

## 光学级多晶金刚石膜的快速生长

产思义, 屠菊萍, 黄珂, 邵思武, 刘鹏, 杨志亮, 刘金龙\*, 陈良贤, 魏俊俊, 郑宇亭, 李成明

北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083

**摘要** 光学级金刚石膜的快速生长一直是微波化学气相沉积金刚石研究领域的热点和难点之一, 通常对于大尺寸金刚石膜的生长速率和光学质量不可兼得。采用正交实验方法, 优化光学级金刚石膜的工艺参数, 最终在高功率、高甲烷同时辅助氧气刻蚀条件下, 实现了光学级金刚石材料的快速生长, 其生长速率为  $3.1 \mu\text{m}/\text{h}$ , 可见光波段内透过率最高为 70.9%,  $10.6 \mu\text{m}$  处红外透过率达到 68.9%。等离子体诊断结果表明, 高质量金刚石的快速生长主要由于高功率密度有助于原子 H 的激发和  $\text{CH}_4$  的分解, 加入氧气也有助于  $\text{CH}_4$  的分解, 同时对非金刚石相具有刻蚀作用, 从而实现了高质量金刚石膜的快速沉积。

**关键词** 光学级金刚石膜; 正交实验法; 高功率密度; 高生长速率; 氧气

**中图分类号** O484 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS230721

## 1 引言

金刚石具有优异的耐冲击性能、高热导率以及宽波段的高透过率<sup>[1-3]</sup>, 因此被广泛应用于红外光学窗口、高功率激光窗口、X 射线窗口和微波窗口等<sup>[4-8]</sup>。微波化学气相沉积 (MPCVD) 是制备光学级金刚石膜最常用的方法<sup>[9-10]</sup>, 但是随着沉积尺寸的增加, 其光学质量与沉积速率往往是相互制约的因素。而快速生长对于金刚石光学窗口的制备会带来显著的经济价值, 能够大幅节约成本和提高制备效率, 这一点对于通常要求使用厚度达到毫米级别的应用领域尤为重要。

影响金刚石质量和生长速率的因素有很多, 如衬底温度、气体压力、气体的组成和形核方法等, 这些对金刚石膜的生长至关重要<sup>[11]</sup>。当前金刚石高质量与高沉积速率一直是难以兼得。高质量的光学金刚石膜的生长速率通常在  $1\sim 2 \mu\text{m}/\text{h}$ <sup>[12-14]</sup>, 刘艳青<sup>[15]</sup>采用本文所用的 MPCVD 设备在甲烷体积分数 3%、温度  $975^\circ\text{C}$  条件下沉积的直径 35 mm 的高质量金刚石膜的生长速率为  $1.8 \mu\text{m}/\text{h}$ 。武汉工程大学的何中文等<sup>[16]</sup>利用压缩波导式 MPCVD 双基片台设备在硅基片上生长多晶金刚石薄膜, 虽然生长速率达到  $5 \mu\text{m}/\text{h}$ , 但是生长面积很小 (直径仅为 11.5 mm), 且金刚石品质不高 [半峰全宽 (FWHM) 为  $6.48 \text{ cm}^{-1}$ ]。考虑到生长速率随衬底尺寸的增大而减小。北京真空电子技术研究所 Ding 等<sup>[17]</sup>使用功率 6 kW、频率 2.45 GHz 的 MPCVD 设备合成了厚度为 0.45 mm、直径为 55 mm 高质量

CVD 自支撑金刚石膜, 沉积速率在  $2 \mu\text{m}/\text{h}$  以上。吉林大学的 Li 等<sup>[14]</sup>通过 MPCVD 设备制备了直径为 50 mm、厚度为  $300 \mu\text{m}$  高质量金刚石薄膜, 生长速率仅为  $1\sim 2 \mu\text{m}/\text{h}$ , 红外 (IR) 透过率达到 70%。

本文采用正交实验法, 研究了生长参数 (衬底温度、 $\text{CH}_4$  流量和  $\text{O}_2$  流量) 对金刚石质量的影响, 优化了光学级金刚石膜的生长参数, 获得了生长速率为  $3.1 \mu\text{m}/\text{h}$ 、可见光波段内透过率最高为 70.9%、 $10.6 \mu\text{m}$  处红外透过率达到 68.9% 的高生长速率和高质量的光学级金刚石膜。同时应用光发射光谱法 (OES) 研究不同功率密度、 $\text{CH}_4$  体积分数和  $\text{O}_2$  流量下等离子体中各活性基团的变化趋势, 揭示了高质量金刚石快速生长的机理。结果表明, 高质量金刚石的快速生长主要由于高功率密度有助于原子 H 的激发和  $\text{CH}_4$  的分解, 加入氧气也有助于  $\text{CH}_4$  的分解, 同时对非金刚石相具有刻蚀作用。

## 2 实验

采用的衬底是双面抛光的商用 p 型 (100) 硅晶片 (直径为 35 mm, 厚度为 3 mm), 实验前先对硅片进行预处理, 首先用  $5 \mu\text{m}$  金刚石粉研磨 15 min 以分散形核晶种, 然后在丙酮和乙醇中分别超声清洗 15 min。随后放入频率 2.45 GHz、功率 6 kW 的 MPCVD 系统中进行金刚石膜沉积, 所使用的反应气体是纯度为 99.999% 的氢气、99.99% 的甲烷和 99.999% 氧气。保持腔压  $(15.5 \pm 0.5) \text{ kPa}$ 、功率  $(3800 \pm 50) \text{ W}$  和氢

收稿日期: 2023-03-28; 修回日期: 2023-04-11; 录用日期: 2023-04-23; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2019YFE03100200)

通信作者: \*liujinlong@ustb.edu.cn

气流量  $300 \times 10^{-3} \text{ L/min}$  不变, 实验参数如表 1 所示。

采用光学显微镜(Olympus BX51), 在透光模式下对抛光金刚石膜中的黑色组织进行初步观察。采用拉曼光谱(LabRAM HR Evolution, 532 nm) 确定金刚石的质量。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab 9 kW) 对所得样品的晶体结构进行分析。采用紫外-可见-近红外(UV-VIS-NIR) 分光光度计(Agilent Cary 7000) 测量抛光金刚石膜在 200~800 nm 范围内的透过率, 以及傅里叶变换红外光谱(Excalibur 3100) 测试样品在红外波段 2.5~16.7  $\mu\text{m}$  范围内的透过率。采用 Ocean Optics 公司制造的 FLAME-S 型光谱仪(FLMS01242) 进行等离子体的光发射光谱的测量, 光谱仪测量范围为 350~1000 nm。

表 1 三因素四水平正交实验设计

Table 1 Orthogonal experimental design with three factors and four levels

Sample	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Methane flow / ( $10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Oxygen flow / ( $10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ )
1	800	3	0
2	800	6	0.5
3	800	9	1.0
4	800	12	1.5
5	850	3	0.5
6	850	6	0
7	850	9	1.5
8	850	12	1.0
9	900	3	1.0
10	900	6	1.5
11	900	9	0
12	900	12	0.5
13	950	3	1.5
14	950	6	1.0
15	950	9	0.5
16	950	12	0

### 3 结果与讨论

#### 3.1 工艺参数优化

图 1 为金刚石膜中心位置的拉曼光谱图, 普遍都在  $1332.5 \text{ cm}^{-1}$  附近有一尖锐的金刚石峰, 且未出现  $\text{sp}^2\text{-C}$  相关的峰, 曲线的背底也都很低。其中, 1~8 号样品的 FWHM 在  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  左右, 金刚石膜的质量较高, 而 10~16 号样品的 FWHM 偏高 ( $4\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ ), 表明此时的金刚石质量下降。所有样品的金刚石拉曼峰的 FWHM 值在表 2 中显示, 其中的 9 号和 13 号样品未生长上金刚石, 可能是由于甲烷体积分数低而氧气体积分数高, 对金刚石的刻蚀严重。

本文对所有的 FWHM 值进行了直观分析, 结果

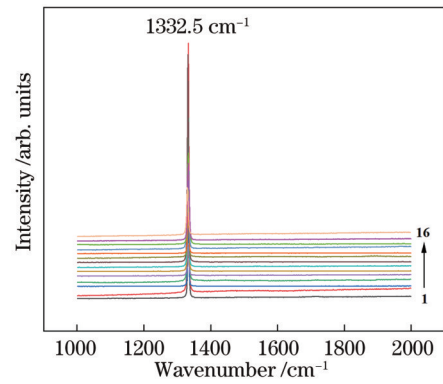


图 1 样品 1~16 中心位置处的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra at the center of sample 1 to 16

表 2 样品 1~16 的 FWHM

Table 2 FWHM of sample 1 to 16

Sample	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Sample	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Sample	FWHM / $\text{cm}^{-1}$
1	3.71	7	2.98	13	—
2	3.19	8	3.20	14	4.48
3	3.01	9	—	15	5.14
4	3.40	10	4.49	16	4.60
5	4.03	11	3.70		
6	2.91	12	5.07		

如表 3 所示。其中,  $K_i$  为某一因素  $i$  水平对应的 FWHM 之和,  $k_i$  为  $K_i$  的平均值,  $R$  为该列因素的极差。通过平均值  $k_i$  大小可以判断出该列因素的优水平和优组合, 极差  $R$  的大小可以判断各因素对 FWHM 影响的主次,  $R$  值越大则说明此因素对结果的影响越大, 反之则越小。根据正交实验的结果分析可知, 在衬底温度一列的  $R$  值最大, 为 1.46, 因此衬底温度对 FWHM 的影响最大, 而主次因素依次为衬底温度、氧气流量、甲烷流量。同时, FWHM 的值越小越好, 通过对比  $k$  值大小, 得到优水平为衬底温度  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氧气流量  $1 \times 10^{-3} \text{ L/min}$  和甲烷流量  $9 \times 10^{-3} \text{ L/min}$ 。

表 3 金刚石拉曼峰的 FWHM 直观分析

Table 3 Intuitive analysis of FWHM of diamond Raman peak unit:  $\text{cm}^{-1}$

Calculation results	Substrate temperature	Methane flow	Oxygen flow
$K_1$	13.31	7.74	14.92
$K_2$	13.12	15.08	17.43
$K_3$	13.26	14.83	10.69
$K_4$	14.22	16.27	10.87
$k_1$	3.33	3.87	3.73
$k_2$	3.28	3.77	4.36
$k_3$	4.42	3.71	3.56
$k_4$	4.74	4.07	3.62
$R$	1.46	0.36	0.80

### 3.2 正交实验优化参数下的金刚石厚膜制备与表征

在上述正交实验优化的工艺参数下沉积金刚石膜,沉积时间为 360 h,制备的金刚石膜的沉积态和抛光态的照片如图 2 所示,最大生长速率为  $1.5 \mu\text{m}/\text{h}$ 。由图 2(b)可知,样品的质量不均匀,上半部分较暗而下半部分较为透明,图 3 显示了从位置 1 到位置 3 在光学显微镜透光模式下的照片,可以明显看出,黑色缺陷的数量是逐渐减少的,中心位置处几乎不存在黑色缺陷。图 4 的拉曼光谱图和 XRD 图的测试结果也显示了这三个部分存在质量和取向差异,从位置 1 到位置 3 处的金刚石结晶质量逐渐提高,FWHM 由位置 1 处的

$4.45 \text{ cm}^{-1}$ 降低到位置 3 的  $3.02 \text{ cm}^{-1}$ ,图 4(b)的 XRD 结果显示,从 1 处到 3 处的(220)取向增强。金刚石膜质量不均匀是由于等离子体球有所偏离,其中心位置并不位于衬底的轴心,即薄膜的不均匀性与生长时的等离子体分布不均匀有关,1 处的温度较低,3 处的温度较高。温度偏低时,(111)取向会优先发展,且(111)面容易产生各种缺陷,如孪晶、位错等,这就导致 1 处为(111)择优取向且结晶质量较差,而中心位置 3 为(220)择优取向,质量较好。

从图 4(b)中可以看出,(220)峰和(111)峰的峰面积之比  $S_{(220)}/S_{(111)}=0.65$ ,说明金刚石膜为(220)择优

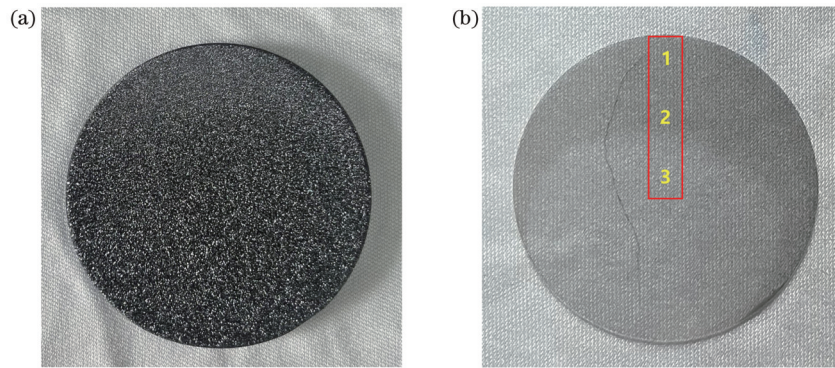


图 2 金刚石膜沉积态和双面抛光后的照片。(a)沉积态;(b)双面抛光

Fig. 2 Photos of the diamond film deposition and after double-sided polishing. (a) Deposition; (b) double-sided polishing

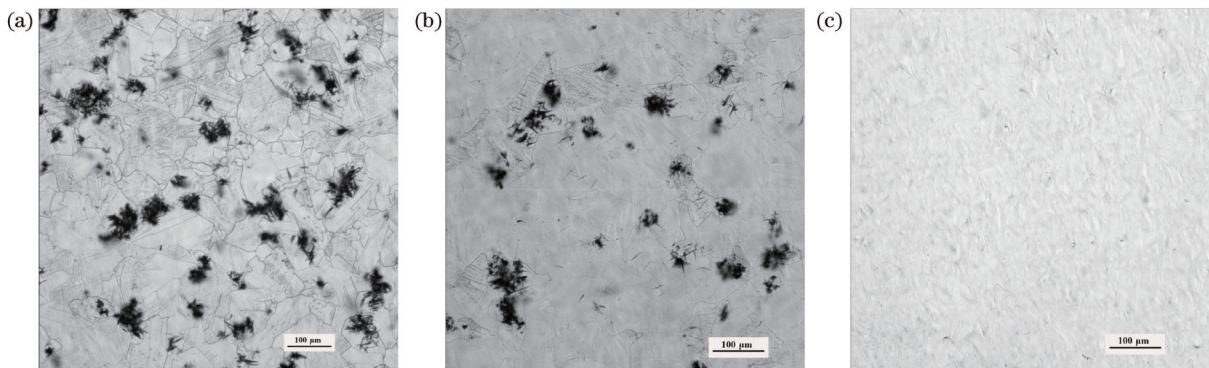


图 3 金刚石膜不同位置的光镜照片。(a)边缘;(b)中间;(c)中心

Fig. 3 Optical microscope photos of the diamond film in different positions. (a) Edge; (b) middle; (c) center

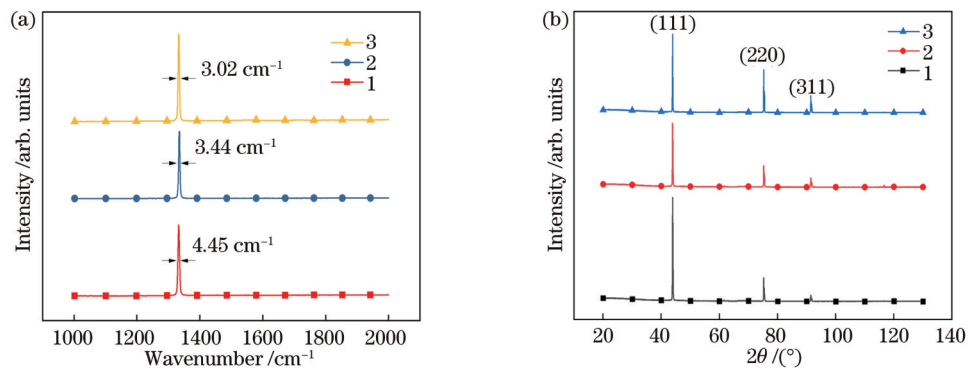


图 4 金刚石膜的拉曼光谱图和 XRD 图。(a)拉曼光谱图;(b) XRD 图

Fig. 4 Raman spectra and XRD spectra of the diamond film. (a) Raman spectra; (b) XRD spectra

取向,但生长速率偏低。因此,要获得高质量、高生长速率的薄膜,必须充分利用高功率密度的等离子体,有许多研究证明了这种方法的可行性<sup>[16, 18-19]</sup>。沉积速率与原子氢体积分数的关系如下式<sup>[20]</sup>所示。在高功率和高腔压下,激发的微波等离子体球体会迅速收缩,功率密度和等离子体密度大幅度增加,从而能够大幅度地提高原子氢体积分数。而原子氢体积分数升高可以刻蚀掉更多的非晶碳杂质,因使用更高的甲烷体积分数,从而可以在不降低金刚石膜品质的条件下提高金刚石膜的沉积速率。

$$G = 1.5 \times 10^{11} \frac{C_{\text{CH}_3} C_{\text{H}}}{3 \times 10^{-9} + C_{\text{H}}}, \quad (1)$$

$$D_{\text{def}} = \frac{G}{C_{\text{H}}^2}, \quad (2)$$

式中: $G$ 为金刚石膜沉积速率; $C_{\text{CH}_3}$ 和 $C_{\text{H}}$ 分别为甲基和原子氢体积分数; $D_{\text{def}}$ 为金刚石膜中的缺陷密度。

### 3.3 最终优化工艺下金刚石厚膜制备与表征

在上述工艺下,进一步增大功率密度和 $\text{CH}_4$ 流量,而保持温度和 $\text{O}_2$ 流量不变。采用 18.47 kPa、4700 W、850 °C、 $\text{CH}_4$ 流量  $12 \times 10^{-3}$  L/min 和  $\text{O}_2$ 流量  $1 \times 10^{-3}$  L/min 的参数,沉积得到如图 5(a)所示的金刚石膜,双面抛光后的厚度为 300  $\mu\text{m}$ 。整片膜完整,质量均匀且表面无裂纹。图 5(b)是经过抛光处理的金刚石膜,透明度很好,表明膜的品质很高。采用光学显微镜透光模式观察样品的边缘到中心的照片,如图 6 所示,样品中的黑色缺陷很少。

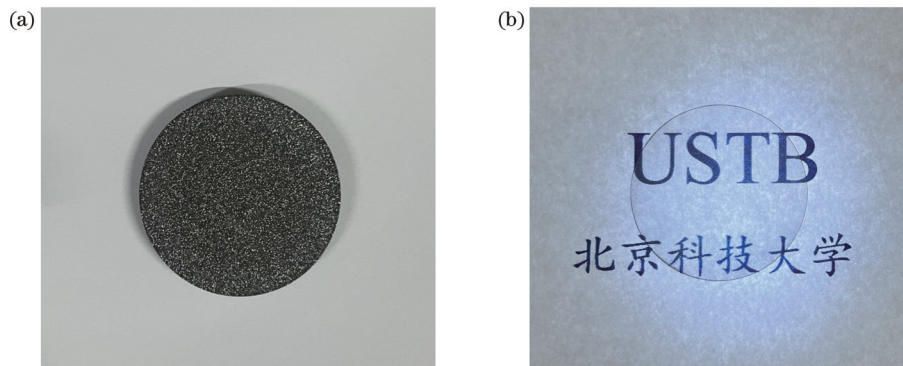


图 5 金刚石膜沉积态和双面抛光后的照片。(a)沉积态;(b)双面抛光

Fig. 5 Photos of the diamond film deposition and after double-sided polishing. (a) Deposition; (b) double-sided polishing

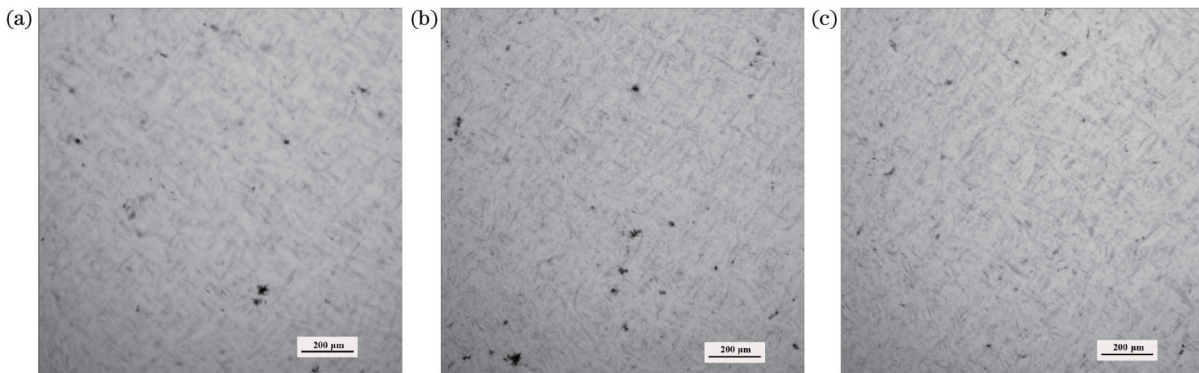


图 6 金刚石膜不同位置的光镜照片。(a)边缘;(b)中间;(c)中心

Fig. 6 Optical microscope photos of the diamond film in different positions. (a) Edge; (b) middle; (c) center

图 7 为样品的 XRD 图,可以看到位于  $43.9^\circ$  的(111)峰、 $75.3^\circ$  的(220)峰以及  $91.5^\circ$  的(311)峰,其中,(220) 峰的强度最高,(311)峰次之,(111)峰最弱,(220)峰和(111)峰的峰面积之比  $S_{(220)}/S_{(111)}$  为 9.68,(311)峰和(111)峰的峰面积之比  $S_{(311)}/S_{(111)}$  为 1.97,说明此膜为高度的(220)择优取向。图 8 为薄膜的激光 Raman 谱和光致发光(PL)谱,拉曼光谱图上只有一个尖锐的金刚石峰,位于  $1332.6 \text{ cm}^{-1}$ ,除此之外,未出现其他的峰,而且 FWHM 为  $3.16 \text{ cm}^{-1}$ ,说明此金刚石膜

的质量较高<sup>[21]</sup>,这从 PL 谱中也可以得到印证,PL 谱上也未出现任何的杂质峰。

抛光后金刚石膜的紫外-可见-近红外透过光谱和红外透过光谱如图 9 所示。在可见光波段内(380~780 nm)的透过率较高,平均值在 60% 以上,最高值达到了 70.9%,十分接近理论透过率 71%。在红外透射光谱中可以观察到波长 3~6  $\mu\text{m}$  处的金刚石本征吸收峰,也没有出现明显的吸收峰,在 10.6  $\mu\text{m}$  的透过率达到了 68.9%,8~16  $\mu\text{m}$  内透过率均在 68%~71% 之

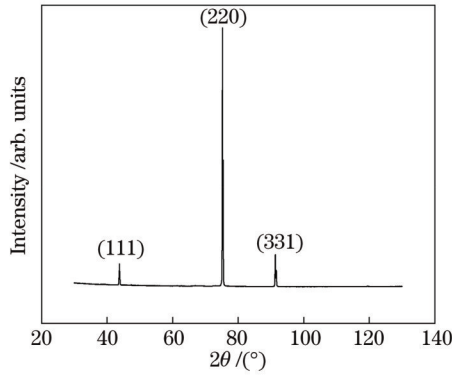


图 7 金刚石膜的 XRD 图

Fig. 7 XRD spectrum of the diamond film

间。这些观察结果反映了高功率密度条件下在 95.8% (质量分数, 下同)  $H_2$ -3.8%  $CH_4$ -0.4%  $O_2$  气氛中, 可以将沉积速率提高到 3.1  $\mu m/h$  并且保证金刚石膜的良好品质。

### 3.4 高功率密度下等离子体成分变化对生长的影响

采用了 OES 技术监测金刚石沉积过程中  $H_2/CH_4/O_2$  和  $H_2/CH_4$  气氛中等离子体的成分变化, 进而分析高功率密度下同时实现高生长速率和高质量的机理。图 10(a) 显示了  $H_2/CH_4$  气体混合物中等离子体放电的典型 OES 光谱。本研究主要检测的种类是 H ( $H_{\alpha}$ 、

$H_{\beta}$  486.1 nm)、 $C_2$  (467.8、516.5、557.8 nm) 和 CH (387.2 nm 和 431.4 nm) 自由基。等离子体中基团的发射强度和基团的体积分数呈正线性相关, 可以采用发射光谱的测量来间接反映基团的体积分数变化<sup>[22]</sup>。运用  $I_{(H_{\beta})}/I_{(H_{\alpha})}$  的光谱发射强度比值来表征等离子体中的电子平均温度,  $I_{(C_2)}/I_{(H_{\alpha})}$  和  $I_{(CH)}/I_{(H_{\alpha})}$  谱线强度比值则分别用以表征气相环境中的  $C_2$  和 CH 活性基团的相对体积分数。图 10(b) 显示了不同功率密度下等离子体中各活性基团的强度和强度比值变化趋势, 其中,  $C_2$  峰和  $H_{\alpha}$  峰的强度是逐渐增大的, 且增加幅度很大, CH 峰的强度也有所增大。  $I_{(C_2)}/I_{(H_{\alpha})}$  和  $I_{(CH)}/I_{(H_{\alpha})}$  强度之比也呈现增大趋势, 且  $I_{(C_2)}/I_{(H_{\alpha})}$  值增大趋势非常明显 (从 0.57 增加到 1.23)。说明随着功率密度的增加, H 原子可以从微波电场中获取更多能量, 从而促进 H 原子激活 (即  $H_{\alpha}$ 、 $H_{\beta}$ ), 得到高强度的 H 原子发射线。据 Goodwin<sup>[20]</sup> 的报道, 激活的 H 原子可以优先蚀刻缺陷和石墨 (或非金刚石) 相, 从而提高薄膜纯度和生长速率。同时高功率密度也可以诱导更多的  $CH_4$  溶解, 另外较高的  $CH_4$  溶解度将导致等离子体中存在高密度的 C 自由基。根据 Ma 等<sup>[23]</sup> 的报道,  $H_{\beta}$  与  $H_{\alpha}$  发射强度的比值  $I_{(H_{\beta})}/I_{(H_{\alpha})}$  是等离子体电子温度 ( $T_e$ ) 变化的一个近似值。  $I_{(H_{\beta})}/I_{(H_{\alpha})}$  比值随功率密度的增加而有所下降, 说明  $T_e$  也随着气体温度 ( $T_g$ ) 和等离子体电导率的

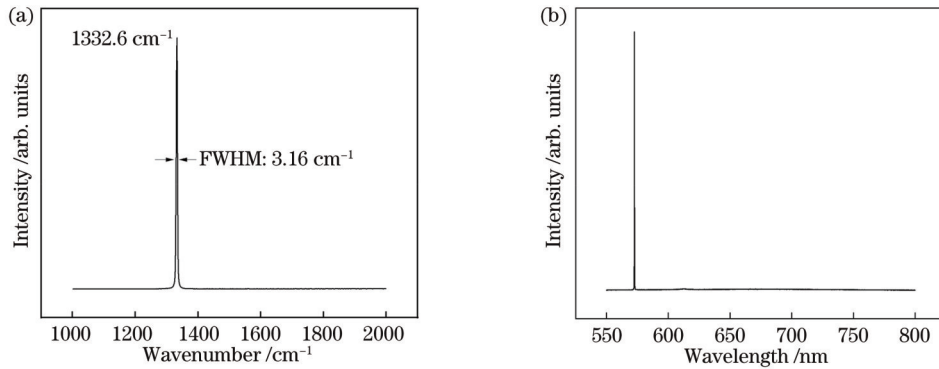


图 8 金刚石膜的拉曼光谱图和 PL 谱图。(a) 拉曼光谱图; (b) PL 图

Fig. 8 Raman spectrum and PL spectrum of the diamond film. (a) Raman spectrum; (b) PL spectrum

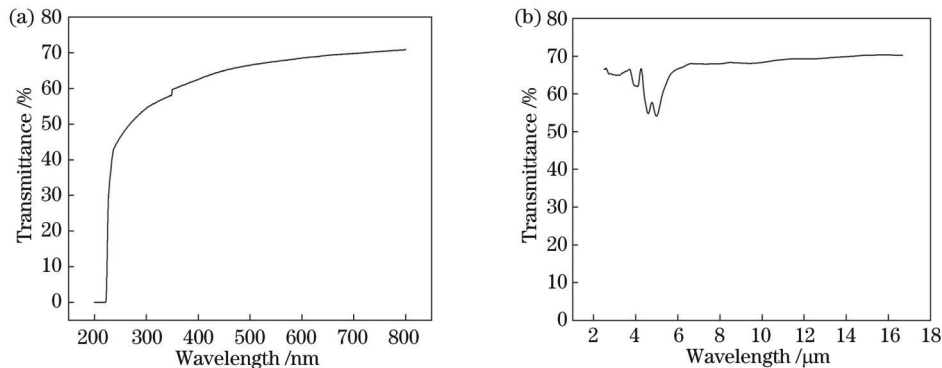


图 9 金刚石膜的紫外-可见-近红外透过光谱和傅里叶变换红外光谱。(a) 紫外-可见-近红外透过光谱; (b) 傅里叶变换红外光谱

Fig. 9 UV-VIS-NIR transmittance spectrum and Fourier transform infrared spectrum of the diamond film. (a) UV-VIS-NIR transmittance spectrum; (b) Fourier transform infrared spectrum

增大而减小<sup>[24]</sup>。因此,随着功率密度的增加,原子氢体

积分数的增加可能主要是由于氢分子的热分解。

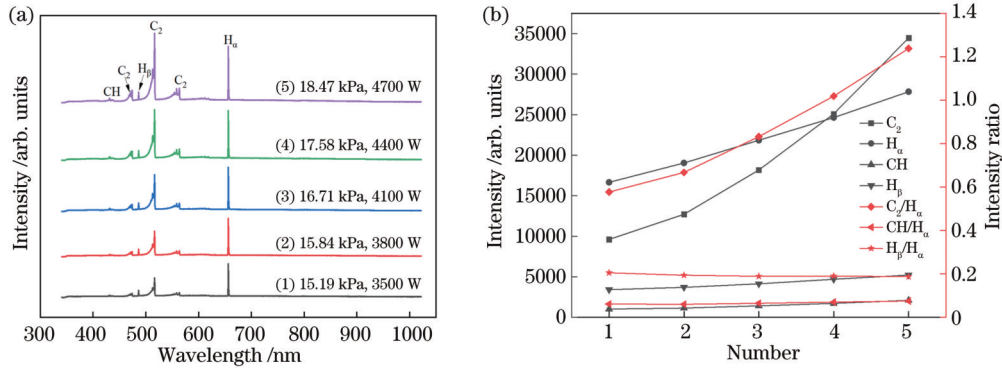


图 10 不同功率密度下的光发射光谱图和变化曲线。(a)光发射光谱图;(b) $C_2$ 、 $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、CH峰强和 $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$ 、 $I_{(CH)}/I_{(H\alpha)}$ 、 $I_{(H\beta)}/I_{(H\alpha)}$ 比值变化曲线

Fig. 10 Optical emission spectra and variation curves at different power densities. (a) Optical emission spectra; (b)  $C_2$ ,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and CH peak intensities and variations in  $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$ ,  $I_{(CH)}/I_{(H\alpha)}$ , and  $I_{(H\beta)}/I_{(H\alpha)}$  ratio variation curves

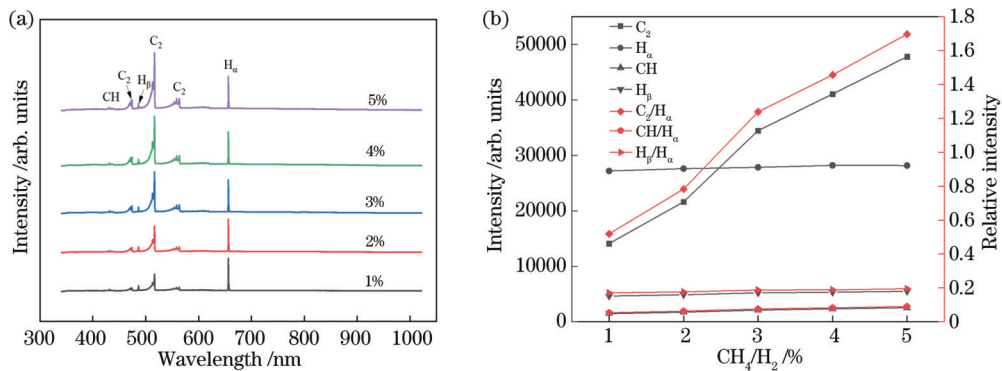


图 11 不同甲烷体积分数下的光发射光谱图和变化曲线。(a)光发射光谱图;(b) $C_2$ 、 $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、CH峰强和 $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$ 、 $I_{(CH)}/I_{(H\alpha)}$ 、 $I_{(H\beta)}/I_{(H\alpha)}$ 比值变化曲线

Fig. 11 Optical emission spectra and variation curves at different methane volume fractions. (a) Optical emission spectra; (b)  $C_2$ ,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and CH peak intensities and variations in  $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$ ,  $I_{(CH)}/I_{(H\alpha)}$ , and  $I_{(H\beta)}/I_{(H\alpha)}$  ratio variation curves

甲烷体积分数也是金刚石生长过程中的重要影响因素,本文研究了甲烷体积分数变化对等离子体中各活性基团的影响,如图 11 所示。控制高功率密度的 18.47 kPa、4700 W 参数不变,逐渐增加甲烷体积分数从 1%~5%。研究发现,随着甲烷体积分数的上升, $C_2$  峰和 CH 峰的强度是逐渐上升的,但  $C_2$  峰强增大的幅度要远大于 CH 的增大幅度。相应的  $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$  显著上升(从 0.52 增加到 1.70),  $I_{(CH)}/I_{(H\alpha)}$  从 0.05 升高到 0.08。较高的甲烷体积分数可以获得相对较高体积分数的  $C_2$  和 CH 活性基团,这是因为甲烷在整个气相环境中所占比例是非常小的,甲烷对等离子体中的流量场和温度场的影响很小,甲烷体积分数的变化对于等离子体中的化学反应平衡的影响是微乎其微的,而由甲烷分解生成的这些含碳基团,只要增加甲烷体积分数就会增加气相中的含碳基团体积分数,因此这些含碳活性基团的体积分数与甲烷体积分数近似成正比。与氢原子相比, $C_2$  自由基的较低激发能和较长寿命导致  $C_2$  体积分数随着甲烷体积分数的增加而大幅度增加。如文献[25],增加的甲烷体积分数导致薄膜中非

金刚石碳含量的增加,这是由于衬底上方含碳自由基体积分数的增加。 $I_{(H\beta)}/I_{(H\alpha)}$  比值略有上升,表明高能级的原子氢的跃迁几率随着甲烷体积分数的升高而增加,换言之,甲烷体积分数的增加有利于提高等离子体的电子温度  $T_e$ 。

添加适量的氧气也可以提高金刚石的质量<sup>[26]</sup>,目前主流学者认为氧的作用包括:1)O 原子或含 O 基团对非金刚石碳具有直接蚀刻作用<sup>[27]</sup>;2)含 O 基团和粒子将促进  $CH_4$  的分解,抑制  $C_2$  基团的形成<sup>[28]</sup>,产生更有利于金刚石膜生长的环境<sup>[29-30]</sup>,这些都有助于金刚石质量的提高。本文同样控制腔压 18.47 kPa、功率 4700 W 的参数不变,逐渐增加氧气流量从 0 到  $2 \times 10^{-3}$  L/min,发现  $C_2$  自由基有被氧抑制的趋势,即随着氧气体积分数的上升, $C_2$  峰的强度下降幅度较大,  $I_{(C_2)}/I_{(H\alpha)}$  呈现下降趋势,从 1.46 减小到 1.12,表明  $C_2$  的相对体积分数随着氧气流量的上升而下降。这可能是由于  $O_2$  的加入生成了原子 O、CO 等含氧物质的数量,减少了  $C_2$  自由基的数量,从而引起检测到的  $C_2$  自由基的强度下降,提高了金刚石膜的质量。CH、 $H_\alpha$  和  $H_\beta$  峰强略

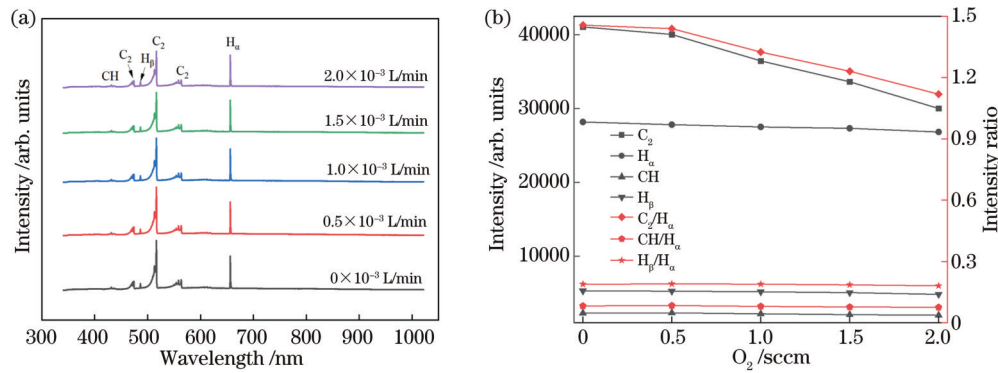


图 12 不同氧气流量下的光发射光谱图和变化曲线。(a)光发射光谱图;(b) $C_2$ 、 $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、CH 峰强和  $I_{(C_2)}/I_{(H_\alpha)}$ 、 $I_{(CH)}/I_{(H_\alpha)}$ 、 $I_{(H_\beta)}/I_{(H_\alpha)}$  比值变化曲线

Fig. 12 Optical emission spectra and ratio variation curves at different oxygen flows. (a) Optical emission spectra; (b)  $C_2$ ,  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and CH peak intensities and variations in  $I_{(C_2)}/I_{(H_\alpha)}$ ,  $I_{(CH)}/I_{(H_\alpha)}$ , and  $I_{(H_\beta)}/I_{(H_\alpha)}$  ratio variation curves

有下降,  $I_{(H_\beta)}/I_{(H_\alpha)}$  和  $I_{(CH)}/I_{(H_\alpha)}$  基本不变。结果表明, 高功率密度有助于原子 H 的激发以及促进更多的  $CH_4$  分解, 在高功率密度下等离子体中  $H_\alpha$  强度是低功率密度下的 1.5 倍左右。甲烷体积分数的增加会引起  $C_2$  基团的大量增加, 而  $H_\alpha$  的强度基本不变, 这就会引起生长过程中原子 H 不能将非金刚石相充分刻蚀, 使得一部分非晶碳杂质残留下来, 从而导致金刚石膜的质量下降。而氧气可以消除这些负面影响, 氧气的加入可以抑制  $C_2$  自由基的产生, 并生成一些含氧基团, 这些基团会促进  $CH_4$  的分解, 同时也对非金刚石相刻蚀, 从而提高金刚石膜的质量, 但过量的氧气会降低生长速率。环境中既有足够的基态氢原子直接从  $CH_4$  中分解出来, 又有适量刻蚀如原子氧、OH 和 CO 等自由基, 从而能够制备出高质量的金金刚石。

## 4 结 论

本文采用正交实验法, 研究了衬底温度、甲烷体积分数和氧气体积分数对金刚石质量和生长速率的影响, 优化了生长参数, 在腔压为 18.47 kPa、功率为 4700 W 下制备了直径为 35 mm 的自支撑多晶金刚石膜, 此条件下的生长速率 ( $3.1 \mu\text{m}/\text{h}$ ) 比低功率密度下的生长速率 ( $1.5 \mu\text{m}/\text{h}$ ) 高 2.1 倍, 且金刚石膜的质量并没有降低, 金刚石拉曼峰 FWHM 为  $3.16 \text{ cm}^{-1}$ , 可见光波段内透过率最高达到 70.9%,  $10.6 \mu\text{m}$  处红外透过率达到 68.9%。并使用 OES 技术表征了 H 原子激发的峰和 C 相关基团的峰, 结果表明, 在高功率密度下促进 H 原子激发和  $CH_4$  分解过程, 明显提高等离子体中 H 原子和 C 活性化学物质的体积分数, 辅助气体氧气的加入可以促进甲烷的解离和对非金刚石相的刻蚀, 提高生长速率的同时也提高了金刚石膜的晶体质量。

## 参 考 文 献

[1] 韩源, 马玉平, 王海航, 等. 飞秒激光刻蚀纳米金刚石涂层材料去除率的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(11):

1114001.

Han Y, Ma Y P, Wang H H, et al. Material removal rate of nano-diamond coating ablated by femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(11): 1114001.

- [2] 张伟丽, 史肖阳, 洪瑞金, 等. 金刚石减反射微纳结构制备技术研究进展[J]. 中国激光, 2023, 50(8): 0802402.  
Zhang W L, Shi X Y, Hong R J, et al. Research progress in preparation technology of diamond anti-reflection micro-nano structure[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(8): 0802402.
- [3] 韦新宇, 温秋玲, 陆静, 等. 紫外纳秒激光加工金刚石微槽工艺参数优化研究[J]. 中国激光, 2022, 49(10): 1002406.  
Wei X Y, Wen Q L, Lu J, et al. Research on parameters optimization of diamond microgrooves processed by ultraviolet nanosecond laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10): 1002406.
- [4] 刘金龙, 安康, 陈良贤, 等. CVD 金刚石自支撑膜的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 1-10.  
Liu J L, An K, Chen L X, et al. Research progress of freestanding CVD diamond films[J]. Surface Technology, 2018, 47(4): 1-10.
- [5] Thumm M. Progress on gyrotrons for ITER and future thermonuclear fusion reactors[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(4): 971-979.
- [6] Li Y F, An X M, Liu X C, et al. A 915 MHz/75 kW cylindrical cavity type microwave plasma chemical vapor deposition reactor with a ladder-shaped circumferential antenna developed for growing large area diamond films[J]. Diamond and Related Materials, 2017, 78: 67-72.
- [7] Friel I. Optical quality diamond grown by chemical vapor deposition[M]//Mildren R P, Rabeau J R. Optical engineering of diamond. Weinheim: Wiley, 2013: 35-69.
- [8] Tu J P, Liu J L, Yao L, et al. Small-angle X-ray scattering performances of single crystal and polycrystalline diamond windows in a heated environment[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(27): 12824-12835.
- [9] 李成明, 任飞桐, 邵思武, 等. 化学气相沉积(CVD)金刚石研究现状和发展趋势[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(5): 759-780.  
Li C M, Ren F T, Shao S W, et al. Progress of chemical vapor deposition (CVD) diamond[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022, 51(5): 759-780.
- [10] Silva F, Hassouni K, Bonnin X, et al. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(36): 364202.
- [11] Das D, Singh R N. A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films[J]. International Materials Reviews, 2007, 52(1): 29-64.
- [12] Bogdanov S, Vikharev A, Gorbachev A, et al. Growth-rate

- enhancement of high-quality, low-loss CVD-produced diamond disks grown for microwave windows application[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2014, 20(1/2/3): 32-38.
- [13] Silva F, Achard J, Brinza O, et al. High quality, large surface area, homoepitaxial MPCVD diamond growth[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5/6/7/8): 683-697.
- [14] Li B, Han B, Lu X Y, et al. IR transmittance of large-sized free-standing transparent diamond films prepared by MWPCVD[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(3): 245-249.
- [15] 刘艳青. MPCVD 高品质金刚石膜的制备与 K-Ka 波段微波介电性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017: 26-42.  
Liu Y Q. Preparation of high quality diamond films by MPCVD and study on microwave dielectric properties in K-Ka band[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017: 26-42.
- [16] 何中文, 马志斌. 高等离子体功率密度下 MPCVD 法制备多晶金刚石膜[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2022, 42(2): 156-161.  
He Z W, Ma Z B. Preparation of polycrystalline diamond films by MPCVD at high plasma power density[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2022, 42(2): 156-161.
- [17] Ding M Q, Li L L, Feng J J. A study of high-quality freestanding diamond films grown by MPCVD[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16): 5987-5991.
- [18] 翁俊, 周程, 刘繁, 等. 甲烷与氢气的流量比在高功率下对金刚石膜生长的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(11): 202-209.  
Weng J, Zhou C, Liu F, et al. Influence of the gas flow ratio between CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> on the growth of diamond films at high microwave power[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(11): 202-209.
- [19] Yu S W, Wang R, Zheng K, et al. Influence of power density on high purity 63 mm diameter polycrystalline diamond deposition inside a 2.45 GHz MPCVD reactor[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(35): 355202.
- [20] Goodwin D G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry[J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(11): 6888-6894.
- [21] 王进军, 王晓亮, 张景文, 等. 硼掺杂金刚石薄膜同质外延生长及肖特基势垒二极管制备[J]. *光学学报*, 2016, 36(7): 0716001.  
Wang J J, Wang X L, Zhang J W, et al. Boron-doped diamond thin films homoepitaxial growth and preparation of Schottky barrier diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(7): 0716001.
- [22] 曹为, 高登, 付秋明, 等. 单晶金刚石侧向扩大生长中基团分布的调控[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2016001.  
Cao W, Gao D, Fu Q M, et al. Regulating radicals distribution for lateral growth of single-crystal diamond[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2016001.
- [23] Ma J E, Ashfold M N R, Mankelevich Y A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> plasmas used for diamond chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(4): 043302.
- [24] Linnik S A, Gaydaychuk A V. Application of optical emission spectroscopy for the determination of optimal CVD diamond growth parameters in abnormal glow discharge plasma[J]. *Vacuum*, 2014, 103: 28-32.
- [25] 汪建华, 苏帆, 翁俊, 等. 甲烷浓度对金刚石膜沉积质量的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(5): 29-33.  
Wang J H, Su F, Weng J, et al. Effect of methane concentration on quality of diamond film deposition[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2014, 36(5): 29-33.
- [26] 屠菊萍, 刘金龙, 邵思武, 等. 高质量单晶金刚石的合成、结构与光学性能研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(6): 0631001.  
Tu J P, Liu J L, Shao S W, et al. Synthesis, structure, and optical properties of a high-quality single-crystal diamond[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 0631001.
- [27] Tang C J, Neves A J, Fernandes A J S. Study the effect of O<sub>2</sub> addition on hydrogen incorporation in CVD diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(1): 203-208.
- [28] Kawato T, Kondo K I. Effects of oxygen on CVD diamond synthesis[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1987, 26(9R): 1429-1432.
- [29] Fan W Y, Röpcke J, Davies P B. Effect of oxygen on methyl radical concentrations in a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> chemical vapor deposition reactor studied by infrared diode laser spectroscopy[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1996, 14(5): 2970-2972.
- [30] Takeuchi K, Yoshida T. The effect of oxygen on diamond synthesis in a microwave plasma jet[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(6): 2636-2639.

## Rapid Growth of Optical Grade Polycrystalline Diamond Films

Chan Siyi, Tu Juping, Huang Ke, Shao Siwu, Liu Peng, Yang Zhiliang, Liu Jinglong\*,  
Chen Liangxian, Wei Junjun, Zheng Yuting, Li Chengming

*Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083,  
China*

### Abstract

**Objective** Diamond features excellent impact resistance, high thermal conductivity, and high transmittance over a wide wavelength range, which makes it an ideal material for infrared optical windows, high-power laser windows, X-ray windows, and microwave windows. Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) is the most commonly employed method to prepare optical grade diamond films, but the optical quality and deposition rate are often mutually constraining factors with the increasing deposition size. Currently, high diamond quality and high deposition rate are difficult to be achieved spontaneously. The growth rate of high-quality optical diamond films is typically in the range of 1–2 μm/h. Fast growth can be economically valuable for preparing diamond optical windows, significantly saving costs, and improving preparation efficiency. This is particularly important for applications that typically require the utilization of



thicknesses in the millimeter range.

**Methods** The substrate adopted in this study is a p-type (100) silicon wafer with a diameter of 35 mm and thickness of 3 mm and is pretreated by grinding with 5  $\mu\text{m}$  diamond powder for 15 min to disperse nucleated crystalline species. The wafer is then ultrasonically cleaned in acetone and alcohol for 15 min each before diamond film deposition in a 2.45 GHz and 6 kW MPCVD system. The orthogonal experimental method is leveraged to investigate the effects of substrate temperature, methane volume fraction, and oxygen volume fraction on growth, and the growth parameters are optimized by comparing the full width at half peak of the diamond at different parameters through Raman spectrum analysis. After optimizing the process parameters, the power and cavity pressure are increased, and the methane volume fraction is adjusted to deposit the diamond films. Preliminary observations of the diamond films are conducted by an optical microscope in transillumination mode, and diamond quality is determined through Raman spectrum analysis. X-ray diffractometry is utilized to analyze the crystal structure of the resulting samples, while ultra-violet-visible-near-infrared (UV-VIS-NIR) spectrum and Fourier transform infrared spectrum are employed to measure the transmittance of polished diamond films in the visible and infrared spectrum, respectively. The optical emission spectrum is also adopted to study the trends of each reactive group in the plasma at different power densities,  $\text{CH}_4$  volume fractions, and  $\text{O}_2$  volume fractions to reveal the rapid growth mechanism of high-quality diamonds.

**Results and Discussions** According to the analysis of the orthogonal experiments, it is evident that the greatest influence on the FWHM is the substrate temperature, followed by the oxygen flow rate, and finally the methane flow rate. Meanwhile, by comparing the magnitude of  $k$  values, the optimal levels are obtained as substrate temperature 850  $^\circ\text{C}$ , oxygen flow rate  $1 \times 10^{-3}$  L/min, and methane flow rate  $9 \times 10^{-3}$  L/min. However, the maximum growth rate of the diamond films deposited under this optimized process is 1.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , and significant mass inhomogeneity is observed. In the above process, the power density and  $\text{CH}_4$  flow rate are further improved, while the temperature and  $\text{O}_2$  flow rate are kept constant. With the parameters of 18.47 kPa, 4700 W, 850  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4$  flow rate of  $12 \times 10^{-3}$  L/min, and  $\text{O}_2$  flow rate of  $1 \times 10^{-3}$  L/min, the diamond film is deposited with a thickness of 300  $\mu\text{m}$  after being polished on both sides (Fig. 5). The film exhibits uniform quality without cracks, and the growth rate reaches 3.1  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 2.1 times higher than the previous rate without compromising quality. The diamond Raman peak full width at half maximum (FWHM) is 3.16  $\text{cm}^{-1}$ , and the highest transmission rate reaches 70.9% in the visible band and 68.9% at 10.6  $\mu\text{m}$ . The plasma diagnostic results indicate that the rapid growth of high-quality diamonds is mainly due to the H-atom excitation and  $\text{CH}_4$  decomposition at high power densities. The addition of oxygen also contributes to  $\text{CH}_4$  decomposition and produces an etching effect on the non-diamond phases, thereby leading to the rapid deposition of high-quality diamond films.

**Conclusions** We study the effects of substrate temperature, methane volume fraction, and oxygen volume fraction on the quality and growth rate of diamonds by orthogonal experiments, and the growth parameters are optimized. The FWHM of the diamond Raman peak is 3.16  $\text{cm}^{-1}$ , and the transmission rate is up to 70.9% in the visible band and 68.9% in the infrared at 10.6  $\mu\text{m}$ . Additionally, the peaks of H-atom excitation and C-related groups are characterized by the OES technique. The results show that the promotion of H-atom excitation and  $\text{CH}_4$  decomposition process at high power densities significantly increase the volume fraction of H-atoms and C-active chemicals in the plasma, and the addition of auxiliary gas oxygen can promote  $\text{CH}_4$  decomposition and produce an etching effect on non-diamond phases, which improves the growth rate and crystal quality of diamond films.

**Key words** optical grade diamond film; orthogonal experimental method; high power density; high growth rate; oxygen