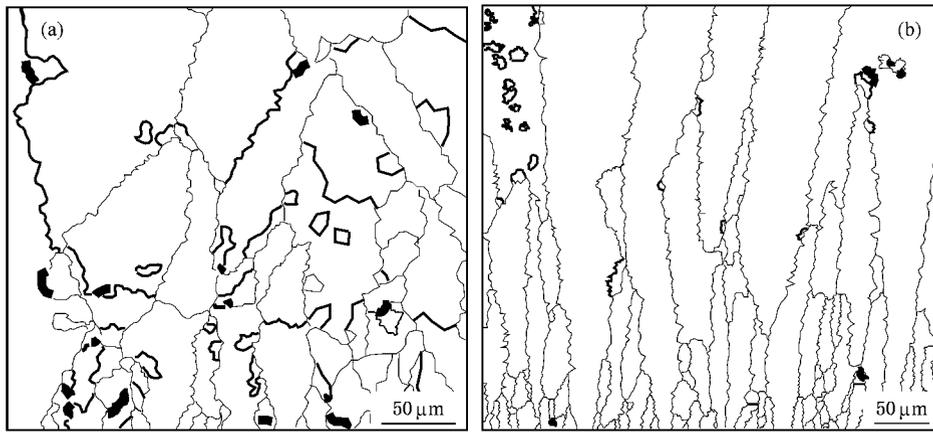


图3 金刚石薄膜侧面的EBSD取向成像图(细线:正常晶界,较粗线:一阶孪晶界,最粗线:二阶孪晶界)
(a)试样E;(b)试样F

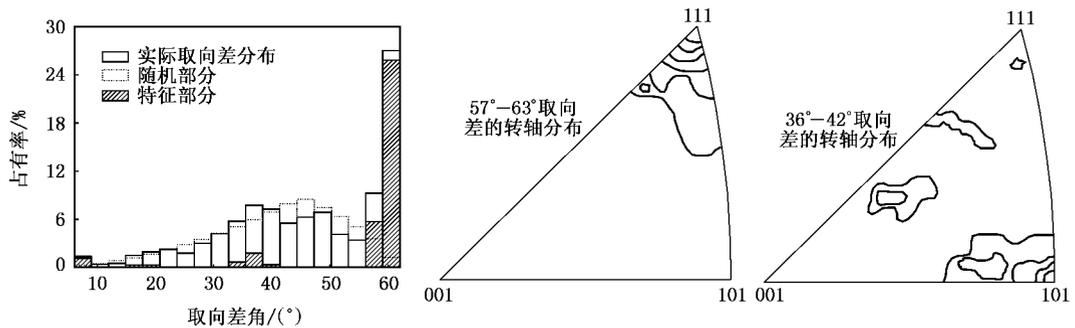


图4 金刚石薄膜试样E侧面组织取向差分析(密度线水平:1,2,4,8,16,32)

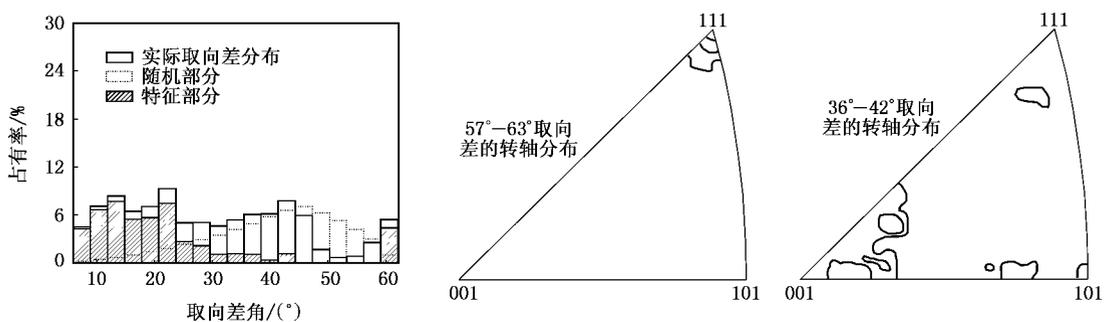


图5 金刚石薄膜试样F侧面组织取向差分析(密度线水平:1,2,4)

向差部分 $S \cdot F_c(k)$ 和特征取向差部分 $F_{ch}(k)$ ^[17].

从图4可以看出,试样E的特征取向差分布存在三个集中分布峰,在小于10°取向差范围和39°取向差附近存在小频率分布,在60°取向差附近存在一个很高频率分布.在10°—55°取向差范围内,除去39°取向差附近存在一些特征取向差分布外,其余为随机取向差分布.

从图5可以看出,试样F的特征取向差分布较

试样E的分散,在大部分角度的取向差范围内都有分布,而且在小于23°和60°取向差范围内有较高频率分布.

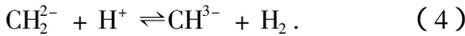
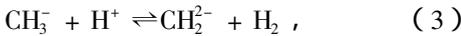
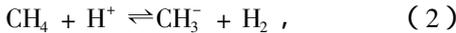
完整的取向差表述不仅要取向差偏转角,也要分析导致相应偏转角的晶体学方向或旋转轴.对试样E和试样F的取向差分布中偏转角为57°—63°和36°—42°范围内的相应旋转轴分布进行分析计算,并绘于图4和图5中的反极图内.可以看出,试

样 *E* 和试样 *F* 中 60° 取向差的旋转轴主要分布于 111 晶向附近;试样 *E* 中 38.9° 取向差的旋转轴在 110 晶向附近有较高频率分布,试样 *F* 中 38.9° 取向差的旋转轴在 110 晶向附近只有少量分布.人们熟知,在金刚石晶体结构中 111 60° 所表示取向差是典型的一阶 $\Sigma = 3$ 孪晶取向差,而 110 38.9° 所表示取向差是典型的二阶 $\Sigma = 9$ 孪晶取向差,因此相应的晶界即是一阶和二阶孪晶界(图 3).

4. 讨 论

4.1. 金刚石薄膜中一阶孪晶的形成过程

在金刚石薄膜沉积的反应混合气体中,存在如下的可逆反应^[4,18,19]:



因此薄膜沉积气体中存在 CH_4 , CH_3^- , CH_2^- ,

CH^3- , H_2 , H^+ 等活性基团^[20]. 如图 6 所示, CH_3^- , CH_2^- , CH^3- 三种活性基团分别携带一个、两个和三个悬空键. 薄膜晶体激活表面被这些活性基团包围着并不断受到碰撞^[21], 同时在激活表面含有待填充的原子空位以及待连接悬空键^[20].

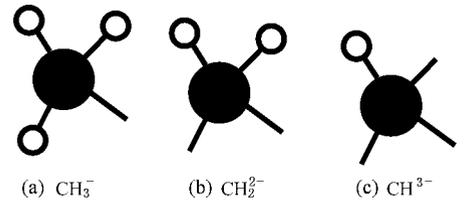


图 6 沉积气体中的活性基团(●碳原子;○氢原子)

金刚石薄膜晶体只以 {001} 面和 {111} 面作为前沿生长面^[5]. 图 7 和图 8 为金刚石晶体沿 {001} 面和 {111} 面原子堆垛过程示意图. {001} 面和 {111} 面的原子堆垛结构不同, 因此 {001} 面只通过吸附 CH_2^- 即可生长; 而 {111} 面必须通过交替吸附 CH_3^- 和 CH^3- 两种基团生长^[5,21].

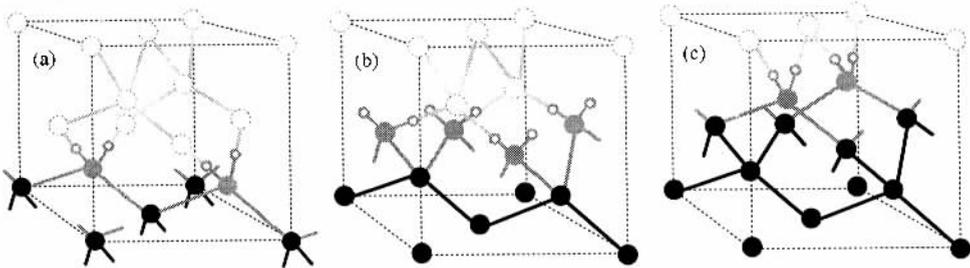


图 7 薄膜沉积过程中活性基团在金刚石晶体 {001} 面上的吸附

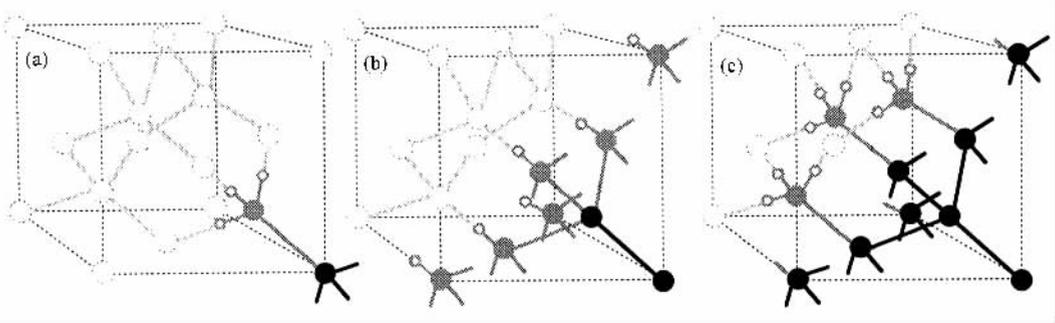


图 8 薄膜沉积过程中活性基团在金刚石晶体 {111} 面上的吸附

金刚石晶体一阶孪晶表达的两个相邻晶粒之间的取向关系为一个晶粒的取向绕两者在相同空间方向的 111 轴旋转 60° , 变为另一个晶粒的取向. 面心立方金刚石晶体沿 {111} 面原子正常堆垛位置为

...AABCCAABBC... ,或者... AACCBBAACCB... ,碳原子的 4 个共价键的方向为不同的 111 方向. 薄膜通过吸附 CH_3^- 堆积同字符 {111} 面(如 AA), 通过吸附 CH^3- 堆积异字符 {111} 面(如 AB)^[5]. 图 9 给出

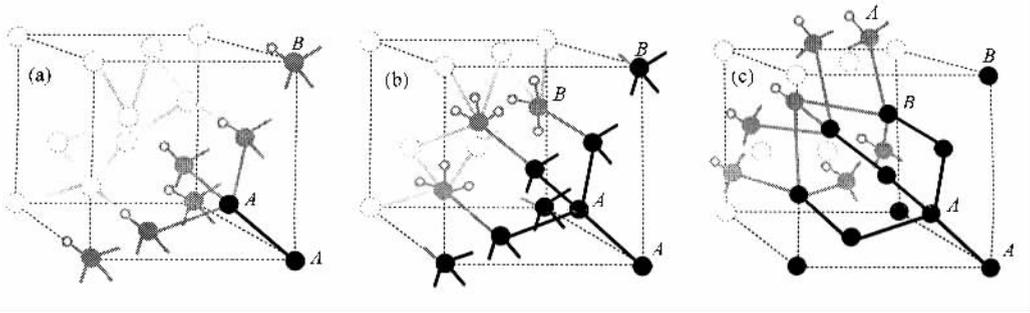


图9 孪晶在金刚石薄膜晶体(111)晶面上的形成过程

了金刚石薄膜沉积过程中一阶孪晶在(111)面上形成过程的示意图.图9(a)(b)显示了四层(111)面上碳原子的正常堆垛过程,其中堆垛位置分别为 A, A, B, B .设想沉积过程中某种干扰因素的影响,使 CH_3^- 被吸附到薄膜第四层(111)面后发生偏转,虽然碳原子堆垛到 B 位置,但其携带的三个悬空键延伸方向从正常晶向绕(111)晶向轴旋转了 60° (图9(b)),这导致下一层碳原子不能在正常的 C 位置堆垛,而是在 A 位置堆垛(图9(c)),使这一层原子发生错排.

继续堆垛新层碳原子时,出现 B, B 或 C, C 两种正常堆垛方式.如果堆垛 B, B 位置,则前面的 A, A 堆垛形成的是层错;如果堆垛 C, C 位置,则前面的 A, A 堆垛形成的是孪晶界.金刚石晶体的一阶孪晶界能(0.14 Jm^{-2})只有堆垛层错能(0.29 Jm^{-2})的一半^[22],因此在上述沉积扰动过程更容易产生孪晶.

图9表明, CH_3^- 被吸附到薄膜表面脱氢后,其悬空键垂直于(111)面,三个共价键与薄膜表面联接,很难转动,不会影响到下一层(111)面上碳原子在正常位置堆垛.因此,金刚石薄膜只能借助同字符原子面间 CH_3^- 的偏转沉积形成孪晶,而 CH_3^- 对孪晶形成没有影响.

对于{001}晶面,每个被吸附的碳原子通过两个键连接到薄膜表面上造成原子难以绕001晶向轴转动,因此在薄膜沉积过程中,碳原子在{001}面上的堆垛位置以及共价键的延伸方向是固定的,并且不存在绕001轴旋转某个角度的一阶孪晶取向关系,因此孪晶不能在{001}面上形核生长.

金刚石晶体{001}面和{111}面的表面能分别是 $9.85 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $5.70 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[23],热力学上{111}面比{001}面的稳定性高.甲烷浓度较低使薄膜试样 E 沉积速率慢^[13],使得金刚石薄膜表面得以在较多地

保持以{111}面沉积的方式生长(图9(a)),并为孪晶的形成提供了便利.

金刚石晶体{001}面和{111}面的生长激活能分别是 $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[21],甲烷浓度升高使活性基团浓度增加,薄膜沉积速率加快^[5],动力学作用增强使生长激活能较小的{001}面生长明显快于{111}面.图9(b)和图10表明,高甲烷浓度的试样 F 中,{001}面成为主要前沿生长面^[4,5,12],在薄膜生长方向上,001晶向是生长最快晶向,所以只有那些001晶向平行薄膜法向的晶粒能够不断长大,而其他001晶向偏离薄膜法向的晶粒逐渐被阻挡而停止长大.{111}面很难生长使得孪晶形核概率明显减小,即使形成了少量孪晶,其001晶向明显偏离薄膜法向,因此难以长大(图9(b)).

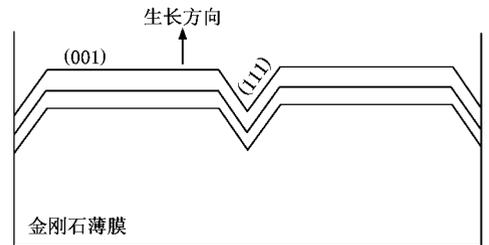


图10 金刚石薄膜沿(001)面生长过程

4.2. 金刚石薄膜中二阶孪晶的形成过程

图3和图4表明,金刚石薄膜中存在二阶孪晶,其晶界长度和发生频率小于一阶孪晶.图11为金刚石晶体在以{111}面为前沿生长面时二阶孪晶形成过程示意图.晶粒1在(111)面上发生一阶孪晶,产生新取向的晶粒2.若晶粒2在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面(或者 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面)继续发生一阶孪晶产生晶粒3,则晶粒3与晶粒1之间为二阶孪晶取向关系,其晶界为二阶孪晶界^[22].由图11可以看出,一阶孪晶界

是由于孪晶在母晶上形核长大而产生的,而二阶孪晶界是由两个具有二阶孪晶取向关系的晶粒不断长大接触后而形成的.图3所示的大部分二阶孪晶界是按照图11形成的.

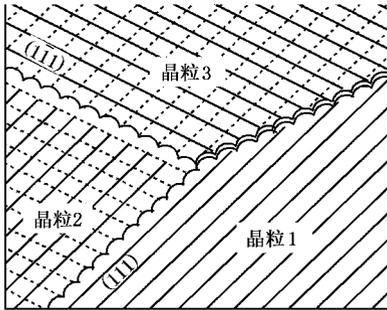


图11 金刚石薄膜中二阶孪晶界形成过程(——为一阶孪晶界;——为二阶孪晶界)

由于薄膜中连续发生两次沿着不同 $\{111\}$ 轴一阶孪晶的概率较低,因此二阶孪晶的频率要低于一阶孪晶的频率.在金刚石薄膜生长过程中每出现一次孪晶就会导致晶粒取向的一次突变,高频率孪晶会使孪晶取向多样化和漫散化(图1(a))^[11].

孪晶弱化织构会改变薄膜的电学、热学、力学等

性能.另外,过多的孪晶界面也会大幅增加金刚石薄膜对光线的散射、折射,伤害光学级薄膜的光学透过率^[11].因此,需要借助改进和控制薄膜沉积工艺参数,提高制备环境的纯度等措施来诱导合理的织构分布和抑制孪晶的出现,以制备出高性能的CVD金刚石薄膜.

5. 结 论

从晶体学角度研究了孪晶在金刚石薄膜晶体 $\{001\}$ 面和 $\{111\}$ 面形成的过程. $\{001\}$ 面和 $\{111\}$ 面的原子排列结构以及堆垛过程导致孪晶很容易在 $\{111\}$ 面形成.低甲烷浓度时,金刚石往往以碳原子在表面能较小的 $\{111\}$ 面上沉积而生长,为 CH_3^- 偏转沉积而形成孪晶提供了便利.甲烷浓度升高,取向选择生长的作用增强,使生长激活能较小的 $\{001\}$ 面成为主要前沿生长面并导致 $\{001\}$ 织构、明显降低孪晶形核概率.

薄膜中二阶孪晶频率低于一阶孪晶频率,二阶孪晶界是由两个具有二阶孪晶取向关系的晶粒不断长大接触后形成的.

- [1] Ma B X, Hu Y Z, Wang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3099 (in Chinese)[马丙现、胡元中、王 慧 2005 物理学报 **54** 3099]
- [2] Liu C Y, Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese)[刘存业、刘 畅 2003 物理学报 **52** 1479]
- [3] Lee Y C, Lin S J, Chia C T 2005 *Diamond Relat. Mater* **14** 296
- [4] Evelyn M P, Graham J D, Martin L R 2001 *Diamond Relat. Mater* **10** 1627
- [5] Titus E, Sikder A K, Paltnikar U 2002 *Diamond Relat. Mater* **11** 1403
- [6] Hidetaka S, Hideki I, Masanori K 2004 *Scripta Materialia* **51** 689
- [7] Dong L F, Chen J Y, Dong G Y, Shang Y 2002 *Chin. Phys* **11** 419
- [8] Qiu D J, Shi C R, Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese)[邱东江、石成儒、吴惠桢 2002 物理学报 **51** 1870]
- [9] Mao W M, Zhu H X, Feng H P 2006 *J. Inorganic Materials* **21** 239 (in Chinese)[毛卫民、朱宏喜、冯惠平 2006 无机材料学报 **21** 239]
- [10] Mao W, Zhu H, Chen L 2005 *Materials Science and Technology* **21** 1383
- [11] Feng H, Zhu H, Mao W, 2005 *Materials Science Forum* **495-497** 1365
- [12] Schermer J J, Theije F K, Elst W A 2002 *J. Crystal Growth* **243** 302
- [13] Bühler J, Prior Y 2000 *J. Crystal Growth* **209** 779
- [14] Knuty G, Nesladek M, Quaeysaegens C, Stals L M 1998 *Diamond Relat. Mater* **7** 1095
- [15] Steeds J W, Gilmore A, Bussmann K M 1999 *Diamond Relat. Mater* **8** 996
- [16] Ralchenko V, Sychov I, Vlasov I 1999 *Diamond Relat. Mater* **8** 189
- [17] Mao W M 2001 *Materials Science and Engineering A* **300** 80
- [18] Martin L R 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 5667
- [19] Harris S J, Belton D N 1992 *Thin Solid Films* **212** 193
- [20] Yu Z, Karlsson U, Flodström A 1999 *Thin Solid Films* **142** 74
- [21] Maeda H, Ohtsubo K, Irke M 1995 *J. Mater. Res* **10** 3115
- [22] Blank E 2003 *Thin-film Diamond I* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers) p49
- [23] Choi S J, Shin Y S 1991 *Applications of diamond films and related materials* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers) p527

Atomic mechanism of twin formation in CVD diamond films ^{*}

Zhu Hong-Xi^{1†} Mao Wei-Min^{1,2)} Feng Hui-Ping¹⁾ Lü Fan-Xiu¹⁾

I. I. Vlasov⁴⁾ V. G. Ralchenko⁴⁾ A. V. Khomich⁵⁾

1) *Department of Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 China*

2) *State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 China*

3) *Institute of Functional Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083 China*

4) *General Physics Institute, Russia Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia*

5) *Institute of Radio Engineering & Electronics, Russia Academy of Sciences, Fryazino 141190, Russia*

(Received 6 October 2006 ; revised manuscript received 13 November 2006)

Abstract

The macro-texture, grain boundary distribution and surface morphology in CVD free standing diamond films deposited with different methane concentrations were observed by X ray diffraction, electron backscatter diffraction and SEM. The atom stacking process of twins on {111} planes of diamond crystal were studied. It is shown that the twins form easily on {111} planes because of the 111-60° orientation relationship of first order twin and the stacking structure of {111} planes. At low methane concentration, carbon atoms tend to deposit on {111} planes with lower surface energy, which facilitates the formation of twins by means of rotating deposition of carbon atoms, while the high twinning frequency weakens the texture. With increasing methane concentration the {001} planes with lower growing activation energy become the main frontal growth fronts, and only those grains with 001 crystal direction which is parallel to the surface normal can continuously grow, so that the probability of twin nucleation decreases. In addition, second-order twins were found in diamond film, and their formation mechanism was analyzed.

Keywords : diamond film, twin, atomic mechanism, misorientation

PACC : 6855, 8115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372007).

[†] E-mail : zhuhongxi1976@yahoo.com.cn