



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

镍有机前驱体在 PECVD 金刚石环境中凝聚行为的研究

作者姓名: 石彦超

指导教师: 陈广超 教授

中国科学院大学 材料科学与光电技术学院

学位类别: 材料科学与工程 博士

学科专业: 材料学

研究所: 中国科学院大学材料科学与光电技术学院

二零一五年五月

Condensation behavior of nickel-containing metal organic precursor
in the course of PECVD diamond

By

Shi Yanchao

A Dissertation/Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Materials Sciences

College of Materials Science and Opto-electronic Technology
May, 2015

中国科学院大学直属院系

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：



日期：

中国科学院大学直属院系

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密的学位论文在解密后适用本声明。

作者签名：



日期：

导师签名：



日期：

2015.6

摘要

金刚石具有多方面优异的性质，在众多领域具有十分重要的应用。作为生长金刚石的主要方法，等离子体增强化学气相沉积一直是金刚石制造领域研究的热点。

随着量子信息传输研究的不断深入，对适合量子信息处理的材料需求也与日俱增。金刚石色心具有独一无二的稳定的光谱发射、室温操控以及长达 2ms 的相干时间。这些性质使得金刚石材料在量子信息处理中具有得天独厚的优势，在诸多金刚石色心中，镍氮复合物色心的金刚石因其零声子线可避免可见光的干扰、量子发射效率高以及长距离信号传输保真度高的优点，成为设计应用于实际条件下的量子通信技术的关键材料。如何合成掺杂有镍氮复合物的金刚石成为该研究领域的前沿热点问题。

本文研究了射频等离子体喷射化学气相沉积技术（RF jet CVD）中的等离子体特点，并在采用 RF jet CVD 技术合成纳米金刚石的环境下，开展了掺杂镍氮复合组态的纳米金刚石研究。主要结果如下：

一、 RF jet CVD 环境下的等离子体气相性状研究

有限元模拟计算结合 OES 光谱诊断实验技术的研究，表明 RF jet CVD 技术可以结合 MWCVD 和 DC arc-jet 技术的优点，有望成为沉积环境洁净、生长（速度、面积、掺杂）可控的生长金刚石的技术。

1) RF jet CVD 通过无极放电的方式产生无金属粒子的“纯净”的等离子体，电子密度和电子温度分别可达 $1 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ 和 1.4 eV 以上，与相同功率的 MWCVD 相比，RF jet 具有相同的电子密度和相当的电子温度。同时，RF jet CVD 可以产生温度高、面积大的等离子体气体，在 900mm^2 范围内，能够使衬底被加热到 1000°C 以上，可以满足大面积生长金刚石所需的衬底温度要求。

2) 工作气体中，当氢气流量一定时，增加甲烷与氢气的流量配比，会使基台上方 C1 基元密度增加，使基台上方氢/碳比减小。氩气流量的增加会促进基台上方 C1 基元密度的增加，同时，对活性氢的成份影响呈现出随着流量增加先促进后抑制的现象。

3) RF jet 的等离子体与衬底之间的边界层随着工作气体射流速度的增加而变薄, 增大了边界层中有效基元的浓度梯度, 有利于进行快速、均匀的传质。

二、 纳米金刚石的 RF jet CVD 生长环境调控研究

采用 RF jet CVD 技术生长了不同晶粒粒径和形貌的金刚石薄膜, 研究了工艺参数对沉积金刚石薄膜的影响作用:

1) 甲烷浓度对生长的影响: i. 对形貌的影响。随着甲烷浓度的增加, 膜表面的形貌以刻面状-“菜花”状-平整状的趋势变化; ii. 对粒径的影响。甲烷浓度的升高使金刚石粒径尺寸从几百纳米降至几纳米; iii. 对质量的影响。随着甲烷浓度的升高, 金刚石膜中的非金刚石相逐渐增多, 薄膜质量下降。

2) 氩气流量对生长的影响: i. 对形貌的影响。当氩气流量较小时 (90-300sccm), 所生长的金刚石表面形貌为刻面状, 当氩气流量增大时 (300-900sccm), 所生长的金刚石颗粒呈球状团聚, 表面也趋于平滑。ii. 对粒径的影响。氩气流量的升高会使晶粒平均尺寸逐渐降低; iii. 对质量的影响。在 90~600sccm 范围内, 增加氩气流量会提高金刚石的质量, 超过这个范围, 金刚石薄膜中的碳的非金刚石相含量大幅升高, 薄膜质量下降。

三、 镍前驱体凝聚行为的研究

在利用 RF jet CVD 纳米金刚石沉积环境中, 研究了作为镍有机前驱体的二茂镍的凝聚行为, 通过引入 NH_3 , 获得了掺杂有镍-氮复合组态的金刚石。

1) OES 诊断结果表明二茂镍在等离子体环境中主要分解为 Ni 原子和 C1 和 C2 类基元, 上述成份在等离子体中的浓度随载气流量单调变化。

2) 二茂镍和 NH_3 被引入沉积环境中后, 纳米金刚石依然会生成, 尤其在使用硬模板法制备介孔碳作为衬底时, 金刚石更容易形核。EDS、XRD、XPS 等表征结果证明在所形成的金刚石晶格中存在镍-氮键相连的组态, 而在在深紫外激光照射下, 沉积样品在 824nm 处出现激发光谱线。

上述工作为制备具有单光子发射性能的金an材料的研究打下一定基础。

关键词: RFjet CVD, 纳米金刚石, 镍有机前驱体, Ni-N 组态掺杂

Condensation behavior of nickel-containing metal organic precursor in the course of PECVD diamond

Abstract

Diamond is a functional material with many excellent properties, which has been widely applied in many fields. As a main growth technique of diamond, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has always been a key issue in diamond researches.

With development of quantum information transport, there has been an eager demand for materials for quantum information processing. Diamond with color center has exceptional advantages as its stable photon emission, manipulation in room temperature and long coherence time of 2ms. In such many color centers in diamond, nickel related color center has been a promising material for design quantum communication in practical applications because its ZPL can avoid Visible light wavelength range, and has properties of high quantum efficient and high-fidelity in long distance information transport. Therefore, doping nickel-nitrogen complex in diamond has been an important frontier issue.

In this thesis, we investigated the properties of radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF jet CVD), and used this technique to synthesis nano-crystalline diamond and one with nickel-nitrogen complex. The main contents and innovations of this thesis are listed as following:

1) Gas phase properties of plasma generated by RF jet CVD

By investigation using finite element modelling and OES diagnoses, it proved that RF jet CVD could be a promising technique of growing diamond, combining the advantages of MWCVD and DC arc-jet.

- a) RF jet CVD can generate “clean” plasma by non-electrode discharge, and their energy density has a same level of MWCVD, which has electron density of $1 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ and electron temperature of 1.4eV. The area of high gas temperature of RF jet CVD plasma is as large as about 900mm^2 , which is

enough for heating substrate to satisfy the demand of growing diamond on it.

- b) With increasing methane content, on one hand, the density of C1 radicals increases leading to higher rate of nuclei, on the other hand, the atomic hydrogen is not enough for etching large amounts of carbon radicals, which leads the growing advance of non-diamond phase. With increasing flow of argon, on one hand, the concentration of carbon radicals is always rising which leads a reduction of grain sizes because of higher speed and density of nuclei, on the other hand, the concentration of the atomic hydrogen with argon flow change first increases and then decreases. RF jet CVD can achieve the homogeneous mass transport with high speed by using jet form, which can deduce the boundary layer thickness significantly.

2) Research on controlling nano-diamond growth environment by RF jet CVD

Nano-crystalline diamonds with different grain sizes and morphologies have been synthesised by RF jet CVD.

- a) Methane contents can influence the growth of nanodiamond on morphology, grain size and components. With increasing of methane content, the morphology of diamond changes from “faceted morphology” to “cauliflower-like morphology”, and then to “smooth morphology”. Whilst, the grain size decreases from hundreds of nanometers to nanometers. Meanwhile, film components deprecates as more non-diamond phase.
- b) About the effect of flow of argon: When the argon gas flow is small (90-300sccm), the morphology of diamond grown is faceted, as the increasing of argon flow, the particulate diamond have agglomeration as balls and the surface are more smooth. The increase of argon flow can decrease the average grain size of diamond. Within a certain range of argon flow, the increasing of one can promote the quality of diamond films. However, when the argon flow is too high, the quality of diamond drops dramatically with higher content of graphite.

3) Research on the condensing behavior of nickel-containing metal organic precursor in the environment of nanodiamond by RF jet CVD

Diamond doping with nickel-nitrogen complex has prepared using nickelocene as nickel related metal organic precursor with RF jet CVD

- a) By OES diagnose, it reveals that nickelocene nickel is mainly decomposed into Ni atoms, C1 and C2 radicals in the plasma environment. The concentration of nickel can be changed by tuned the flow of carry gas.
- b) The introduction of nickelocene nickel does not prevent the growth of nanodiamond, especially on the substrate of mesoporous SiO₂@C membranes. By adding NH₃ into the deposition environment, the nickel-nitrogen complex can be doping into the lattice of diamond detected by EDS, XRD, XPS. There is an emission line at 824nm by the deep UV excitation.

Keywords: RF jet CVD, nano-crystalline diamond, nickel-containing metal organic precursor, doping nickel-nitrogen complex

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
目录.....	VII
第一章 绪论.....	1
1.1 金刚石.....	1
1.1.1 金刚石的晶体结构.....	1
1.1.2 金刚石的性质与应用.....	2
1.1.3 CVD 金刚石的制备方法.....	3
1.1.4 CVD 金刚石的生长机理概述.....	8
1.2 具有色心结构的金刚石.....	10
1.2.1 色心.....	10
1.2.2 金刚石中的色心结构与性质.....	11
1.2.3 具有镍氮复合组态的金刚石制备方法.....	14
1.3 论文的选题及主要研究内容.....	15
第二章 实验设备与表征技术.....	17
2.1 射频等离子体射流增强气相沉积 (RF jet CVD) 设备.....	17
2.2 等离子体光谱诊断仪器 (OES 光谱仪).....	19
2.3 样品表征技术与设备.....	20
2.4 有限元模拟软件.....	22
第三章 金刚石沉积环境中的等离子体气相性状研究.....	23
3.1 等离子体有限元模拟.....	23
3.1.1 反应设备中等离子体性质模拟.....	24
3.1.2 反应设备中气体的流体力学性质模拟.....	30
3.2 氩氢等离子体 OES 光谱诊断.....	34
3.3 金刚石沉积环境的气相反应动力学模拟.....	37
3.3.1 甲烷浓度对生长基元分布的影响.....	43
3.3.2 氩气流量对生长基元分布的影响.....	51

3.4 小结.....	61
第四章 RF jet CVD 金刚石生长研究.....	62
4.1 生长金刚石的实验条件.....	62
4.2 甲烷流量变化对金刚石生长的影响.....	63
4.3 氩气流量变化对生长的影响.....	73
4.4 小结.....	81
第五章 合成掺杂有镍氮复合组态的金刚石的研究.....	83
5.1 二茂镍的在等离子体中的光发射谱.....	83
5.2 沉积掺杂有镍-氮复合组态的金刚石的研究.....	85
5.3 小结.....	98
第六章 总结与展望.....	100
参考文献.....	102
学术成果.....	120
致谢.....	121

第一章 绪论

1.1 金刚石

自古以来，金刚石作为名贵的宝石一直成为财富与地位的象征。1866 年，南非巨大的金刚石矿被发现后，金刚石开始大量的应用于工业中。随着一系列优异的性质被科学家发现，金刚石被广泛应用于多个领域，其合成也逐渐成为科学家研究的热点。上世纪 50 年代，第一颗人造金刚石问世后，经历了 20 世纪 60 年代人工合成金刚石技术兴起，至 90 年代日臻完善的过程，人造金刚石几乎已完全取代工业用天然金刚石，其用量占世界工业用金刚石消费量的 90% 以上。对于金刚石的研究也迈入了一个崭新的时代。^[1]

1.1.1 金刚石的晶体结构

金刚石是石墨的一种同分异构体，它的结构属于 O_h^7 空间点群，每个布拉维（Bravais）格子中平均有两个碳原子^[2]。从图 1.1 可以看出，金刚石的晶胞可以看做是两个面心立方的晶格嵌套在一起，沿对角线位移 $(1/4, 1/4, 1/4)a_0$ ，其中， a_0 为晶格常数。每一个碳原子以 sp^3 杂化轨道共价键与其他四个碳原子相连。堆叠方式上，如图 1.2，立方金刚石在(111)晶面上，每 6 个碳原子形成椅式交错的六元环，所以在 $\langle 111 \rangle$ 方向上，原子堆叠次序为 ABC ABC ABC……。晶格常数为 0.357 纳米，碳-碳键长为 0.152 纳米。

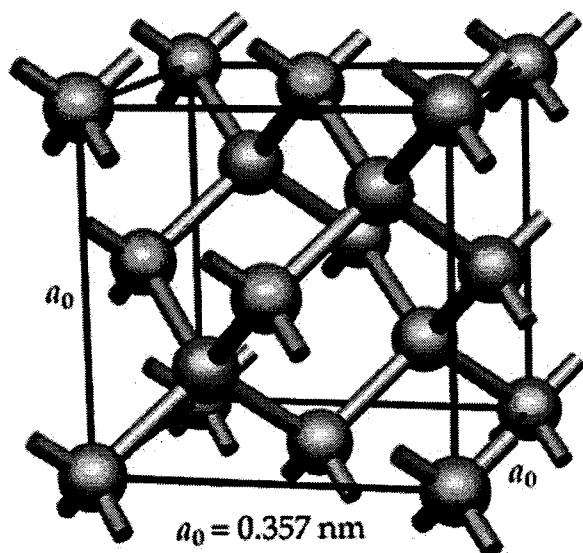


图 1.1. 金刚石的晶胞示意图

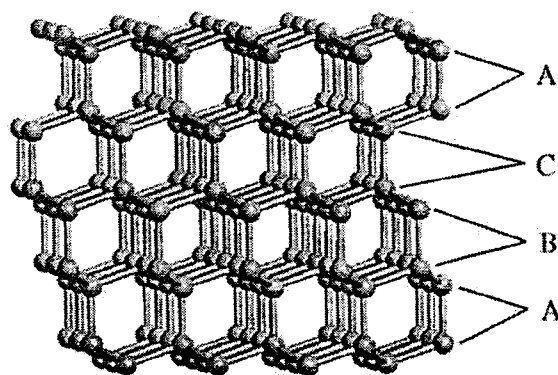


图 1.2. 金刚石的原子堆叠示意图

1.1.2 金刚石的性质与应用

金刚石的结构决定了金刚石具有了独特的力学，声学与光学等性质：1、超高的硬度，而且其摩擦系数仅为 0.05^[3]。优良的力学性能使金刚石广泛用于切割研磨等工艺中。2、目前为止仅次于石墨烯的热导率 ($2000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[3]以及极低的热膨胀系数 ($0.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)^[4]，卓越的热学性质使金刚石被视为理想的热交换材料^[5]，可在电子工业中应用于绝缘导热器件中。3、特殊的光学性能，从红外到深紫外都有合适的折射率和很低的光吸收系数^[6]，结合其优秀的机械性能和热学性能，金刚石可作为特殊环境下的光学窗口，如外太空红外发射传感器的窗口。4、具有高的载流子速度，其中在天然金刚石中，空穴迁移率为 $1800\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，电子迁移率可达 $2000\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，此外，其电阻系数有可达 $10^{15}\Omega/\text{cm}$ ，禁带宽度为 5.5eV ^[7]，这样特殊的电学性能可以使金刚石成为制作高电压，高能，高频率环境下电子器件的理想材料，如核辐射探测器^[8]，热敏电阻^[9]，负阻器件^[10]等。5、超高的声子传输能力，在金刚石中声速可达 18000m/s ^[11]，并且拥有目前所有材料中最高的杨氏模量 ($1.2\times 10^{12}\text{Nm}^{-2}$)^[12]，和最低的压缩系数 ($8.3\times 10^{-13}\text{m}^2\text{N}^{-1}$)^[4]，这可以使金刚石应用于高频声波的高保真传输，高保证扬声器的振动膜涂层，超声传感器等^[13]。

以上介绍的的是金刚石成熟或较为成熟的应用领域，根据其性质与应用，传统意义上将金刚石分为工具级金刚石，光学级金刚石和器件级金刚石^[14, 15]。随着对金刚石性质研究的深入，近年来，研究发现具有色心结构的金刚石有特殊的

量子传输性质，这一发现是金刚石领域研究的一大突破，引起了“量子级”金刚石合成与性质研究的热潮。关于具有色心的金刚石的性质，后文将做详细论述。

1.1.3 CVD 金刚石的制备方法

自从发现金刚石是碳的一种同素异形体后，人们就一直尝试用各种方法人工制备金刚石，但都没有成功，只到 1955 年，才由美国通用电子公司使用高温高压法（HPHT）以石墨作为原料，铁、钴、镍等过渡金属为催化剂，首次合成出金刚石，从此，HPHT 金刚石成为了人工金刚石的主要来源^[16]。但是 HTHP 金刚石在合成中要使用金属催化剂且氮气含量非常高，使得制备的金刚石杂质含量偏高，一般只能应用于机械加工，无法更多的利用金刚石在声光电等领域的优异特性。另外，HTHP 金刚石大多数为粉末或颗粒状，无法应用于涂层镀膜等技术领域，不利于金刚石材料的器件化。所以在 HTHP 合成金刚石技术发展的同时，气相沉积金刚石的技术也在积极探索中。

CVD 金刚石最早是由美国科学家 Eversole 利用循环热解法制备的^[17]，随后，其方法被苏联科学家 Derjaguin 等发展，Derjaguin 也成为第一个报道用 CVD 方法制备出金刚石的人^[18]。1973 年，Angus 等人改进了该方法，合成出了硼掺杂金刚石^[19]。在循环热解法中，由于生长速率太低（大约 1nm/h）而且需要研磨的金刚石衬底，所以该方法只是在理论上证实了 CVD 方法可以制备金刚石而没有太多应用价值。

此后，CVD 金刚石的发展进入了一段瓶颈期，直到 1982 年，Matsumoto 等人利用热丝分解，激发氢气和烃类气体在非金刚石衬底上沉积金刚石膜，使沉积过程中石墨相直接被原子氢所刻蚀，得到了质量较好的金刚石，并且达到了比较高的生长速度^[20, 21]。此方法是 CVD 金刚石生长技术一次里程碑式的突破，极大的推动了 CVD 金刚石膜的实际应用。

在此之后，这种分解，激发氢气和烃类混合气体的方法得到了大规模的发展，各种生长方式与生长设备如雨后春笋般纷纷发展起来，到目前共有多达二十余种^[22-24]。到上世纪 80 年代末，随着 CVD 金刚石生长速度已能比肩工业标准，全球科研领域兴起了一阵金刚石热潮“diamond fervor”^[23]。目前，金刚石的 CVD 制备技术已取得长足的发展，主要包括热丝法，直流电弧等离子体射流法、射频等离子法、微波等离子体法、电子回旋共振-微波等离子体法、火焰喷射法等。

1) 热丝法 (hot filament CVD)

热丝法是一种最简单也是成本最低的制备方法, 早在 1982 年, Matsumoto 等人利用高温钨丝 (大于 2000°C) 将通过其的氢气和烃类气体分解成活性氢原子等活性基元沉积金刚石^[21]。在活性氢原子的作用下, 金刚石相成为了择优生长相而石墨相的生长则被抑制。这一技术当时被视为 CVD 制备金刚石里程碑式的突破。在相当长一段时间, 热丝法以其简易的设备, 极低的制作与操作成本成为了工业制备 CVD 金刚石的首选。图 1.3 为热丝 CVD 的设备示意图。如今, HFCVD 设备已做了比较大的改进, 如在热丝方面, 已有用 Ta 或 Re 替换传统的钨丝, 或者在衬底和热丝之间加入偏压或加速电压来增加生长速度^[25, 26], 通过改进, 热丝法的生长速度已提高了很多, 距报道称, 通过热丝法已可以在 4 英寸上的衬底合成金刚石, 速率可达 $30\mu\text{m/h}$ ^[27]。尽管如此, 热丝法还是有其难以克服的缺点: 1. 生长速度虽然经过改进, 但比起直流等离子体射流法和微波等离子体等方法还是偏低; 2. 烃类气体在被热丝分解的同时也会沉积到热丝上, 影响加热效率, 导致无法长时间进行沉积工作; 3. 高温可使热丝表面的金属原子逸出沉积到衬底上形成金属或其碳化物杂质。^[28-30]

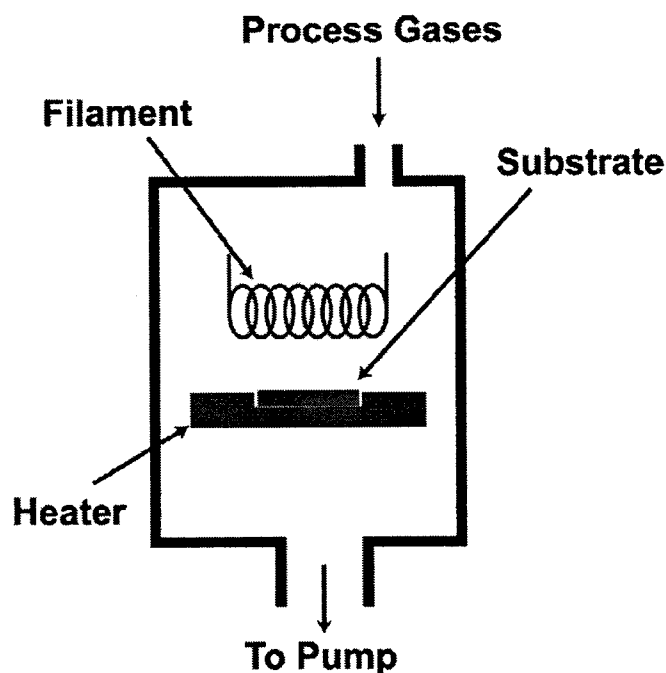


图 1.3. 典型热丝 CVD 设备示意图

2) 微波等离子法 (MWCVD)

微波等离子法制备金刚石是先进最流行的方法,它主要利用高频振荡的微波(900MHz-2.56GHz)使反应气体离解为等离子体,通过气相与表面反应沉积金刚石。在高频电磁场的作用下,电子剧烈振荡从而使反应气体的离化程度大大增强,这样既可以提高沉积速率也可以提高金刚石质量。最初的微波等离子体设备为石英管式和石英钟罩式,石英管式是将微波产生的微波导入到波导管中,微波在波导管末端的短路活塞处反射并与入射波发生共振,从而激荡气体放电产生等离子体,结构示意图如图 1.4。这是目前最简单的微波装置^[31]。石英钟罩式装置是在上世纪 90 年代初,由 Bachmann 等人设计^[32],其装置示意图如图 1.5。它的特点是将矩形波导中的 T_{10} 模式微波通过天线转化为圆形波导中的 T_{01} 模式,再通过石英钟罩进入反应室。这样做的优点是使等离子呈球形稳定在衬底上方,有效的提高了等离子体的可控性。该装置现在已形成商业标准进行了商业化生产,比较著名的品牌是美国的 ASTex。目前较为先进的微波等离子体设备是德国应用物理研究所 Koidl 等设计的椭球谐振腔 MWCVD^[33]。其特点是将微波通过天线导入到椭球的一个焦点,在另一个焦点产生等离子体,用这种方法可以制备高质量金刚石膜,其热导可以媲美天然单晶金刚石。MWCVD 法的主要的优点是 1.无电极放电,避免了金属电极表面原子被激发而在金刚石中引入金属杂质; 2.产生的等离子体电子密度大,电子温度高; 3 等离子体稳定^[34]。但是, MWCVD 的缺点也制约着其发展: 1.设备成本高,安装调试难度大; 2.生长面积相对较小; 3.除少数研究小组的报道外^[35],沉积速率相对 DC arc-jet 技术较慢; 4.微波电源核心技术受国外控制,不适合国内研究组进行大功率设备的研发与改进。

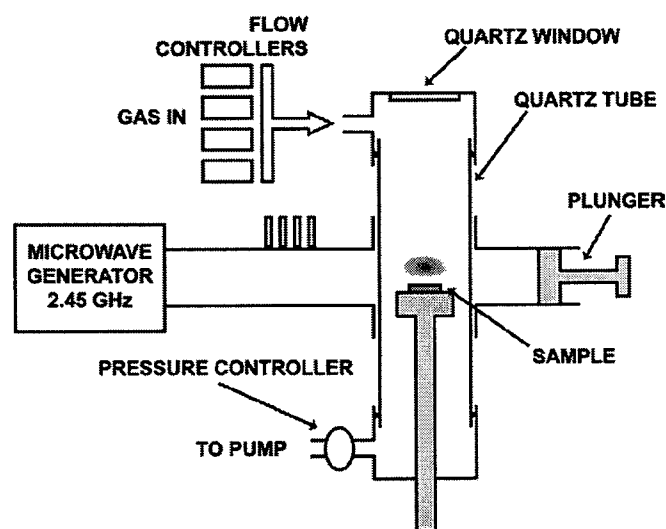
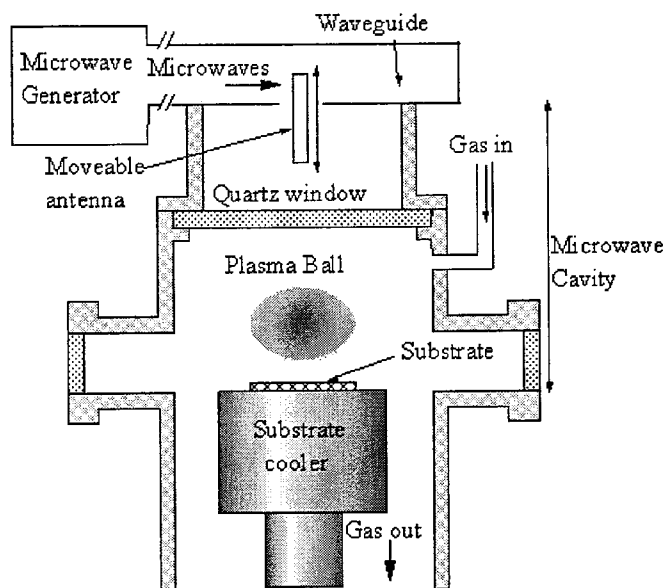


图 1.4. 石英管式微波等离子体装置示意图

图 1.5. 石英钟罩式微波等离子体装置示意图^[32]

3) 直流等离子体射流法 (DC arc-jet)

直流等离子体射流法最早是由日本 Kwarada 等人设计出来的^[36], 其主要原理是反应气体通过阴阳两极, 利用直流电弧放电产生的高温等离子体进行沉积。这种等离子体是一种近似热平衡的高温等离子体, 温度通常可以达到几千 K^[37], 高速气流包含大量活性基元冲击到衬底表面。图 1.6 是反应装置的示意图。初期的 DC arc-jet 法沉积面积通常都很小, 在这方面, 北京科技大学做了非常大的改进, 他们建立了功率高达 100kW 的沉积系统, 利用电弧旋转, 反应气体循环利用的方法, 实现了大面积金刚石膜的沉积并大幅度的降低了实验成本^[38-42]。这种方法的突出优点是沉积速率非常高, 通常都在 100 μm 以上, 现在最快的生长速度已可达 900 μm 以上^[43], 缺点是能耗高, 工艺参数难控制, 更重要的是, 由于放电时必须使用金属电极, 所以在得到的金刚石中不可避免的会有金属杂质, 无法得到高质量的金刚石膜。

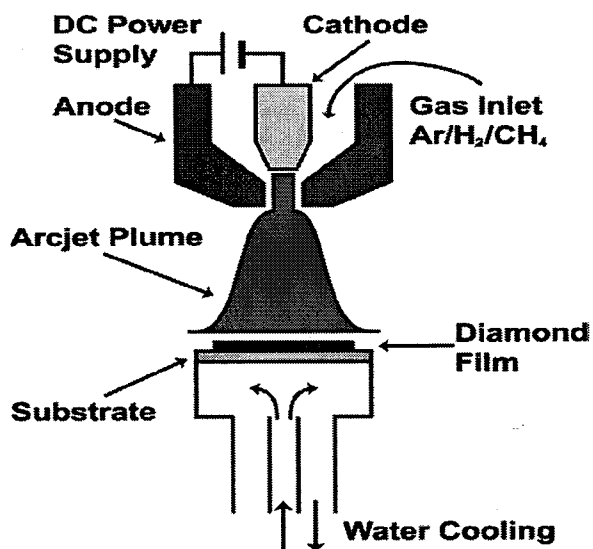
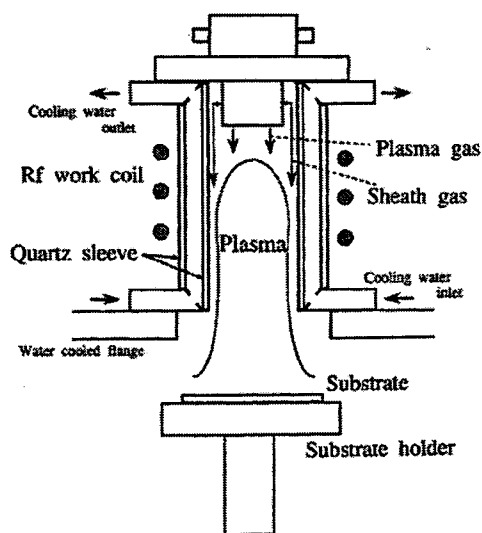


图 1.6. 直流等离子体射流沉积金刚石装置示意图

4) 射频等离子法 (RF plasma)

射频等离子法最初是由日本 Matsumoto 等人开发出来的^[44], 其原理是利用高频振荡线圈产生的感应电场激发反应气体得到等离子体进行沉积。其产生等离子体的原理与微波等离子体类似, 都是通过无极放电产生高频电磁波激发气体, 频率一般是 13.56MHz 或 4MHz。其生长方式在低气压下一般用类似微波等离子法的“等离子球”方式, 使等离子体稳定存在于衬底上方, 在高气压的情况下, 一般使用类似直流等离子射流的方式, 将等离子体以高速射流的方式喷射到衬底上。目前较为常用的是近似常压下的射频等离子体射流法。图 1.7 是 RF 等离子体射流沉积金刚石的示意图。

图 1.7. 射频等离子体沉积金刚石设备示意图^[45]

RF-plasma 技术的优点有 1. 放电方式与微波技术相同, 都属于无极放电^[46], 从原理上保证了不会有金属杂质的出现, 可以成为生长高质量金刚石膜的技术; 2. 在低气压下仍可以保证很高的电子密度 (20mTorr , 10^{11}1/cm^3), 这可以使制备金刚石技术与制备其他半导体材料技术很好的融合^[47]; 3. 在生长方式方面, 可以采用射流的方式进行大面积生长^[45]; 4. 国内的射频电源技术比较发达, 从而使我们能更好的按照实验意图设计改装设备而且可以降低成本。基于以上考虑, 我们认为 RF-plasma 技术是可以结合 MWCVD 和 DC-arc jet 技术的优点, 成为一种优异的生长金刚石膜的技术。所以本课题采用了 RF-plasma 技术进行研究, 后文将对 RF-plasma 的等离子体性质进行详细论述。

除了以上几种金刚石生长方法外, 还有电子回旋共振微波等离子法, 燃烧火焰 CVD 法, 激光 CVD 法等, 各种方法都有优缺点, 要根据实际条件和应用要求选择合适的沉积方法。

1.1.4 CVD 金刚石的生长机理概述

从上世纪 80 年代以来, 金刚石生长机理一直是研究的难点, 这源自于金刚石生长过程中复杂的气相反应和表面反应, 而且很多反应和活性基元是无法直接观测到的。下面就几个观点进行简介:

1) 碳的 P-T 相图

一直以来, 金刚石的生长是由图 1.8a 所示 P-T 相图来解释的, 图 1.8a 中, 石墨-金刚石平衡线以上的 P-T 范围金刚石是稳定相, 而在此平衡线以下的范围, 石墨相是稳定相, 此相图也很好的解释了高温高压为什么能够制备金刚石, 但在 CVD 合成金刚石过程中, 之前普遍认为 CVD 方法合成金刚石由于是在金刚石亚稳态的区域进行, 所以金刚石生长过程是一个热力学非平衡态, 所以要在制备过程中抑制石墨相的生长, 该相图虽然可以与实验相互印证, 但不能完全解释该问题。此后, Badziag 等人提出^[48], 在纳米尺度下, 金刚石相要比石墨相稳定, 在一定的碳氢比下, 只要越过了金刚石形核的能垒, 金刚石会比石墨稳定, 这在一定程度上解释了金刚石形核的问题, 但也无法解释金刚石生长过程中尤其是纳米金刚石生长过程中伴生石墨相的问题。此后, 碳的 P-T 相图得到了修正, 加入了尺度效应的影响, 如图 1.8b, 在图 1.8b 中可以看到, 当颗粒尺度越小时, 金刚

石相的热力学平衡区域就越大,随着金刚石的生长,金刚石的生长过程逐渐变为亚稳态生长^[49]。

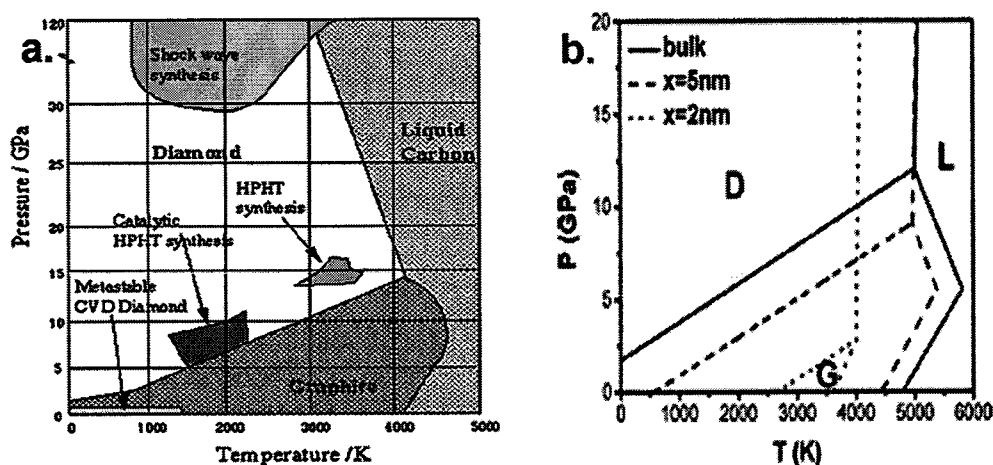


图 1.8. 碳的 P-T 相图: a.不含尺寸效应的碳 P-T 相图; b.修正后的含尺寸效应的碳 P-T 相图^[49]

2) 原子氢的作用

通过 Anthony 等在 1990 年的报道^[50],原子氢在 CVD 合成金刚石过程中有非常重要的作用。首先,反应气中的烃类物质的分解依赖于原子氢的参与,其次,原子氢可以在表面反应中稳定金刚石的悬挂键,防止 sp^2 键的生成,而且,原子氢也可以刻蚀石墨相,从而抑制石墨相的生长。具体来看原子氢的作用如下:

- 产生各种碳氢活性基元的作用
- 稳定 sp^3 悬挂键,是不饱和 sp 和 sp^2 键转化成饱和的 sp^3 键,因此抑制了其他物质的形成,促进了金刚石相的形成
- 产生表面活性空位
- “刻蚀”附在表面的碳氢物质
- 与刻蚀金刚石相比,刻蚀石墨的速率要高 30 倍,防止了石墨相的生长

3) CVD 制备金刚石过程中气相的活性基元和反应过程

气相反应中包含的碳氢活性基元主要有 H 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 C 、 C_2H_6 、 C_2H_5 、 C_2H_4 、 C_2H_3 、 C_2H_2 、 C_2H 、 C_2 等。这些基元已经通过各种原位测量手段如质谱^[51]、发射光谱^[52]、吸收光谱^[53, 54]、和激光光致荧光光谱^[55]等手段得已测量。普遍认为 CH_3 和 C_2 基元是最有可能生长金刚石的有效基元^[56, 57]。

CVD 生长金刚石是一个非常复杂的过程，其生长过程基本简图由图 1.9 所示，在图 1.9 中，反应气体经分解离化后，形成各种活性基元，碳氢活性基元在表面继续附着、迁移、分解形成活化的衬底表面，随后，更多的碳氢活性基元吸附到衬底上，在原子氢的作用下，或形成金刚石相留在衬底上，或被刻蚀或脱吸附回到气相中，继续参与反应，如此循环往复得到最后的生长结果。

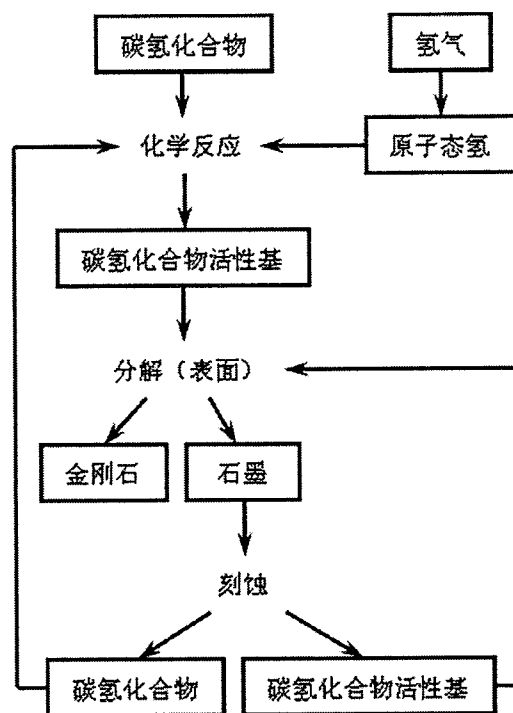


图 1.9. CVD 生长金刚石过程简图

1.2 具有色心结构的金刚石

1.2.1 色心

当晶体中出现缺陷或掺杂时，这些缺陷或掺杂的引入将在带隙内产生缺陷能级，在受到外界激发的情况下，就会在纯净的电子态和杂质态之间产生光学跃迁，即产生零声子线(zero-phonon line (ZPL))^[58]。如果体材料的带隙比这一光学跃迁的带隙大，那么从杂质态发射出来的光谱将不会被吸收并且可以收集起来。由于这些谱线有颜色，因而在透明的晶体中被称为色心^[59]。当该色心具有以下性质时，就可以作为量子信息处理过程中固态单光子元器件材料：具有稳定的光子

发射；窄的光致发光光谱带宽，即光谱集中于零声子线；很短的激发态寿命；光子吸收和光子发射过程都是完全极化的；两能级状态(基态和激发态)系统，没有亚稳态。金刚石色心具有独一无二的稳定的光谱发射、室温操控以及长达 2ms 的相干时间。这些性质使得金刚石材料在量子信息处理中具有得天独厚的优势，成为“量子级金刚石”^[60-62]。下面就集中常见的金刚石中的色心进行介绍

1.2.2 金刚石中的色心结构与性质

1) 氮-空穴 (NV) 色心

NV 色心是目前研究最多。最普遍的金刚石色心结构^[63-65]。它是由一个氮原子替换了晶格中的一个碳原子，这个氮原子与其在<111>晶向上的一个碳原子空位组成的缺陷体系^[66]，如图 1.10a。NV 色心存在两个电荷态：中性的 NV^0 色心与电负性的 NV^- 色心。 NV^0 色心的有五个未成对电子，其中四个来自于相邻碳原子，一个来自氮原子。其荧光激发零声子线在 575nm，并伴随着波长范围为 580-650nm 的特征声子旁带。 NV^0 色心的单光子荧光实验目前为止没有报道，可能的原因是其零声子线信号太弱，不适用于光量子应用当中。 NV^- 色心是目前为止研究最成熟的光量子应用材料。 NV^- 色心六个未成对电子，其中五个来自于相邻碳原子，一个来自于氮原子，与 NV^0 色心相比，由于空穴中捕获了一个额外的电子，所以 NV^- 色心是负电的。^[67, 68] 目前 NV^- 色心的制备技术比较成熟，通过离子注入和化学气相沉积的方法，都可以得到含有分布比较均匀的 NV^- 色心的金刚石^[69-73]，这也是 NV^- 色心相关研究比较充分的原因。从图 1.10b 中可以看出，虽然在荧光激发下， NV^- 色心的零声子线强度很高，但却伴随有在可见光范围内非常宽且强的声子伴带背地，研究表明，只有 4% 的荧光发射贡献在零声子线上^[74]，这制约了 NV^- 色心的发展，使 NV^- 色心的研究目前只能停留在实验室阶段而无法成为实际光量子传输系统材料。另外， NV^- 色心的荧光弛豫时间大概有几十纳秒，这取决于材料尺度，在块体金刚石中，弛豫时间为 10ns^[70, 75]，在纳米金刚石中，弛豫时间达到了 24ns^[76-78]，弛豫时间越长，表示了其发射光子的频率就越低，这是制约 NV^- 色心应用的第二个原因。最后，最后，在信号传输方面， NV^- 色心发出的信号在光纤中的损失为 7dB/km，使得其在远距离通信应用方面受到了限制^[71]。

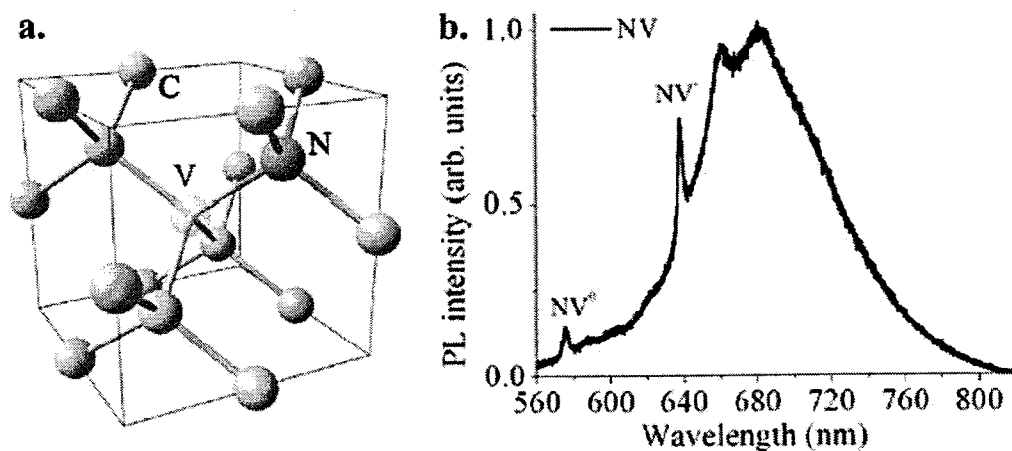


图 1.10. NV 色心的结构与荧光光谱: a.NV 色心的结构; b.NV 色心的荧光光谱

2) 镍氮复合物 (NE_x) 色心

NE_x ($1 \leq x \leq 8$) 色心最早发现于天然金刚石和高温高压金刚石中^[79-81], 以 NE_8 为例, 如图 1.11a, 其结构是一个镍原子和四个氮原子组成的复合组态掺杂到金刚石晶格中, 其中的镍原子与相邻两个碳原子配位成键^[82]。随着氮原子的数目和镍原子的配位形式的不同^[83-87], NE_x 色心的荧光光谱零声子线的位置也不同, 比如只有镍原子存在时, 其零声子线的波长为 883 和 885nm^[88], NE_1 的零声子线在 472nm^[89], NE_8 的零声子线在 793nm^[90]。在 NE_x 色心中, 通过第一性原理计算得到 NE_8 色心的结构是最稳定的^[91]。

NE_x 色心的发现引起了广泛的关注, 因为相比较于 NV 色心, NE_x 色心表现了更优良的性质: 首先, 其荧光量子效率为 0.7 这与 NV 色心相当^[80], 但是大部分的 NE_x 色心的零声子线在远红外波段, 这样就避免了可见光的干扰^[80]; 其次, 其荧光发射谱线宽度仅为 1.5nm, Debye-Waller (DW) 因子高达 0.7^[92], 这表示其荧光发射的大部分都贡献在零声子线上, 保证了零声子线具有很高的强度; 另外, NE_x 色心的光子发射弛豫时间仅 1.1-2ns, 而且其量子发射效率 (QE) 高达 0.7, 这表明 NE_x 色心是可以进行高频光子发射的^[93]; 最后在长距离信号传输方面, NE_x 色心发出的信号在光纤中的损失为 2.8dB/km^[94], 并且在光纤中的波长分散也比 NV 色心小了三个数量级^[95]。这些优良的性质使得具有镍氮复合物掺杂的金刚石有潜力成为应用于实际条件下的量子通信材料。

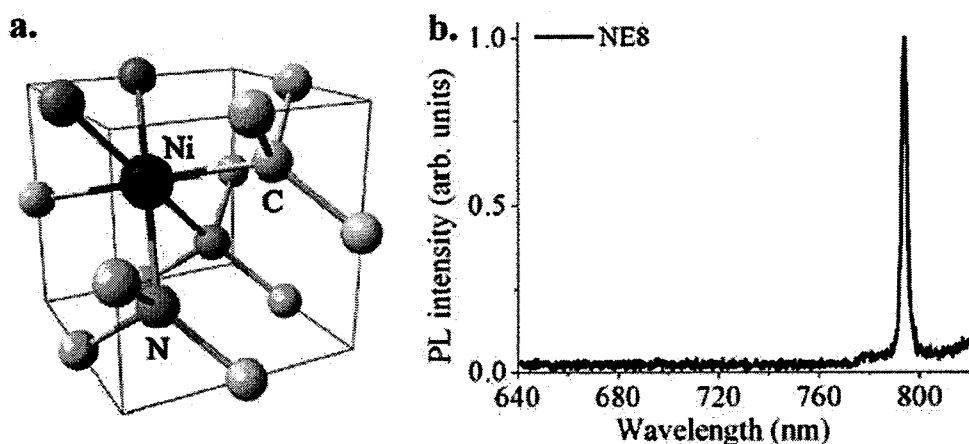


图 1.11. NE_8 色心的结构与荧光光谱: a. NE_8 色心的结构; b. NE_8 色心的荧光光谱

3) 硅-空穴 (Si-V) 色心

Si-V 色心最早是发现于 MWCVD 金刚石中, 因为微波等离子体对石英钟罩的刻蚀, 使得硅原子沉积进入晶格中形成了 Si-V 色心^[96]。目前, Si-V 色心可以通过离子注入的方式制备^[97]。Si-V 色心的结构和其荧光光谱如图 1.12 所示, 其零声子线的位置在 738nm^[98]。Si-V 色心的优点是其零声子线也在远红外波段, 这样可以避免可见光的干扰, 但是其致命的缺点是虽然其光发射弛豫时间为 1.1ns, 但是其在受激发下发生光子的难度非常大, 其量子发射效率仅为 0.05, 不利于高频稳定的进行量子信息传输^[99, 100]。

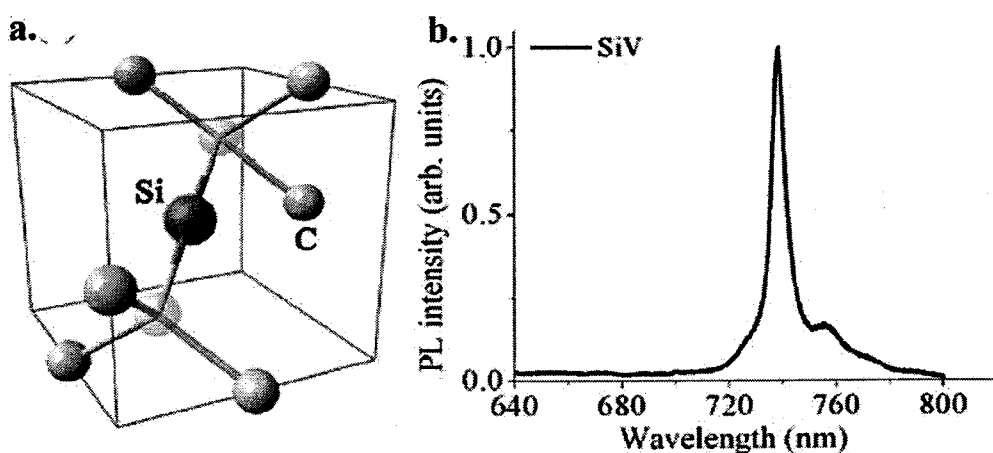


图 1.12. Si-V 色心的结构与荧光光谱: a. Si-V 色心的结构; b. Si-V 色心的荧光光谱

除了以上介绍的三种常见的金刚石的色心结构，还有氮掺杂、铬掺杂色心结构，表 1.1 总结了一些报道于光量子传输方面的金刚石色心的主要性质。综合考量下， NE_x 色心是最有希望成为实际条件下的量子通信材料，而且由于 NE_x 色心是一个复合组态，不可能通过离子注入的方式制备，目前有关 NE_x 色心的制备因其难度很大也鲜有报道，这也给了我们极大的机遇和挑战。

表 1.1. 几种常见的金刚石色心光量子传输性质

	ZPL (nm)	FWHM (nm)	弛豫时间 (ns)	QE	DW 因子	参考文献
NV 色心	637	~100	20	~0.7	0.04	[101, 102]
NE_8 色心	793	~2	1.1	~0.7	0.7	[80, 93]
Si-V 色心	738	~10	1.1	0.05	0.8	[97]
氮掺杂色心	756	~4	1-4	0.25	NA	[103]
铬掺杂色心	749	~11	~1	0.29	NA	[104]

注：NA 表示该数据目前没有报道

1.2.3 具有镍氮复合组态的金刚石制备方法

具有 NE_x 色心最初发现于天然金刚石中，由于各产地的镍丰度值不同，其掺杂比例与掺杂组态也不统一，所以，可以稳定制备具有镍氮掺杂组态的金刚石成为了一个研究热点。化学气相沉积作为一项通用的合成金刚石的技术在掺杂多原子复合组态方面有很大优势。在气相反应中，镍前驱体就可以与氮原子进行反应形成复合组态，在生长金刚石的同时凝聚到金刚石晶格中，这样的制备思路使得我们可以在合成不同尺度的金刚石同时对其进行可调控的掺杂。目前为止，CVD 制备含 NE_x 色心的金刚石的报道非常少，主要有以下三种方式引入 Ni 前驱体：Rabeau 等人^[93]将镍纳米颗粒和金刚石纳米颗粒混合涂在衬底上，进行 MWCVD 沉积，在等离子体的作用下，镍纳米颗粒被激发进入气相再重新凝聚进入金刚石晶格中，最后用生长的纳米金刚石颗粒进行单光子发射实验，发现有 NE_x 色心的存在。这个工作是利用 CVD 方法合成 NE_x 色心的首例工作，提出了引入镍前驱

体的思路。但是此项工作有两大问题：1.将镍纳米颗粒涂在衬底上这种方法是无法控制镍基元在气相中的浓度的，所以无法控制掺杂的比例 2.此方法在学术上一直存在争议，通过我们的实验也发现，将镍粉直接暴露在等离子体环境中，在没有持续供给镍源的前提下，镍有效基元在气相中存在时间是非常短的，也就是说除非生长速度非常快，不然镍原子是不可能凝聚到金刚石晶格中，那么他们得到的单光子发射试验的数据有可能是作为晶种的天然金刚石纳米颗粒中所含的 NE_x 色心的性质。这一点，作者并没有给出详细论证。随后，Aharonovich 等人，发展了另一引入镍前驱体的方法^[105]，与 Rabeau 的方法相似，所不同的是，Aharonovich 等先将镍离子注入到石英衬底中，放置到等离子体环境中进行沉积，在沉积过程中，利用镍离子在石英中的不溶解性，使镍离子慢慢从衬底中扩散到衬底表面再被激发进入气相参与沉积，此方法在一定程度上避免了单质镍直接进入反应腔作为形成 sp^2 碳催化剂的可能，另外，根据离子注入的深度还可以在在一定程度上控制掺杂比例。但是，在选择衬底方面，要考虑镍离子与衬底的互溶性，溶解程度太大，镍离子无法渗出，溶解程度太小，镍离子容易在金刚石形核之前渗出衬底形成镍单质，这制约了该方法的利用范围，另外，该方法的工艺程序太过繁复，不利于普遍使用和控制成本。以上两种引入镍前驱体的方式都是使用固相-气相-固相的思路。Wolfer 等提出了一种新的引入镍前驱体的思路^[106, 107]，他们采用金属有机化学气相沉积（MOCVD）的技术路线，将镍有机前驱体蒸汽导入等离子体沉积环境中，使镍有机前驱体直接以气相的形式进入反应腔并参与反应凝聚到金刚石中。该方法实现了镍源的持续供给和可控掺杂，在合成思路上是先进的。

综上所述，我们的制备方法采用 MOCVD 的方式，将镍源直接用镍有机前驱体以气体的形式进入反应体系中，所选用的镍有机前驱体为二环茂二烯合镍（二茂镍），它具有易挥发，毒性低，已产品化且价格低的优点。

1.3 论文的选题及主要研究内容

具有镍-氮复合组态的金刚石在量子信息传输方面有极其优异的性质，但是其制备在全球范围内也属于起步阶段，利用 RF jet CVD 进行合成更是一片空白，所以本文的选题是用 RF jet CVD 合成具有量子传输功能的金刚石材料课题的前

沿探索性工作——研究镍有机前驱体在 PECVD 金刚石环境中的凝聚行为。论文的主要研究内容有以下几个方面：

- 1) 等离子体的电磁特性和流体特性的研究。分析凝聚环境中，等离子体的电磁场分布和流场分布，探讨电磁能在等离子体中的激发功效，以及等离子体的传热和传质特点；
- 2) 沉积环境下，金刚石凝聚的表面动力学研究。确定表面凝聚反应的基元种类、表面形貌的影响因素以及晶粒尺寸的变化特点；
- 3) 组态原子的掺杂动力学研究，考察组态原子的输运和离化的动力学影响因素，判明组态原子的凝聚位置。

具体技术路线为：

- 1) 针对 RF jet CVD 设备的等离子体气相性状，通过有限元模拟和 OES 光谱诊断等手段，明确该设备等离子体的具体性状参数，如电子密度，电子温度，中性气体温度等，并研究气流的边界层厚度的影响因素。
- 2) 采用 RF jet CVD 方法制备金刚石，利用扫描电镜、XRD、拉曼等表征手段，对通过优化工艺参数得到的金刚石薄膜的形貌、晶粒尺寸和成膜质量的性质进行研究。
- 3) 筛选含镍的有机前驱体，采用光发射谱技术，研究镍有机前驱体在等离子体中的生长基元的性质，探索合成镍-氮复合物掺杂的金刚石，采用扫描电镜、XRD、XPS、荧光光谱等表征技术，判明镍-氮组态在金刚石膜中的位置以及镍-氮组态的结构和光发射性能。

第二章 实验设备与表征技术

2.1 射频等离子体射流增强气相沉积 (RF jet CVD) 设备

本文采用的沉积设备是自行设计的多态射频等离子体沉积系统,设备照片如图 2.1。该设备的最大功率为 1000W。该设备的反应腔体分为两个部分,第一部分由石英管和外部的电感线圈组成,可以通过电感耦合的方式产生等离子体 (ICP),在石英管中可以进行沉积实验,第二部分是在不锈钢腔体内,有两个极板组成,可以通过电容耦合产生等离子体 (CCP),这一部分主要为器件刻蚀所设计,所以若无特殊说明,本文采用的等离子体均为电感耦合等离子体。设备的真空系统配有一个机械泵用来将系统抽至背地真空状态和在沉积过程中保持压强。该设备背地真空压强为 0.1Pa。该设备的气路装置通过改进后,可同时有五路气源通入反应室,分别为氩气、氢气、甲烷、氨气、二茂镍蒸汽以满足沉积金刚石和掺杂色心的需要。我们采用升华装置来引入二茂镍有机金属前驱体,它是由三口烧瓶,油浴加热和载气气路组成,将二茂镍固体放入三口烧瓶中,在油浴加热的时候(温度控制在 50℃左右),氩气作为载气通过三口烧瓶将升华的二茂镍蒸汽带到反应室内。本文采用的衬底托为 40mm×50mm×2mm 的石墨片,石墨片可以直接架在石英管中而不需要其他的支撑装置,选用石墨片的目的是消除金属样品托在等离子环境下带来的金属杂质污染。衬底选用抛光的单晶硅片,衬底的处理方式将在后文进行详细说明。反应设备示意图如图 2.2。

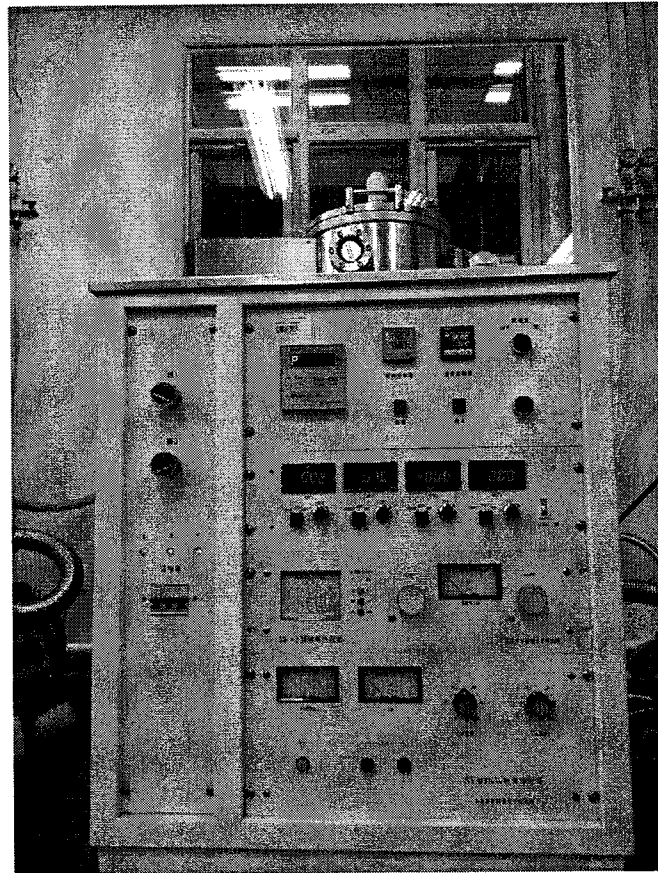


图 2.1. RF jet CVD 设备照片

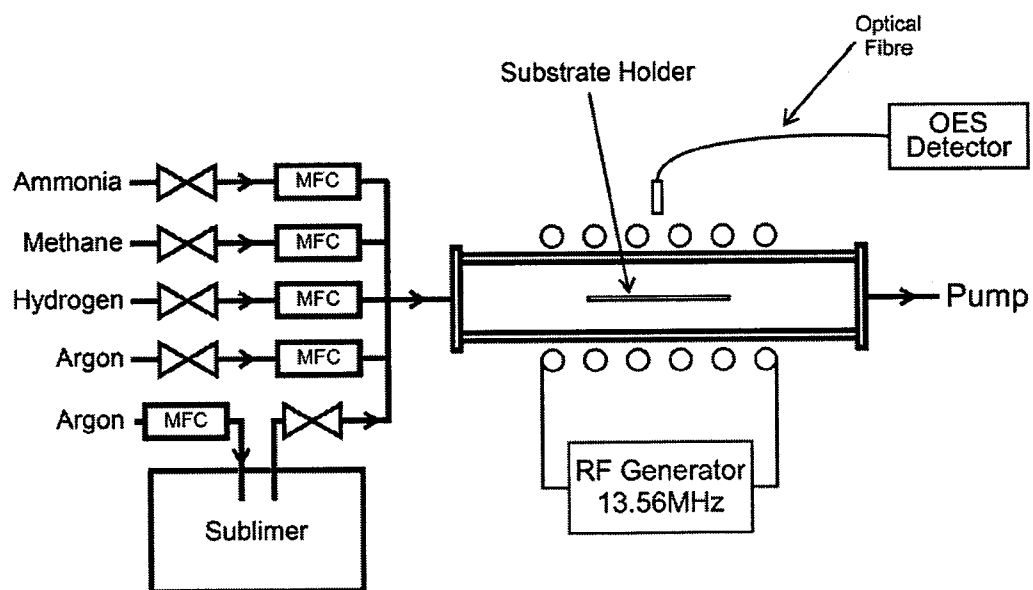


图 2.2. RF jet CVD 设备及气路分布示意图

2.2 等离子体光谱诊断仪器（OES 光谱仪）

OES 光谱仪是根据等离子体中被激发的有效基元辐射出的特征发射光谱，对等离子体进行定性或定量的分析。通过有效基元发射的特征谱线的波长，可以确定等离子体气相环境的成分，利用某些发光谱线的展宽，可以定量的分析等离子体的中性气体温度，电子密度等性质。所以 OES 光谱诊断方法是 CVD 制备金刚石过程中非常重要分析方法^[52, 108, 109]。本文所用到的 OES 光谱仪是北京赛凡广电生产的 7ISU301 型光谱仪，如图 2.3。



图 2.3. OES 光谱仪设备照片

2.3 样品表征技术与设备

本节简要介绍用于分析金刚石膜和 NE_x 色心的一些重要表征技术。

1) 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电镜是评价金刚石膜结晶的最佳手段。通常用于金刚石膜表面形貌以及截面形貌的观察,可确定金刚石膜的形核密度,晶粒尺寸,晶形及膜厚的信息^[21, 25]。扫描电镜的最大优点是可以直接观察样品形貌,分辨率高,景深大,立体感强。可清晰显示各种组织形貌。本实验所用到的扫描电镜是中科科仪研发设计的中国首台场发射扫描电子显微镜 kyky-8000F, 如图 2.4。



图 2.4. 扫描电子显微镜照片

2) Raman 光谱

Raman 谱是金刚石膜研究最有力的表征手段之一,能同时给出几乎所有碳同素异形体的特征峰^[110-112]。表 2.1 给出了一些在金刚石膜表征过程中可能出现的 Raman 特征峰峰位及相应的半峰宽。需要注意的是,在用 532nm 激光测量时,金刚石 Raman 的散射强度仅为等量 sp^2 碳的 1/50。本文所用的 Raman 光谱仪是法国 Jobin Yvon 生产的 HR800 型光谱仪。

表 2.1. 金刚石膜表征过程中可能出现的 Raman 特征峰位及半峰宽^[113-115]

	Raman 特征峰位 (cm^{-1})	半峰宽 (cm^{-1})	线型
纳米金刚石膜	1130-1150	30-90	Gaussian
金刚石	1332	10-100	Gaussian
α -C:H	1270	150	Gaussian
	1460-1500	40-80	Gaussian
无序石墨 (D 峰)	1350	50-150	Gaussian
有序石墨 (G 峰)	1560	60-130	Gaussian

3) X 射线衍射 (XRD)

X 射线衍射是用来测定样品物相, 对晶体结构进行分析的方法, 在不损伤样品的情况下, 可快捷的得到关于晶体结构的信息。

X 射线衍射法利用晶体对 X 射线形成的衍射, 依据布拉格方程 ($n\lambda=2d\sin\theta$, λ 为 X 射线波长, d 为晶面间隔, θ 为衍射角) 对样品进行分析, 可获得金刚石相 (111)、(220)、(311) 和 (400) 等晶面的衍射峰, 同时可以根据半峰宽估算平均晶粒大小。本文采用的 X 射线衍射仪是日本理学公司生产的 Rigaku Ultima IV 型, X 射线源为 Cu K_{α} , 波长 $\lambda=1.541\text{\AA}$,

4) 色散能谱 (EDS)

EDS 可以利用不同元素的 X 射线光子特征能量不同对镍有机前驱体的凝聚结果进行成分分析。EDS 的优点是在同一时间对分析点内所有元素 X 射线光子的能量进行测定和计数, 在几分钟内可得到定性分析结果。但是 EDS 只适合分析大原子序数的元素, 在本文中, EDS 只能分析镍元素的含量, 难以分析氮元素的含量。本工作所用到的 EDS 是日立公司生产的 S4800 场发射扫描电镜的插件。

5) X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 是目前最广泛应用的表面分析方法之一。它不仅可以反映材料的化学成分, 还可以分析相应元素所处的键合状态。XPS 是用 X 射线去辐射样品, 使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来。被光子激发出来的电子称为光电子。可以测量光电子的能量, 以光电子的束缚能 binding energy (eV) 为横坐标, 相

对强度 (Cps) 为纵坐标可做出光电子能谱图。从而获得试样有关信息。本实验采用的 XPS 仪器型号为 Kratos Axis ULTRA。

6) 荧光光谱

荧光光谱可以研究固体中电子状态, 电子跃迁过程以及电子晶格相互作用的一种常用方法。可以根据金刚石的荧光峰来研究金刚石中所掺杂的组态类型^[116]。本文所用的荧光光谱仪是法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产的 FluoroMax-4 型荧光光谱仪。

2.4 有限元模拟软件

有限元模拟方法可以对复杂的物理环境进行多物理场耦合模拟计算, 对于在金刚石沉积环境中涉及的电磁场、流场、温度场、质量场等物理场, 有限元模拟方法可以给出清晰直观的物理图像。本文所用的有限元模拟软件为 COMSOL Multiphysics 5.0

第三章 金刚石沉积环境中的等离子体气相性状研究

在 RF jet CVD 金刚石环境下, 等离子体的气相性质分为以下几个方面: 1. 等离子体的电子密度、电子温度的分布, 这在一定程度上决定了生长面积的大小, 只有在较大的局域保持高电子密度和高电子温度, 才有可能进行大面积金刚石膜生长; 2. 等离子体中性气体的温度, 因为在反应腔内, 气体的温度升高后通过热传导加热衬底, 所以中性气体温度决定了衬底温度的高低; 3. 气体射流的边界层厚度, 在 CVD 技术中, 衬底平行于气流方向的方式中, 气流的边界层厚度直接决定了传质梯度^[117], 边界层厚度越小, 传质速度越快, 所以如果气体射流通过衬底时, 所形成的边界层厚度薄且均匀, 那么从传质的角度来看, 是适合大面积快速生长的; 4. 生长基元的质量场分布, 金刚石的生长受气相基元浓度影响很大^[117]。明晰生长机理和不同参数下生长基元的气相浓度对我们优化工艺参数具有重要意义。本章的主要内容和目的是利用有限元模拟计算和 OES 等离子体诊断的方式对设备的等离子体气相性状进行研究, 发现 RFjet CVD 的气相环境特点, 为优化设备和工艺参数奠定基础。

3.1 等离子体有限元模拟

有限元法 (FEM, Finite Element Method) 是一种为求解偏微分方程边值问题近似解的数值技术。求解时对整个问题区域进行分解, 每个子区域都成为简单的部分, 这种简单部分就称作有限元。它通过变分方法, 使得误差函数达到最小值并产生稳定解。类比于连接多段微小直线逼近圆的思想, 有限元法包含了一切可能的方法, 这些方法将许多被称为有限元的小区域上的简单方程联系起来, 并用其去估计更大区域上的复杂方程。它将求解域看成是由许多称为有限元的小的互连子域组成, 对每一单元假定一个合适的(较简单的)近似解, 然后推导求解这个域总的满足条件(如结构的平衡条件), 从而得到问题的解。有限元不仅计算精度高, 而且能适应各种复杂形状, 因而成为行之有效的分析手段。

等离子体是连续流体, 同时也是在感应电磁场下产生的导体, 其满足玻尔兹曼方程、连续方程、动量守恒方程、能量守恒方程。在模拟工作中, 我们要得到等离子体在电磁场中的特性和其在流场中的特性, 由于三维模型下的电磁场微分

方程非常复杂, 所以为简化计算量, 我们将模拟分为两个模型: 二维轴对称模型和三维模型, 在 3.1.1 节中, 我们采用二维轴对称模型, 其中, 二维轴对称模型中没有放置衬底以保持其轴对称性, 在这个模型中, 我们耦合了电磁场、流场、传热场以及氩等离子体的反应动力学方程来得到电子密度, 电子温度, 中性气体温度等信息; 在 3.1.2 节中, 我们采用三维模型, 在三维模型中, 我们在反应腔内加入了衬底只用流体力学方程模拟衬底的引入对流场的影响。

3.1.1 反应设备中等离子体性质模拟

基本假设:

等离子体的复杂性在于组成等离子体的带电粒子受外加电磁场的影响同时又因此运动产生感应电磁场。该自治系统是非线性的且极难分析。而且粒子间相互作用的时间、空间尺度远小于外加电磁场和感应电磁场的时间、空间尺度。为了能够求解这样一个复杂的系统, 需要做如下假设:

- 等离子体是稳定的
- 等离子体的能量分布函数是 Maxwellian 型

控制方程:

电磁场方程用安培定律描述:

$$(j\omega\sigma - \omega^2\epsilon_0\epsilon_r)A + \nabla \times (\mu_0^{-1}\mu_r^{-1}B) - \sigma v \times B = J_e \quad (1)$$

$$B = \nabla \times A \quad (2)$$

其中, j 为线圈电流、 ω 为角频率、 σ 为电导率、 ϵ 为介电常数、 A 为磁矢势、 μ 为磁导率、 B 为磁场、 v 为导体流速、 J_e 为感应电流。

带电粒子运动方程:

$$\frac{\partial n_q}{\partial t} + \nabla(-n_q\mu_q E - D_q \nabla n_q) = S_q \quad (3)$$

其中, n 为带电粒子密度、 μ 为迁移系数、 D 为扩散系数、 E 为电场强度、 S 为源项, 下角标 q 表示带负电荷的电子或带正电的离子。

中性粒子运动方程:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t}(w_k) + \rho(u \nabla)w_k = \nabla D_k + R_k \quad (4)$$

其中, ρ 为平均密度、 w 为各中性粒子质量分数、 u 为流体速度, D_k 与 R_k 分别为扩散通量表达式和速率表达式。

焓变表达方程:

$$Q = \sum_{j=1}^P x_j k_j N_n n_e \Delta \varepsilon_j \quad (5)$$

其中, x 为摩尔分数、 k 为反应速率常数、 N 与 n 分别为重粒子和电子密度、 $\Delta \varepsilon_j$ 为反应焓变, 数值可从截面碰撞数据得到。表 3.1 给出了用于该模型的 Ar 等离子体的反应及反应焓变。

表 3.1. 模型中氩等离子参与的主要反应及其反应焓变

Reaction	Type	Energy Loss (eV)
$e + \text{Ar} \rightarrow e + \text{Ar}^*$	Excitation	11.5 ^[118]
$e + \text{Ar} \rightarrow 2e + \text{Ar}^+$	Ionization	15.8 ^[118]
$e + \text{Ar}^* \rightarrow 2e + \text{Ar}^+$	Ionization	4.24 ^[119]
$e + \text{Ar}^* \rightarrow e + \text{Ar}$	Superelastic	-11.5 ^[119]

注: 表中 Ar^* 表示激发态的氩原子, Ar^+ 表示氩正离子

传热方程:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T = \nabla(k \nabla T) + Q - Q_r \quad (6)$$

其中, C_p 为热容, Q_r 为向外界的辐射损失。

等离子体作为流体, 其动量守恒和能量守恒通过 Navier-Stokes 方程表达:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = 0 \quad (7)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla)u = \nabla \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla u)I \right] + F \quad (8)$$

主要边界条件:

模型的主要边界条件在表 3.2 中给出:

表 3.2. 二维轴对称模型主要边界条件

边界类型	物理场	边界条件
气体入口	流场	$\mathbf{u} = -U_0 \cdot \mathbf{n}$
气体出口	流场	$\left[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla\mathbf{u})\mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -p_0\mathbf{n}$
	传热场	$-\mathbf{n} \cdot (-k\nabla T) = 0$
反应腔壁	流场	$\mathbf{u} = 0$
	传热场	$-\mathbf{n} \cdot (-k\nabla T) = \varepsilon\sigma(T_{amb}^4 - T^4)$
	电磁场	$V = 0$

模型的网格为图 3.1 所示，网格数目为 6812，求解时频域-瞬态方程选用 PARDISO 求解器，最大迭代数目为 6 次。

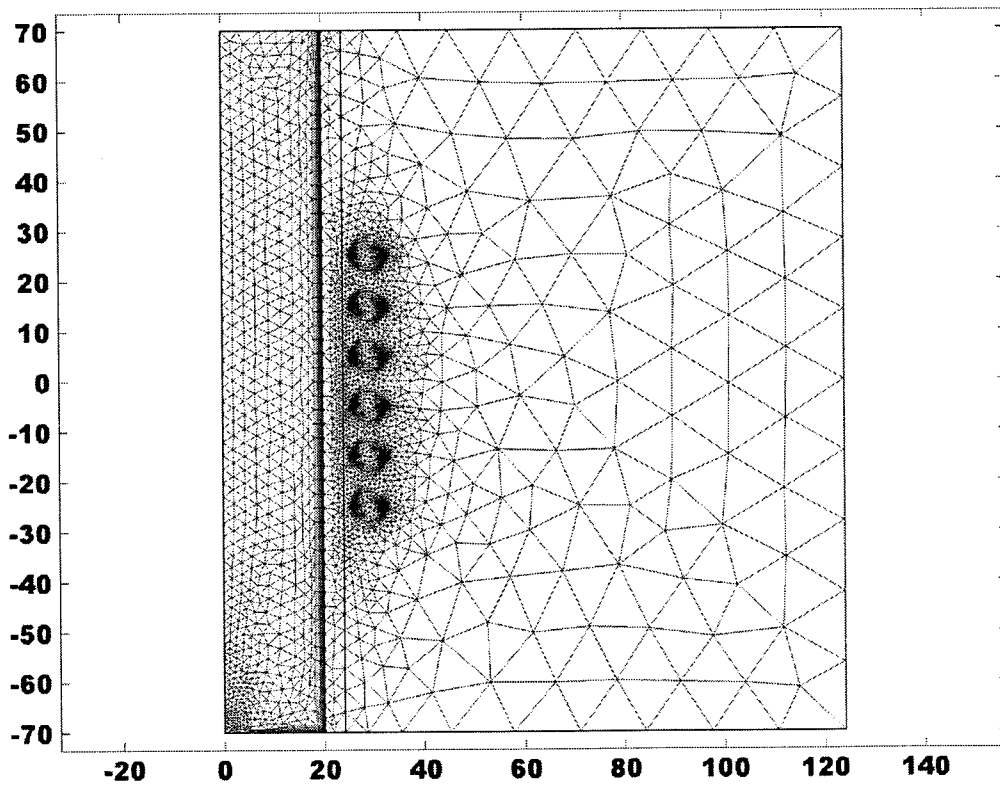


图 3.1. 二维轴对称模型网格划分

在反应腔内入射电场与入射能量如图 3.2 所示，我们发现，入射电场与入射能量都集中在靠近管壁的区域，这是由于入射电场与等离子体之间形成稳定的双

电层, 达到了平衡状态, 使入射能量稳定在管壁附近激发气体分子, 受激发的分子通过迁移或受迫流动继续碰撞激发管内的分子, 从而“点燃”等离子体。在外界电磁场激发下, 反应腔内的电子密度和电子温度的分布如图 3.3, 电子温度在管壁最高这与入射能量和入射电场是一致的, 电子密度由于粒子在管壁的猝灭, 表现为在腔体中心的位置最高。我们发现在反应腔中心的位置, 电子密度和电子温度分别为 $1.29 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ 和 1.45 eV 左右, 这个能量密度与微波等离子体相同^[120]且高于直流射流等离子体^[40]。

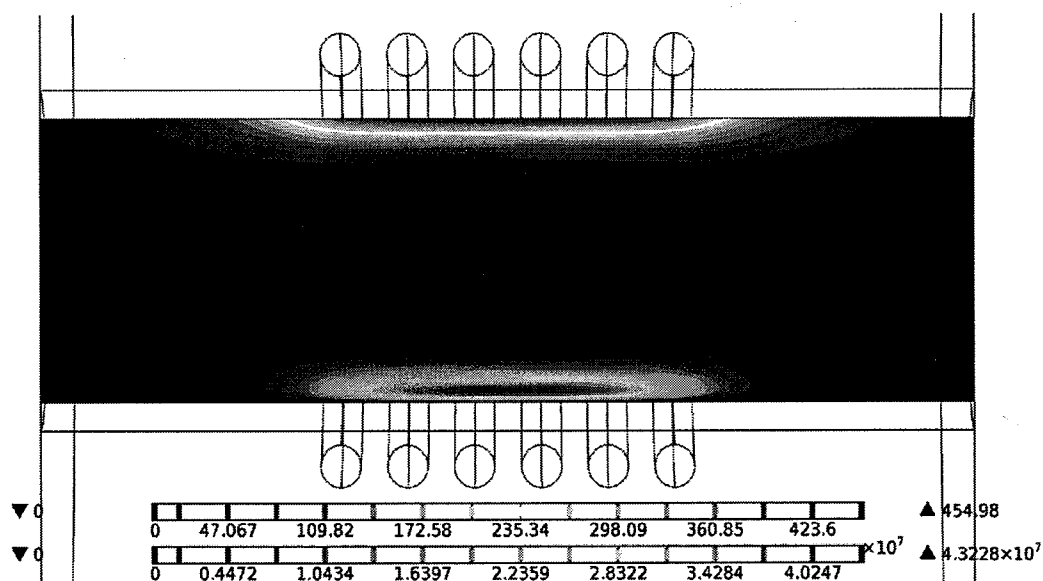


图 3.2. 总功率=900W 时, 反应腔内入射电场和入射能量的空间分布

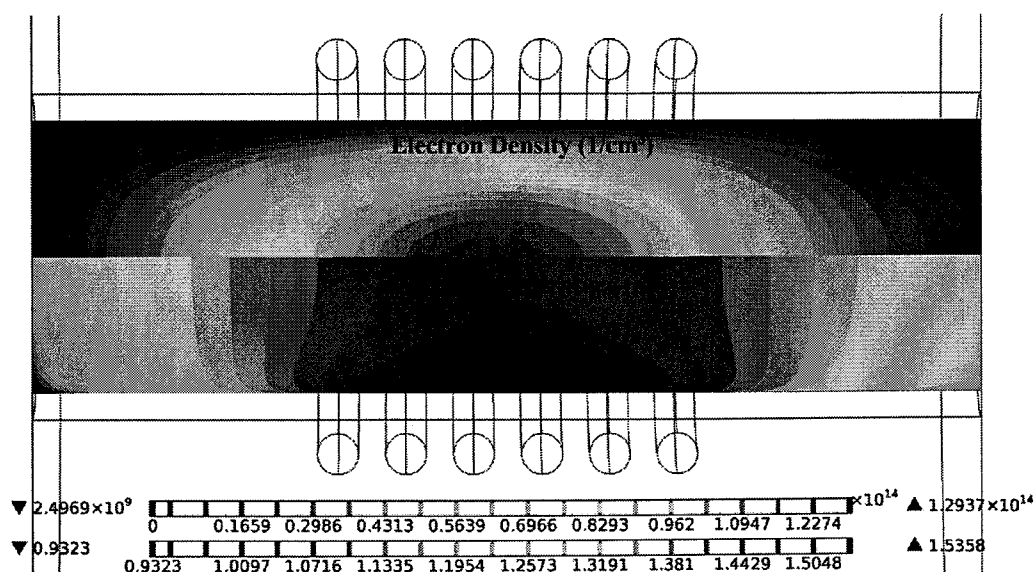


图 3.3. 总功率=900W 时, 反应腔内电子密度和电子温度的空间分布

进一步,我们考察了电子密度和电子温度在不同功率下,延石英管轴线的分布,如图 3.4,我们发现当功率大于 700W 后,在反应腔的中心长度为 20mm 的区域,电子密度和电子温度都可以达到 $1 \times 10^{14} \text{ l/cm}^3$ 和 1.4 eV 以上,通过与其他文献对比^[121-124],我们认为这样高的能量密度是满足生长金刚石的能量条件的,其面积也可以达到 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 。这从能量的角度提供了该设备是可以沉积大面积金刚石薄膜。

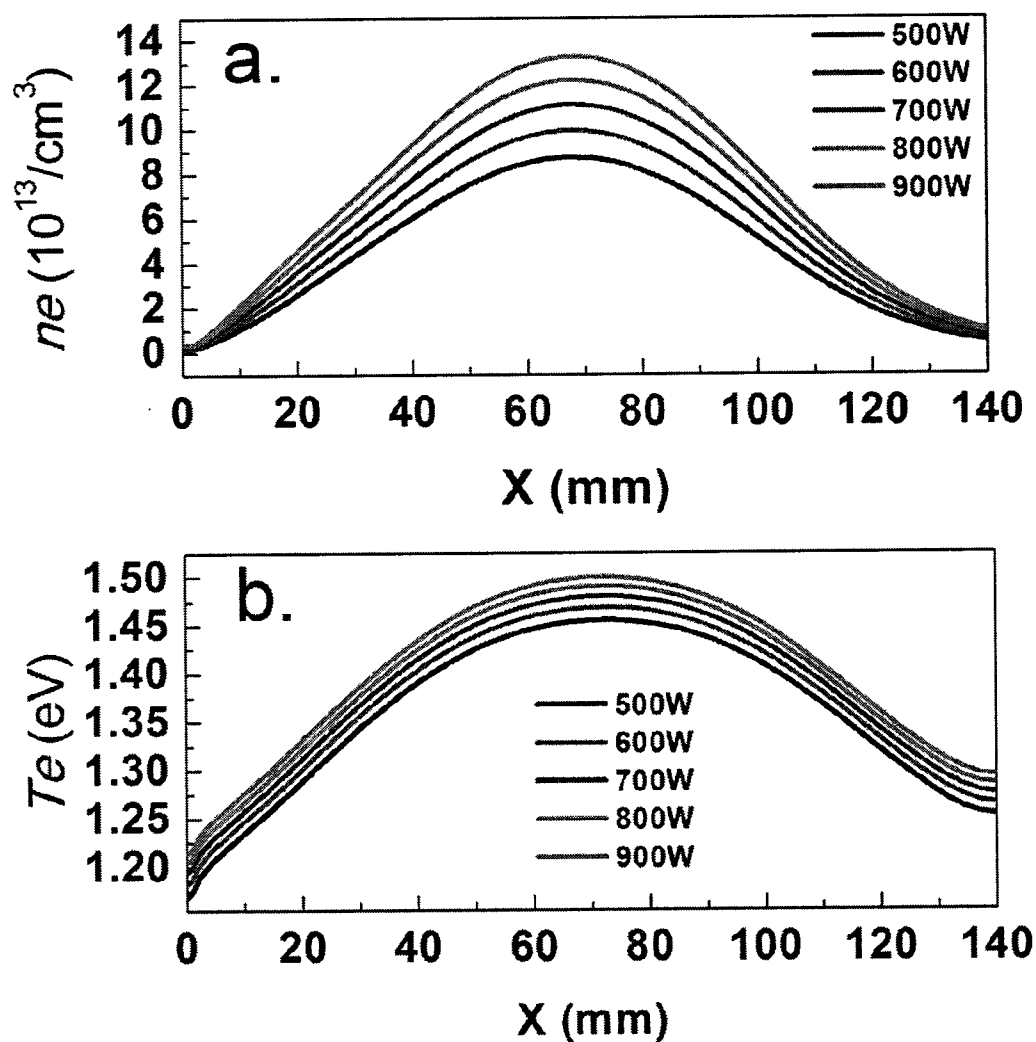


图 3.4. 在不同功率下,电子密度和电子温度延反应腔轴线的分布: a.电子密度分布, b.电子温度分布

图 3.5 显示了在功率=900W 时,反应腔内温度的分布。在反应腔中心区域,中性气体温度可达 1100°C 以上,对图 3.5 所示平面中等离子体的中性气体温度高

于 800°C 的区域进行面积积分，得到面积为 9.48cm^2 ，图 3.6 表示了不同功率下，过反应腔中轴线的剖面上温度高于 800°C 区域的面积，表明了功率在 500W - 900W 的区间中，反应腔内中心区域气体温度高于 800°C 的面积都比所用衬底 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) 的面积大。在沉积过程中，衬底是靠气体与衬底之间的热传导加热的，在一段时间后，衬底与气体之间会达到热平衡，所以可以近似的认为衬底的温度等于气体温度，也就是说，衬底温度可以达到 800°C 以上，满足一般生长金刚石的要求^[125, 126]。这从衬底温度的角度证明了，该设备可以进行大面积沉积金刚石膜。

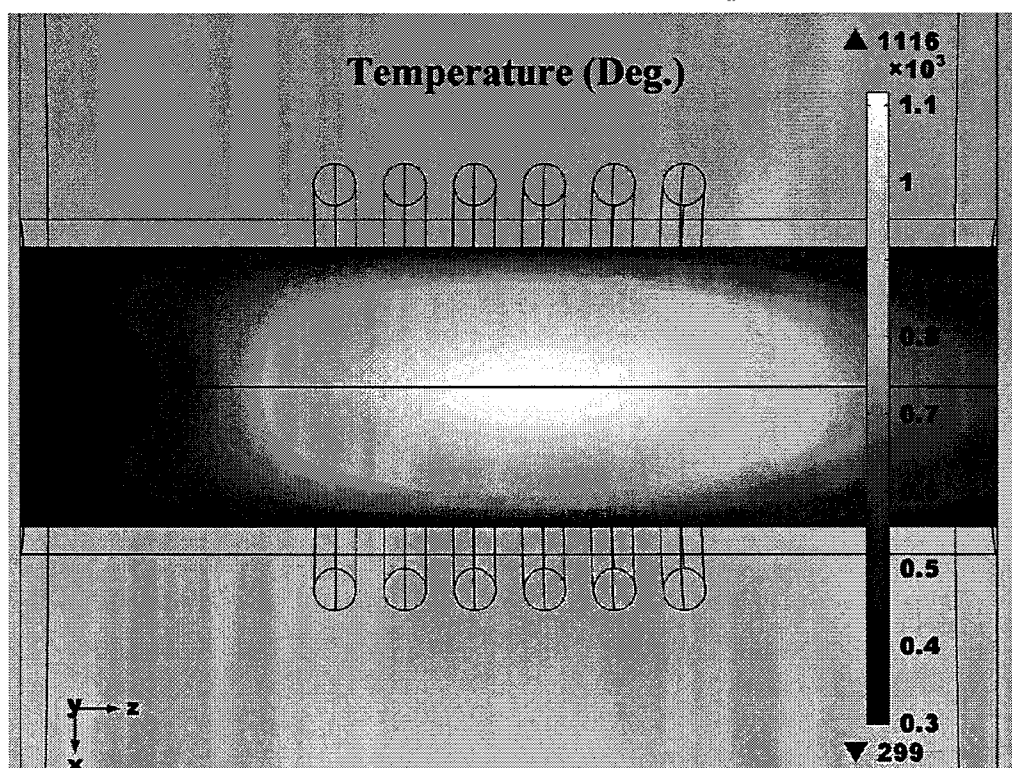


图 3.5. 功率为 900W 时，反应腔内中性气体温度分布

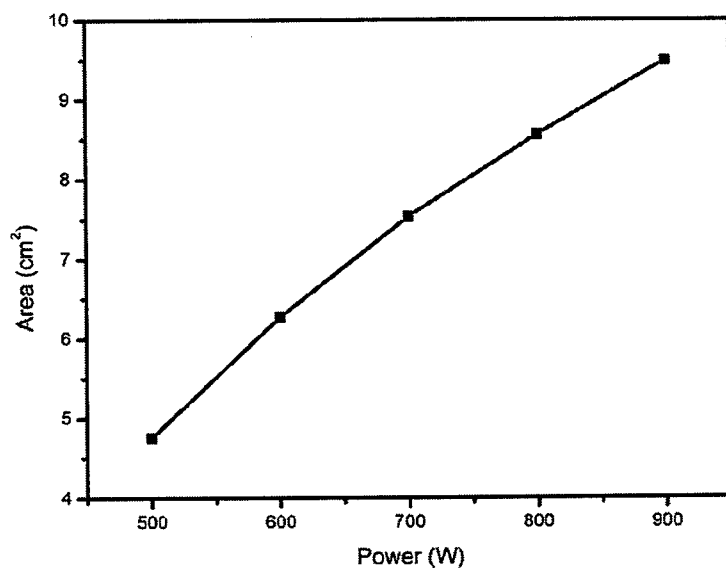


图 3.6. 不同功率下, 过反应腔中轴线的剖面上温度高于 800℃ 区域的面积

3.1.2 反应设备中气体的流体力学性质模拟

在本节中, 我们使用三维模型, 将氩气作为工作气体模拟气体初速度和基台位置对流场以及边界层的影响。

控制方程:

$$\nabla(\rho u) = 0 \quad (9)$$

$$\rho(u \nabla)u = \nabla \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla u)I \right] \quad (10)$$

三维模型所使用边界条件与表 3.2 中流场部分的边界条件相同, 此处不再累述。

三维模型的网格划分如图 3.7, 网格数为 1109712, 使用 GMRES 求解器进行稳态求解, 最大迭代数为 200。

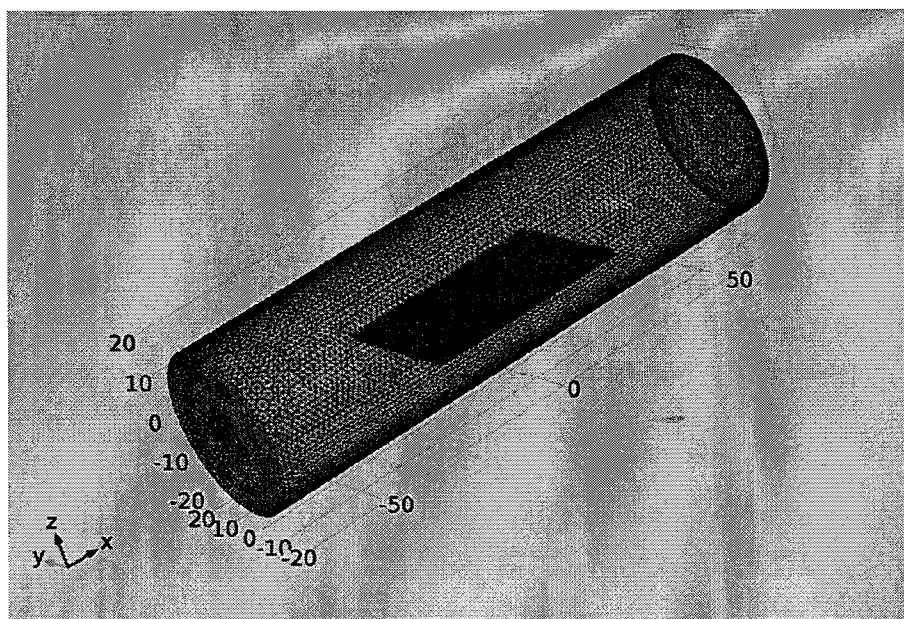
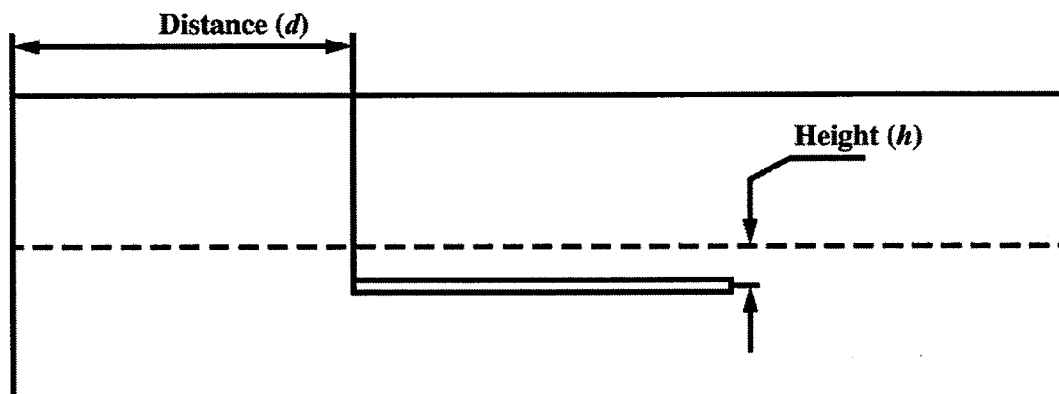


图 3.7. 三维模型的网格划分图

为考察基台在不同位置对流场的影响，我们定义了两个参数， d 和 h ，其中 d 为基台上游边缘到气体入口的距离， h 为基台上表面到反应腔中轴线的距离，如图 3.8。

图 3.8. 位置参数 d 和 h 的示意图，图中虚线为反应腔中轴线

在不同初速度 (U_0)，不同基台位置情况下，反应腔内速度场分布如图 3.9 所示。图 3.9a 和图 3.9b 显示了初速度对速度场的影响，当初速度比较小时，气流基本上只靠扩散通过基台，而初速度比较大时，气流会以射流的形式通过基台。在图 3.9c 和图 3.9d 中显示了基台高度对速度场的影响，可以看出，当基台正对进气入口时，射流冲击基台时会产生驻点，动能重新分配的现象要比图 3.9d 中

的情况严重, 导致速度方向发生较大改变, 使速度水平方向的分量减小。图 3.9e 和图 3.9f 反映了基台水平位置对速度场的影响, 很显而易见, 当基台靠近进气口时, 射流通过基台时的速度大, 反之亦然。

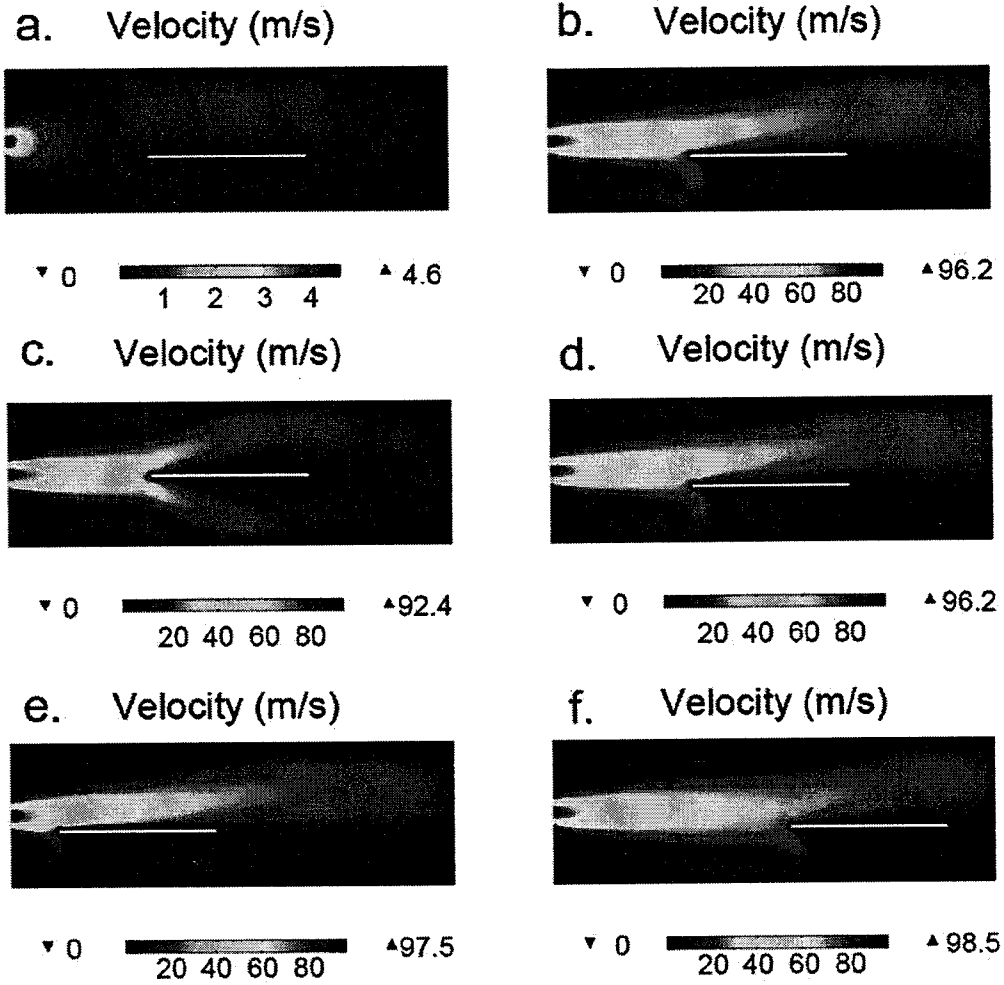


图 3.9. 初速度和基台位置对反应腔内速度场的影响: a. $U_0=5\text{m/s}$ 、 $h=4\text{mm}$ 、 $d=45\text{mm}$; b. $U_0=100\text{m/s}$ 、 $h=4\text{mm}$ 、 $d=45\text{mm}$; c. $U_0=100\text{m/s}$ 、 $h=0\text{mm}$ 、 $d=45\text{mm}$; d. $U_0=100\text{m/s}$ 、 $h=4\text{mm}$ 、 $d=45\text{mm}$; e. $U_0=100\text{m/s}$ 、 $h=4\text{mm}$ 、 $d=15\text{mm}$; f. $U_0=100\text{m/s}$ 、 $h=4\text{mm}$ 、 $d=75\text{mm}$

进一步我们考察上述参数对边界层厚度的影响, 我们用下式定义边界层厚度 (δ):

$$\delta = (\mu x / U)^{(1/2)} \quad (11)$$

其中, μ 为气体运动粘度、 U 为基台上方气流平均水平速度、 x 为距基台上游边界的水平距离, 于是, 边界层厚度就可以看做是 x 的函数, 将 δ 对 x 作图, 得到图 3.10。在图 3.10 中, 比较 U_0 、 h 和 d 对边界层厚度的影响可以发现, 初速度是边界层厚度的主要影响因素, 当初速度非常小时, 边界层的厚度会变得很大而且随基台位置的变化也很大, 从传质的角度来分析, 这种情况下其一传质效率低, 其二传质不均匀, 这会导致生长速度慢而且生长的金刚石膜不均匀, 这个推断也被 Cappelli 等的工作所证明^[127]。而在初速度比较大的情况下, 在整个基台上方, 边界层厚度都很小且变化率也很小, 这从传质的角度上证明, 高流速也就是大流量适合大面积生长。从图 3.10b 和图 3.10c 中我们可以发现, 基台位置对边界层厚度是有影响的但是影响不大 (只在 1mm 左右), 所以结合二维轴对称模型的结果, 为了保证衬底在能量密度较高的区域, 通常衬底的放置位置在反应腔的中心区域。

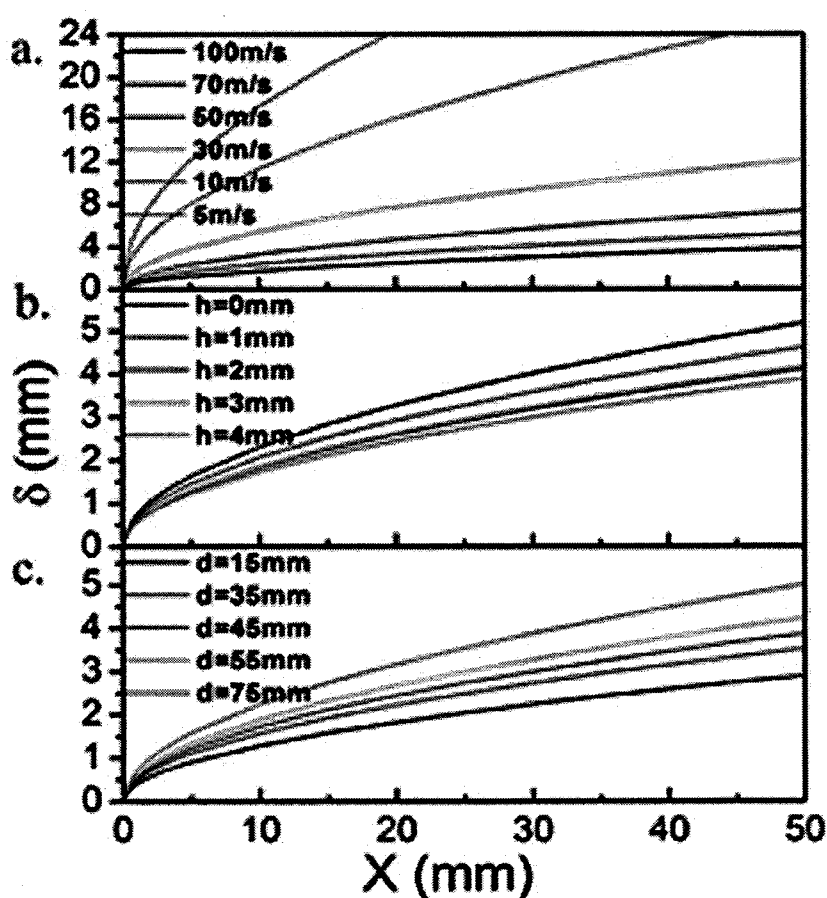


图 3.10. 边界层厚度随距基台上游边界水平距离的变化: a. $h=4\text{mm}$, $d=45\text{mm}$;

b. $U_0=100\text{m/s}$, $d=45\text{mm}$; c. $U_0=100\text{m/s}$, $h=4\text{mm}$

3.2 氩氢等离子体 OES 光谱诊断

OES 光谱诊断不仅能够定性分析等离子体中的基元的种类，还可以通过谱线展宽定量的分析等离子体的性质，如电子密度，中性气体温度，电子温度等。本节的主要工作就是利用测得的 OES 谱线的展宽计算等离子体中中性气体温度和电子密度。

1) 理论依据

OES 的谱线展宽主要有以下几个原因：Stark 效应、Van der Waals 效应、Doppler 效应、共振、仪器和自然光^[128, 129]。在高电子密度的等离子体中，共振和自然光的影响是可以忽略的^[130]。Van der Waals 效应是由于激发原子与其他基态原子和分子引起的，Doppler 效应是等离子体中原子的随机运动引起的，Stark 效应是电子与离子之间的库伦作用引起的^[131]。Van der Waals 效应和 Doppler 效应都与气体温度有关而 Stark 效应与电子密度有关。具体关系如下：

气体温度可以通过谱线的 Doppler 展宽的半峰宽（FWHM） $\Delta\lambda_D$ 来确定：

$$\Delta\lambda_D = 7.17 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T_g}{M}} \quad (12)$$

其中， T_g 是气体温度， M 是原子质量，单位是原子质量单位（amu）， λ_0 是谱线的波长。 $\Delta\lambda_D$ 又可以通过对谱线进行 Gaussian 拟合得到：

$$\Delta\lambda_G = (\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_I^2)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

其中， $\Delta\lambda_G$ 和 $\Delta\lambda_I$ 分别为 Gaussian 拟合曲线和设备展宽的半峰宽，我们所用的设备展宽为 0.06163nm。所以，通过对光谱线进行 Gaussian 就可以得到 $\Delta\lambda_D$ ，进而可以计算气体温度的大小。

电子密度可以通过谱线的 Stark 展宽描述：

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 \times 10^{-11} \times (n_e)^{\frac{2}{3}} \quad (14)$$

其中， $\Delta\lambda_{Stark}$ 可以通过对谱线进行 Lorentz 拟合得到：

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{waals} + \Delta\lambda_{Stark} \quad (15)$$

其中 $\Delta\lambda_{waals}$ 为谱线的 Van der Waals 展宽的半峰宽，它与气体温度的关系是：

$$\Delta\lambda_{Waals} = K_i \times \left(\frac{T_g}{\mu}\right)^{0.3} \times \rho \quad (16)$$

其中， K_i 是与激发极化率和光谱线有关的常数，对于 H_β 线， $K_i=0.055\text{nm}$ ， μ 为

约化质量, ρ 为气体温度, 可以通过理想气体定律得到。所以, 通过气体温度可以得到 $\Delta\lambda_{Waal}$, 进而就可以计算电子密度的大小。

2) 实验方法

本文采用氩氢混合气体等离子体进行 OES 光谱诊断, 等离子体具体参数见表 3.3, 加入 3sccm 氢气的目的是利用 H_{β} 线确定电子密度的同时, 又因为其在混合气体中的比例小, 可以不改变氩气的放电特性^[132], 便于与模拟结果做对比。等离子体稳定后, 将光纤固定, 调整狭缝使光谱仪的分辨率达到 0.03nm, 调整扫描波长范围为 450-900nm, 扫描步长为 0.02nm。

表 3.3. 进行 OES 光谱诊断时的等离子体参数

氩气流量 (sccm)	300
氢气流量 (sccm)	3
压强 (Pa)	100
功率 (W)	500、600、700、800、900

3) 结果分析

不同功率下, 所测波长范围的 OES 全波长谱图如图 3.11 所示, 包含了氩氢等离子体主要的发光基元: H_{α} (656.3nm)、 H_{β} (486.1nm)、氩原子相关发光基元 (696-851nm)。我们选用氩激发态 $1s_5 \rightarrow 2p_9$ (发光波长为 811.5nm) 的光发射谱线计算气体温度^[133], 用 H_{β} 的光发射谱线计算电子密度^[131, 134]。如图 3.12 所示对谱线进行拟合后, 计算得气体温度范围为 1083℃-1211℃, 电子密度的范围是 $1.02 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ - $1.69 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$, 该结果与二维轴对称中模拟结果吻合很好, 并且从图 3.13 中可以看出, 无论是气体温度还是电子密度, 它们随功率的变化都是线性的, 有利于我们调整工艺参数。

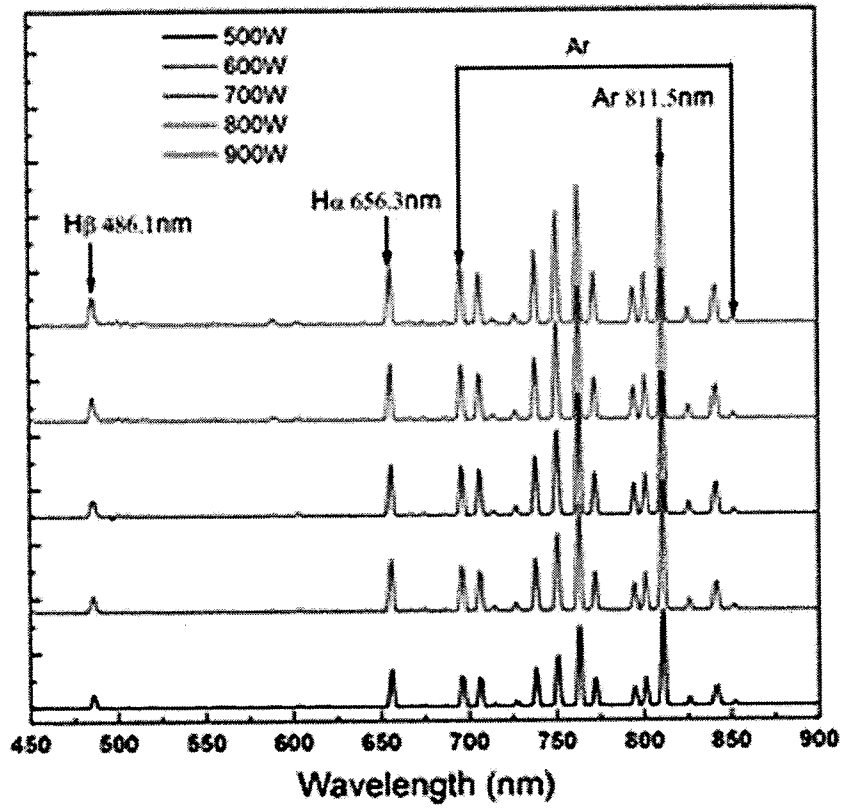


图 3.11. 在不同功率下, 450-900nm 波段, 氩氢等离子体的 OES 全谱图, 氩气与氢气流量比为 100/1

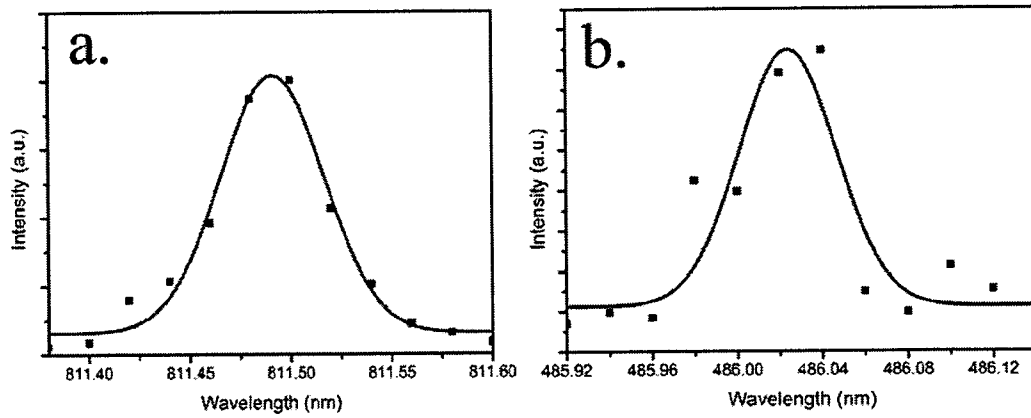


图 3.12. 氩激发态 $1s_5 \rightarrow 2p_9$ (发光波长为 811.5nm) 和 H_β (发光波长为 486.1nm) 的光发射谱线拟合示意图: a. 氩激发态 $1s_5 \rightarrow 2p_9$; b. H_β , 功率为 900W

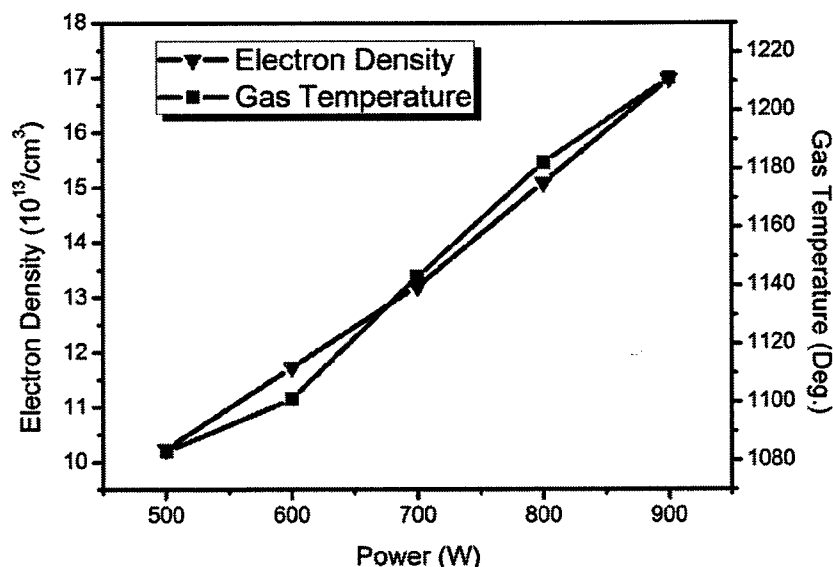


图 3.13. 在不同功率下, 通过 OES 光谱诊断得出的电子密度与气体温度。

3.3 金刚石沉积环境的气相反应动力学模拟

金刚石沉积的气相反应动力学一直是本领域研究的热点和难点之一, 在上世纪九十年代初, Bachmann 等人在考察了一百多个金刚石沉积数据后, 总结出了 Bachmann 三元相图^[135], 首次从气相成分的角度, 为金刚石沉积提供了有力的生长指导。在上世纪九十年代, Butler 和 Harris 等人的研究小组对金刚石沉积环境中的气相基元反应进行了总结, 并对热丝法制备金刚石进行了气相反应动力学的模拟研究^[136, 137]。近年来, Bristol 大学的 Paul May 等人对 MWCVD 制备金刚石的气相反应动力学模拟进行了系统的研究, 取得了显著成果, 为 MWCVD 金刚石的生长研究提供了很多有用的指导^[124, 138-143]。相比之下, 在 RFCVD 技术中, 相关研究却鲜有报道。本节的主要内容是建立 RF jet CVD 的气相反应动力学模型进行有限元模拟计算, 考察甲烷和氩气流量的改变对反应腔内生长基元浓度分布的影响, 对实验进行有针对性的参数优化。

我们建立二维轴对称模型对反应进行等离子体有限元分析。模型的控制方程与边界层条件与 3.1.1 节中相同这里不再累述, 所不同的是在建立几何模型中, 我们加入了基台, 几何构型与网格图如图 3.14 所示, 由于是二维轴对称模型,

所以这样引入基台会使体系绕对称轴旋转形成的三维图像有一些失真,但这样设计后,在图 3.14 所示平面中的物理特性还是正确的,而且可以极大地简化运算量。所以设计这样的模型是合理的。另外我们在模型中加入了涉及氩气,氢气,甲烷在等离子体环境中的化学反应动力学模型。模型涉及 83 个气相反应,31 中物质。主要的气相反应及反应速率系数如表 3.4 和表 3.5 所示,其中表 3.4 为电子碰撞反应,表 3.5 为基元之间反应。

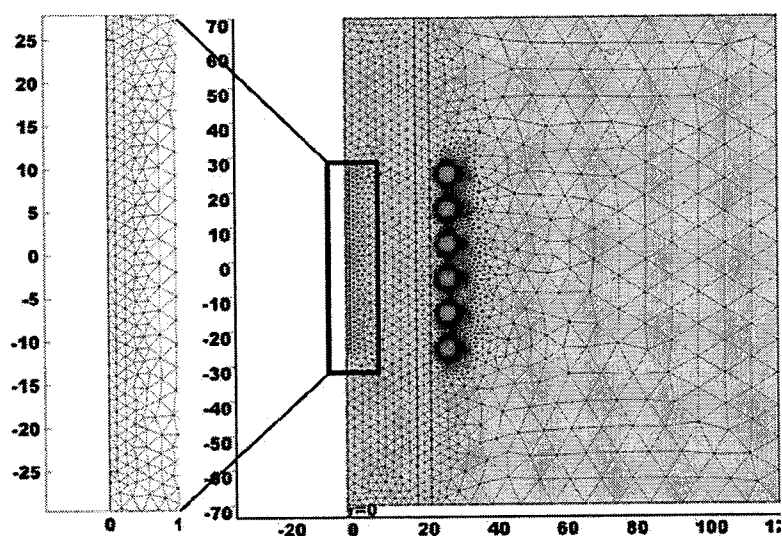


图 3.14. 加入基台的二维轴对称模型几何模型及网格划分,基台几何为放大部分中红线部分

表 3.4. 二维轴对称模型中所涉及电子碰撞反应

反应方程式	反应类型	参考文献
$e + \text{Ar} \Rightarrow e + \text{Ar}$	elastic	[144]
$e + \text{Ar} \Rightarrow e + \text{Ar}^*$	excitation	[119]
$e + \text{Ar} \Rightarrow 2e + \text{Ar}^+$	ionization	[145]
$e + \text{Ar}^* \Rightarrow 2e + \text{Ar}^+$	ionization	[146]
$e + \text{CH}_4 \Rightarrow e + \text{CH}_4$	elastic	[147]
$e + \text{H} \Rightarrow e + \text{H}$	elastic	[147]

$e+H_2 \Rightarrow e+H_2$	elastic	[148]
$e+H(n=2) \Rightarrow e+H(n=3)$	excitation	[147]
$e+H(n=2) \Rightarrow e+H(n=4)$	excitation	[149]
$e+H_2(v=0) \Rightarrow e+H_2(v=1)$	excitation	[149]
$e+H_2 \Rightarrow e+H(n=2)+H(n=2)$	excitation	[149]
$e+H_2 \Rightarrow e+H(n=3)+H(n=3)$	excitation	[149]
$e+H_2 \Rightarrow e+H_2^*$	excitation	[148]
$e+CH_4 \Rightarrow 2e+CH_4^+$	ionization	[150]
$e+CH_4 \Rightarrow 2e+CH_3^++H$	ionization	[151]
$e+H \Rightarrow 2e+H^+$	ionization	[147]
$e+H_2 \Rightarrow 2e+H_2^+$	ionization	[147]
$e+H_2 \Rightarrow 2e+H^+$	ionization	[147]
$e+C \Rightarrow 2e+C^+$	ionization	[152]
$e+CH \Rightarrow 2e+CH^+$	ionization	[153]
$e+CH \Rightarrow 2e+C^++H$	ionization	[154]
$e+CH_2 \Rightarrow 2e+CH_2^+$	ionization	[154]
$e+CH_2 \Rightarrow 2e+CH^++H$	ionization	[155]
$e+CH_3 \Rightarrow 2e+CH_3^+$	ionization	[155]
$e+CH_3 \Rightarrow 2e+CH_2^++H$	ionization	[156]
$e+C_2H_2 \Rightarrow 2e+C_2H_2^+$	ionization	[156]
$e+C_2H_4 \Rightarrow 2e+C_2H_4^+$	ionization	[156]

表 3.5. 二维轴对称模型中所涉及的各基元气相反应

反应方程式	速率常数 k (零级反应 为 s^{-1} , 其他反应为 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	参考文献
$\text{H}_2(\nu=1)+\text{H}\Rightarrow\text{H}_2+\text{H}$	6.85×10^{-11}	[157]
$\text{H}_2+\text{H}\Rightarrow\text{H}_2(\nu=1)+\text{H}$	8.87×10^{-12}	[157]
$\text{H}_2+\text{H}_2\Rightarrow\text{H}+\text{H}+\text{H}_2$	8.13×10^{-17}	[158]
$\text{C}_2\text{H}_2\Rightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}$	3.56×10^{-11}	[159]
$\text{H}_2^*\Rightarrow\text{H}_2$	3.99×10^{-10}	[158]
$\text{H}(n=2)+\text{H}_2\Rightarrow\text{H}_3^++\text{e}$	1.66×10^{-11}	[160]
$\text{H}(n=3)+\text{Ar}\Rightarrow\text{ArH}^++\text{e}$	1.66×10^{-11}	[160]
$\text{H}(n=4)+\text{H}_2\Rightarrow\text{H}_3^++\text{e}$	1.66×10^{-11}	[160]
$\text{Ar}^*+\text{C}_2\text{H}_2\Rightarrow\text{Ar}+\text{C}_2\text{H}_2^++\text{e}$	3.32×10^{-11}	[161]
$\text{H}_2^*+\text{C}_2\text{H}_2\Rightarrow\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2^++\text{e}$	8.3×10^{-12}	[160, 161]
$\text{H}_3^++\text{e}\Rightarrow\text{H}_2+\text{H}(n=3)$	1.33×10^{-8}	[158]
$\text{C}_2\text{H}_2^++\text{e}\Rightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}$	2.95×10^{-8}	[159]
$\text{C}_2\text{H}_3^++\text{e}\Rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	2.95×10^{-8}	[159]
$\text{Ar}^*+\text{H}\Rightarrow\text{H}(n=3)+\text{Ar}$	1.99×10^{-10}	[162]
$\text{H}(n=3)+\text{Ar}^*\Rightarrow\text{H}(n=4)+\text{Ar}$	9.64×10^{-9}	[162]
$\text{H}(n=4)+\text{Ar}\Rightarrow\text{H}(n=3)+\text{Ar}^*$	5.01×10^{-8}	[163]
$\text{H}(n=3)+\text{H}_2\Rightarrow\text{H}+\text{H}+\text{H}$	1.66×10^{-11}	[158]

$H(n=4)+H_2 \Rightarrow H+H+H$	1.66×10^{-11}	[158]
$H(n=4) \Rightarrow H(n=3)$	4.4×10^7	[158]
$H(n=3) \Rightarrow H(n=2)$	3×10^8	[158]
$H(n=4) \Rightarrow H(n=2)$	5.5×10^7	[158]
$H_2^* \Rightarrow H_2$	2×10^7	[158]
$Ar^* \Rightarrow Ar$	1×10^7	[163]
$Ar^+ + H_2 \Rightarrow ArH^+ + H$	1.20×10^{-9}	[162]
$Ar^+ + H_2 \Rightarrow H_2^+ + Ar$	1.4×10^{-10}	[162]
$Ar_+ + C_2H_2 \Rightarrow C_2H_2^+ + Ar$	4×10^{-10}	[157]
$ArH^+ + H_2 \Rightarrow H_3^+ + Ar$	4.98×10^{-10}	[162]
$H^+ + C_2H_2 \Rightarrow C_2H_2^+ + H$	2×10^{-19}	[159]
$H_2^+ + H_2 \Rightarrow H_3^+ + H$	1.99×10^{-9}	[163]
$H_2^+ + Ar \Rightarrow ArH^+ + H$	1.2×10^{-9}	[162]
$H_2^+ + C_2H_2 \Rightarrow H_2 + C_2H_2^+$	4.82×10^{-9}	[159]
$H_2^+ + C_2H_2 \Rightarrow C_2H_3^+ + H$	4.82×10^{-9}	[157]
$H_3^+ + Ar \Rightarrow ArH^+ + H_2$	9.19×10^{-11}	[162]
$H_3^+ + C_2H_2 \Rightarrow H_2 + C_2H_3^+$	1.94×10^{-9}	[157]

该模型网格数目为 10400，由于模型涉及大量反应方程使得运算难度和时间远远高于 3.1.1 节中模型。求解频域-瞬态方程需要 MUMPS 求解器和 PARDISO 求解器联用，最大迭代数目需要 100 次。

模拟所要考察的目的主要有两个：1. 探究 C1 类基元（含有一个碳的有效基元）和 C2 类基元（含有两个碳的有效基元）的浓度，这决定了生长过程的机理，

当 C1 类基元在气相中浓度占优势时, 在生长过程中, C1 基元先占据金刚石表面的一个活性位点, 活性氢的作用是将相邻碳原子的 H 悬挂键破坏, C1 基元与这个活性位点成键, 形成不共平面的六元环进行原子堆叠生长, (如图 3.15) [164]。当 C2 类基元在气相中浓度占优势时, 在生长过程中, C2 基元要同时占据两个活性位点, 之后的反应历程中, 活性氢要首先破坏 C2 基元的 π - π 键, 使其原子轨道从 sp^2 转化成 sp^3 原子轨道, 然后还要把金刚石表面悬挂键破坏, 形成新的活性位点, 同时, C2 基元要克服能垒反转构象才可以形成不共平面六元环进行原子堆叠生长, (如图 3.16) [165]。相比较而言, C2 基元涉及的反应机理所需的活性氢更多, 而且要经历多步反应路径, 克服的能垒更大, 生长要更困难而且对设备和工艺参数要求比较高。2. 对占优势的基团种类各个基团粒子密度进行分析, 从基元浓度的角度考察工艺参数的变化对生长的影响。

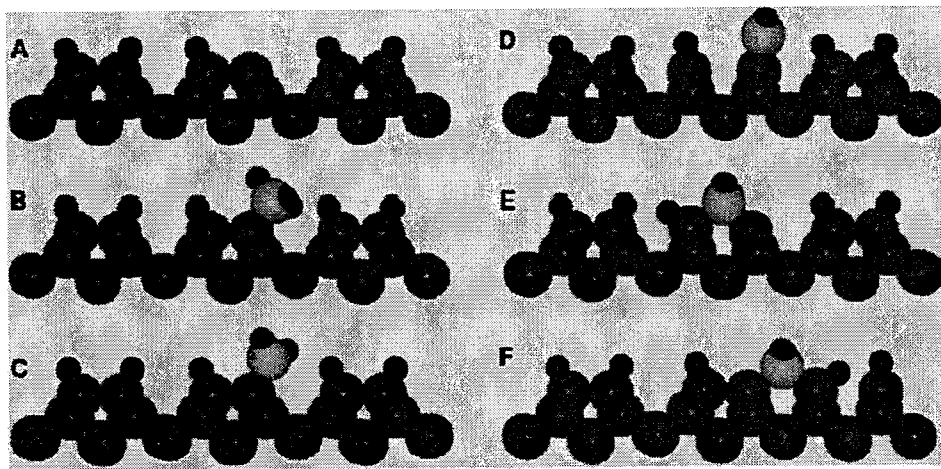


图 3.15. C1 类基元在金刚石生长过程中的机理简图^[164]

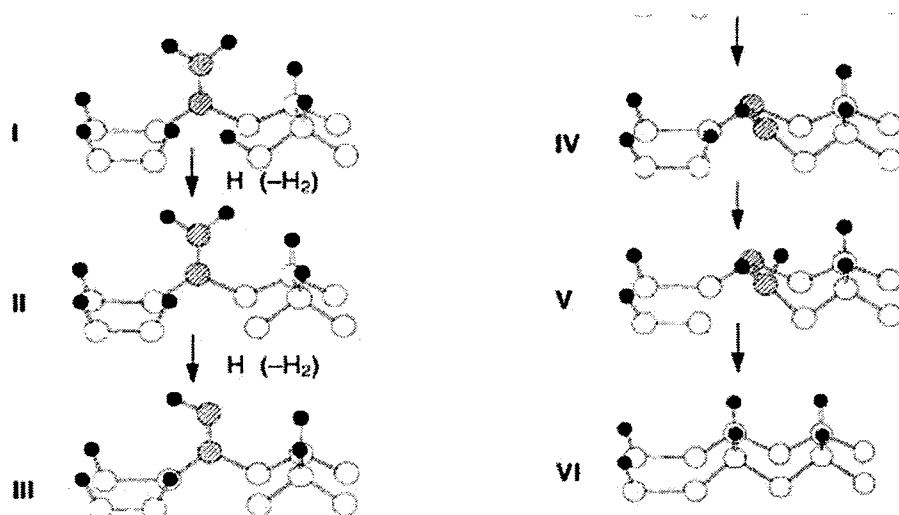


图 3.16. C2 类基元在金刚石生长过程中的机理简图^[165]

3.3.1 甲烷浓度对生长基元分布的影响

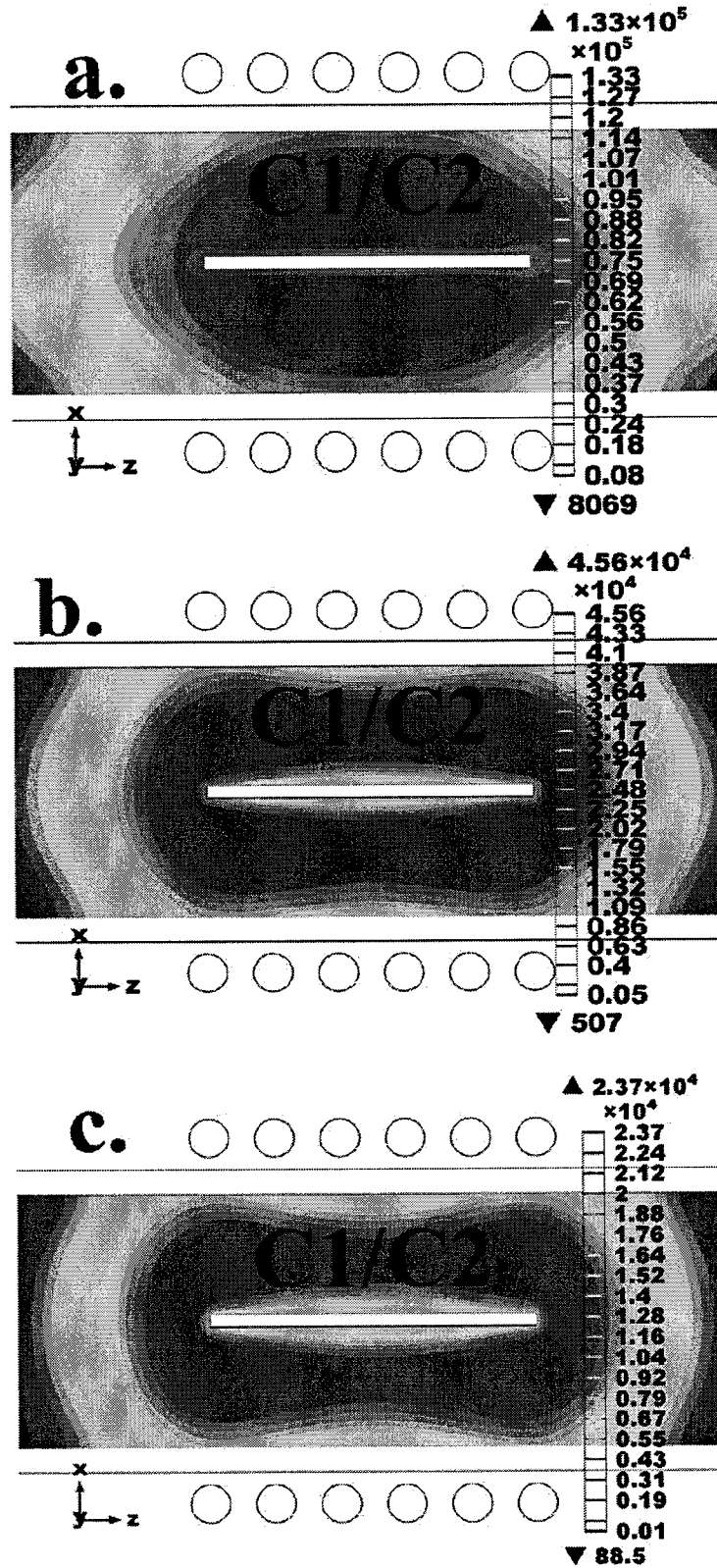
在 CVD 生长金刚石中，碳源的浓度对金刚石的生长影响较大。本节讨论在不同工作气体成分配比条件下，生长基元的空间分布，以此判断碳源密度对生长的影响。

模拟建立的模型中的条件中，氩气、氢气、甲烷的流量比（与摩尔比近似）及实验参数如表 3.6 所示：

表 3.6. 不同甲烷浓度下，各模型实验参数及甲烷氢气流量比

	M1	M2	M3	M4
氩气流量 (sccm)	300	300	300	300
氢气流量 (sccm)	20	20	20	20
甲烷流量 (sccm)	0.5	1	2	4
F_{CH_4}/F_{H_2}	2.5%	5%	10%	20%
功率 (W)	800			
压强 (Pa)	100			
初速度 (m/s)	40			

将模拟结果中的 C1 类基元粒子密度除以 C2 类基元粒子密度，得到二者比值在空间的分布，如图 3.17，可以看出，在本实验范围内，基台上方的气相环境中，C1 类基元密度比 C2 类基元密度高 4 到 5 个数量级。可以确定相比于 C2，C1 是沉积时的有效基元。



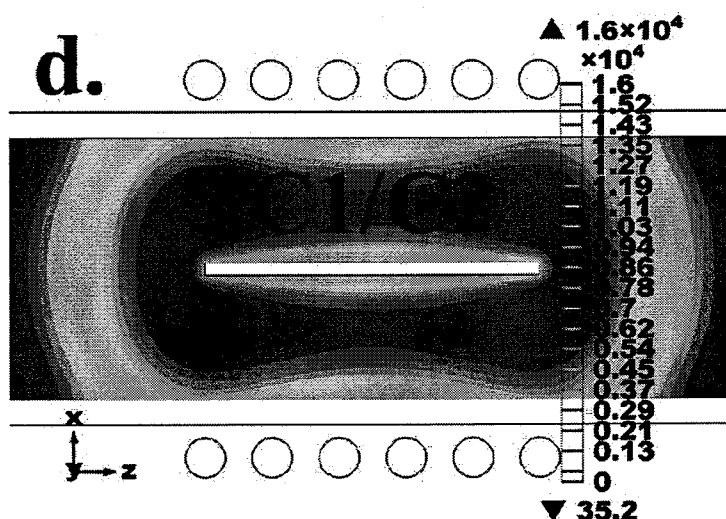
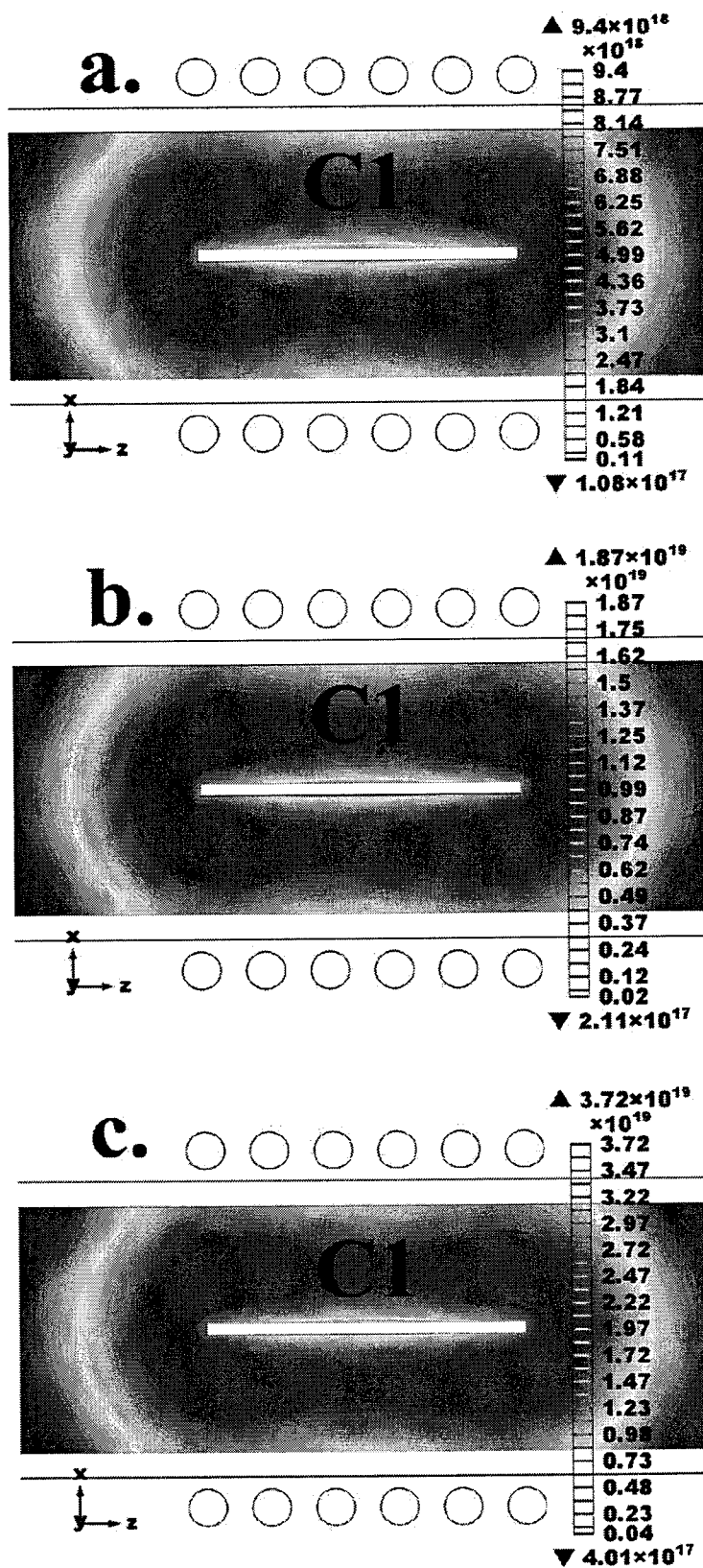


图 3.17. 不同甲烷氢气流量比下，模拟结果中，C1 基元与 C2 基元的浓度比：

a. $F_{CH_4}/F_{H_2}=2.5\%$; b. $F_{CH_4}/F_{H_2}=5\%$; c. $F_{CH_4}/F_{H_2}=10\%$; d. $F_{CH_4}/F_{H_2}=20\%$

图 3.18 和图 3.19 显示了不同甲烷氢气流量比下，C1 基元和活性氢粒子密度的空间分布，在图 3.18 中，基台上方的 C1 基元的密度随着甲烷流量（摩尔量）的升高，分别约为 $8 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 、 $2.9 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 、 $6.3 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ ，这说明甲烷流量（摩尔量）的提高使气相中有更多的甲烷分子分解为 C1 基元。可以预判：随着 C1 基元密度的升高，会使金刚石形核和生长速度加快，有可能出现因择优生长而出现的粗大状晶或由二次晶生成导致的细小晶粒，而且如果没有足够活性氢的刻蚀作用，碳的非金刚石相生长的概率也会增大。

对活性氢粒子密度的变化研究需要考虑两方面的因素：一方面是被激发的活性氢的损耗，从表 3.4 和表 3.5 中可以知道，这个过程发生在比如激发甲烷分子、氢分的复合等等反应；另一方面是活性氢的增加，这一过程来源于碳氢集团的分解，比如甲烷分子的分解，一部分氢原子会从甲烷分子上脱离成为活性氢基元。在图 3.19 中我们发现活性氢基元的密度是随甲烷流量的提高而增大的。基台上方的活性氢基元的密度在 $3 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ 以上，该结果从数值上与 MWCVD 的水平相当^[124]。这说明在氩等离子体存在的情况下，甲烷释放活性氢基元的能力还是比较强的，这也是为什么有报道称在不通氢气的情况下，只用氩气和甲烷就可以在等离子体环境中生长纳米金刚石^[166]。



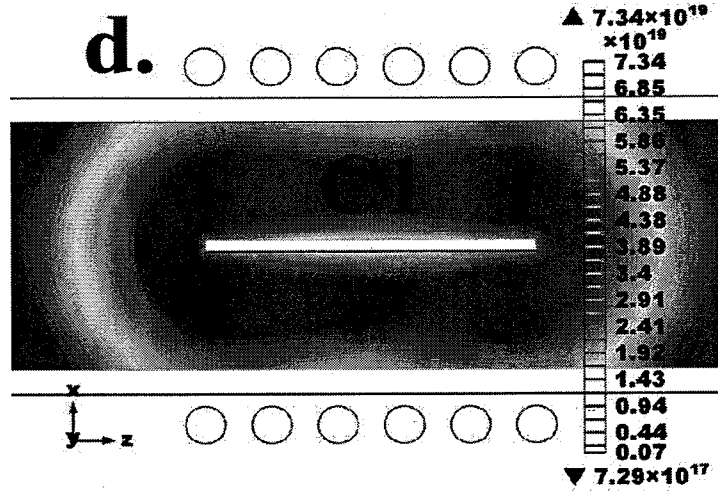
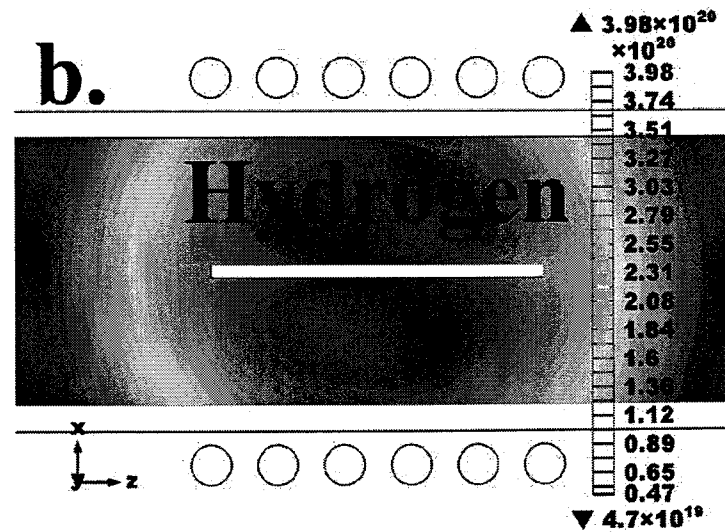
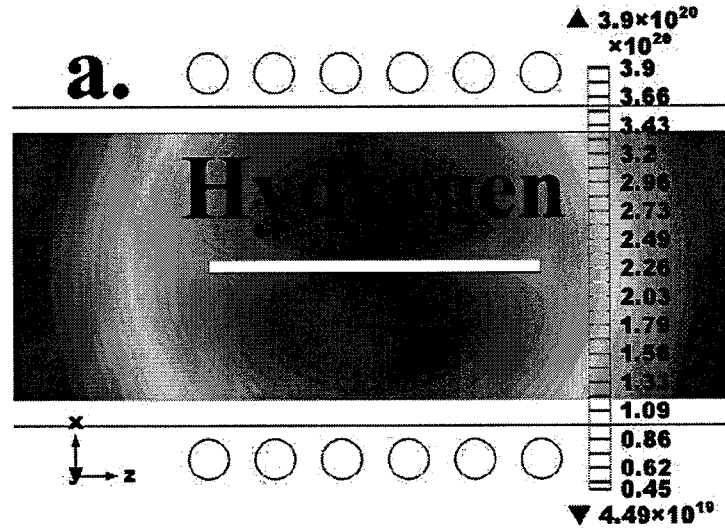


图 3.18. 不同甲烷氢气流量比下, 模拟结果中, C1 基元的粒子密度, 单位为 m^{-3} :

a. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=2.5\%$; b. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=5\%$; c. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=10\%$; d. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=20\%$



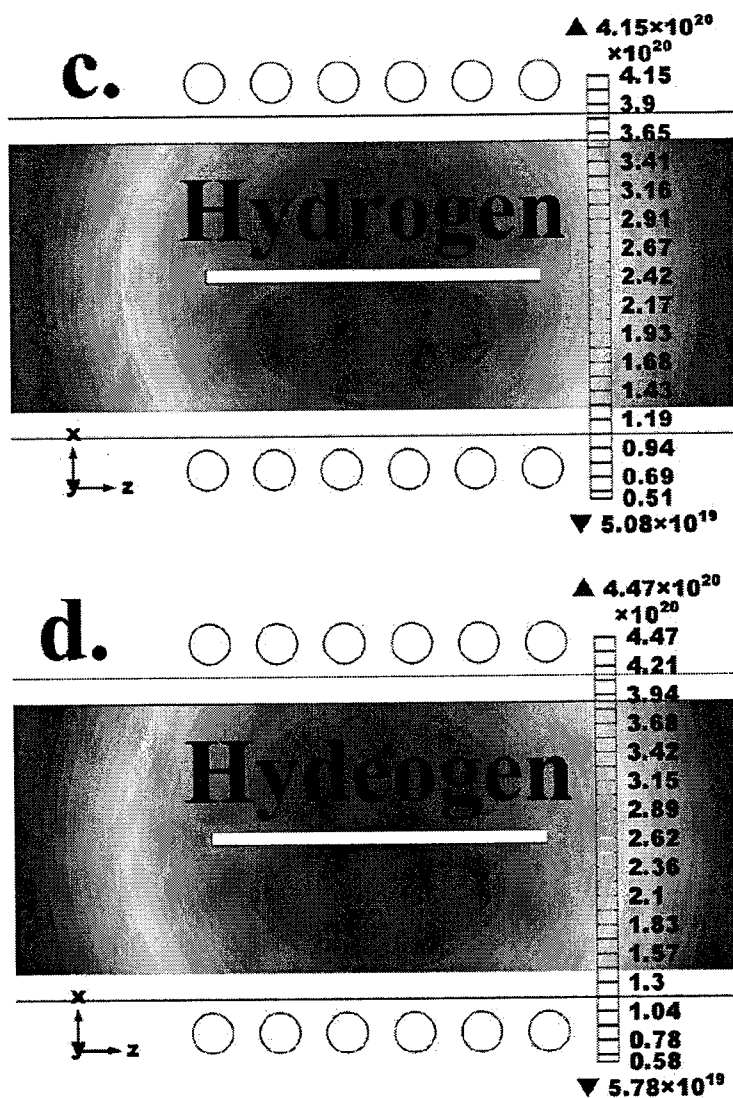


图 3.19. 不同甲烷氢气流量比下, 模拟结果中, 活性氢基元的粒子密度, 单位为 m^{-3} : a. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=2.5\%$; b. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=5\%$; c. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=10\%$; d. $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}=20\%$

从图 3.18 和图 3.19 中我们发现, 随着 $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}$ 的提高, C1 基元和活性氢的粒子密度都在升高。从 Bachmann 相图 (图 3.20) 中可以看到在无氧环境中, 金刚石相的形成对氢碳比的变化非常敏感且氢的比例要非常大, 所以我们定义下式计算活性氢的百分比含量:

$$\text{H\%} = N_{\text{H}} / (N_{\text{H}} + N_{\text{C1}}) \quad (17)$$

并结合 Bachmann 相图, 解释 $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}$ 对生长的影响。

图 3.21 为活性氢的百分比的空间分布, 从图 3.21a 中可以看到, 当 $F_{\text{CH}_4}/F_{\text{H}_2}$ 为 2.5% 时, 基台上方的活性氢基元的百分比为 0.98 左右, 处于 Bachmann 相图

金刚石生长范围内。而随着 $F_{\text{CH}_4/\text{H}_2}$ 的提高, 活性氢的百分比也越来越低, 在图 3.21b 和图 3.21c 中, 基台上方活性氢的百分比分别约为 0.97 和 0.94, 即对应于 $F_{\text{CH}_4/\text{H}_2}$ 分别为 5% 和 10% 时, 活性氢的浓度已经处于生长金刚石所需的 H 浓度的临界范围。与图 3.21a 对比我们由此预测, 在 $F_{\text{CH}_4/\text{H}_2}$ 为 5%-10% 之间, 金刚石的形貌可能会与甲烷浓度为 2.5% 时不同, 而且沉积结果中石墨相的含量可能会升高。在图 3.21d 中, 当 $F_{\text{CH}_4/\text{H}_2}$ 为 20% 时, 基台上方活性氢的浓度已大部分低于了 Bachmanm 相图中生长金刚石相所需的 H 浓度。考虑到 Bachmanm 相图中 C 的浓度包括各种类型 C 基元, 我们的 H 浓度计算相对要求苛刻, 所以, 在该沉积条件下, 金刚石相也可能会生成, 但石墨相的含量一定会非常多。

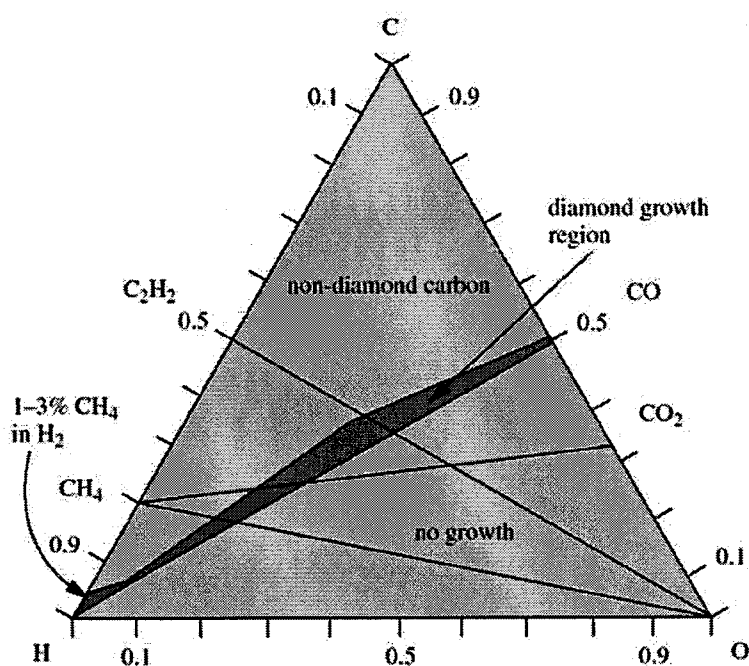
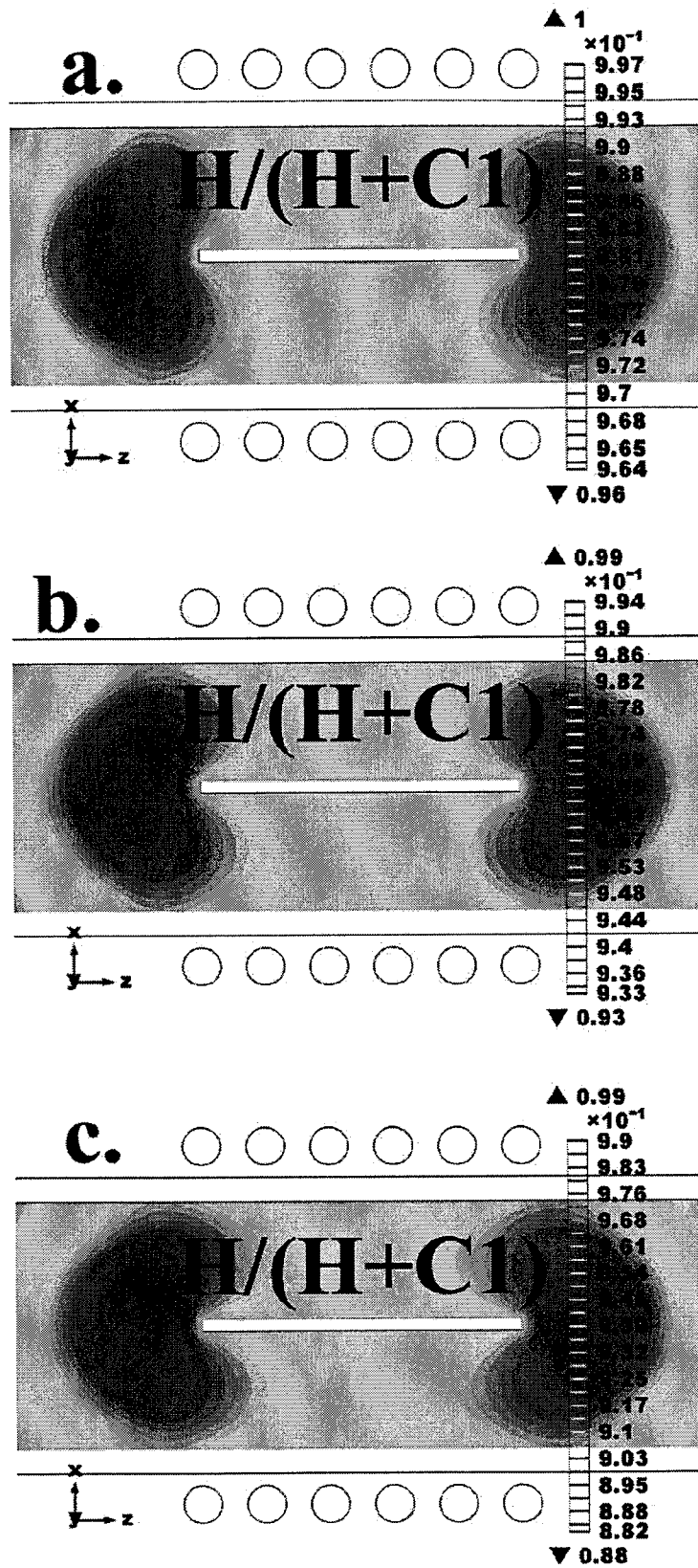


图 3.20. 简化的 Bachmanm C-H-O 三元相图



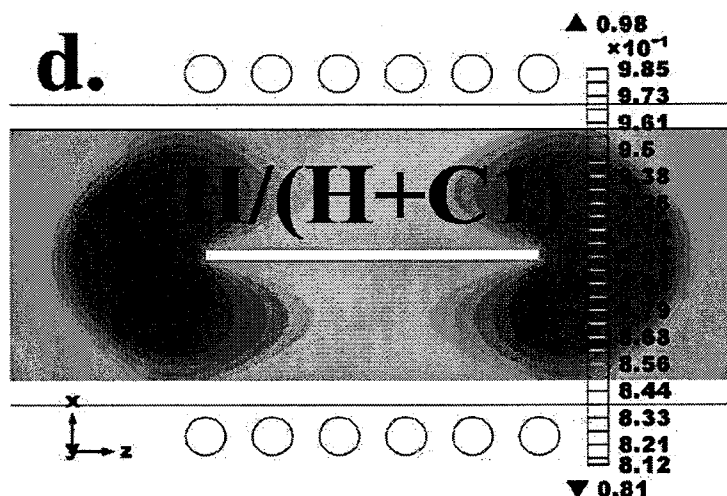


图 3.21. 不同甲烷氢气流量比下, 模拟结果中, 活性氢基元占活性氢与 C1 基元总量的百分比: a. $F_{CH_4}/F_{H_2}=2.5\%$; b. $F_{CH_4}/F_{H_2}=5\%$; c. $F_{CH_4}/F_{H_2}=10\%$; d. $F_{CH_4}/F_{H_2}=20\%$

3.3.2 氩气流量对生长基元分布的影响

在等离子体增强 CVD 生长金刚石技术中, 氩气的比例也是一个关键的技术参数。MWCVD 技术中, 有人做了相关研究, 发现富氩的环境会降低晶粒的尺寸, 利于生长纳米金刚石。^[167] 但在 RF jet CVD 中, 还没有相关报道说明氩气的流量变化会对生长有何影响。在 RF jet CVD 中, 氩气的流量会导致两个变化, 一个是氩气浓度的变化, 另外一个流速的变化。

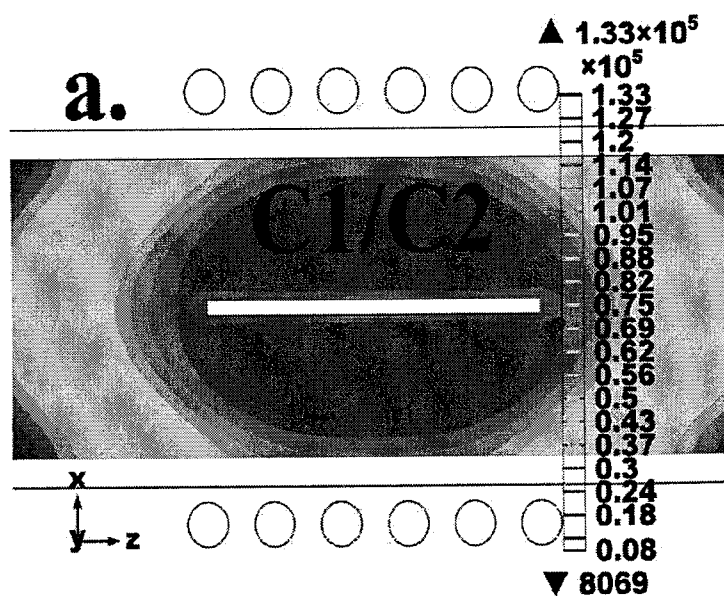
由于氩气流量的改变对体系造成两个变化, 一是氩气流量的增大会使氩气的体积分数升高, 二是流量的增大会使进气口初速度发生变化。我们利用流量计流量和管路内径近似的计算了所用流量对应的流速。

模拟建立的模型中的条件中, 具体参数如表 3.7 所示:

表 3.7. 不同氩气流量下，各模型实验参数及气体摩尔比

	M5	M6	M7	M8
氩气流量 (sccm)	90	300	600	900
氢气流量 (sccm)	20	20	20	20
甲烷流量 (sccm)	0.5	0.5	0.5	0.5
氩气流量比	90/110.5	300/320.5	600/620.5	900/920.5
氢气流量比	20/110.5	20/320.5	20/620.5	20/920.5
甲烷流量比	0.5/110.5	0.5/320.5	0.5/620.5	0.5/920.5
初速度 (m/s)	12	40	80	120
功率 (W)	800			
压强 (Pa)	100			

将模拟结果中的 C1 类基元粒子密度除以 C2 类基元粒子密度，得到二者比值在空间的分布，如图 3.22，可以看出，在本实验范围内，基台上方的气相环境中，C1 类基元密度比 C2 类基元密度高 3 到 5 个数量级。可以确定相比于 C2，C1 是沉积时的有效基元。



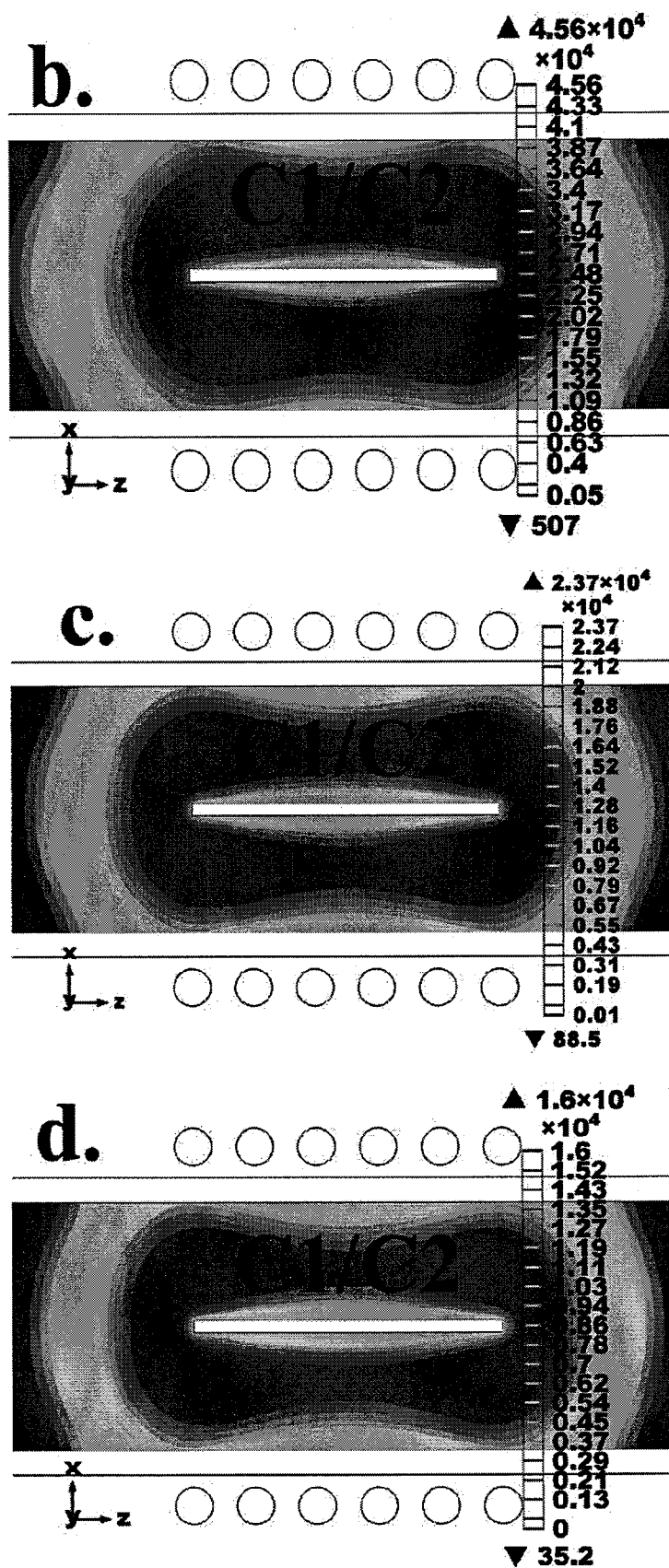
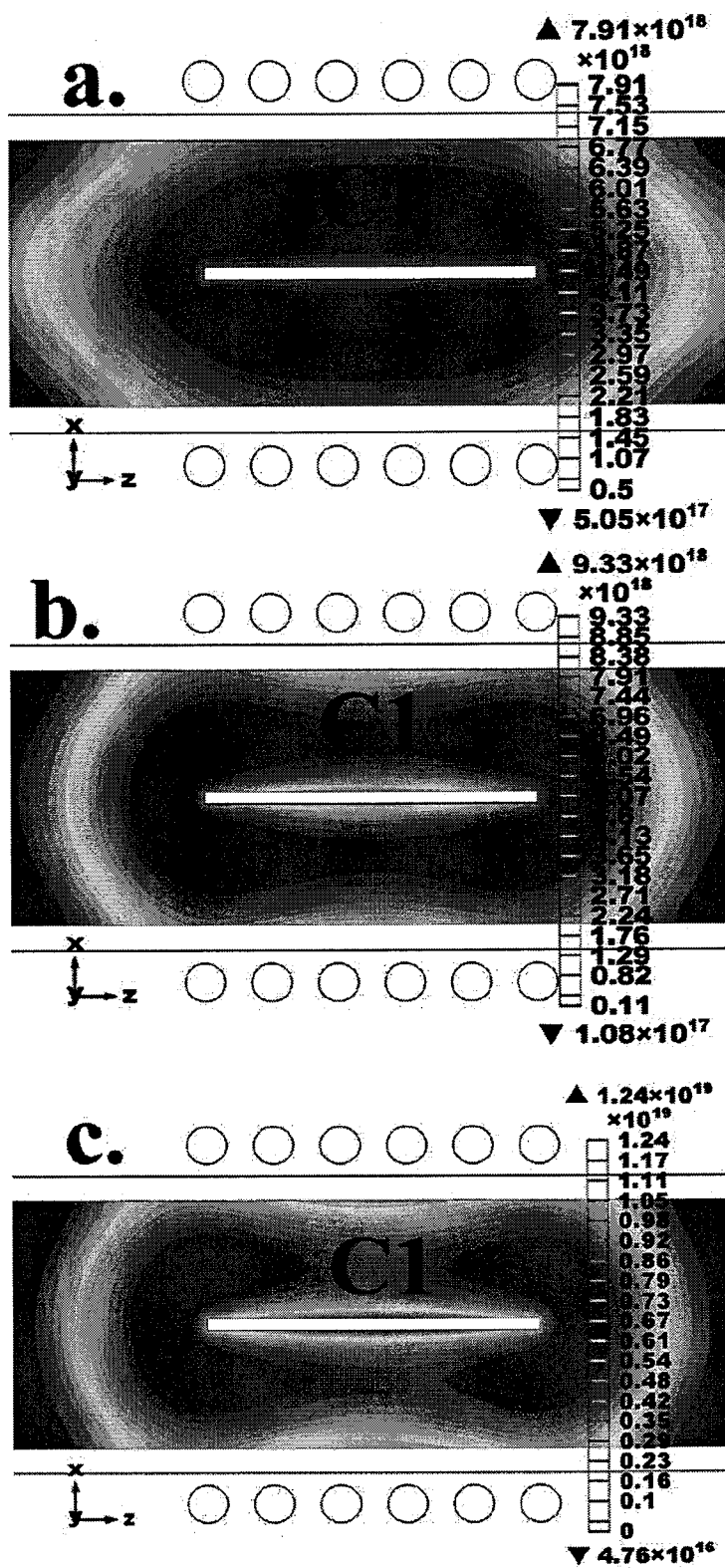


图 3.22. 不同氩气流量下，模拟结果中，C1 基元与 C2 基元的密度比：a. 氩气流

量为 90sccm; b. 氩气流量为 300sccm; c. 氩气流量为 600sccm; d. 氩气流量为 900sccm。

图 3.23 与图 3.24 显示了不同氩气流量下, C1 基元与活性氢粒子密度的空间分布。在图 3.23 中, 随着氩气流量的增加, C1 基元的密度也随之增加, 但其分布性状却发生了较大变化, 在氩气流量较小时, C1 基元的最大密度出现在基台上方, 而当氩气的流量逐渐增大, C1 基元的最大密度向基台边缘移动。而在图 3.24 中, 活性氢基元的密度分布变化却与 C1 基元有较大区别: 第一, 从数值方面, 活性氢基元的密度随氩气流量的变化出现了先增加后减小的趋势, 当氩气流量小于或等于 600sccm 时, 活性氢的密度随着氩气流量升高, 而当氩气流量达到 900sccm 时, 活性氢基元的密度反而减小, 低于氩气为 600sccm 时的活性氢的密度。第二, 在分布形状方面, 在氩气流量较小时, 活性氢基元的分布性状与 C1 基元相同, 而当氩气流量增加时, 活性氢基元的密度向中心“收缩”, 最大密度也出现在基台上方。为解释造成这样现象的原因, 我们考察了氩活性基元的密度分布, 如图 3.25 所示, 可以发现随着氩气流量的增大, 氩活性基元的密度在数值方面逐渐增大, 在分布方面逐渐向中心收缩。结合图 3.22-图 3.24 可以对上述现象做如下解释: 当氩气流量较小时, 氩活性基元的密度相应也比较小, 这时, 氩活性基元的主要作用是将甲烷分解为 C1 基元, 同时释放出活性氢基元, 使得二者在空间分布上出现相似的形状。而当氩活性基元的密度增加后, 结合图 3.22 分析可以得出其与 C 基元的主要反应是将 C1 基元转化成了 C2 基元, 所以, C1 基元虽然在绝对密度上数值增加了, 但其与 C2 基元的密度比却下降了一个数量级, 在基台上方也就是氩活性基元集中的区域, 这种现象更加明显。活性氢在大量氩基元存在的情况下密度降低可能是由于氩活性基元不仅可以激发甲烷和氢气产生活性氢基元, 也可以通过 $H(n=3)+Ar \Rightarrow ArH^+ + e$ 等反应消耗氢活性基元。在这样的竞争反应中, 随着氩基元密度的增大, 消耗活性氢基元的反应占据了优势, 最终导致活性氢基元在氩气流量较大时, 密度减小。



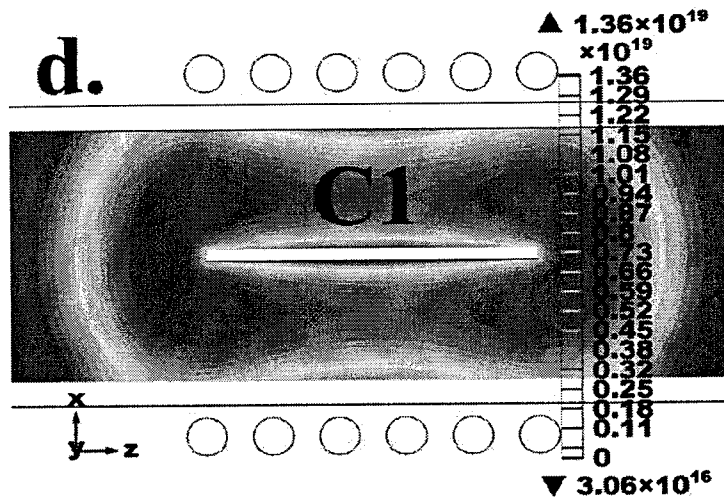
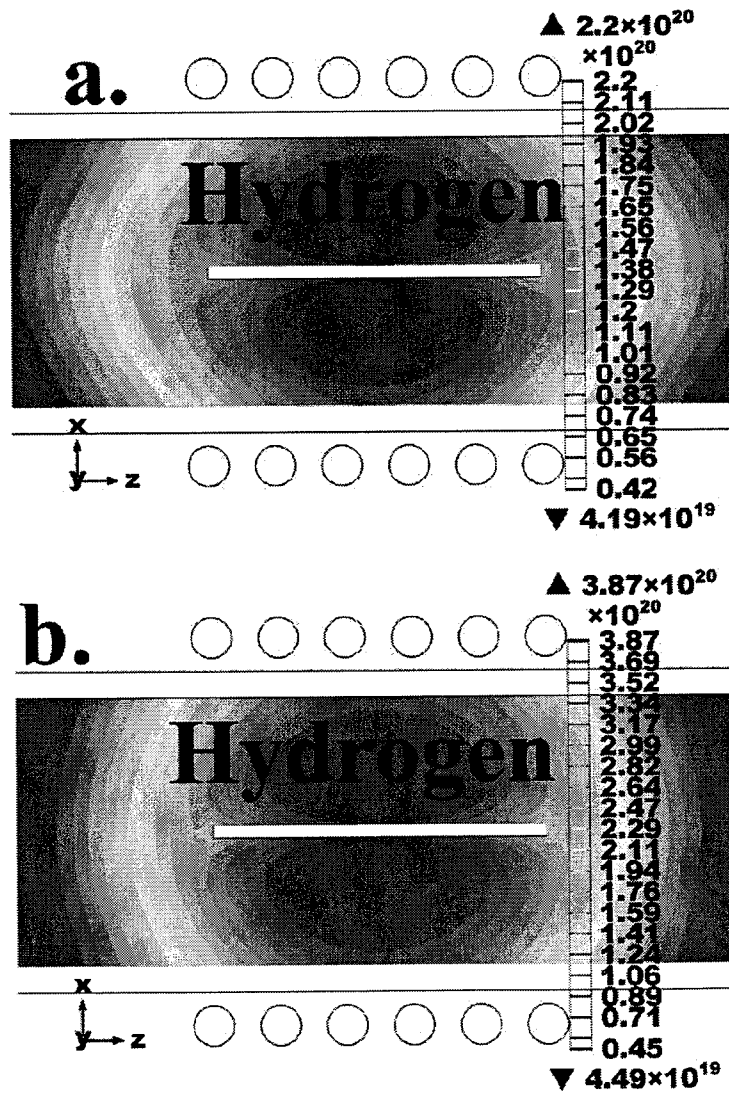


图 3.23. 不同氩气流量下,模拟结果中,C1 基元的密度分布:a.氩气流量为 90sccm;
b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm; d.氩气流量为 900sccm



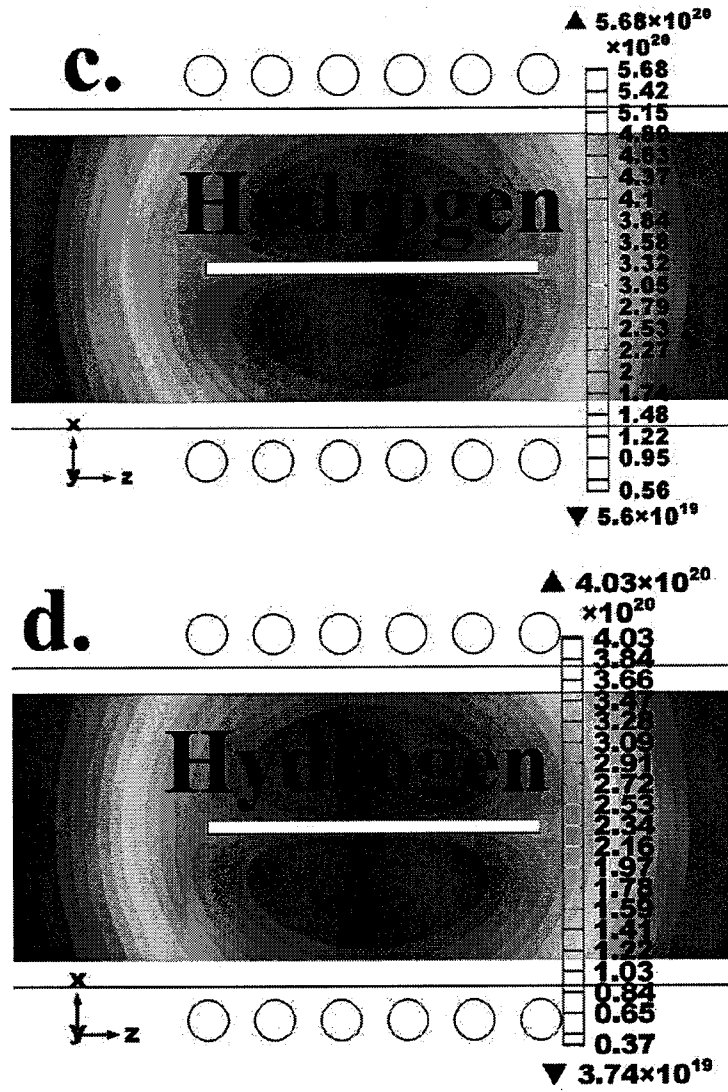
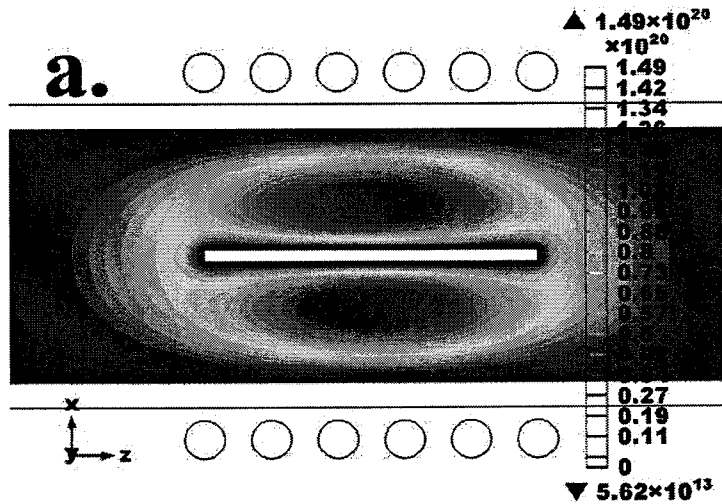


图 3.24. 不同氩气流量下, 模拟结果中, C1 基元的密度分布: a. 氩气流量为 90sccm; b. 氩气流量为 300sccm; c. 氩气流量为 600sccm; d. 氩气流量为 900sccm



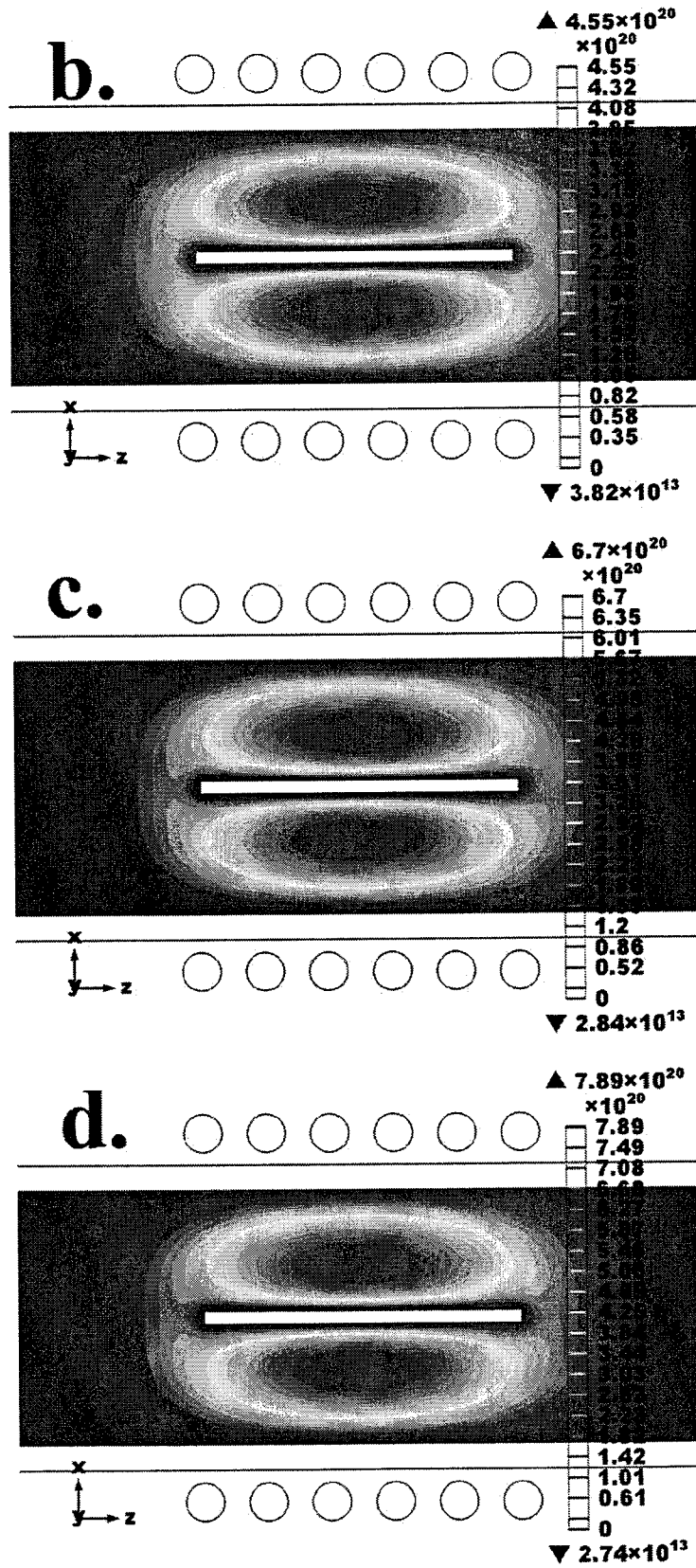
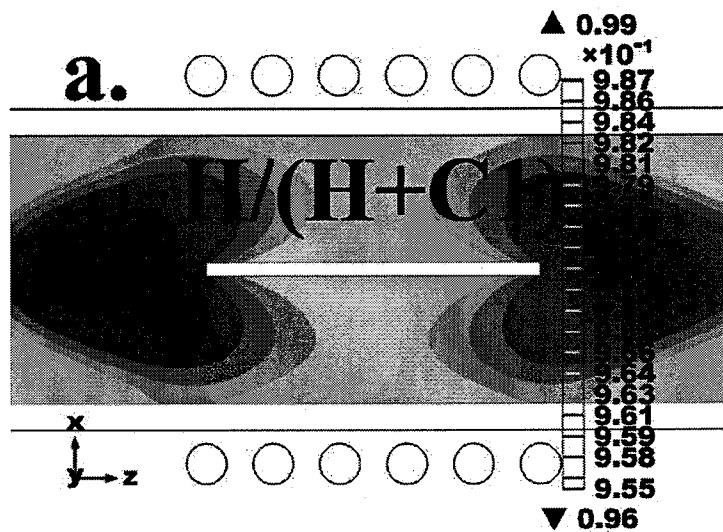


图 3.25. 不同氩气流量下，模拟结果中，氩活性基元的密度分布：a.氩气流量为

90sccm; b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm; d.氩气流量为 900sccm

根据气相中活性氢基元占活性氢与 C1 基元总量的百分比, 结合 Bachmanm 相图, 可以预测氩气流量对生长的影响。图 3.26 为活性氢的百分比的空间分布, 从图 3.26a 中可以看到, 当氩气流量较小时, 活性氢的百分比在空间中的变化梯度是比较大的, 在基台表面, 活性氢的百分比在 0.974 左右, 在 Bachmanm 相图金刚石生长范围内, 但是需要注意的是, 在基台边缘的部分, 活性氢的百分比已接近生长金刚石所需的 H 浓度的临界范围, 不利于限制石墨相的生长, 所以在氩气流量较小时, 生长结果中石墨相的成分含量可能会较高。从图 3.26a-图 3.26c 中可以看出, 当氩气流量小于或等于 600sccm 时, 随着氩气流量的增加, 基台上方表面的活性氢百分比逐渐升高, 面积也愈来愈大, 从图 3.23 中也得知, C1 基元在相同位置的密度也是随氩气流量升高而增大的。所以, 就我们的设备而言, 氩气的最佳流量可能为 600sccm, 此时, 所生长的金刚石的非金刚石相成分可能会少。当氩气流量继续增大时, 由于活性氢基元被消耗, 导致在基台表面的活性氢百分比在 0.96 左右, 是生长金刚石所需活性氢基元浓度的临界范围, 所以, 当氩气流量为 900sccm 时, 生长结果中石墨相含量可能会较大。



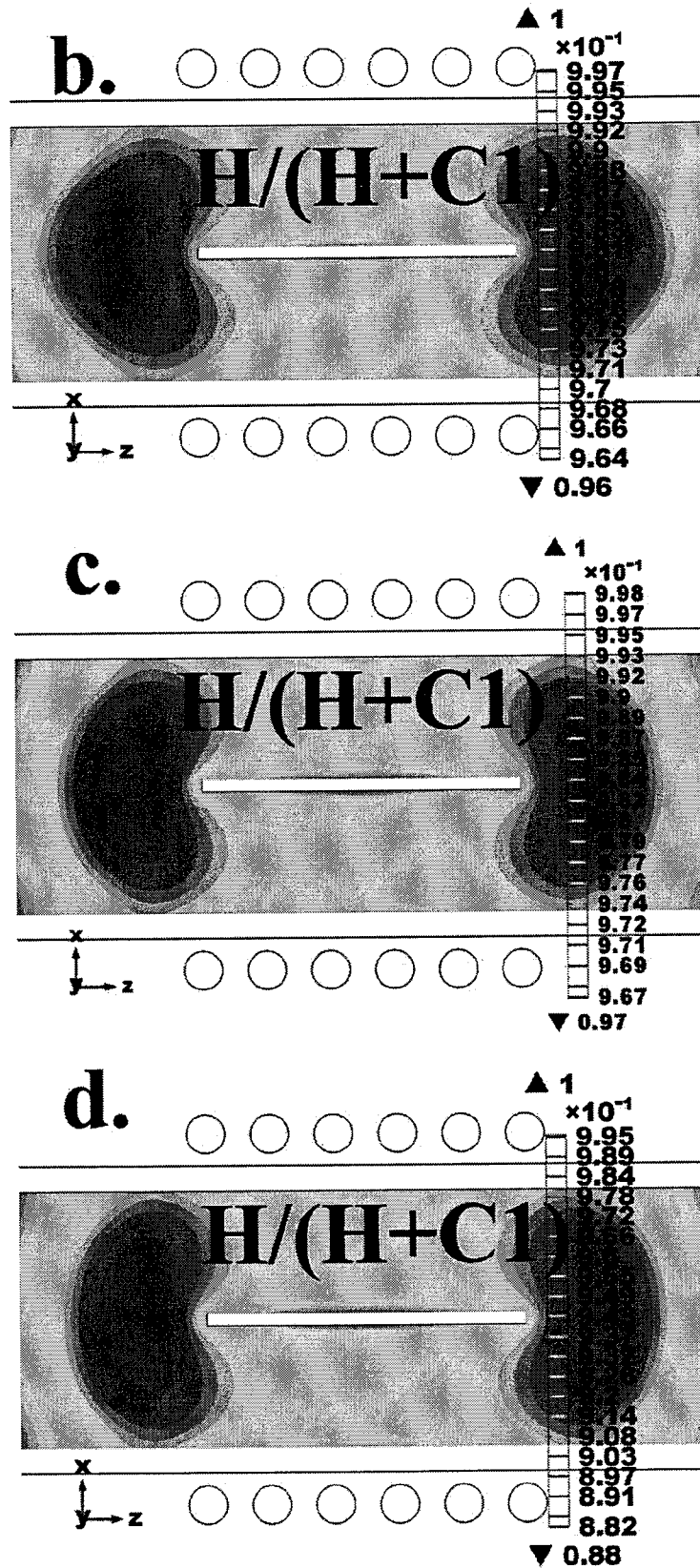


图 3.26. 不同氩气流量下，模拟结果中，活性氢基元占活性氢与 C1 基元总量的

百分比: a.氩气流量为 90sccm; b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm;
d.氩气流量为 900sccm

3.4 小结

本章利用有限元模拟和 OES 光谱诊断对实验设备的等离子体气相性质进行了研究。主要得到以下结论:

1.通过等离子体有限元模拟,确定该设备可以产生与微波设备水平相当的等离子体,其电子密度和电子温度分别可达 $1 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ 和 1.4 eV 以上,而且这样的高能量的等离子体的体积比较大,至少可以覆盖 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的面积。从能量的角度证明了该设备是可以进行金刚石大面积沉积的。

2. 在功率大于 700W 的条件下,反应腔内中心区域气体温度高于 800°C 的面积可达 9cm^2 左右。在沉积过程中,衬底是靠气体与衬底之间的热传导加热的,在一段时间后,衬底与气体之间会达到热平衡,所以可以近似的认为衬底的温度等于气体温度,也就是说,衬底温度可以达到 800°C 以上,满足一般生长金刚石的要求。这从衬底温度的角度证明了,该设备可以进行大面积沉积金刚石膜。

3.在进气速率较高的情况下,整个基台上方,边界层厚度都很小且变化率也很小,可以进行均匀快速的传质,这从传质的角度上证明,高流速也就是大流量适合大面积生长。

4.在氢气流量一定的情况下,氩气流量的增加会促进基台上方 C1 基元密度的增加,同时,对活性氢的成份影响呈现出随着流量增加先促进后抑制的现象。甲烷与氢气的流量比增加,一方面会使基台上方 C1 基元密度增加,促进形核和生长,,另一方面会使活性氢百分比降低,导致非金刚石相成分增加。

第四章 RF jet CVD 金刚石生长研究

通过上一章的分析, RF jet CVD 可以达到较高能量的大面积无极放电, 并且可以通过射流降低边界层厚度, 达到大面积均匀传质的效果, 是可以结合 MWCVD 和 DC arc-jet CVD 的优点, 有潜力成为一种优异的生长金刚石的技术。并且通过气相反应动力学的研究, 预测了在金刚石沉积环境下, 甲烷和氩气的流量变化对沉积可能的影响。在 1990 年代, RF jet CVD 生长多晶金刚石可以达到的最大面积为直径 100mm, 沉积速率可达 $30\mu\text{m/h}$ ^[45]。另外, 在半导体材料行业, RF jet CVD 是一项非常普遍的技术, 这从制备技术的角度上说, RF jet CVD 金刚石是可以结合到半导体工业中的。但进入 21 世纪后, RF jet CVD 生长金刚石的报道就很少了, 尤其是生长纳米金刚石的领域, 几乎没有 RF jet CVD 相关技术的报道。

本章的内容是研究 RF jet CVD 制备金刚石尤其是纳米金刚石, 重点讨论了甲烷和氩气流量变化对生长的影响。

4.1 生长金刚石的实验条件

本文采用射频等离子体 CVD 方法, 以 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 厚度为 $300\mu\text{m}$ 单晶硅片 (100) 为衬底沉积金刚石薄膜

CVD 生长金刚石膜的具体步骤:

1) 清洗衬底: ①将切好的硅片先放入丙酮中超声清洗 10 分钟以除去硅片上的有机杂质; ②再将硅片放入氢氟酸中超声清洗 5 分钟以除去硅片表面的氧化层; ③将硅片从氢氟酸中转移出来, 用去离子水清洗后, 使用粒径为 $5\mu\text{m}$ 的金刚石细粉研磨衬底表面 5 分钟后, 将衬底放入去离子水中超声清洗干净, 再用无水乙醇冲洗使其快速干燥。

2) 将衬底置入衬底托后, 小心放入反应室中, 打开真空泵对反应室抽真空, 当气压达到 1Pa 左右是, 通入一定量的氢气, 然后再抽真空至极限压强以抽走残留气体。

3) 通入一定量氩气后, 用较小射频功率 (500W) 进行放电启辉, 这时调节射频匹配器中真空电容值 C1 和 C2 以减少反射功率, 直至反射功率达到最小值,

这时等离子体也稳定了，逐步调高射频功率达到生长要求值，并小心通入氢气，达到实验要求值后，等待 30 分钟，这个过程的目的是利用氩氢等离子体加热衬底，并使氩氢等离子体更稳定一边通入甲烷时，等离子体不产生波动。

4) 通入甲烷开始沉积金刚石。沉积结束后，取出样品对样品进行 SEM、XRD 和 Raman 表征分析。

在制备步骤中，对衬底的处理是很关键的步骤。目前对于硅衬底，比较通用的处理方式有两种，一种是用金刚石粉研磨，另外一种是将硅衬底放入金刚石微粉悬浊液中在用超声处理，两种方法都可以增加形核密度，其中的原因一种解释是研磨或超声处理后衬底表面产生了高表面自由能的损伤点，如划痕，台阶，位错能，这些缺陷有吸附活性基元的趋势以降低表面自由能，所以这些损伤点称之为化学活性位点。另外一种解释是在研磨和超声过程中，金刚石微粉也会破碎，残留的碎屑吸附到衬底上成为生长时的晶种。我们将研磨后的硅片放入电镜中观察，并没有发现金刚石碎屑，所以本文倾向第一种解释。

4.2 甲烷流量变化对金刚石生长的影响

在 CVD 生长金刚石中，碳源的浓度对生长速度，金刚石的形貌，品质以及晶粒大小都会产生影响。本节讨论在不同甲烷浓度下，金刚石的生长情况。

金刚石的生长参数如表 4.1 所示：

表 4.1. 不同甲烷浓度下生长金刚石的具体参数

	S1	S2	S3	S4
甲烷流量 (sccm)	0.5	1	2	4
甲烷与氢气流量比	2.5%	5%	10%	20%
氢气流量 (sccm)	20			
氩气流量 (sccm)	300			
功率 (W)	800			
压强 (Pa)	100			
衬底	单晶硅片 (100)			

图 4.1 显示了不同甲烷浓度下生长结果的表面形貌 SEM 图像。从 SEM 图像

中可以清楚的看到, 甲烷的浓度对生长形貌和晶粒尺寸还是有很大影响的。在甲烷浓度=2.5%时, 金刚石是以单独的颗粒存在的, 可以看到金刚石颗粒具有明显的刻面。晶粒尺寸大概在 $1\mu\text{m}$ 左右, 暴露晶面主要为 (111) 面。当甲烷浓度大于 2.5% 后, 金刚石颗粒明显变小, 甲烷浓度为 5% 和 10% 时, 金刚石颗粒呈球状聚集, 形成“菜花状 (cauliflower-like)”形貌, 这是纳米金刚石典型的形貌, 且颗粒粒径逐渐变小。当甲烷浓度为 20% 时, 在 SEM 的照片中已看不到金刚石膜表面有明显的起伏, 而形成致密平整的表面, 这是典型的超细纳米金刚石薄膜的形貌 (ultra-nano), 其颗粒粒径在 3-10nm 之间。无论是纳米金刚石还是超细纳米金刚石, 其暴露晶面以无法看清, 需要用 X 射线衍射判断。结合 3.3.1 节中模拟结果, 生长形貌与甲烷浓度的关系可以做如下解释: 当甲烷浓度升高后, 等离子体中含碳基元浓度也随之升高, 增加了反应速率, 使得衬底表面迅速大量的形核, 形成金刚石纳米颗粒, 当活性氢来不及破坏悬挂键形成持续生长的活性位点后, 纳米颗粒停止生长, 并为了降低其表面能而发生团聚。

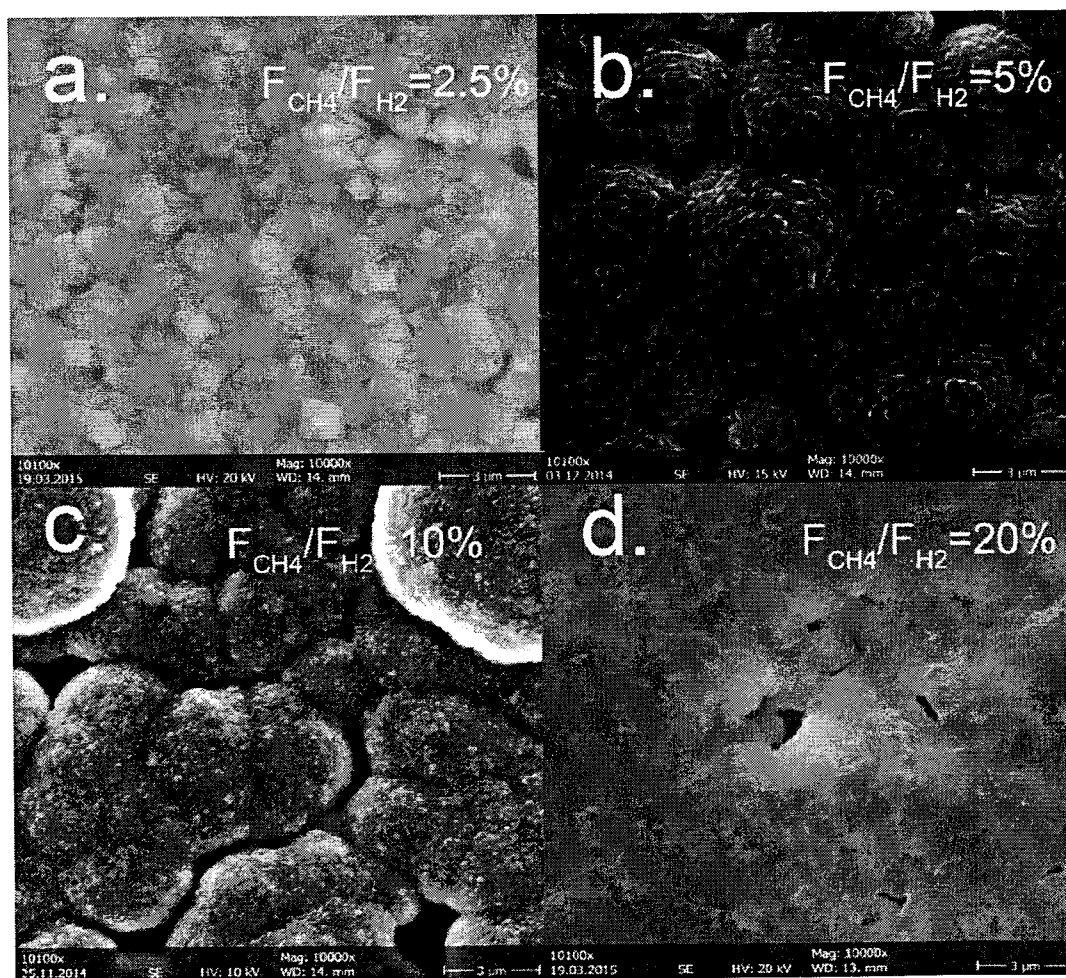
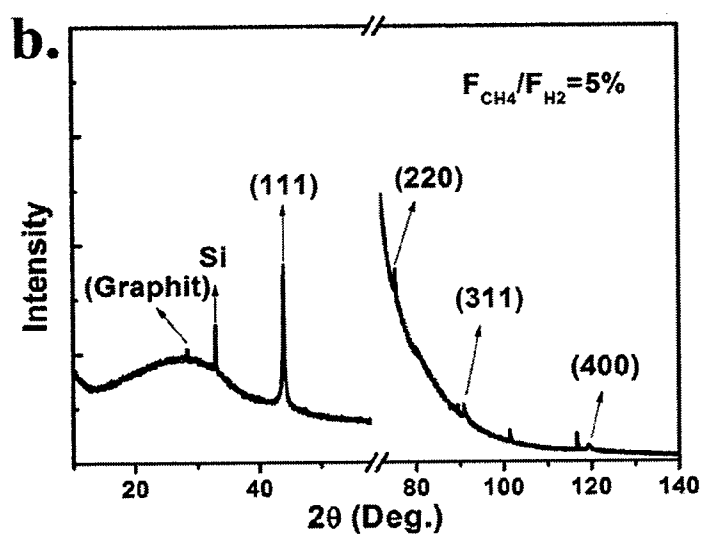
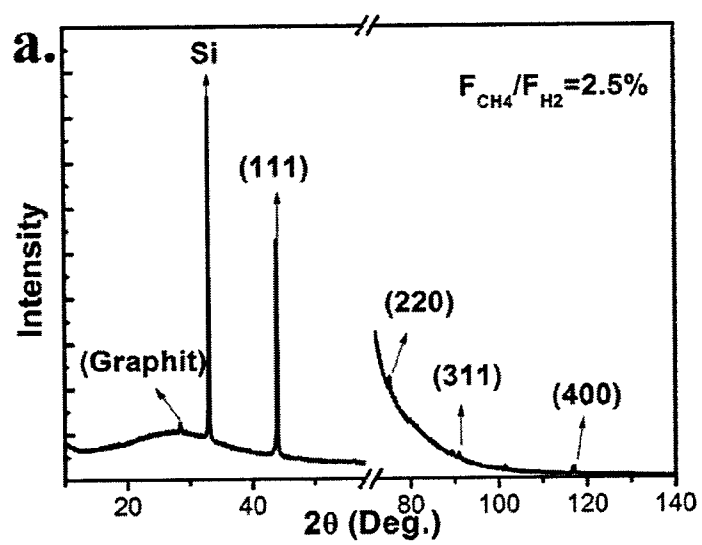


图 4.1. 不同甲烷浓度下，沉积的金刚石表面形貌 SEM 图：a. 甲烷浓度为 2.5%；
b. 甲烷浓度为 5%；c. 甲烷浓度为 10%；d. 甲烷浓度为 20%

对沉积的金刚石膜进行 XRD 表征，如图 4.2，由于我们使用了（100）单晶硅片作为衬底，所以硅较强的衍射峰（ $2\theta=60^\circ-71^\circ$ ），故而在 $2\theta=58^\circ-72^\circ$ 的衍射峰在图中没有显示。我们看到，所有样品中都含有各晶面的金刚石：（111）（ $2\theta=43.9^\circ$ ）、（220）（ $2\theta=75.3^\circ$ ）、（311）（ $2\theta=91.5^\circ$ ）、（400）（ $2\theta=119.5^\circ$ ），在图 4.2d 中，由于（400）峰不明显，所以没有标出。可以看出，四个样品中金刚石都主要以（111）面生长。对（111）面衍射峰进行拟合得到半高宽并利用谢乐公式计算晶粒尺寸。谢乐公式的表达式为：

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta} \quad (18)$$

其中，K 为 Scherrer 常数、D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度、B 为实测样品衍射峰半高宽度、 θ 为衍射角、 γ 为 X 射线波长，为 0.154056 nm，当 B 为衍射峰的半高宽，K=0.89。图 4.3 为不同甲烷浓度下，利用谢乐公式计算的金刚石颗粒尺寸。可以看出，晶粒尺寸随着甲烷浓度的升高从 500nm 减小到 8nm，这一趋势与 SEM 结果相吻合，也验证了模拟的结果。可以看出甲烷浓度从 5% 到 10% 之间，晶粒尺寸变化不大，而甲烷浓度从 2.5% 到 5% 和从 10% 到 20% 阶段，晶粒尺寸有很大的突变，可能的原因是在其他工艺参数不变的前提下，甲烷浓度从 2.5%-5% 和从 10%-20% 的过程中，碳基元的浓度导致形核密度有了一个飞跃的提升，而甲烷浓度从 5% 到 10% 之间，对金刚石形核密度没有太大影响。从晶粒尺寸大小定义，当甲烷浓度小于或等于 10% 时，该条件生长的金刚石为纳米金刚石，当甲烷浓度等于 20% 时，该条件生长的金刚石为超细纳米金刚石。另外，在图 4.2 中，在 $2\theta=25^\circ-30^\circ$ 之间的宽峰，这个宽峰是无定型碳或者是纳米结构的 sp^2 碳的体特征峰^[168]，并且在图 4.2a 和图 4.2b 中，都有晶状石墨的衍射峰出现（ $2\theta=26.6^\circ$ ），说明在金刚石中还是有石墨相或无定型碳等非金刚石相存在的。为了分析金刚石的结晶质量和成膜质量，我们对样品进行了 Raman 光谱分析。



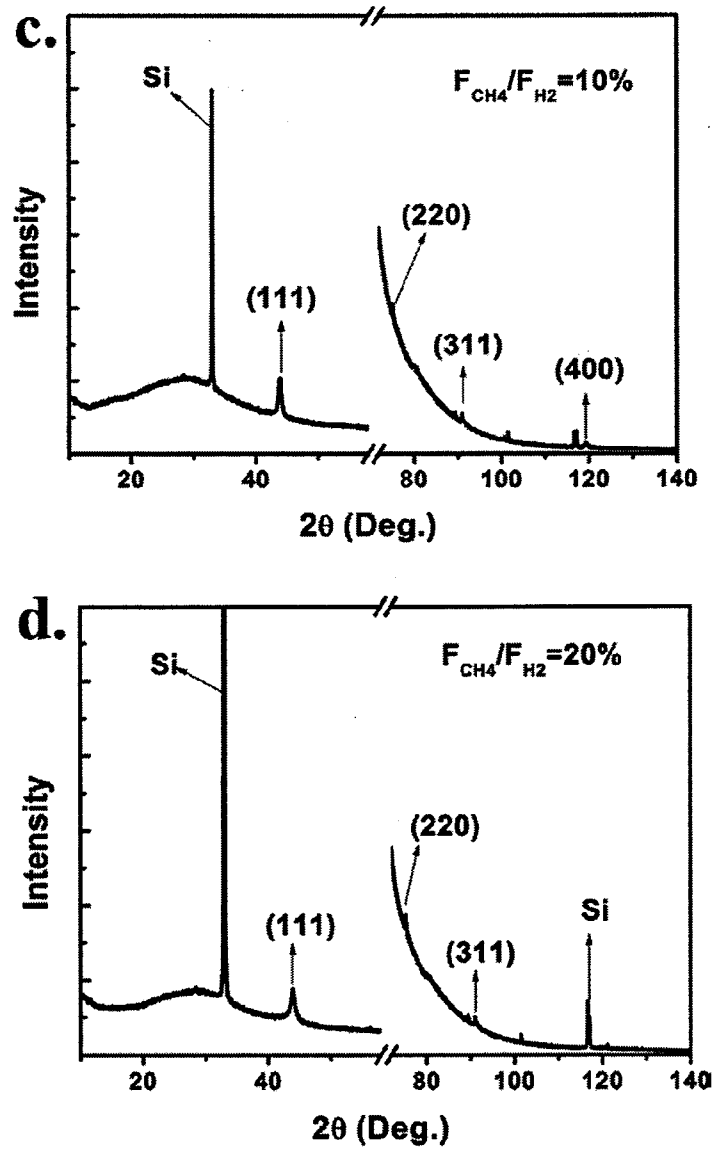


图 4.2. 不同甲烷浓度下，沉积的金刚石 X 射线衍射峰：a. 甲烷浓度为 2.5%；b. 甲烷浓度为 5%；c. 甲烷浓度为 10%；d. 甲烷浓度为 20%，图中截断的横坐标为 $2\theta=58-72^\circ$ ，为单晶硅衬底衍射峰

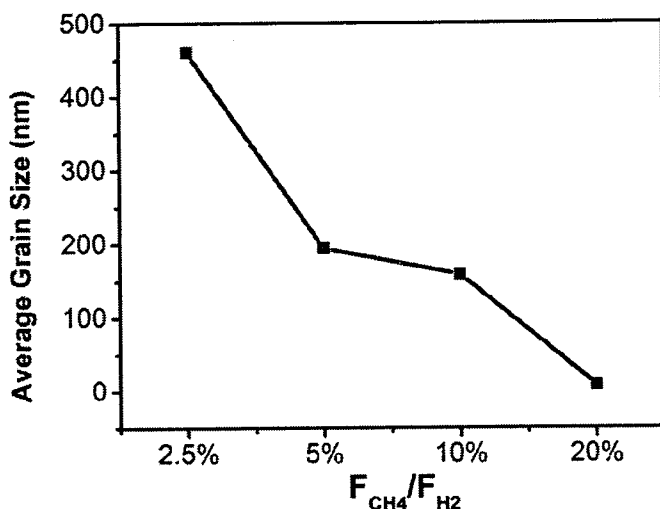


图 4.3. 不同甲烷浓度下，金刚石平均晶粒尺寸。沉积参数见表 4.1

图 4.4 为不同甲烷浓度下沉积金刚石膜样品的 Raman 表征结果，从拉曼表征结果中可以看到，所有样品在波数 1140cm^{-1} 处出都有纳米金刚石膜的特征峰出现^[169]，并且在波数为 $1330\text{-}1440\text{cm}^{-1}$ 和 $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ 的特征 Raman 宽谱带，分别为 D (disorder) 带与 G (graphite) 带，其中 D 带是由于 A_{1g} 对称性的 K 点声子散射造成，而 G 带是由于 E_{2g} 对称性的区域中心声子散射造成的，一般来说，这两个宽带都是 sp^2 碳的特征峰，是普遍存在于纳米金刚石的 Raman 光谱中的，所以要确定沉积的膜中金刚石的含量，就需要对图 4.4 中各拉曼光谱结果进行分峰拟合处理，分峰拟合处理结果如图 4.5 所示。在图 4.5 中，各拟合曲线峰位如图例所示。各拟合峰型曲线所代表意义分别为： 1140cm^{-1} ：纳米金刚石特征峰； 1270 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} ：无序 sp^3 碳； 1332cm^{-1} ：有序 sp^3 碳，一般用此峰作为金刚石的特征峰； 1360cm^{-1} ：无序 sp^2 碳； 1560 cm^{-1} ：有序 sp^2 碳。由于光声子被纳米金刚石的尺寸效应所约束，表现出来的是其 1332cm^{-1} 峰会发生展宽^[170]，所以可以通过比较 1332cm^{-1} (Dia) 峰的半高宽来比较金刚石晶粒大小。另外可以通过金刚石特征峰和 sp^2 碳特征峰的强度比，判断膜中金刚石的相对含量大小。

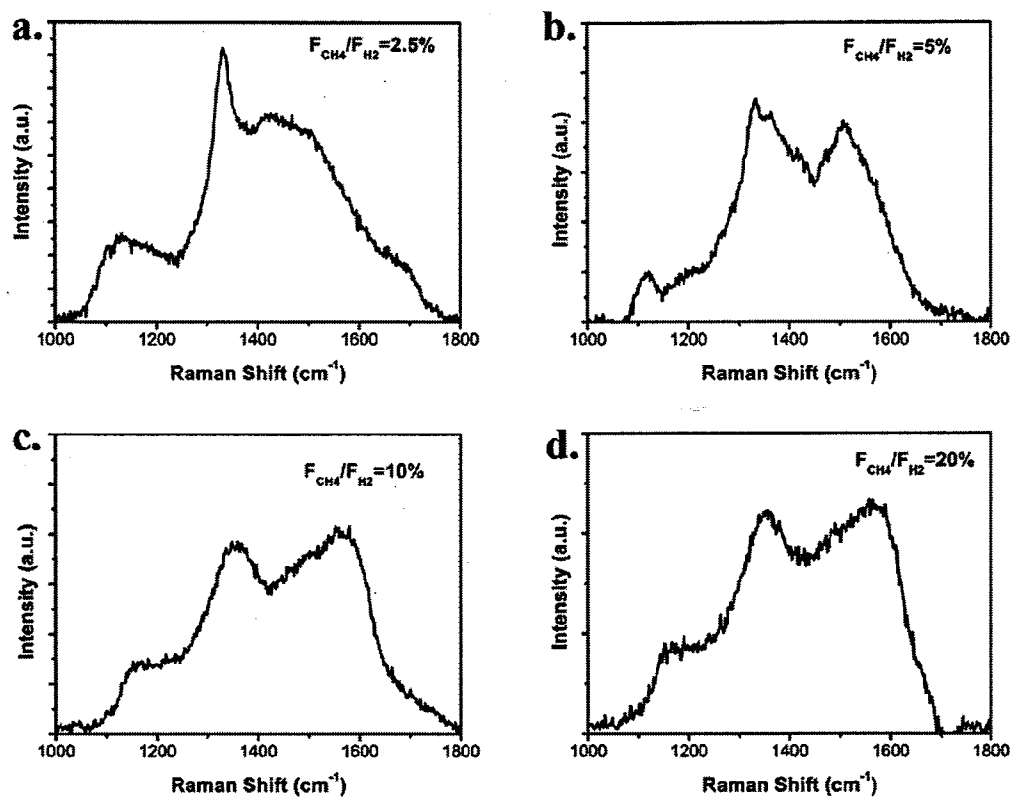
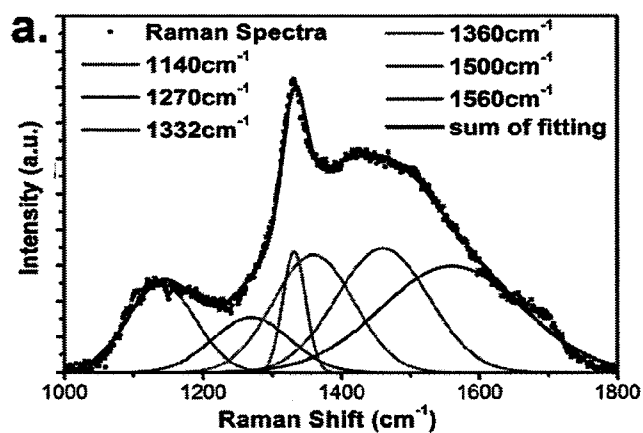


图 4.4. 不同甲烷浓度下，沉积的金刚石 Raman 光谱曲线：a. 甲烷浓度为 2.5%；
b. 甲烷浓度为 5%；c. 甲烷浓度为 10%；d. 甲烷浓度为 20%



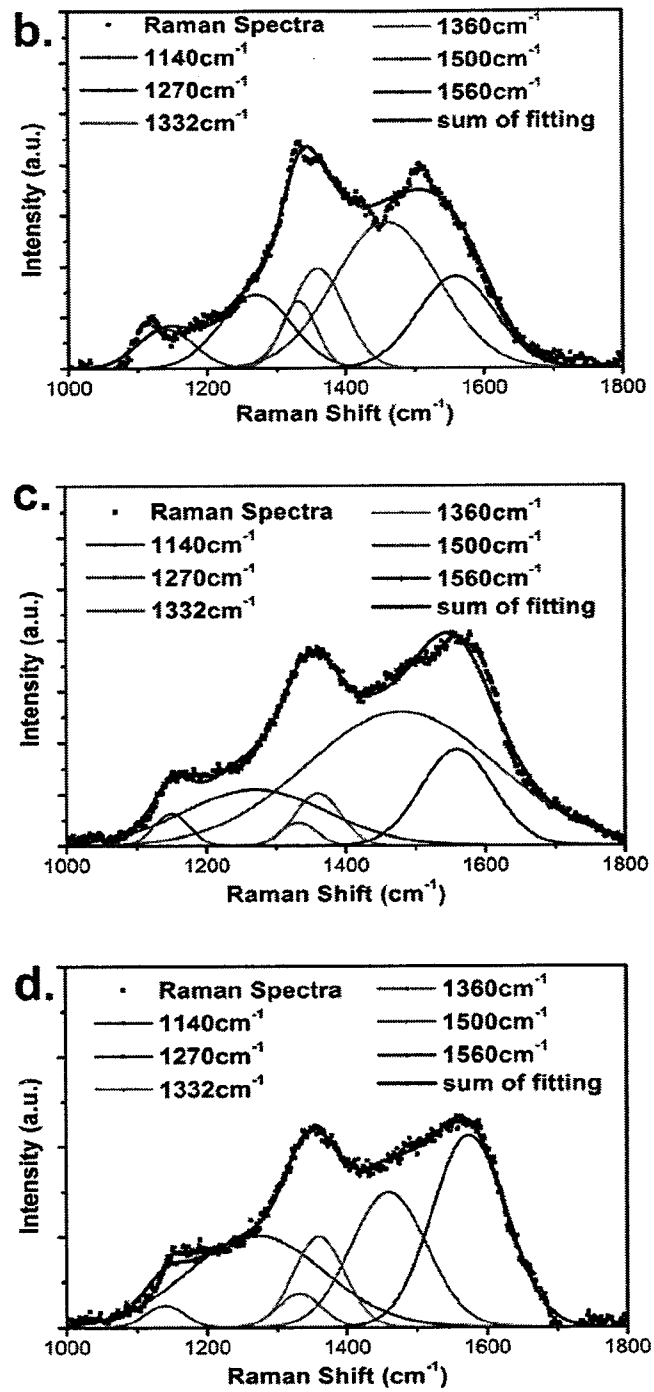


图 4.5. 对不同甲烷浓度下沉积的金刚石 Raman 光谱的拟合结果: a. 甲烷浓度为 2.5%; b. 甲烷浓度为 5%; c. 甲烷浓度为 10%; d. 甲烷浓度为 20%

图 4.6 为沉积的金刚石 Raman 光谱中 1332cm^{-1} 峰半高宽随甲烷浓度的变化, 该图趋势与图 4.3 中晶粒尺寸趋势相同, 可以推断甲烷浓度在 5%-10% 之间, 沉

积过程中的形核速率差别不大, 结合 SEM 照片分析, 二者的形貌也没有明显区别, Raman 谱金刚石特征峰的半高宽更进一步说明了, 对于我们的设备来说, 甲烷浓度在 5%-10% 之间变化时, 对金刚石的生长没有显著影响。但是对于比较小的浓度 (2.5%) 或比较大的浓度 (20%), 金刚石的生长对浓度的变化还是很敏感的。

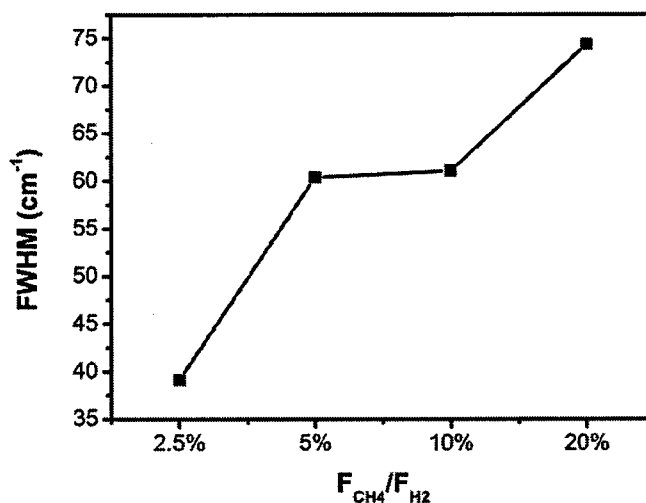


图 4.6. 金刚石 Raman 光谱中 $1332cm^{-1}$ 峰半高宽随甲烷浓度的变化

为了进一步考察甲烷浓度对膜中金刚石含量的影响, 我们比较了金刚石特征峰 ($1332cm^{-1}$, I_{Dia}) 与 sp^2 碳特征峰的强度 ($1360cm^{-1}$, I_D)、($1560cm^{-1}$, I_G) 关系。需要注意的是, 在用 $532nm$ 激光激发得到的 Raman 谱中, sp^2 碳的散射强度是等量 sp^3 碳散射强度的 50 倍。所以, 我们用公式 $I_{Dia}/((I_D+I_G)/50)$ 来进行比较, 如图 4.7, 我们发现, 当甲烷浓度较低时, 金刚石的含量是石墨含量的 20 多倍, 而且四个样品中, 金刚石含量都是占优的, 但是随着甲烷浓度的提高, 非金刚石相含量越来越高。可以解释为随着甲烷浓度的提高, 越来越多的含碳基元吸附到表面, 有效的活性氢原子无法刻蚀掉 sp^2 碳, 使得石墨相生长得不到有效抑制。需要注意的是甲烷浓度为 5% 和 10% 时, 虽然这两个参数对金刚石的生长没有显著影响, 但是从图 4.6 中可以看出, 甲烷浓度从 5% 增加到 10%, 其非金刚石相的增长率几乎与甲烷浓度从 2.5% 增加到 5% 的情况相同, 也就是说, 多余的碳源没有参与金刚石的形核与生长, 而是参与了石墨相的生长过程。这对于我们优化

工艺参数很有帮助, 当我们想得到“cauliflower-like”形貌的, 颗粒较小的纳米金刚石, 甲烷浓度为 5% 显然是更好的浓度参数, 可以有效的减小石墨相的生长, 提高金刚石膜的纯度。

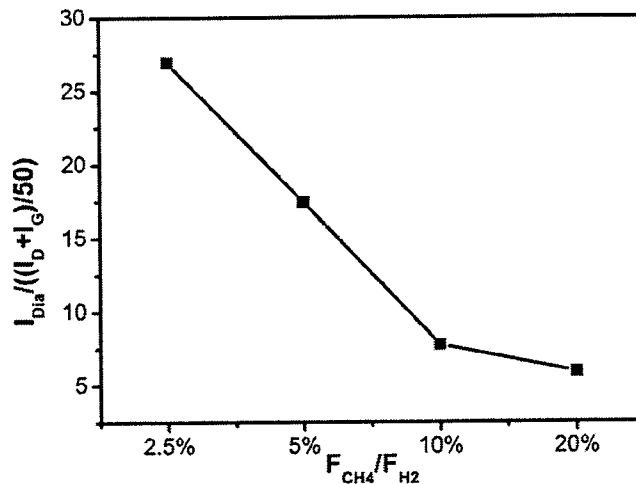


图 4.7. 金刚石膜中金刚石相与非金刚石相含量比随甲烷浓度的变化

综上所述, 甲烷的浓度对 RF jet CVD 沉积金刚石膜的影响主要有以下几个方面: 1. 甲烷浓度的升高使金刚石膜表面形貌发生变化, 随着甲烷浓度的变化, 膜表面的形貌以刻面状-“菜花”状-平整状的趋势变化。2. 甲烷浓度的升高会使金刚石粒径有逐渐减小的趋势, 在本实验中, 随着甲烷浓度的提高, 金刚石晶粒尺寸从几百纳米变化到几纳米。3. 甲烷浓度的变化会影响金刚石膜成膜质量, 随着甲烷浓度的升高, 金刚石膜中的非金刚石相逐渐增多, 降低了膜的质量。这与我们 3.3.1 中模拟结果吻合的很好, 1. 甲烷浓度的升高会提高形核密度与速率, 使晶粒尺寸减小进而改变表面形貌。2 有限的活性氢基元无法刻蚀大量的碳基元使得石墨相的生长无法被抑制, 这个因素主要是设备本身决定的, 由于氢气较难离解, 过多的氢气会使反射功率大幅增大, 对设备产生损坏, 所以氢气的流量只能控制在 20sccm 以内, 若提高设备功率匹配器的调节能力, 就可以进一步解离更多的氢气, 使得上述不利影响得到改善, 这是我们要改进的方向。另外, 以目前的工艺参数来看, 甲烷浓度在 5% 和 10% 之间, 对生长形貌没有太多影响, 只影响成膜质量, 所以在生长“cauliflower-like”形貌的金刚石膜时, 一般我们会把甲烷浓度控制在 5%。

4.3 氩气流量变化对生长的影响

在本节讨论在不同氩气流量下，金刚石的生长情况。

金刚石的生长参数如表 4.2 所示：

表 4.2. 不同氩气流量下生长金刚石的具体参数

	S5	S6	S7	S8
氩气流量 (sccm)	90	300	600	900
氢气流量 (sccm)	20			
甲烷流量 (sccm)	0.5			
功率 (W)	800			
压强 (Pa)	100			
衬底	单晶硅片 (100)			

图 4.8 显示了不同氩气流量下生长结果的表面形貌 SEM 图像。从 SEM 图像中清楚的看到氩气流量对生长形貌和晶粒尺寸的影响。图 4.8a 与图 4.8b 相比较看出，二者的表面形貌都属于刻面型，氩气流量为 90sccm 时，其结晶密度更高而且颗粒大小更均匀，二者的共同点是，暴露的晶面主要为 (111) 面。当氩气流量增加到 600sccm 时，金刚石颗粒变小，发生团聚，当氩气流量增至 900sccm 时，金刚石颗粒继续变小，图 4.8c 与图 4.8d 比较后发现，虽然图 4.8c 中的金刚石颗粒发生了团聚，但不像 cauliflower-like 形貌那样，团聚后的形态球状特征不明显，而图 4.8d 中，金刚石颗粒发生团聚后形成典型的 cauliflower-like 形貌。

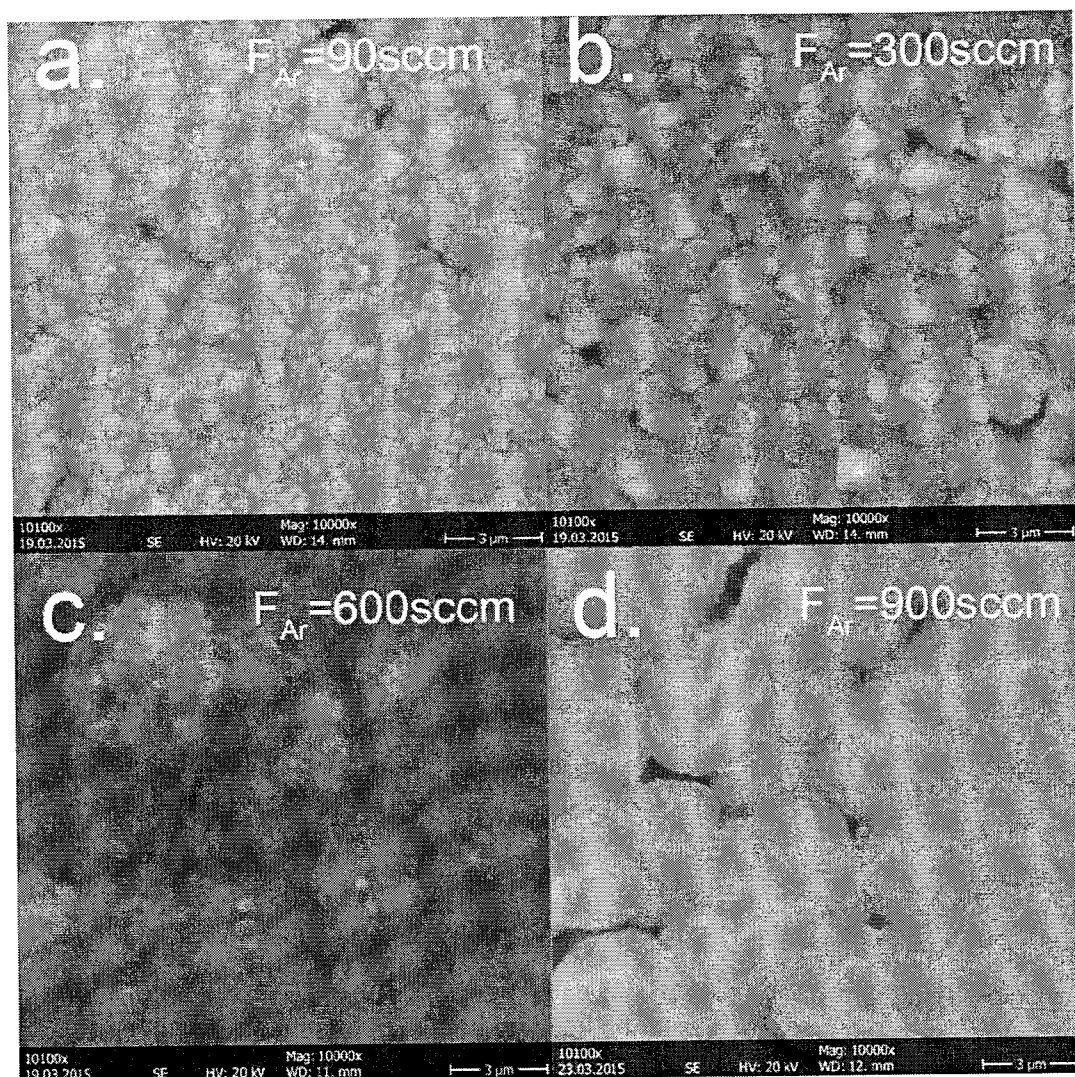
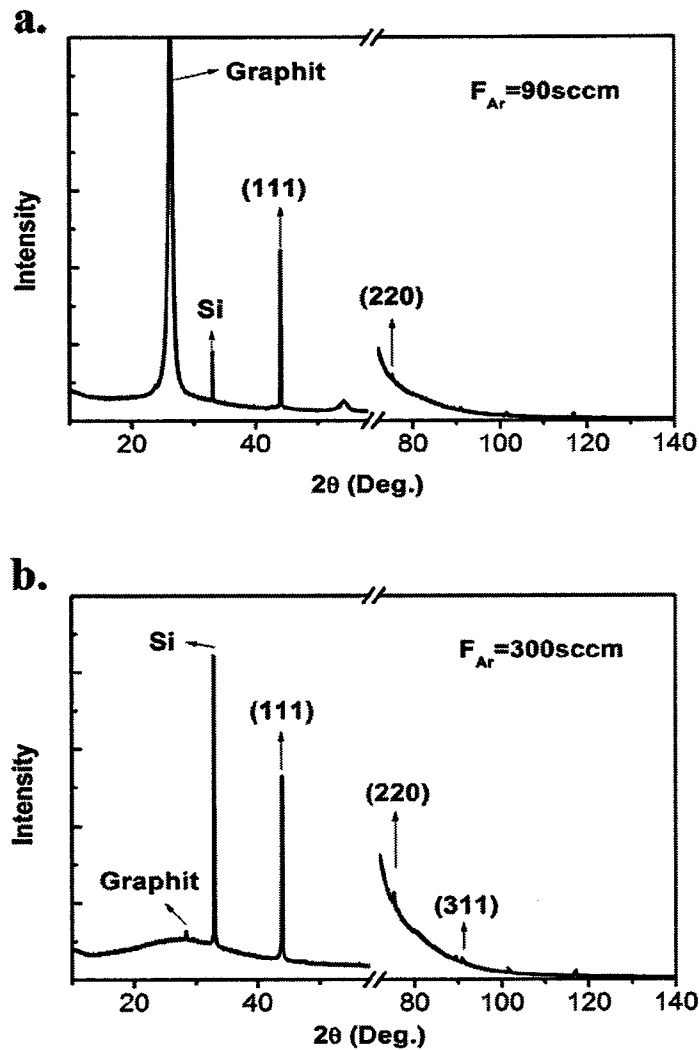


图 4.8. 不同氩气流量下,沉积的金刚石表面形貌 SEM 图: a.氩气流量为 90sccm;
b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm; d.氩气流量为 900sccm

对沉积的金刚石膜进行 XRD 表征,如图 4.9,我们看到,不同样品间其包含各晶面的金刚石颗粒含量是不同的。当氩气流量为 90sccm 和 300sccm 时,主要的生长面为 (111) 面,结合 SEM 照片分析,二者的形貌都是刻面状,也就是说,在形核后,(111) 面成为优势生长面,使得其他晶面的生长受到了抑制。在图 4.9c 和图 4.9d 中,其他晶面的金刚石含量就要比图 4.9a 和图 4.9b 中多,这主要是因为这两个样品中的金刚石形核不久就开始聚集,没来得及出现绝对优势的生长面,所以各晶面都有概率出现。需要注意的是在图 4.9a 和图 4.9c 中,石墨的结晶程度也很好,这可能说明随着氩气流量的变化,对生长的影响可能不是一

个单调的关系，这与 3.3.2 中模拟结果吻合的很好。因为氩气的含量增加一方面可以作为工作气体，激发更多的碳或氢有效基元，但另一方面，随着氩气含量的增加也稀释了碳和氢有效基元的浓度，另外氩气的流量增加会使反应腔内气体流速增加，降低了边界层厚度，提高了传质速度，使得在气相中即使稀释了生长所需的有效基元的浓度，也会通过加快传质得以补充。



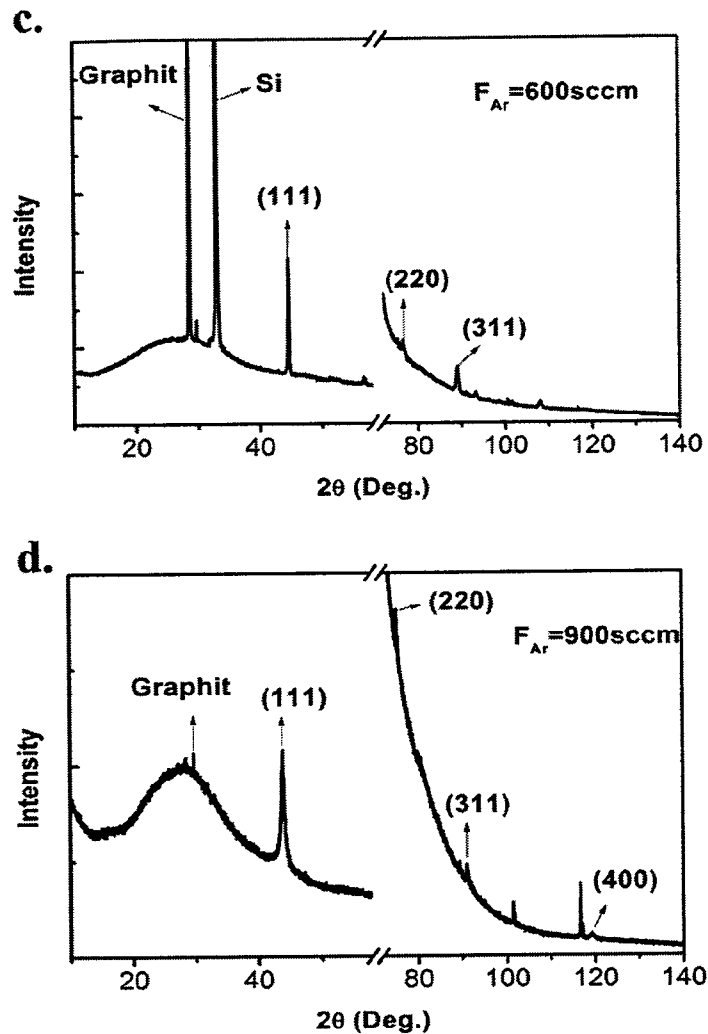


图 4.9. 不同氩气流量下, 沉积的金刚石 X 射线衍射峰: a. 氩气流量为 90sccm; b. 氩气流量为 300sccm; c. 氩气流量为 600sccm; d. 氩气流量为 900sccm, 图中截断的横坐标为 $2\theta = 58-72^\circ$, 为单晶硅衬底衍射峰

我们对 (111) 面衍射峰进行拟合得到半高宽并利用谢乐公式计算晶粒尺寸。图 4.10 为不同氩气流量下, 利用谢乐公式计算的金刚石颗粒尺寸。我们发现随着氩气流量的增加, 金刚石晶粒的平均粒径逐渐减小的, 这与 SEM 的照片略有些出入, 在 SEM 照片中, 图 4.10b 中显示的晶粒尺寸要比图 4.10a 中大, 出现这样的结果原因在于 XRD 测试范围尺度远远大于扫描电镜, 因此, XRD 的结果更接近实际晶粒的平均尺寸。当流量增加到 600 到 900sccm 时, 金刚石晶体颗粒粒径就会进一步变小。这可能是由于当流速加快后, 边界层厚度减小, 传质速度变

快，升高了衬底表面的碳基元浓度，增加了形核密度，导致晶粒粒径减小。

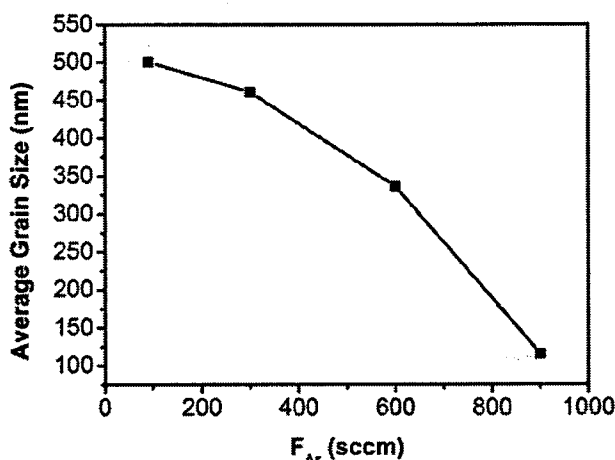


图 4.10. 不同氩气流量下，金刚石平均晶粒尺寸。沉积参数见表 4.2

图 4.11 为不同氩气流量下沉积金刚石膜样品的 Raman 表征结果，从拉曼表征结果中可以看到，所有样品在波数 1140cm^{-1} 处出都有纳米金刚石膜的特征峰出现，而且都有 D 带 ($1330\text{-}1440\text{cm}^{-1}$) 与 G 带 ($1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$)，这说明膜中的主要成分是金刚石。对图 4.11 中各拉曼光谱进行分峰拟合处理，分峰拟合处理结果如图 4.12 所示。在图 4.12 中，各拟合曲线峰位如图例所示。可以看出拟合结果还是基本符合原始谱线的，需要注意的是图 4.12c，图中，无定形碳的比例非常小，基本是以金刚石和石墨晶体存在的，这与 XRD 结果吻合很好。

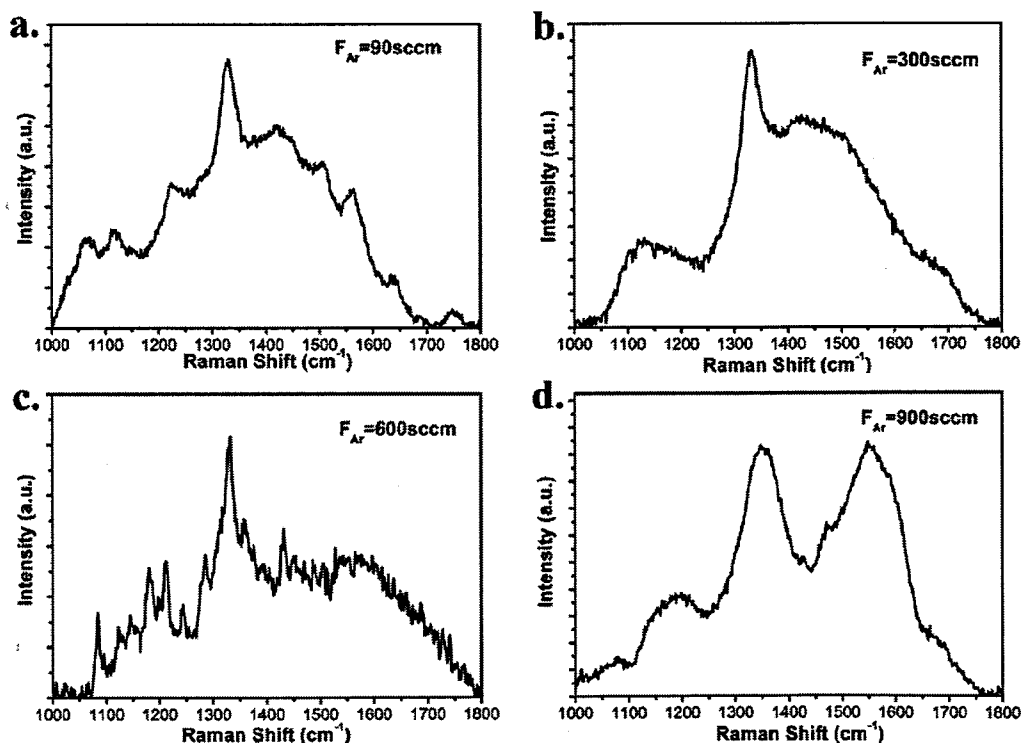
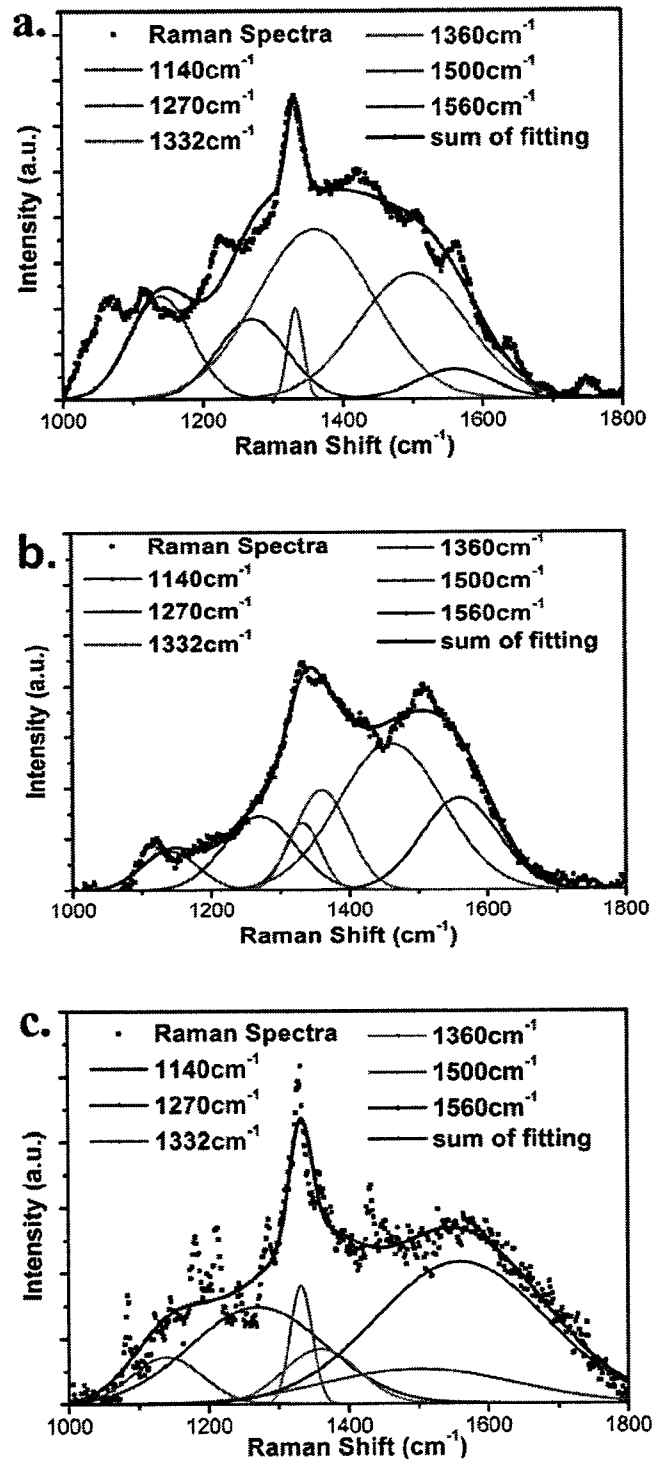


图 4.11.不同氩气流量下,沉积的金刚石 Raman 光谱曲线: a.氩气流量为 90sccm;
b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm; d.氩气流量为 900sccm。



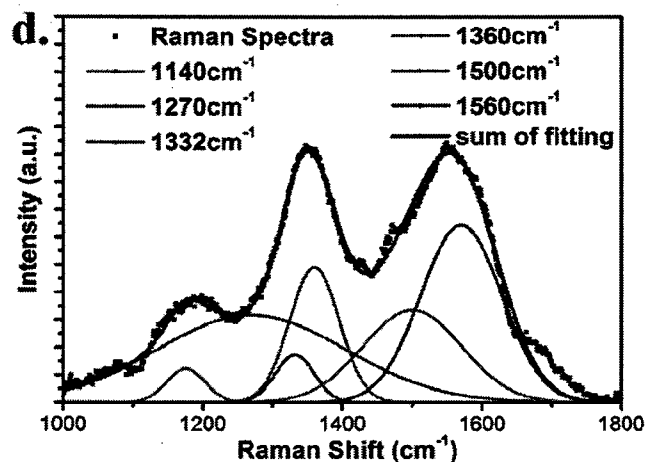


图 4.12.对不同氩气流量下沉积的金刚石 Raman 光谱的拟合结果: a.氩气流量为 90sccm; b.氩气流量为 300sccm; c.氩气流量为 600sccm; d.氩气流量为 900sccm

我们通过比较 1332cm^{-1} (Dia) 峰的半高宽来比较金刚石晶粒。另外可以尺寸。通过金刚石特征峰和 sp^2 碳特征峰的强度比,判断膜中金刚石的相对含量大小。图 4.13 为沉积的金刚石 Raman 光谱中 1332cm^{-1} 峰半高宽随氩气流量的变化,表明金刚石晶体的晶格结构的完整性变差,晶粒尺寸变小。该图趋势与图 4.10 中晶粒尺寸趋势相同。氩气流量对生长尺寸的影响与 3.3.2 中模拟结果符合的很好。这在一定程度上说明,若用该设备生长晶粒尺寸较大的金刚石,氩气的流量要尽可能减小,减小氩气流量可以提高晶粒尺寸。这一点与热丝 CVD 技术和 MWCVD 技术的结论相同^[167, 171]。

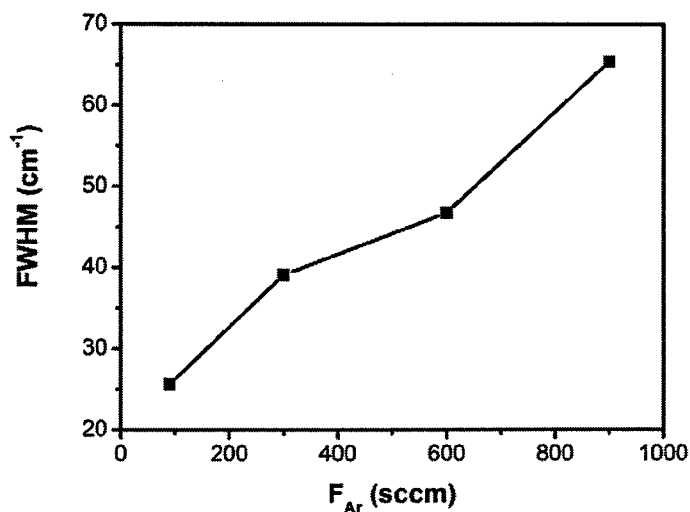


图 4.13. 金刚石 Raman 光谱中 1332cm^{-1} 峰半高宽随氩气流量的变化

为了进一步考察甲烷浓度对膜中金刚石含量的影响,我们比较了金刚石特征峰 (1332cm^{-1} , I_{Dia}) 与 sp^2 碳特征峰的强度 (1360cm^{-1} , I_{D})、(1560cm^{-1} , I_{G}) 关系。需要注意的是,在用 532nm 激光激发得到的 Raman 谱中, sp^2 碳的散射强度是等量 sp^3 碳散射强度的 50 倍。所以,我们用公式 $I_{\text{Dia}}/((I_{\text{D}}+I_{\text{G}})/50)$ 来进行比较,如图 4.14,我们发现,随着氩气流量的增大,金刚石在样品中的含量是先升后降的,当氩气流量小于或等于 600sccm 时,金刚石的含量是随氩气流量增大而升高的,这与 3.3.2 节中的模拟结果相符,结合模拟结果此现象可以解释为,氩气流量的升高使得碳基元和活性氢的含量都升高,活性氢原子对石墨相的刻蚀能力增强,使得金刚石生长成为优势反应,而且氩气流量的增大,使得气体流速增大,边界层厚度减小,传质速率得到提升,增大了形核的速率,所以适当增大氩气流量可以提高金刚石膜的质量。但是,当氩气流量过大时,氩气会“稀释”活性氢的浓度,削弱刻蚀石墨相的效率,最终降低膜的质量。

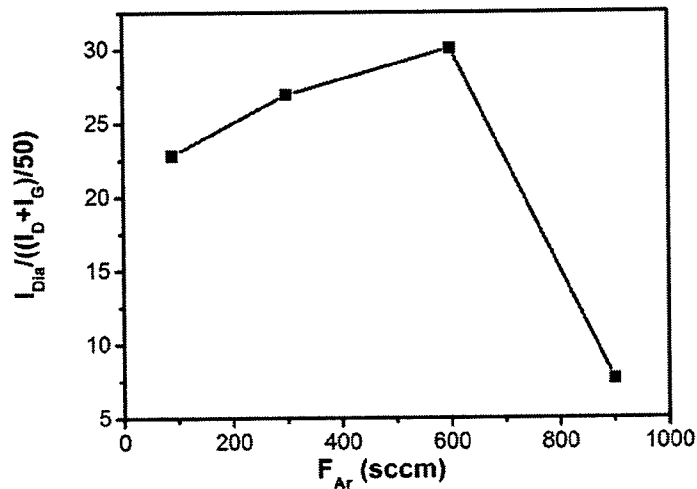


图 4.14. 金刚石膜中金刚石相与非金刚石相含量比随氩气流量的变化

综上所述,氩气流量对 RF jet CVD 沉积金刚石膜的影响主要有以下: 1. 氩气流量的变化使金刚石膜表面形貌发生变化, 当氩气流量较小时 ($90\text{-}300\text{sccm}$), 所生长的金刚石表面形貌为刻面状, 当氩气流量逐渐增大时, 所生长的金刚石颗

粒呈球状团聚表面也趋于平滑。2. 氩气流量的升高会使晶粒平均尺寸逐渐降低。3. 氩气流量对金刚石成膜的质量也有影响, 在一定氩气范围内, 增加氩气流量会提高金刚石的质量, 但氩气流量过高, 会使金刚石中石墨相含量大幅升高, 降低膜的质量。分析其原因, 随着氩气流量的增加, 衬底表面的碳基元浓度始终在增大, 这就导致了形核密度也始终在增大, 使晶粒尺寸减小, 而活性氢的浓度随着氩气的流量变化呈先增大后减小的趋势, 所以金刚石在膜中的含量也随着这个规律变化。可以看出, 适当增加氩气流量可以制备纯度高, 晶粒尺寸较小的纳米金刚石, 这对于我们向金刚石中掺杂镍-氮复合物是一个非常有利的参数, 可以有效的降低石墨相对掺杂的影响。

4.4 小结

本章对 RF jet CVD 技术生长金刚石尤其是纳米金刚石进行了研究, 重点考察了甲烷与氩气的流量变化对生长的影响, 得到了以下结果:

1. RF jet CVD 在氢气流量和功率比较小的情况下(氢气流量: 20sccm, 功率: 800W), 生长的金刚石主要为纳米金刚石。

2. 甲烷的浓度对 RF jet CVD 沉积金刚石膜的影响主要有以下几个方面: 1. 甲烷浓度的升高使金刚石膜表面形貌发生变化, 随着甲烷浓度的变化, 膜表面的形貌以刻面状-“菜花”状-平整状的趋势变化。2. 甲烷浓度的升高会使金刚石粒径有逐渐减小的趋势, 在本实验中, 随着甲烷浓度的提高, 金刚石晶粒尺寸从几百纳米变化到几纳米。3. 甲烷浓度的变化会影响金刚石膜成膜质量, 随着甲烷浓度的升高, 金刚石膜中的非金刚石相逐渐增多, 降低了膜的质量。分析其原因, 1. 甲烷浓度的升高会提高形核密度与速率, 使晶粒尺寸减小进而改变表面形貌。2 有限的活性氢基元无法刻蚀大量的碳基元使得石墨相的生长无法被抑制, 这个因素主要是设备本身决定的, 该设备解离氢气的能力较差, 所以氢气的流量只能控制在 20sccm 以内, 若提高设备的功率匹配能力, 就可以进一步解离更多的氢气, 使得上述不利影响得到改善, 这是我们要改进的方向。另外, 以目前的工艺参数来看, 甲烷浓度在 5% 和 10% 之间, 对生长形貌没有太多影响, 只影响成膜质量, 所以在生长 “cauliflower-like” 形貌的金刚石膜时, 一般我们会把甲烷浓度控制在 5%。

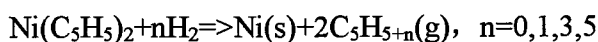
3. 氩气流量对 RF jet CVD 沉积金刚石膜的影响主要有以下：1. 氩气流量的变化使金刚石膜表面形貌发生变化，当氩气流量较小时（90-300sccm），所生长的金刚石表面形貌为刻面状，当氩气流量逐渐增大时，所生长的金刚石颗粒呈球状团聚表面也趋于平滑。2. 氩气流量的升高会使晶粒平均尺寸逐渐降低 3. 氩气流量对金刚石成膜的质量也有影响，在一定氩气范围内，增加氩气流量会提高金刚石的质量，但氩气流量过高，会使金刚石中石墨相含量大幅升高，降低膜的质量。分析其原因，随着氩气流量的增加，衬底表面的碳基元浓度始终在增大，这就导致了形核密度也始终在增大，使晶粒尺寸减小，而活性氢的浓度随着氩气的流量变化呈先增大后减小的趋势，所以金刚石在膜中的含量也随着这个规律变化。所以对于该设备，适当增加氩气流量可以制备纯度高，晶粒尺寸较小的纳米金刚石。

本章重点用 RF jet CVD 技术生长了不同形貌的纳米金刚石，并确定了本设备生长不同粒径的纳米金刚石最佳的工艺参数，为下一步掺杂镍氮复合组态提供了技术基础。

第五章 合成掺杂有镍氮复合组态的金刚石的研究

5.1 二茂镍的在等离子体中的光发射谱

OES 诊断可以通过等离子体中的发光基元所发射的光谱波长判断该基元的种类、价态和激发态。Brissonneau 等人通过质谱研究了二茂镍在热解 CVD 中的基元与反应机理，发现在氢气的作用下，二茂镍会热解为 Ni 原子和五元碳烃类气体^[172]：



而在等离子体气氛中，二茂镍的基元种类却很少有报道，本节的重点是研究在不同载气流量下，二茂镍在等离子体中分解的基元种类和发光强度。

1) 实验方案

我们在氩氢混合气体中，通入二茂镍蒸汽，点燃等离子体，将光纤固定在衬底上方进行生长位点的光谱测量，实验具体参数如表 5.1：

表 5.1. 不同载气流量下，二茂镍在氩氢等离子中的光谱测量实验参数

载气流量 (sccm)	2	4	6	8	10
氢气流量 (sccm)	20				
氩气流量 (sccm)	600				
功率 (W)	800				
压强 (Pa)	100				
波长范围 (nm)	200-900				
步长 (nm)	0.1				

2) 结果分析

图 5.1 为不同载气流量下，二茂镍在氩氢等离子体中的发射光光谱图。可以

看出, 在通入二茂镍后, 发射光谱在波长 340-360nm 处出现了 Ni 相关谱线, 此外除了氢氩原子相关发光基元: H_γ (431.4nm)、 H_β (486.1nm)、 H_α (656.3nm)、Ar (696.5nm-851.4nm) 以外, 还观测到了碳相关基元的发光谱线: CH (387.2nm、430.8nm)、C2 (467.8nm, $\Delta v=-1$ 、516.5nm, $\Delta v=0$ 、557.8nm, $\Delta v=1$)。可以判断在等离子体中, 二茂镍的分解情况与热解 CVD 中不同, 二茂镍上的环戊二烯在等离子体中已分解为 C1 和 C2 类基元。以载气流量为 10sccm 为例, 镍基元的谱线波长强度以及对应 Ni 的价态和激发态如表 5.2 所示, 表中显示的各峰位与 NIST 光谱数据库给出相应峰位的相关强度基本吻合, 需要注意的是波长为 356.6nm 的峰强度偏高, 可能的原因是设备中所漏进的空气中氮气的发光谱线相耦合 (358.2nm)^[173], 一般来说, 波长位于 341.4nm 的峰强最强。在所有波长范围内, 我们没有发现 Ni 离子的发光谱线, 可以确定二茂镍在等离子体中分解为镍原子和 C1、C2 基元。

表 5.2. OES 光谱中镍基元的谱线波长强度以及对应 Ni 的价态和激发态

波长 (nm)	基元种类价态	强度 (a.u.)	激发态
341.4	Ni 原子	2733	4s→4p (J, 3→4)
346.1	Ni 原子	2623	4s→4p (J, 3→4)
351.5	Ni 原子	1956	4s→4p (J, 2→3)
356.6	Ni 原子	7180	4s→4p (J, 2→2)
361.0	Ni 原子	2603	4s→4p (J, 2→2)

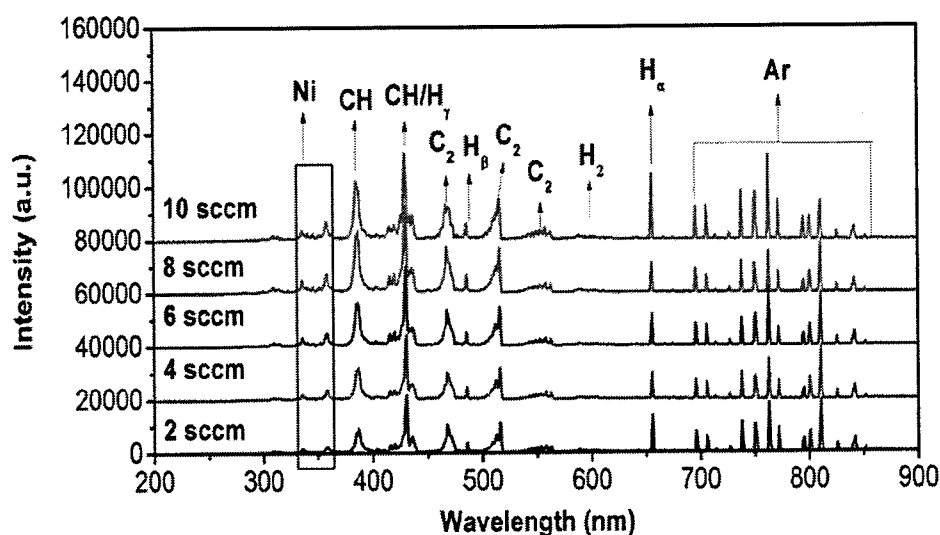


图 5.1. 不同载气流量下, 二茂镍在氩氢等离子体中的发射光光谱图。

我们考察了不同载气流量下, 波长为 341.4nm 的镍原子发光谱线强度的变化, 如图 5.2, 从图中可以看出, 在实验作用载气流量范围内, 镍原子的发光强度与流量基本上是线性关系的, 这说明在其他工艺参数不变的前提下, 我们可以调节载气流量改变镍原子在等离子体中的浓度。

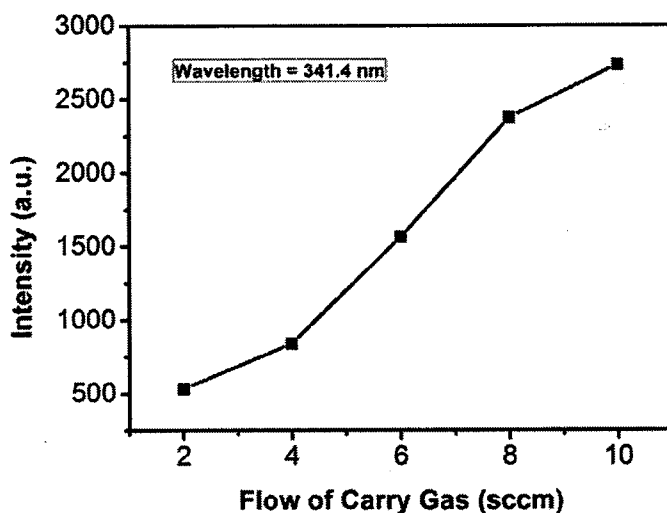


图 5.2. 波长为 341.4nm 的镍原子发光谱线强度随载气流量的变化

3) 小结

本节通过 OES 光谱考察了二茂镍在氩氢等离子体中的气相行为, 发现在氩氢等离子体中分解为二茂镍分解为镍原子和 C1、C2 类基元, 确定了二茂镍在满足金刚石沉积条件的等离子体气氛中是可以产生镍基元的, 而且, 镍基元在等离子体中的浓度是随载气流量呈线性增长关系。

5.2 沉积掺杂有镍-氮复合组态的金刚石的研究

使用有机前驱体 CVD 法合成具有掺杂镍-氮复合物的金刚石的工作, 目前只有 wolfer 等人的报道, 他们使用二茂镍作为镍源, 氮气作为氮源, 单晶金刚石做衬底, 用 MWCVD 进行生长, 对其结果进行了 SIMS 能谱元素分析和 PL 光谱表征, 在其结果中发现了镍元素的存在, 但没有对镍的成键状态进行分析, 在 PL 光谱中在 780-850nm 发现了零声子线^[106, 107]。

我们在采用第四章沉积金刚石的工艺参数基础上, 使用 (111) 单晶硅片做衬底, 通入二茂镍和氨气进行沉积, 具体参数如表 5.3 所示:

表 5.3 使用 (111) 单晶硅片做衬底时, 沉积掺杂镍-氮复合物的金刚石的工艺参数

载气流量 (sccm)	10	
氩气流量	300	600
氢气流量 (sccm)	20	
甲烷流量 (sccm)	0.5	
氨气流量 (sccm)	0.1	
功率 (W)	800	
压强 (Pa)	100	
衬底	单晶硅片 (111)	

沉积样品的 SEM 表征结果如图 5.3 所示, 我们发现当氩气流量为 300sccm 时, SEM 显示的形貌为金刚石形貌, 当氩气流量为 600sccm 时, 显示的形貌为细小颗粒, 为了进一步确定样品成分, 我们对样品进行了 EDS 能谱表征, 如图 5.4 所示, 在氩气流量为 300sccm 时, 样品中没有发现镍元素的存在, 这是由于气体流速过慢, 在镍基元未到达衬底时已在石英管壁猝灭了, 而在氩气流量为 600sccm 时, 样品中没有碳元素, 可以确定沉积结果为镍金属, 这可能是由于在硅衬底表面镍原子的沉积能力远大于碳^[174, 175]。我们需要在衬底上提高金刚石的形核速率并降低镍的形核速率, 所以本节的研究重点是将硅衬底进行处理, 使其可以增强金刚石的形核速率并降低镍的形核速率, 并在该衬底上进行沉积实验。

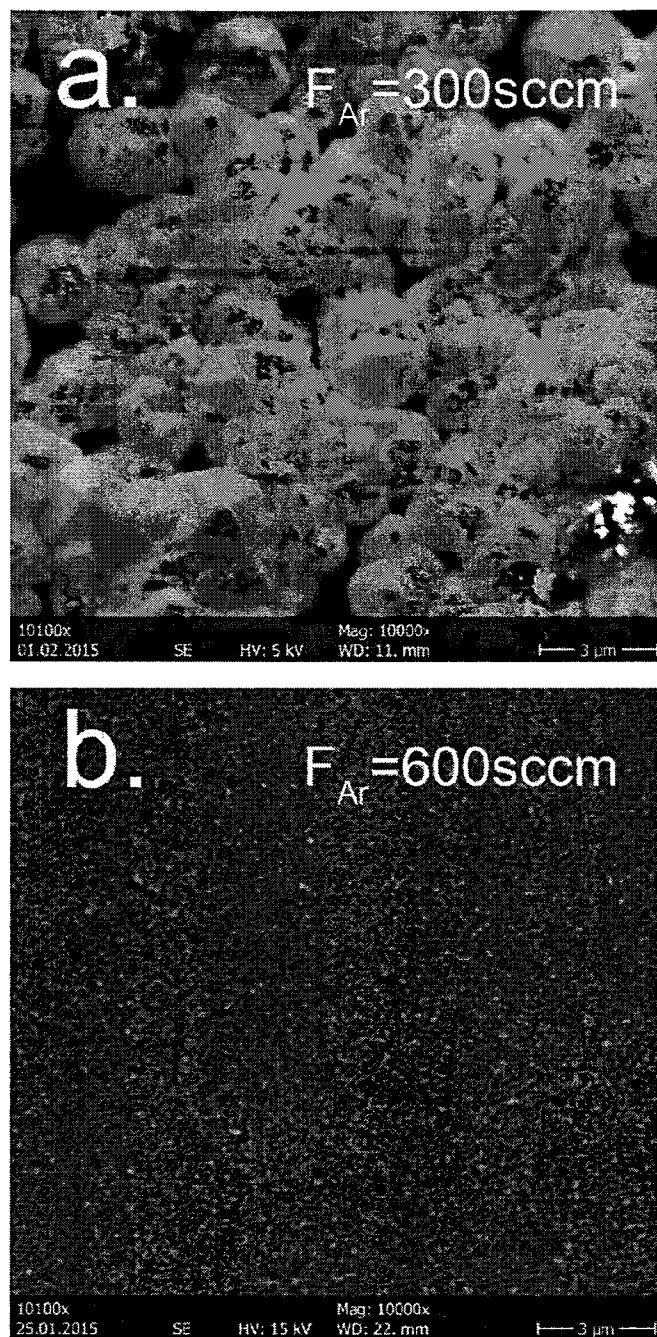


图 5.3. 使用 (111) 单晶硅片做衬底时, 沉积掺杂镍-氮复合物的金刚石的 SEM 结果: a. 氩气流量为 300sccm; b. 氩气流量为 600sccm

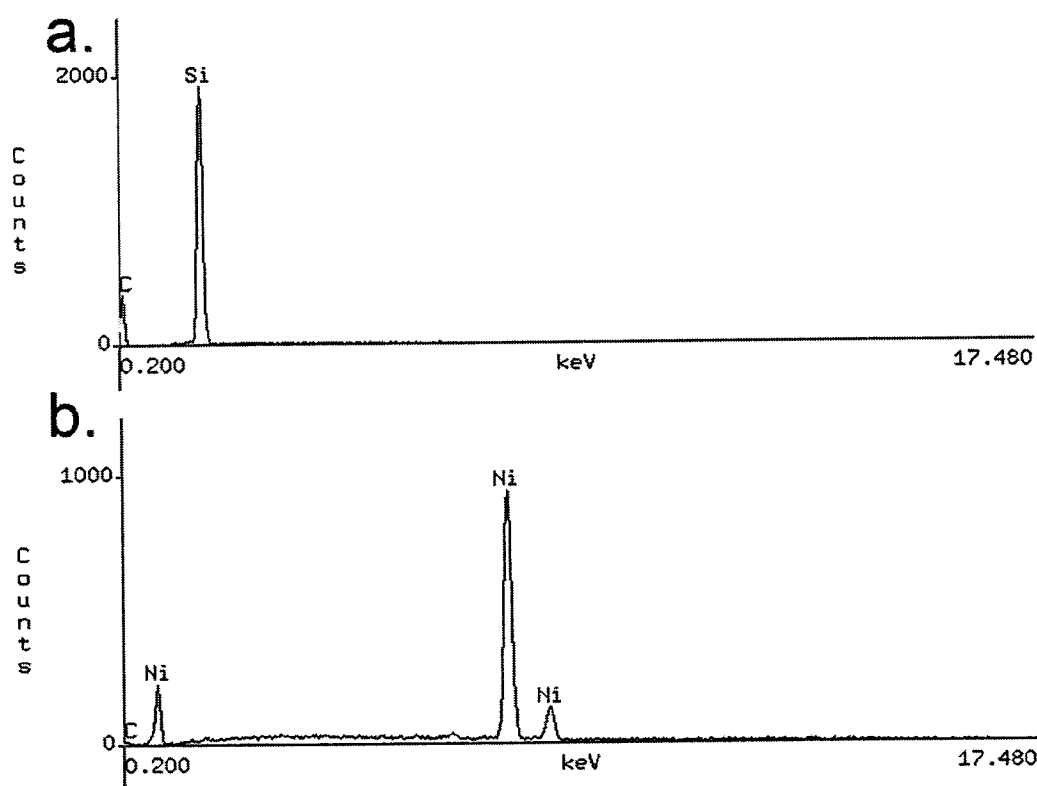


图 5.4. 使用 (111) 单晶硅片做衬底时, 沉积掺杂镍-氮复合物的金刚石的 EDS 结果: a. 氩气流量为 300sccm; b. 氩气流量为 600sccm

考虑到镍在二氧化硅表面沉积能力较弱, 我们用硬模板法在硅片上旋涂一层介孔二氧化硅-碳复合薄膜。其制备方法如下:

介孔碳膜的碳源为酚醛树脂前驱体, 制备过程如下: 6.1 克苯酚在 40~42°C 下融化成液之后, 加入 1.0 克质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液, 持续搅拌大约 10 分钟; 然后在混合溶液中加入 10.5 克质量分数为 37% 的福尔马林溶液, 将体系温度升至 70~75°C 水浴搅拌大约 1 小时; 待体系温度自然冷却至室温之后, 用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸调节 pH 值到 7 左右。之后体系中的水分通过旋转蒸发仪除去, 温度控制在 40~45°C 之间。旋转蒸发之后的产物用无水乙醇溶解, 配制成质量分数为 20% 左右的酚醛树脂溶液, 以备后续反应使用。

制备介孔薄膜: 6.5mL 去离子水与 0.5mL 6M HCl 溶液充分混合, 在磁力搅拌条件下加入 17mL 正硅酸四乙酯 (TEOS), 于 80°C 加热反应 2 小时, 自然冷却至室温以备用。称取 1.8g 三嵌段共聚物 (F127) 溶于 10mL 乙醇中, 在磁力

搅拌条件下，加入上述配好的 TEOS 溶胶，待形成无色透明溶液，室温反应 4 小时后，将溶液低温储存备用。

将酚醛树脂前驱体加入上述 TEOS 溶液，室温下充分搅拌 4 小时，将上述混合溶液通过匀胶机在硅片上旋涂成膜，旋涂参数为：500rpm 下 5 秒，2000rpm 下 20 秒，之后将硅片转入马弗炉加热除去 F127 后，转入管式炉，氩气气氛下 900℃ 煅烧 12 小时，即得到介孔二氧化硅-碳复合薄膜（Mesoporous SiO₂@C membrane, MSC）

将 MSC 衬底放入反应腔内用氩氢等离子体中处理 1 小时，氩氢等离子体的参数如下：氩氢流量 600sccm，氢气流量：20sccm，功率：800W，压强：100Pa。处理完毕将衬底取出，我们对衬底进行了 SEM 表征，如图 5.5 所示，在衬底表面出现了粒径约 100nm 的致密颗粒，虽然在 XRD 结果中没有看到明显的金刚石的衍射峰，但这些颗粒依然可以成为金刚石的形核点。

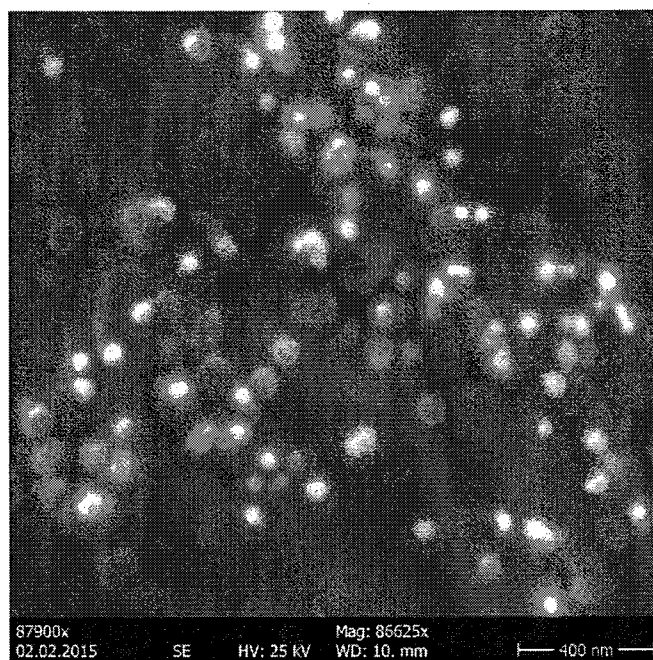


图 5.5. MSC 衬底在氩氢等离子体处理 1 小时后的 SEM 结果。

我们使用 MSC 衬底进行沉积掺杂镍氮复合物的金刚石，具体参数如表 5.4 所示：

表 5.4. 使用 MSC 衬底沉积掺杂镍氮复合物的金刚石的工艺参数

载气流量 (sccm)	7.5	10
氩气流量	600	
氢气流量 (sccm)	20	
甲烷流量 (sccm)	0.5	
氨气流量 (sccm)	0.1	
功率 (W)	800	
压强 (Pa)	100	

图 5.6 为不同载气流量下的沉积结果，在图中我们发现，其表面形貌是上下分层的，上层为岛状分布的不规则颗粒，下层为更细碎的颗粒其形貌不能确定。图 5.6a 与图 5.6b 对比发现，当载气流量较大时，上层的岛状颗粒更厚，我们推断上层的颗粒为金属镍，原因是在 SEM 结果中，尤其是图 5.6b 中，有线状物体形貌出现，很可能是在镍催化下，由碳基元生成的碳纳米管。为了进一步考察样品的成分，我们对样品中所示选区进行了 EDS 分析。如图 5.7 所示，我们发现同一样品中不同选区的 Ni 含量是不同的，各选区的原子百分含量如表 5.5 所示，我们发现，在选区 A 和选区 C，也就是两个样品中上层岛状颗粒中，Ni 的含量很高，而 C 的含量很少，可以确定上层的颗粒中基本不含金刚石，其主要成分是金属镍。而在选区 B 和选区 C 中，我们发现 C 的含量占绝大多数，而镍和氮的含量很低，这符合掺杂的特点，需要注意的是氮的含量比镍的含量高出 100 倍，一种可能的原因是氨气的流量较大，导致在金刚石中不仅有镍-氮复合物的结构，还存在大量 NV 色心，另外一种可能是因为 EDS 对轻元素的检测不准确，导致结果误差较大。为了确定样品的成分我们对样品进行了 XRD 分析。

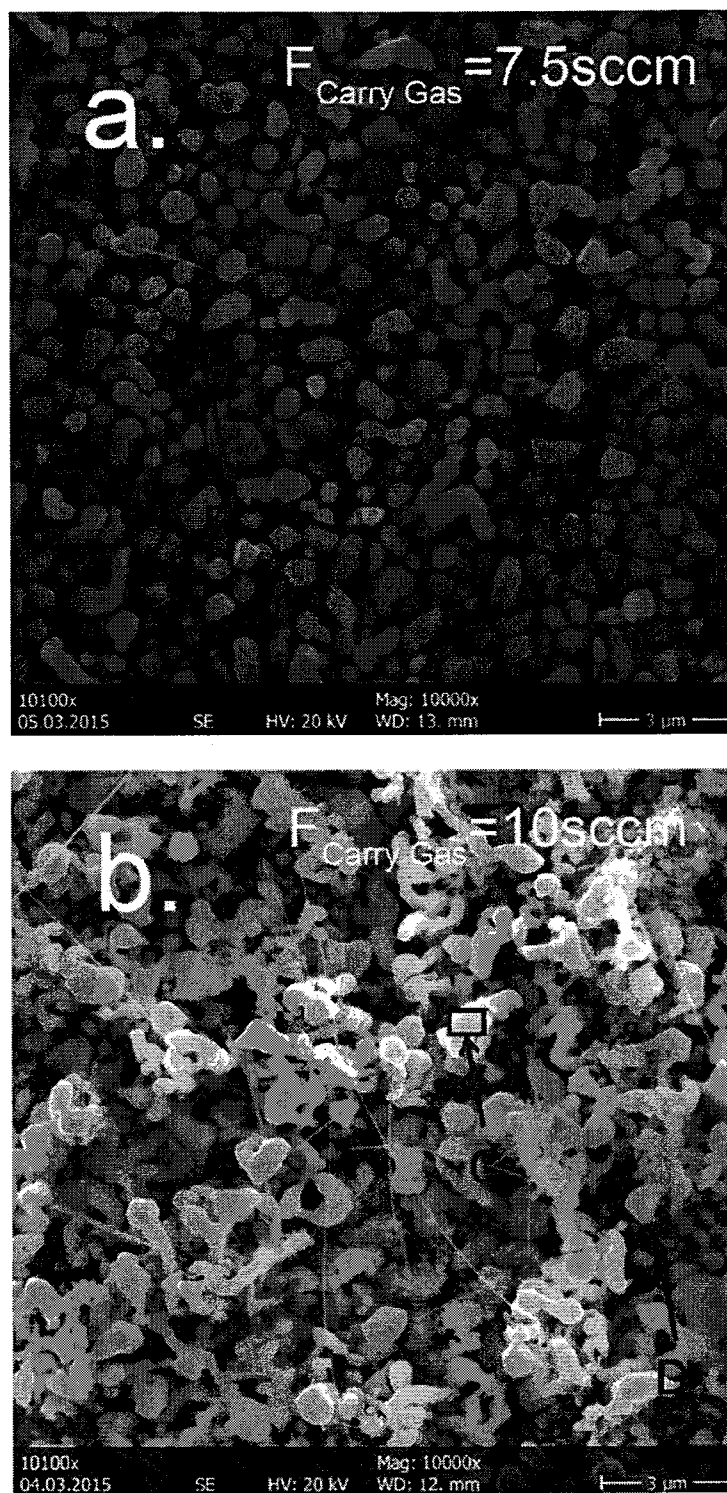


图 5.6. 使用 MSC 衬底，不同载气流量下的沉积样品 SEM 表征结果：a.载气流量为 7.5sccm；b.载气流量为 10sccm，图中红色框为做 EDS 时的分析选区

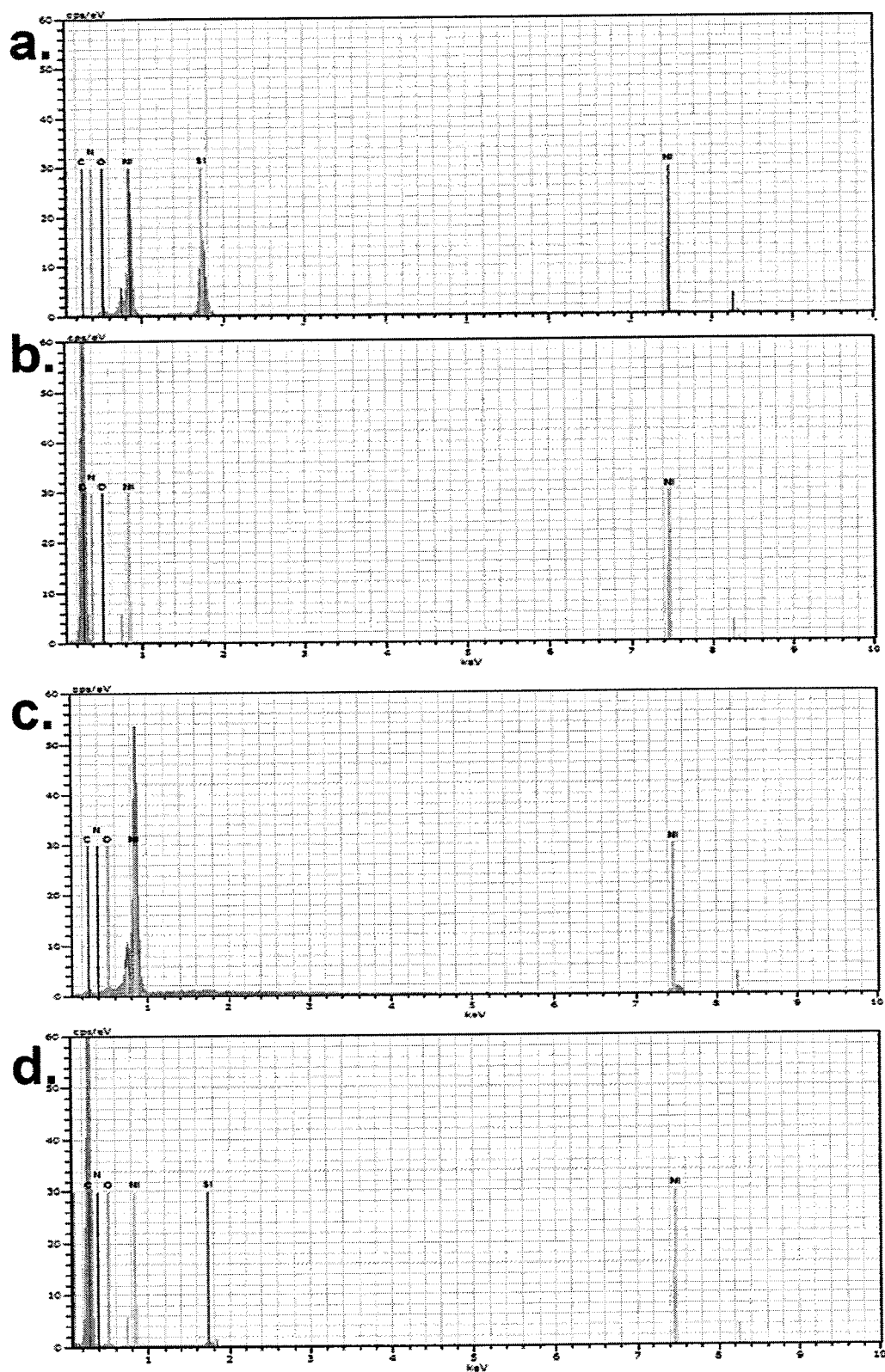


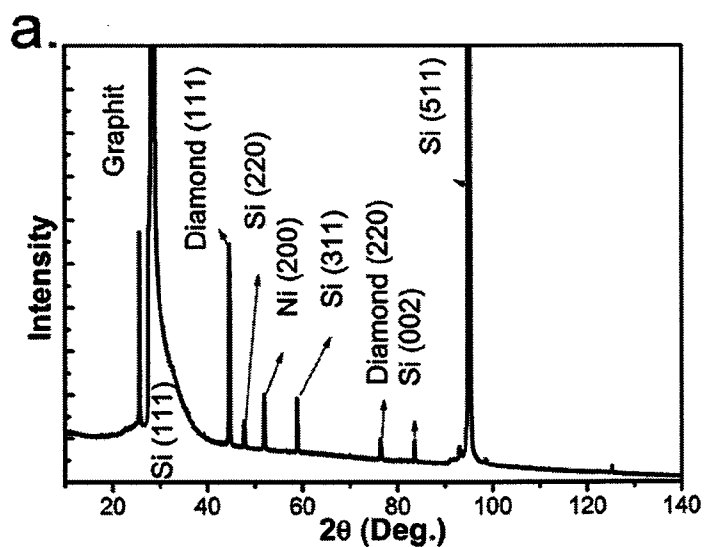
图 5.7. 图 5.6 中所示选区的 EDS 能谱图: a.A 选区; b.B 选区; c.C 选区; d.D 选

区

表 5.5. EDS 能谱中各选区原子百分含量

	载气流量=7.5sccm		载气流量=10sccm	
	选区 A	选区 B	选区 C	选区 D
C	6.43	95.13	7.71	93.89
N	10.05	3.95	10.41	4.41
Ni	50.24	0.03	77.21	0.03
Si	25.61			0.56
O	7.66	0.89	4.67	1.11

图 5.8 为使用 MSC 衬底, 不同载气流量下的沉积样品的 XRD 表征结果, 我们发现, 在两个样品中, 都有 Ni (200) 的衍射峰, 说明在样品中确实有镍金属的存在, 此外还有较强的金刚石的衍射峰, 其中在图 5.8b 中, 由于膜生长较厚没有发现硅衬底的衍射峰。这说明在 SEM 照片中看不到典型的金刚石的形貌是由于表面的 Ni 金属将金刚石覆盖了, 这证明了在样品下层的颗粒为金刚石颗粒。



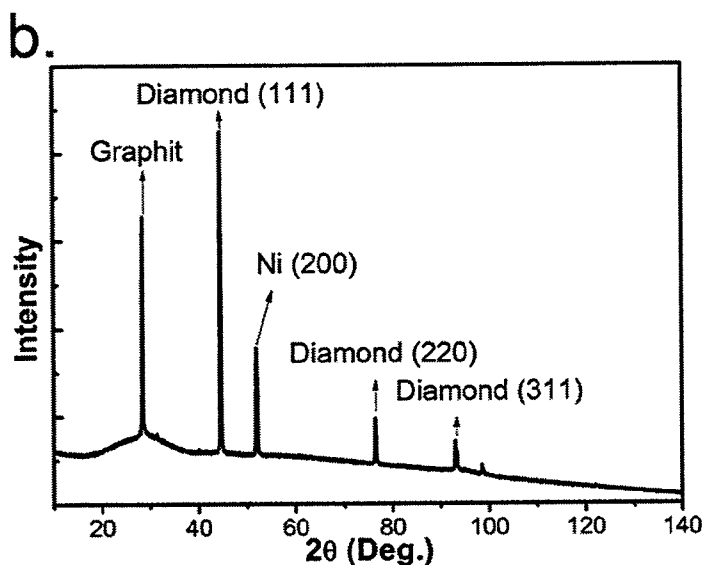


图 5.8. 使用 MSC 衬底，不同载气流量下的沉积样品的 XRD 表征结果：a.载气流量为 7.5sccm；b.载气流量为 10sccm

我们对样品进行 XPS 表征，XPS 是用 X 射线去辐射样品，使原子或分子的内层电子或价电子受激发射出来。被光子激发出来的电子称为光电子。可以测量光电子的能量，以光电子的束缚能 binding energy (eV) 为横坐标，相对强度 (Cps) 为纵坐标可做出光电子能谱图。本文主要利用 XPS 谱图中，元素处于不同的化学环境会导致束缚能峰位的移动的特性，判断在晶格中，碳，镍，氮的相互成键关系。图 5.9 为样品 XPS 全谱图，在 XPS 全谱中，可以确定在两个样品中都含有镍，氮，碳三种元素，其次由于载气为 10sccm 的样品中，制备过程中通入的镍源较多，且膜生长较厚所以在谱图中表现为镍相关的峰的强度要比载气为 7.5sccm 的样品中镍相关的峰强，而硅的峰要弱。进一步，我们对两个样品的 C1s 峰和 Ni2p 峰进行分峰拟合以确定在膜中上述各元素的键合情况。

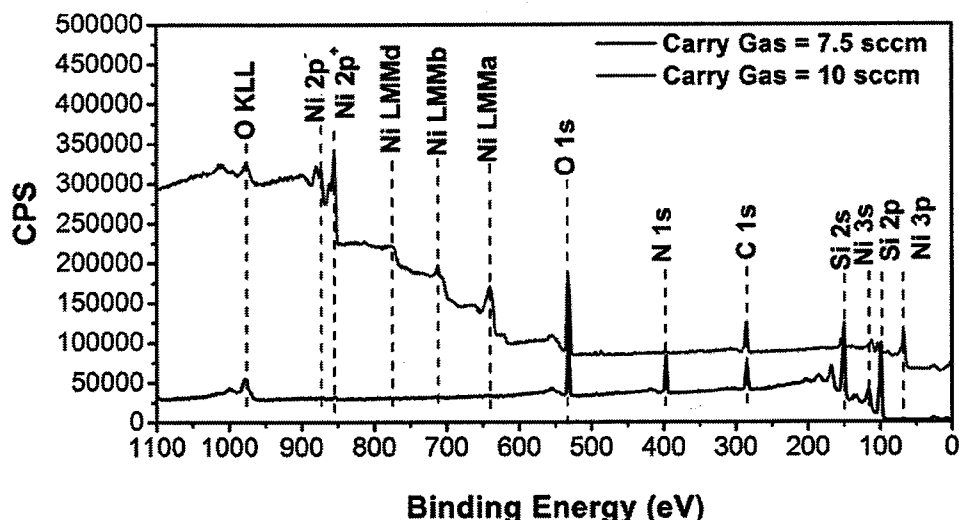
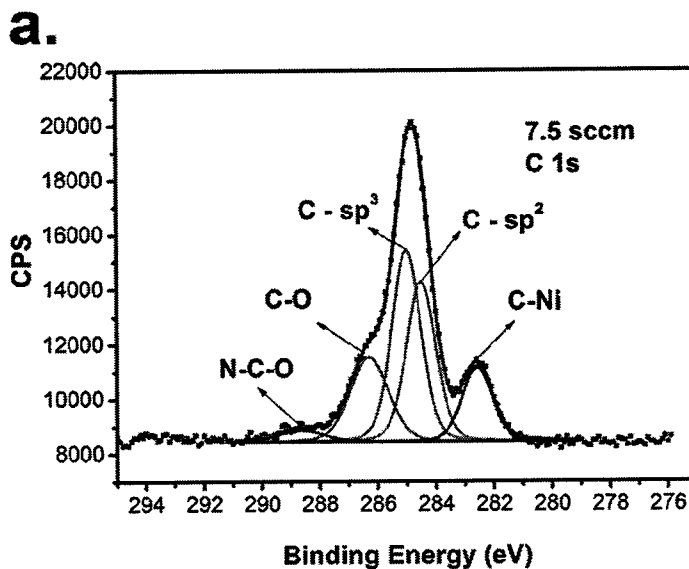


图 5.9. 使用 MSC 衬底, 不同载气流量下的沉积样品的 XPS 全谱表征结果: a. 载气流量为 7.5sccm; b. 载气流量为 10sccm

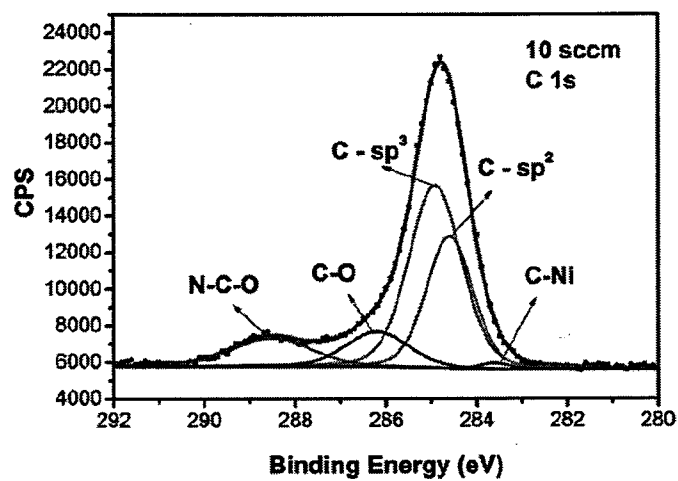
图 5.10 为两个样品 XPS 谱图的 C1s 和 Ni2p 的分峰拟合结果, 在图 5.10a 中, 发现了 5 类不同的峰, 其中束缚能在 284.4eV 和 284.9eV 的峰分别代表了 sp^2 的碳和 sp^3 的碳, 在成分中分别代表了石墨相和金刚石相^[176], 该结果与 XRD 结果相符合。由于在 XPS 谱线中, 当原子在成键的过程中得到电子时, 其束缚能会减小, 所以在束缚能为 282.5eV 的峰代表 C 原子连接了电负性很小的原子或基团, 结合本实验条件, 该峰代表了碳-镍键^[177]。峰位在 286.3eV 的峰代表了碳-氧键, 该峰的半高宽较宽, 可能是由 -COH、-COOH、-C=O 等多种含氧基团的组合峰, 这是金刚石表面常见的悬挂键^[178, 179]。在谱图中没有看到明显的碳氮键的峰 (~285.7eV), 但是我们发现在 288.6eV 处有峰, 这个峰的束缚能大小已超过了碳氧键中碳原子的束缚能, 可能是该碳原子连接了两个或多个电负性较强的原子, 其中一种可能为 N-C-O 的结构, 即该氮原子连接的碳原子在金刚石的表层原子。图 5.10b 与图 5.10a 的主要峰位基本相同, 这里不再累述。需要注意的是, 在图 5.10b 中, C-Ni 峰的峰强度很低, 可能是由于该图做对应实验的镍源浓度过高, 导致表层单质镍较多, 影响了测试结果。图 5.10c 和图 5.10d 分别是两个样品 Ni 2p 的 XPS 谱图的分峰拟合结果, 在图 5.10c 中, Ni 2p $3/2$ 轨道的谱图可以分为 3 个峰, 束缚能为 853.0eV 的峰为镍单质的峰^[177], 峰位为 855.2eV 的峰代表了 Ni-N^[177]键, 在文献中很少有用镍 2p 轨道的峰来分析 Ni-C 键, 所以峰位为 853.5eV

的峰位无法从文献中判定其代表类型,但是从分析可得该峰相对于镍单质的峰相高束缚能方向移动,但没有超过 Ni-N 峰的束缚能,说明镍原子连接的原子为电负性比镍强而比氮弱,结合本实验的实验条件,该峰很可能代表了 Ni-C 键。 $2p_{1/2}$ 轨道的峰代表类型与 $2p_{3/2}$ 轨道相同,只是峰面积是 $2p_{3/2}$ 轨道各对应峰面积的 $1/2$ 。图 5.10d 中 Ni 单质与图 5.10c 中的峰位相同,所不同的是,代表 Ni-N 和 Ni-C 键的峰位均向大束缚能方向移动,而且峰型变宽,可能是 Ni 原子连接多个 N 原子或 C 原子形成的峰耦合在了一起,由于缺少准确的参考数据,所以 Ni 原子连接的 N 和 C 原子的数目不能确定,进一步的表征实验正在进行当中。在图 5.10d 中,除了我们关心的 Ni-C 键和 Ni-N 键以外,还有代表 Ni-O 键的束缚能为 861.0eV 的峰,且该峰的面积非常大,可能的原因是样品表面的镍单质上的氧化层所带来的。

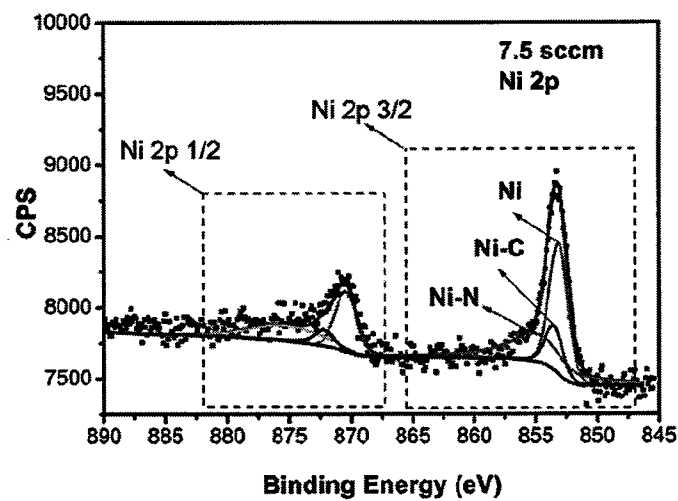
通过以上的表征分析,我们可以确定在金刚石晶格中,确实含有镍-氮相键合的结构,且镍原子可能连接了不同数目的氮原子,要进一步确定其结构,需要对样品进行电子顺磁谱分析^[79],该实验正在计划当中。



b.



c.



d.

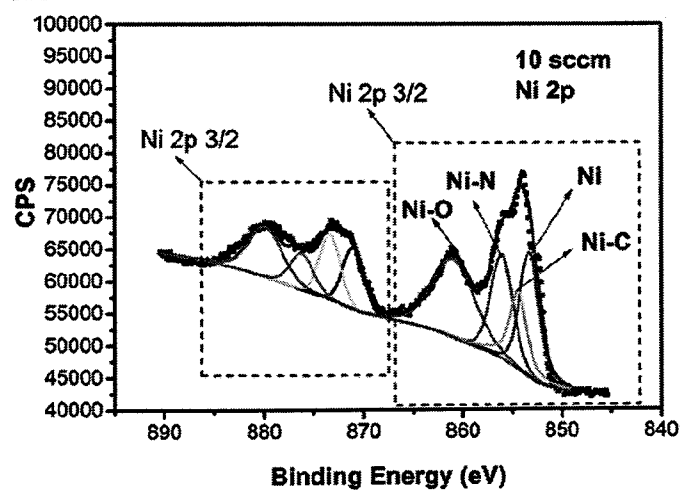


图 5.10. XPS 谱图的 C1s 和 Ni2p 的分峰拟合结果: a.载气为 7.5sccm 的 C1s 分峰拟合结果; b.载气为 10sccm 的 C1s 分峰拟合结果; c.载气为 7.5sccm 的 Ni 2p 分峰拟合结果; d.载气为 10sccm 的 Ni 2p 分峰拟合结果

我们对样品进行荧光分析,发现在波长 200nm 的氙灯激光照射下,在波长为 824nm 处,样品有光子发射峰,如图 5.11,另外在波长范围在 800nm 附近有一个微弱的光发射宽峰,由于该实验是在室温下进行,不是探测零声子线的最佳温度,所以不能完全确定该发射谱线为镍氮复合物的零声子线,但据文献报道,镍氮复合物的光发射光谱在 782-860nm,这与我们的测试结果相符。对于沉积结果结构和性能更准确的判断还需要进一步对样品进行表征分析。

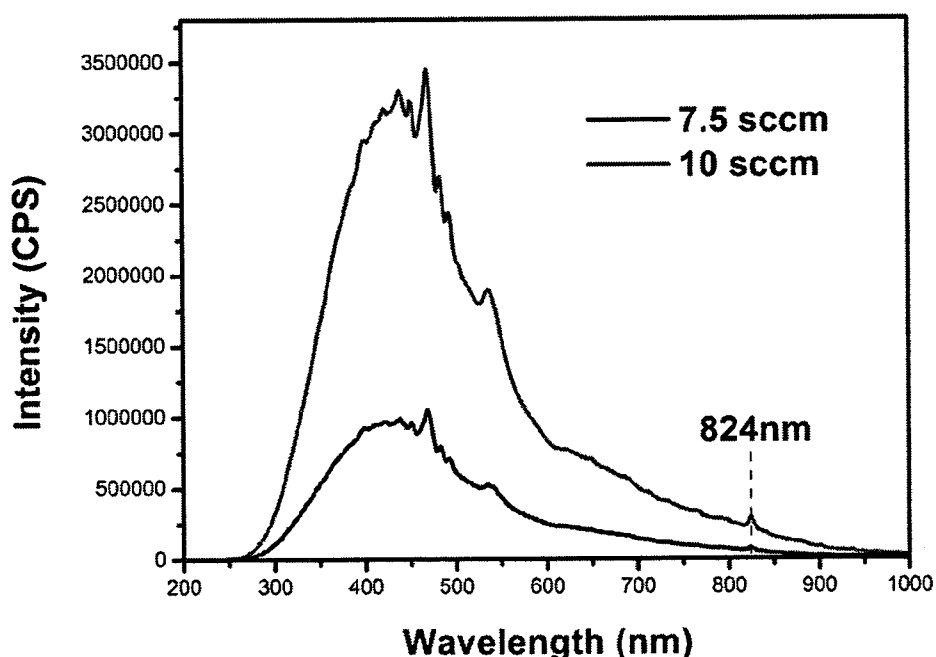


图 5.11. 使用 MSC 衬底,不同载气流量下的沉积样品的荧光表征结果。

5.3 小结

本章进行了合成掺杂有镍氮复合组态的金刚石的研究,其目的与重点是分析镍有机前驱体在等离子体金刚石生长环境中的分解情况,并利用 RF jet CVD 的

技术合成掺杂有镍氮组态的金刚石膜并分析其成分。主要结果如下：

1.通过 OES 光谱可以判断，二茂镍在等离子体环境中主要分解为 Ni 原子和 C1 和 C2 类基元，且在等离子体中的浓度是随载气流量单调变化的。

2.通过研磨处理的硅片对于掺杂镍氮复合物的金刚石的生长不利，原因是由于镍原子比 C 基元更易在硅衬底进行沉积。

3.使用硬模板法制备 MSC 作为衬底，发现在等离子体中，介孔碳会凝聚成微小颗粒，从本实验的结果来看，该衬底有利于金刚石的形核。

4.掺杂镍氮组态的金刚石会被镍单质覆盖，在本实验中，镍单质主要暴露的晶面为 (200)，其主要原因是到达衬底的镍源浓度还没有掌握好，可以控制载气流量或其他工作气体流量改善这一问题。

5.掺杂结果通过 EDS、XRD、XPS 等表征手段证明：1) 沉积的膜中存在金刚石，2) 金刚石的晶格中有镍-氮键相连的组态，为课题组下一阶段工作打下了基础。但是镍-氮之间的配位数还没有明确，需要下一步的表征分析。3) 荧光激发光谱表明在深紫外激光照射下，沉积样品在 824nm 处会有激发光谱线出现，在文献报道的镍氮复合组态的零声子线的出现范围内。

第六章 总结与展望

本文在射频等离子体喷射化学气相沉积 (RF jet CVD) 金刚石的环境中, 分析了等离子体性状, 探讨了含镍有机前驱体的气相行为和气-固凝聚行为, 得到如下结论:

1、通过采用多场模拟计算并结合光发射诊断技术的方法, 确定了在 RF jet CVD 环境中, 等离子体的电子密度和电子温度分别可达 $1 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ 和 1.4 eV 以上; 等离子体成分为 Ar、H、含 C 基元 (C1 类和 C2 类), 且无金属基元。其中, C1 类基元由于密度远大于 C2 类基元密度大, 是含碳基元中的主导有效基元, 其密度随甲烷与氢气流量比以及氩气流量的增加而增加。H 原子密度与 C1 类基元密度的百分比随着甲烷与氢气流量比的增加而降低, 随着氩气流量的增加呈现出先增加后降低的情况。在预设的衬底上方, 流场稳定, 边界层厚度可调控, 中性气体温度可高达 1100℃ 以上, 且等性质流体覆盖面积达到 900mm²。上述结果表明 RF jet CVD 方法可以结合 MWCVD 技术的“等离子体环境高能、结净”的优点以及 DC arc-jet 技术的“大沉积面积”的优点。

2、在 RF jet CVD 金刚石环境中, 所沉积的纳米金刚石膜的形貌以及晶粒尺寸可以通过改变沉积参数得到调控, 其中甲烷与氢气流量的配比以及氩气流量对膜体影响显著。其中: 随着 $F_{\text{CH}_4/\text{H}_2}$ 的增加, 生长表面的形貌以刻面状-“菜花”状-平整状的趋势变化, 晶粒的尺寸逐渐细化, 从几百纳米降至几纳米, 膜体内的非金刚石相成分增加。氩气流量从 90sccm 增加到 900sccm 这个过程中, 膜体形貌发生从刻面形貌向球状团聚(非“菜花状”)形貌转变, 转变点在 300~600sccm 之间, 相应的金刚石晶粒尺寸会减小, 但是, 膜体中的非金刚石相成分会先减少后增加的变化现象。

3、化学反应动力学的模拟结果表明, 工作气体的流量以及配比的变化, 将导致 H 基元和 C1 类基元密度和浓度的变化, H 基元的刻蚀过程与 C1 类基元的凝聚过程相互竞争、相互协作, 最终导致所沉积的金刚石膜的形貌、晶粒和成分的不同。在 RF jet CVD 中, $H/(H+C1)$ 这一浓度量可以用做判断能否制备出纳米金刚石的气相成分判据, 当 $H/(H+C1)$ 低于 0.94 时, 金刚石膜中的纳米金刚石相成分就会非常小, 合适的数值在 0.98。

4、在 RF jet 的等离子体环境中, 作为镍有机前驱体的二茂镍, 可以分解为 Ni 基元和 C1、C2 类基元, 其中 Ni 基元所对应的光发射谱峰位置为 341.4、346.1、351.5、356.6、361.0nm, 对应于 $4s \rightarrow 4p$ 激发态的 Ni 原子。且镍原子在气相中的浓度可通过改变载气流量调节。二茂镍中的 Ni 原子可以在衬底上凝聚成 Ni 单质。

5、利用 RF jet CVD 方法, 增设工作气体 NH_3 , 借助介孔二氧化硅-碳复合薄膜 (Mesoporous $SiO_2@C$ membrane, MSC) 的增加金刚石形核速率、降低金属镍的形核速率的功效, 实现了镍-氮复合组态掺杂的金刚石。XPS 结果证实金刚石晶格内有镍原子和氮原子通过化学键连接的组态。并且在深紫外激光照射下, 在 780-830nm 有光发射谱, 在 824nm 处有疑似镍-氮色心的零声子线。

本工作需要改进的方向有:

1) 影响金刚石生长的因素很多, 今后的工作可能对设备进行改造提高其氢气离解能力, 这样可以改变更多的实验参数, 更好的开展金刚石生长相关研究。

2) 具有色心结构的金刚石是量子信息传输研究领域必不可少的材料学研究课题, 合成具有优秀单光子发射能力的金刚石材料具有重要作用。本文中对于掺杂镍-氮复合组态的工艺参数还没有完全明晰, 今后的工作中, 可以向反应腔中通入氧气, 或将氮源改为 N_2O 等具有氧化性气氛的气体, 抑制镍原子的分解速率或将镍原子氧化成离子, 并优化实验参数得到性质更好的纯度更好的镍-氮色心。