

织构对 CVD 自支撑金刚石薄膜残余应变的影响 *

朱宏喜¹ 毛卫民^{1,2} 冯惠平¹

1. 北京科技大学材料学系 北京 100083
2. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室 北京 100083

摘要 计算了薄膜试样不同方向的弹性模量,研究了织构和甲烷浓度对 CVD 自支撑金刚石薄膜的宏观残余应变的影响.结果表明,织构使 CVD 金刚石薄膜的弹性模量和宏观残余应变呈现各向异性.甲烷浓度的升高导致织构组分密度水平变化,使薄膜的弹性模量增大,从而降低残余应变;另一方面,杂质浓度的升高增大宏观残余应变.改变薄膜沉积工艺参数可调整织构,从而调节薄膜的残余应力.

关键词 无机非金属材料, 金刚石薄膜, 织构, 弹性模量, 残余应变

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2007)01-0032-05

Influence of texture on residual strain in CVD free standing diamond films

ZHU Hongxi¹ MAO Weimin^{1,2**} FENG Huiping¹

1. Department of Materials; 2. State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials;
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50372007.

Manuscript received April 25, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62333600, E-mail: wmmao@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT The texture, macro-residual strain and graphite content in CVD free standing diamond films were investigated by X ray diffraction. The Young's modulus in different directions of the films were calculated based on phenomenological theory and orientation distribution function (ODF). Results show that the Young's modulus and the residual strain in CVD diamond films are anisotropic because of texture. The increase of methane concentration induces the variation of texture component density, which increases the Young's modulus, so the residual strain decreases; on the other hand, the increase of impurity content enhances the residual strain in the films, but the effect of texture is dominating. The texture in CVD diamond films could be adjusted by adjusting fabrication parameters of diamond films, so the residual stress can be regulated.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, diamond film, texture, Young's modulus, residual strain

化学气相沉积 (CVD) 金刚石薄膜具有优越的力学、光学、电学、和热学性质^[1~4]. 由于金刚石与衬底材料热膨胀系数的不同以及制备过程中形成的各种缺陷, 薄膜中都会存在较大的应力^[3~11]. 这些应力难以在膜内以变形方式松弛, 且在薄膜脱离衬底后往往仍保留很高的数值^[12]. 残余应力影响金刚石薄膜的多项性能^[3,5,11], 甚至导致薄膜开裂^[12]. 因此, 分析和了解金刚石薄膜应力的影响因素从而对其控

制和调节, 十分重要^[9].

金刚石晶体的许多性质与晶体取向有关^[13,14]. 工艺参数不同使制备出的多晶金刚石薄膜会形成不同的织构^[15,16], 不但使薄膜不同方向弹性模量值不同, 也影响薄膜弹性模量值的整体水平^[14], 从而影响薄膜不同方向的应力分布, 造成薄膜应力分布出现各向异性^[14]. 目前, 人们对薄膜织构与应力之间的关系了解得还不够透彻, 本文用 X 射线衍射技术检测不同甲烷浓度条件下沉积的 CVD 自支撑金刚石薄膜的织构及残余应变分布, 分析弹性模量各向异性分布, 探讨织构变化导致金刚石薄膜残余应变变化的机理.

* 国家自然科学基金 50372007 资助项目.

2006 年 4 月 25 日收到初稿.

本文联系人: 毛卫民, 教授

1 实验方法

用直流电弧等离子体法制备的 CVD 自支撑金刚石薄膜, 以钼为衬底材料 (纯度 $\geq 99.9\%$), 以 CH_4 (纯度 $\geq 99.99\%$) 和 H_2 (纯度 $\geq 99.5\%$) 作为反应气体, 以 Ar (纯度 $\geq 99.99\%$) 作为保护气体, 制备方法如文献 [17] 所述. 沉积过程中试样 A 和试样 B 的甲烷流量分别为 80 和 100 mL/min, 其他沉积工艺参数相同, H_2 和 Ar 的流量分别为 6.0 和 2.0 L/min, 衬底温度为 850 $^{\circ}\text{C}$.

采用 (LEO-1450) 扫描电镜观测金刚石薄膜表面形貌组织; 采用德国 SEIMENS 公司生产的 D5000X 射线衍射仪测量金刚石薄膜中石墨多个晶面的衍射谱线强度以及平行薄膜试样表面的不同方向的宏观弹性应变 [18], 然后在金刚石薄膜最终生长面测量各试样的 $\{111\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ 极图, 并用 Bunge 法计算取向分布函数 (ODF).

2 结果与讨论

2.1 金刚石薄膜宏观织构

图 1 分别给出了金刚石薄膜最终生长面的 ODF $\varphi_2=45^{\circ}$ 截面图和 $\varphi_2=45^{\circ}$ 截面图上 $\{100\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{122\}$ 和 $\{011\}$ 等典型晶面平行于薄膜表面织构的取向线位置. 可以看出, 金刚石薄膜存在密度高低起伏的纤维织构, 甲烷浓度的变化改变了薄膜的织构.

对于固定的 Φ 值, 当 φ_1 值变化时, 试样 A 和试样 B 的取向分布函数值变化不大 (图 1). 若沿 φ_1 方向计算取向分布函数的平均值, 则有

$$f(\Phi) = \frac{\int_0^{90^{\circ}} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2 = 45^{\circ}) d\varphi_1}{90^{\circ}} \quad (1)$$

图 2 给出了所计算的 $f(\Phi)$ 密度分布, 也给出了 $\{100\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{122\}$ 和 $\{011\}$ 晶面平行薄膜

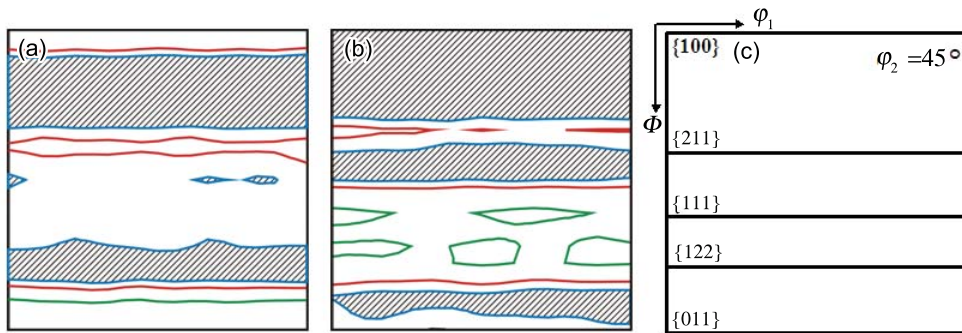


图 1 金刚石薄膜宏观织构

Fig.1 Macro-structure in diamond films (ODF $\varphi_2=45^{\circ}$ section, density levels: 1, 2, 4; the density levels in shadow regions are below one) (a) sample A, (b) sample B, (c) sites of orientation lines

图 2 金刚石薄膜宏观织构不同组分的平均密度分布

Fig.2 Average density distribution of macro-structure components in diamond films

图 3 金刚石薄膜试样不同方向的残余应变分布

Fig.3 Elastic strain distribution in different directions on diamond film surface

表面织构所对应的 Φ 角. 图 2 表明, 金刚石薄膜内存在一定程度规则变化的织构. 试样 A 的 $\{100\}$ 织构密度接近取向随机分布密度的 4 倍, 而试样 B 中没有 $\{100\}$ 织构; 两试样的 $\{211\}$ 织构密度水平接近; 对于 $\{111\}$ 、 $\{122\}$ 织构, 试样 B 中的密度都高于试样 A, 试样 A 中几乎没有 $\{122\}$ 织构; 另外, 试样 A 中形成了取向密度很高的 $\{011\}$ 织构, 密度已经达到取向随机分布密度的 7 倍, 明显高于试样 B.

2.2 金刚石薄膜中宏观残余应变的分布

在平行薄膜表面的平面内, 从选择的起始方向逆时针旋转转过的角度, 定义为 χ 角. 图 3 给出了试样 A 和试样 B 在不同 χ 角方向上测得的残余弹性应变. 可以看出, 金刚石薄膜试样中的应变小于零, 说明薄膜试样中残余应力为压应力. 甲烷浓度升高, 薄膜应变变量减小. 两个薄膜试样不同 χ 角方向的应变大小分布有着相近的规律, 呈现各向异性. 随着 χ 角的增大, 弹性应变虽然有上下波动, 但总体趋势逐渐变大.

2.3 织构对金刚石薄膜弹性模量各向异性的影响

在晶体的不同方向上原子间结合力不同, 所以金刚石单晶的弹性模量值呈现各向异性, 弹性模量值随着原子线密度的增大而增大. 根据唯像理论, 由立方晶体磁各向异性性能公式^[19]引申出金刚石单晶在 $[uvw]$ 晶体方向弹性模量 E 的计算公式:

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = E_1 + E_2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (2)$$

其中 E_1 、 E_2 为弹性模量各向异性常数, α_1 、 α_2 、 α_3 分别是所求晶体方向 $[uvw]$ 与三个晶轴的夹角余弦.

利用已知的金刚石单晶 $\langle 100 \rangle$ 晶向弹性模量值 1050 GPa 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向弹性模量值 1196 GPa^[20], 可推导出 $E_1=1050$, $E_2=438$. 因此有

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = 1050 + 438 \times (\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (3)$$

把整个取向空间均匀划分成 936 个取向子空间, 在每一空间内取一特征取向^[21,22], 把其对应的薄膜试样中的取向密度值作为权重, 利用公式 (4)~(7), 计算图 3 中 χ 角从 $0 \sim 90^\circ$ 范围内不同角度方向加权平均弹性模量值

$$\bar{E}(\chi) = \frac{1}{936} \sum_1^{936} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \quad (4)$$

其中 $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ 是取向密度. 各个参数角之间存在如下关系:

$$\alpha_1 = \cos(\varphi_1 + \chi)\cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_1 + \chi)\sin(\varphi_2)\cos(\Phi) \quad (5)$$

$$\alpha_2 = -\cos(\varphi_1 + \chi)\sin(\varphi_2) - \sin(\varphi_1 + \chi)\cos(\varphi_2)\cos(\Phi) \quad (6)$$

$$\alpha_3 = \sin(\varphi_1 + \chi)\sin(\Phi) \quad (7)$$

计算结果如图 4 所示. 可以看出, 用试样 A 的取向密度计算出的弹性模量值小于用试样 B 得到的计算值, 且弹性模量分布呈现各向异性. 随着 χ 角增大, 弹性模量减小.

图 4 金刚石薄膜试样不同方向的弹性模量分布

Fig.4 Young's modulus distribution in different directions on diamond film surface

天然多晶金刚石的弹性模量为 $900 \sim 1250$ GPa^[20]. 金刚石薄膜中含有一定浓度的氢, 氢在薄膜中以 sp^2 和 sp^3 C—H 键的形式存在^[12,13], 其弹性常数低于金刚石 C—C 键的弹性常数, 降低了薄膜弹性模量^[6,23,24]. 薄膜中非金刚石碳杂质、微观结构的不完整性和结合力较弱的界面结构等因素也使薄膜的弹性模量降低^[25]. 由此可见, 只考虑织构因素计算出的弹性模量值 (图 4) 应高于薄膜试样真实弹性模量值. 因为织构是影响薄膜各向异性的主要因素, 图 4 反映出织构对金刚石薄膜弹性模量各向异性的影响. 多晶金刚石薄膜的弹性模量是各不同取向晶粒弹性模量共同作用的结果, 因此薄膜弹性模量介于单晶体弹性模量的最大值与最小值之间. 本文实验中甲烷浓度的升高改变了薄膜织构, 在平行薄膜表面的各方向上弹性模量较大的晶体学方向的取向密度增加, 增大了弹性模量, 因而会降低弹性应变变量. 同时, 随着 χ 角的增大, 弹性模量和弹性应变呈相反的变化规律也说明了弹性模量增大造成应变变量的减小.

2.4 金刚石薄膜中残余应力与甲烷浓度的关系

图 5 中除 $2\theta=43.87^\circ$ 的衍射峰为金刚石的 $\{111\}$ 晶面衍射峰外, 其余的为石墨不同晶面的衍射峰, 图中也给出了石墨各衍射峰对应的晶面及衍射角. 可以看出, 试样 B 中石墨衍射强度大于试样 A, 这说明金刚石薄膜内的石墨含量随着甲烷浓度升高而升高.

图 5 金刚石薄膜中石墨衍射谱线

Fig.5 Graphite diffraction spectrums in diamond films (thick line: sample A, thin line: sample B)

CVD 自支撑金刚石薄膜与衬底脱离之后, 虽然制备时产生的大部分热应力会释放^[1], 残余热应力有所降低, 但仍可能有较高甚至接近抗拉强度的残余应力^[12,18]. 金刚石薄膜中的残余应力不但与弹性模量有很大的关系, 还与薄膜中的杂质(包括石墨、无定形碳和氢)、晶界、缺陷^[4,7,10,26]以及沉积工艺有密切的关系^[8,9]. 在薄膜沉积过程中, 无定形碳(密度 3.0 g/cm³)向石墨(密度 2.4~2.5 g/cm³)转化产生体积膨胀, 是造成薄膜压应力的重要因素^[10]. Windischman 和 Bergman 等的研究也表明, 薄膜中的石墨会造成压应力场^[8,26]. 图 3 和图 5 的结果显示, 在薄膜脱离衬底后石墨仍会造成残余的压应力.

甲烷浓度升高使薄膜中非金刚石碳和氢的含量升高, 因此使薄膜的压应力增大^[8,9]. 同时, 晶界弛豫会造成残余拉应力^[4,9]. 甲烷浓度的升高也使薄膜生长速率加快, 造成薄膜晶粒尺寸增大, 减小了晶界密度^[6], 使晶界弛豫作用减弱^[26], 减小了薄膜中的拉应力, 因此降低了对压应力的抵消作用. 图 3 表明, 高甲烷浓度使试样残留了较低的压应变, 这一现象显然是由薄膜织构造成. 根据公式 (3), 在金刚石晶体中不同晶向弹性模量值不同, <111> 晶向和 <100> 晶向分别是弹性模量最大和最小的晶向. {111} 和 {112} 织构包含较多的弹性模量较大的晶向, 表现出较高的弹性模量, {100} 和 {011} 织构包含较少的弹性模量较大的晶向, 表现出较低的弹性模量^[14]. 甲烷浓度升高使 {111} 和 {211} 织构强度增强(图 1, 2), {100} 和 {011} 织构强度减弱, 从而使各方向弹性模量明显上升(图 4), 由此导致较低的弹性应变(图 3). 可见, 织构对弹性应变的影响高于晶界弛豫和石墨直接造

成的压应变.

3 结 论

不同甲烷浓度条件下沉积的金刚石薄膜形成不同的织构. 织构的存在使 CVD 自支撑金刚石薄膜弹性模量和宏观残余应变呈现各向异性. 薄膜沉积过程中甲烷浓度的升高使薄膜中 {111} 和 {122} 纤维织构强度增强, {100} 和 {011} 纤维织构强度减弱, 引起垂直于薄膜法线各方向弹性模量增大, 残余应变减小; 甲烷浓度升高提高杂质的浓度, 从而提高薄膜的残余压应力和残余应变.

参 考 文 献

- 1 ZHANG Baojun, HUANG Suiyang, CANG Fengbo, CHANG Jingyi, Growth of diamond films by lower pressure phase, Chinese Journal of Materials Research, 4(3), 269(1990)
(张宝军, 黄穗阳, 苍凤波, 常静宜, 低气压相生长金刚石薄膜, 材料研究学报, 4(3), 269(1990))
- 2 J.Te.Nijenhuis, M.J.Fransen, J.H.A.Vasterink, Texture evolution in CVD-grown diamond analyzed by micro-diffraction, Materials Science Forum, 408~412, 1621(2002)
- 3 P.Hollman, A.Alahelisten, M.Olsson, S.Hogmark, Residual stress, Young's modulus and fracture stress of hot flame deposited diamond, Thin Solid Films, 270, 137(1996)
- 4 N.Shang, C.Lee, Intrinsic stress evolution in diamond films prepared in a CH₄-H₂-NH₃ hot filament chemical vapor deposition system, Diamond and Related Materials, 9, 1388(2000)
- 5 O.Durand, R.Bisaro, C.J.Brierley, Residual stresses in chemical vapor deposition free-standing diamond films by X-ray diffraction analyses, Materials Science and Engineering, A288, 217(2000)

- 6 C.C.Chin, Y.Liou, Y.D.Juang, Elastic modulus and residual stresses in diamond films, *Thin Solid Films*, **260**, 118(1995)
- 7 T.Anthony, Stresses generated by impurities in diamond, *Diamond and Related Materials*, **4**, 1346(1995)
- 8 H.Windischman, F.Glenn, Intrinsic stress and its relaxation in diamond film deposited by hot filament chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, **69**(4), 2231(1991)
- 9 S.K.Choi, D.Y.Jung, Intrinsic stress in diamond film growth by hot filament CVD, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1), 165(1996)
- 10 T.K.Cheng, R.L.Chii, Origins of the residual stress in CVD diamond films, *Thin Solid Films*, **290~291**, 254(1996)
- 11 J.Michier, Y.Von Kasnel, J.Stiegler, E.Blank, Complementary application of electron microscopy and micro-Raman spectroscopy for microstructure, stress, and bonding defect investigation of heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films, *J. Appl. Phys.*, **83**(1), 187(1998)
- 12 ZHAO Nanfang, YANG Qiaoqin, ZHAO Lihua, LI Deyi, XIAO Hanning, Intrinsic stress in diamond film growth by hot filament CVD, *Mining and Metallurgical Engineering*, **18**(3), 67(1998)
(赵南方, 杨巧勤, 赵立华, 李德意, 肖汉宁, 热丝 CVD 法金刚石薄膜宏观内应力分析, *矿冶工程*, **18**(3), 67(1998))
- 13 H.P.Feng, H.X.Zhu, W.M.Mao, L.Chen, F.X.Lü, Microstructure and texture in free standing CVD diamond films, *Materials Science Forum*, **495~497**, 1365(2005)
- 14 W.M.Mao, H.X.Zhu, L.Chen, H.P.Feng, F.X.Lü, Grain orientation dependence on distance to surface of CVD diamond film, *Materials Science and Technology*, **21**(12), 1383(2005)
- 15 R.Hessner, M.Schreck, S.Geier, B.Rauschenbach, B.Stritaker, The influence of the growth process on the film texture of epitaxially nucleated diamond on silicon (001), *Diamond and Related Materials*, **4**(4), 410(1995)
- 16 P.G.Kosky, T.R.Anthony, Fracture-free release of CVD diamond, *Diamond and Related Materials*, **5**(11), 1313(1996)
- 17 F.X.Lü, W.Z.Tang, T.B.Huang, Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode, *Diamond and Related Materials*, **10**, 1551(2001)
- 18 ZHU Hongxi, MAO Weimin, FENG Huiping, Measurement of residual stress in free standing CVD diamond film by XRD transmission method, *Physics Examination and Testing*, **23**(6), 21(2005)
(朱宏喜, 毛卫民, 冯惠平, CVD 自支撑金刚石薄膜残余应力的 X 射线透射测量法, *物理测试*, **23**(6), 21(2005))
- 19 FENG Duan, *Metal Physics, Vol.4 Superconductivity and Magnetism* (Beijing, The Press of Science, 1998) p.460
(冯端, *金属物理学, 第四卷, 超导性和磁性* (北京, 科学出版社, 1998) p.460)
- 20 P.J.Gielisse, *Mechanical properties, in: Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, M.A.Prelas et al. ed., (New York, Marce Dekker, 1998) p.48~88
- 21 J.Hirsch, K.Lücke, Mechanism of deformation and development of rolling textures in polycrystalline f.c.c. metals – I. Description of rolling texture development in homogeneous CuZn alloys, *Acta Metal.*, **36**, 2863(1998)
- 22 G.H.Zhu, W.M.Mao, Y.Y.Yu, Calculation of misorientation distribution between recrystallized grains and deformed matrix, *Scripta Mater.*, **42**, 37(2000)
- 23 N.Savvides, T.Bell, Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, **228**, 289(1993)
- 24 WANG Hao, ZHU Hesun, SHEN Mingrong, Review on the nucleation mechanism of diamond films by chemical vapor deposition, *Chinese Journal of Materials Research*, **4**(3), 570(1998)
(汪浩, 朱鹤孙, 沈明荣, CVD 金刚石薄膜的成核机制, *材料研究学报*, **4**(3), 570(1998))
- 25 D.Schneider, B.Schultrich P.Burck, H.-J.Scheibe, G.J.Rgensen, M.Lahres, J.Karner, Non-destructive characterization of CVD diamond films on cemented carbide cutting tools, *Diamond and Related Materials*, **7**, 589(1998)
- 26 L.Bergman, R.J.Nemanich, Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond films, *J. Appl. Phys.*, **78**(11), 6709(1995)