

引用格式: 杨鳌, 刘宇晨, 郭之健, 等. CO₂气氛下高择优取向(110)光学级金刚石膜的制备[J]. 材料工程, 2026, 54(2): 285-293.
YANG Ao, LIU Yuchen, GUO Zhijian, et al. Preparation of highly preferred (110) optical-grade diamond films under CO₂ atmosphere[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2): 285-293.

CO₂气氛下高择优取向(110)光学级 金刚石膜的制备

杨 鳌, 刘宇晨, 郭之健, 陈良贤*, 刘金龙, 魏俊俊, 李成明*
(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要:传统微波等离子体化学气相沉积(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)方法制备的金刚石膜常面临生长速率低、晶粒取向杂乱及非金刚石相缺陷等问题,限制了其光学性能的进一步提升。本研究将CO₂作为辅助气体,采用MPCVD方法沉积了高质量金刚石薄膜,并通入不同流量的CO₂进行沉积,利用光学发射光谱(optical emission spectroscopy, OES)仪测量不同CO₂流量下等离子体的光学发射特征。通过XRD、Raman、SEM对金刚石膜结晶质量、晶粒取向、表面形貌和生长速率进行表征。结果表明:加入一定量的CO₂(流量比CO₂/CH₄=2/6)有利于获得高(110)择优取向($I_{220}/I_{111}=18.19$)金刚石薄膜,过高的CO₂/CH₄流量比会增强含氧基团的刻蚀作用,降低晶粒的择优程度;适量CO₂的加入对于金刚石结晶质量有较大提升,金刚石特征峰半峰全宽从12.68 cm⁻¹降低至8.26 cm⁻¹;适量添加CO₂对金刚石生长有一定的促进作用。本研究在优化的流量比CO₂/CH₄=2/6的条件下,获得了生长速率4 μm/h的高(110)取向($I_{220}/I_{111}=18.19$)金刚石薄膜。金刚石自支撑膜经过抛光后在10.6 μm波段的透过率达到71%,在长波红外波段其透过率接近理论值,可满足长波红外光学窗口和极紫外光刻机窗口的需求。

关键词: 金刚石;微波等离子体化学气相沉积;(110)取向择优;CO₂辅助

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000133 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000133

中图分类号: TB34;O782⁺.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0285-09

Preparation of highly preferred (110) optical-grade diamond films under CO₂ atmosphere

YANG Ao, LIU Yuchen, GUO Zhijian, CHEN Liangxian*, LIU Jinlong, WEI Junjun, LI Chengming*
(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Diamond films prepared by conventional microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) often face issues such as low growth rates, disordered grain orientations, and non-diamond phase defects, which limit further enhancement of their optical properties. This study introduces CO₂ as an auxiliary gas to deposit high-quality diamond films using the MPCVD method. Diamond film deposition is conducted by introducing different flow rates of CO₂, and the optical emission characteristics of the plasma under varying CO₂ flow rates are measured using optical emission spectroscopy (OES). The crystallinity quality, grain orientation, surface morphology, and growth rate of the diamond films are characterized by XRD, Raman, and SEM. The results indicate that adding a certain amount of CO₂ (flow ratio of CO₂/CH₄=2/6) is conducive to obtaining diamond films with a high (110) preferred orientation ($I_{220}/I_{111}=18.19$). An excessively high CO₂/CH₄ flow ratio intensifies the etching effect of oxygen-containing groups, reducing the degree of preferential grain orientation. The addition of an appropriate amount of CO₂ significantly improves the crystalline quality of the diamond, with the full width at half maximum (FWHM) of the diamond characteristic peak decreasing from 12.68 cm⁻¹ to 8.26 cm⁻¹. Furthermore, the addition of a suitable amount of CO₂ promotes diamond growth to some extent. Under the optimized flow ratio condition of CO₂/CH₄=2/6, this study successfully prepares a high (110) orientation ($I_{220}/I_{111}=18.19$) diamond film with a

growth rate of 4 $\mu\text{m}/\text{h}$. After polishing, the self-standing diamond film achieves a transmittance of 71% at the 10.6 μm wavelength. Its transmittance in the long-wave infrared band approaches the theoretical value, meeting the requirements for applications such as long-wave infrared optical windows and extreme ultraviolet lithography machine windows.

Key words: diamond; MPCVD; (110) preferred orientation; CO_2 auxiliary

采用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法制备的人造金刚石在电子、机械、光学和热应用领域具有广阔的应用前景^[1-3]。其中微波等离子体化学气相沉积(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)法由于其纯净度高,成为制备高质量多晶和单晶金刚石的优选方法,该方法制备的金刚石可用于光学级与电子级应用,是未来高品质金刚石合成的备选技术之一^[4-6]。

MPCVD制备金刚石受限于等离子体的特性,其沉积速率相对较低^[7-8],为提高MPCVD沉积金刚石速率,研究人员通过增大微波输入功率、提高温度、添加辅助气体等方法提高生长速率^[9-10]。但是提高生长速率的同时面临以下问题:高速生长模式下会产生石墨相和缺陷^[11],并且金刚石生长过程中由于晶体的竞争生长会导致晶粒取向杂乱。为解决上述问题,在使用 CH_4/H_2 合成制备金刚石过程中会加入辅助气体,如 O_2 和 CO_2 。研究表明: O_2 的加入能够对金刚石生长过程中产生的石墨相起到刻蚀作用^[12-13],有利于制备高质量金刚石膜,Tang等^[13]通过调控 N_2 混合 O_2 的辅助气体的体积比,采用MPCVD方法合成制备微米到纳米晶粒的沉积,证明氧气作为刻蚀气体可以起到调控晶粒尺寸的作用。

然而,氧气的刻蚀作用过强,在使用过程中还需要考虑安全性问题。更多的研究者选择使用 CO_2 作为辅助气体。早期的研究表明: CO_2 可以起到控制金刚石表面形貌的作用,Jiang等^[14]通过在5%(体积分数,下同)甲烷中加入1% CO_2 合成制备(100)晶面金刚石薄膜,证明 CO_2 在合成特定取向金刚石薄膜方面起到一定的作用。Vandenbulcke等^[15]通过加入 CO_2 实现了多晶金刚石微米到纳米尺度的沉积。这与使用 O_2 造成的金刚石晶粒尺寸变化情况相同,证明过量的 CO_2 同样会导致刻蚀效果过强,使晶粒尺寸发生由微米到纳米级别的转变。综上所述, CO_2 的加入提高了金刚石的择优取向度,但是会刻蚀金刚石晶粒,减缓生长速率。通过加入 CO_2 在提升金刚石膜择优取向度的同时实现高沉积速率,是一种有效的MPCVD工艺策略。因此,有必要系统研究 CO_2 的生长工艺参数,以期在获得高生长速率的同时,制备出兼具较高质量的微米级金刚石。

金刚石生长过程中常见的取向包括(100)、(111)和(110)。其中,(110)取向具有最高的面生长速率,且其晶界排列更为有序,有助于减少C—H键等杂质在晶界的富集,从而降低红外波段的吸收^[16-17]。产思义^[18]研究也证实,(110)择优取向能有效减少金刚石中的黑色缺陷数量,提升其光学性能。鉴于(110)取向金刚石本身兼具快速生长和高光学质量的特性,为实现在 CO_2 刻蚀作用下同步获得高生长速率与高质量金刚石的目标,采用 CO_2 作为辅助气体生长(110)择优取向金刚石,是制备光学级金刚石膜的有效途径。

本工作采用MPCVD方法沉积金刚石薄膜,通过调控 CO_2 加入量,研究了生长参数(CO_2/CH_4 流量比)对金刚石质量、择优取向、生长速率的影响规律,以期获得快速生长高取向高质量金刚石膜。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验在C-型微波等离子体化学气相沉积系统中进行,生长温度可通过调节气压与微波功率进行精确控制,并采用红外测温仪进行实时监测。实验中所采用的沉积基底是尺寸为10 mm \times 10 mm的N型单晶(100)硅片,首先,在沉积前,使用W5规格的金金刚石微粉对硅片进行研磨处理,时间为5 min,在基底表面形成均匀的划痕,目的是为金刚石提供形核位点。然后,分别放入丙酮、酒精及去离子水中进行20 min的超声清洗,最后将处理好的基片放入反应腔体中进行金刚石膜的沉积,具体沉积参数如表1所示。

1.2 分析方法

采用inVia-Qontor激光拉曼光谱分析仪分析金刚石膜的相成分和结晶质量,采用Rigaku SmartLab 9 kW X射线衍射仪对金刚石晶面取向进行表征,测试范围为 $20^\circ\sim 140^\circ$,同时采用Gemini 300+Ultim MAX型扫描电子显微镜表征金刚石膜的表面形貌及生长状态,使用FLAME-S-VIS-NIR-ES光谱仪对等离子体发光光谱进行诊断,双面抛光后对金刚石自支撑膜进行光学性能表征,使用FASTSCANBIO原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)测量抛光后样品表面粗糙度。采用Excalibur 3100型傅里叶红外光谱仪

表 1 金刚石样品沉积参数

Table 1 Deposition parameters of diamond samples

| Sample | Microwave power/kW | Flow rate of H ₂ / (mL·min ⁻¹) | Flow rate of CH ₄ / (mL·min ⁻¹) | Flow ratio of CO ₂ to CH ₄ | Pressure/kPa | Temperature/°C |
|--------|--------------------|--|---|---|--------------|----------------|
| 1 | 8 | 100 | 6 | 0 | 20 | 900±5 |
| 2 | 8 | 100 | 6 | 1/6 | 20.2 | 900±5 |
| 3 | 8 | 100 | 6 | 2/6 | 20.3 | 900±5 |
| 4 | 8 | 100 | 6 | 3/6 | 20.5 | 900±5 |
| 5 | 8 | 100 | 6 | 4/6 | 20.7 | 900±5 |
| 6 | 8 | 100 | 6 | 5/6 | 20.9 | 900±5 |

测试红外-远红外透过率,采用 Cary 7000 UV-VIS-NIR 分光光度计测试样品紫外-可见光-近红外透过率。

2 结果与分析

2.1 金刚石表面形貌和生长速率分析

图 1 为不同 CO₂ 加入量下生长金刚石膜的表面形

貌,图 1(a)~(f) 分别为样品 1~6 的 SEM 图。由图可见,随着 CO₂ 流量的增加,金刚石的平均晶粒尺寸从 15 μm 降低到 5 μm,细化明显。这是因为 CO₂ 在等离子体作用下会解离出含氧基团,主要以 O、CO、OH 等基团存在于等离子气氛中^[19]。这些基团对于生长的金刚石表面起到一定的刻蚀作用,抑制了金刚石的生长,细化金刚石表面晶粒。

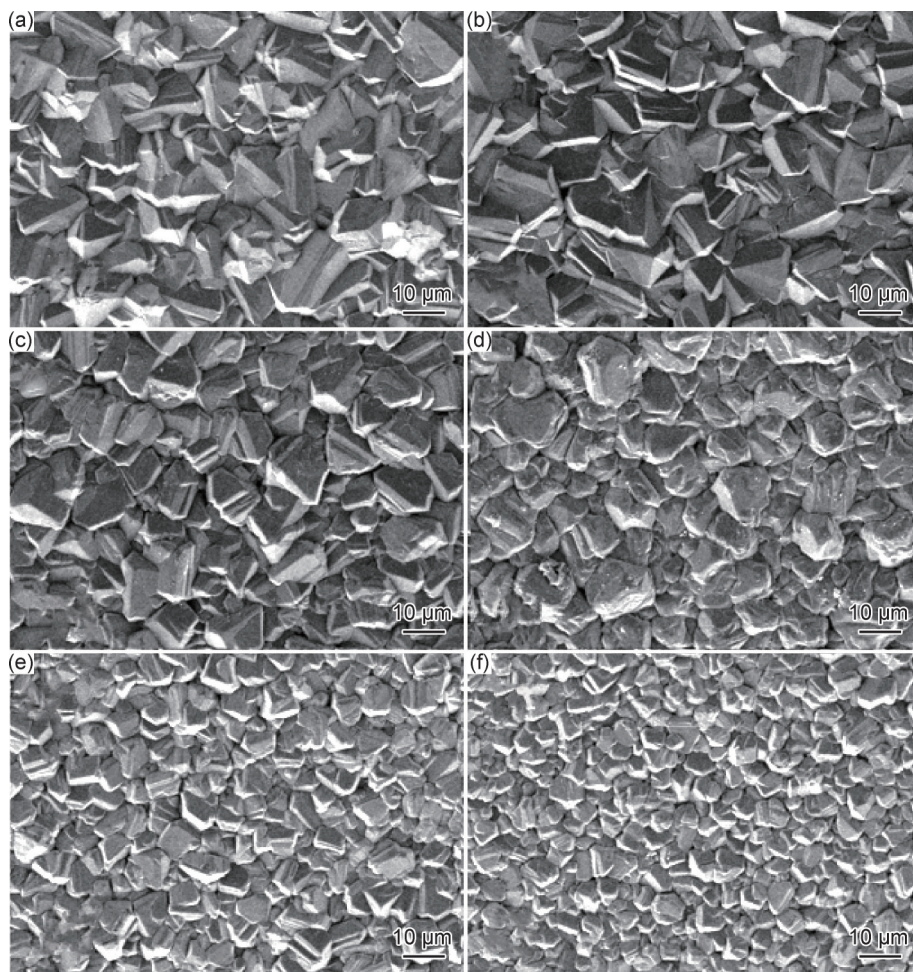


图 1 不同 CO₂/CH₄ 流量比沉积金刚石膜表面形貌

(a) CO₂/CH₄=0; (b) CO₂/CH₄=1/6; (c) CO₂/CH₄=2/6; (d) CO₂/CH₄=3/6; (e) CO₂/CH₄=4/6; (f) CO₂/CH₄=5/6

Fig.1 Surface morphologies of diamond films deposited with different CO₂/CH₄ flow ratios

(a) CO₂/CH₄=0; (b) CO₂/CH₄=1/6; (c) CO₂/CH₄=2/6; (d) CO₂/CH₄=3/6; (e) CO₂/CH₄=4/6; (f) CO₂/CH₄=5/6

具体分析金刚石表面形貌可以看出,当 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=3/6$ 时,金刚石表面平整度降低,晶粒边缘受到含氧基团的刻蚀作用。当 CO_2/CH_4 提升到 $4/6$ 和 $5/6$ 时,含氧基团对于金刚石表面晶粒的刻蚀作用过强,晶粒的细化程度明显,且高 CO_2 下的金刚石晶粒彼此之间尺寸差异较小,均匀性良好。在未通入 CO_2 时,表面晶粒尺寸有明显差异,这是因为没有含氧基团对金刚石表面的刻蚀,导致金刚石生长速率较高,表面晶粒竞争生长状态明显,出现合并趋势,晶粒形状以屋顶状(110)晶面为主,间隙部分为金字塔顶状的(111)晶粒。在高 CO_2 状态下,金刚石表面的晶粒细化取向复杂,金字塔状的(111)取向金刚石增多,这与 CO_2 中的含氧基团刻蚀表面导致竞争生长减缓有关。

图2展示了在不同 CO_2 加入量下的金刚石膜平均生长速率,每组生长流量比下的生长速率由3个试样取平均值统计获得,其中生长速率是通过螺旋千分尺测量,晶粒尺寸则是通过SEM表面形貌图统计获得。从图2可以看出,在未加入 CO_2 气体时,平均生长速率较低,大约为 $4.5 \mu\text{m}/\text{h}$,随着 CO_2 流量的增加,金刚石膜的生长速率呈现出先上升后下降的趋势。由于在 CH_4/H_2 等离子体中,会激发产生原子氢和 CH_3 基团等前驱体^[20],其中当大量的原子氢扩散到基片表面并与之碰撞时,会引起基片表面发生脱氢现象,从而在表面获得悬挂键,这些碳的悬挂键与 CH_3 基团结合后在表面有序形成 sp^3 相结构,完成了金刚石的生长^[21];而加入 CO_2 时,等离子体中会出现原子C、原子H和OH自由基,H和O相关的基团会加强对金刚石膜表面非金刚石相和缺陷的刻蚀,但同时也会对金刚石相有一定的刻蚀作用,在一定程度上降低了金刚石的生长速率;此外,由于 CO_2 提供了更多的C以及与C相关的基团,从而使金刚石的生长速率增加。由于上述因素相互制约,因此存在一个最优的 CO_2 加入量从而获得最高的生长速率,所获得的最高生长速率对应的 CO_2 加入量为 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/6$,其生长速率高于刘聪等^[22]加

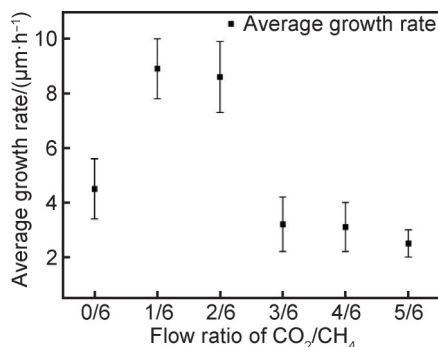


图2 不同 CO_2/CH_4 流量比金刚石膜的生长速率

Fig.2 Growth rate of diamond films with different CO_2/CH_4 flow ratios

入 CO_2 研究所获得的金刚石生长速率($6.0 \mu\text{m}/\text{h}$),这与本实验所选用的 CH_4 加入量高有关。

图3显示了压强20 kPa、微波功率8 kW与 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=0$ 条件下在MPCVD沉积室内金刚石生长过程中产生的等离子体的典型发射光谱。由此得出, $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 等离子体中可以观察到的主要基团是CH(430.66 nm)、 C_2 (516.39 nm)、 C_2 (563.14 nm)、 H_β (486.12 nm)、 H_2 (602.89 nm)和 H_α (656.59 nm)。当腔室内引入 CO_2 后, CO_2 将会在内部发生反应,如式(1)~(4)所示:

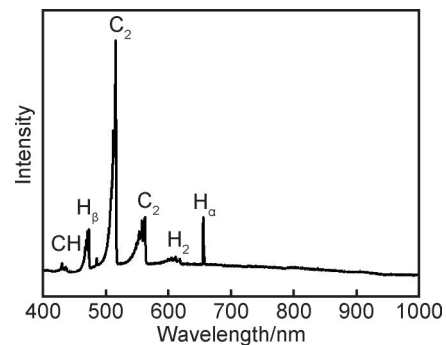
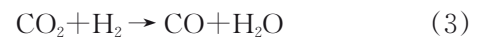


图3 微波等离子体在400~1000 nm波长范围内的发射光谱

Fig.3 Optical emission spectrum of the microwave plasma in the 400-1000 nm wavelength range

CO_2 的加入向体系内部增加了CO、原子氧、OH等刻蚀作用较强的基团,这些基团对石墨相和部分金刚石相起到刻蚀作用,在发射光谱中没有观察到含O基团,原因可能是OH基团更多地发生了以下反应: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$,而处于激发态的CO在等离子体环境中很容易发生猝灭,光发射强度在几百个微秒内呈指数型衰减,激发和损失过程平衡时间大约为1 ms^[23],因此很难观察到含O基团,由此导致加入 CO_2 后的等离子体发光光谱中各个峰强出现明显下降。

C_2 被认为是非金刚石相生长过程中的前驱物^[24],在等离子体发射光谱研究中, C_2 的加入量可以作为 CH_4 离解程度的一个参考指标, C_2 加入量越高,证明离解出的甲基浓度越高,金刚石沉积速率也越高,等离子体的体系中,基团强度比值也能反映等离子体的激发状态^[25]。 $I(\text{C}_2)/I(\text{H}_\alpha)$ 的值可以反映金刚石的质量,同等条件下,其比值越小,沉积出的金刚石质量越理想^[19]。根据图4给出的不同 CO_2 加入量下 $I(\text{C}_2)/I(\text{H}_\alpha)$ 变化图,可以看出在不断增加 CO_2 的过程中,样品的

$I(C_2)/I(H_a)$ 值呈现减小趋势,而减小的幅度在 $CO_2/CH_4=3/6$ 时开始增大,这与 SEM 观察和生长速率变化趋势相同,证明 CO_2 的刻蚀作用在 $CO_2/CH_4 \geq 3/6$ 时效果最明显。

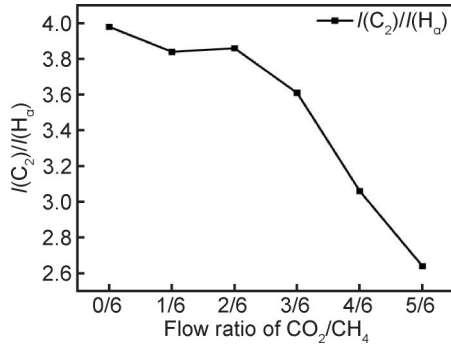


图4 不同 CO_2/CH_4 流量比腔室 $I(C_2)/I(H_a)$ 的变化曲线图
Fig.4 Variation curves of chamber $I(C_2)/I(H_a)$ with different CO_2/CH_4 flow ratios

2.2 CO₂加入量对金刚石生长取向的影响

对样品进行 XRD 测试,扫描范围为 $20^\circ \sim 120^\circ$,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。图 5 为不同加入量下制备的 6 个样品的 XRD 谱图,可以看出,所有样品均显示出 (111) 和 (110) 的取向,表 2 为不同 CO_2 加入量下的金刚石样品各个取向的强度。标准金刚石样品的 XRD 峰强如 PDF#06-0675 卡片所示。取向度 (I_{220}/I_{111}) 表示

金刚石膜中的择优取向情况。从图 5 中还可以看出,未加入 CO_2 样品仅在 (111)、(110)、(311) 取向存在峰位, (110) 取向择优度较小,仅为 2.16,从图 1 中也可观察到金刚石样品有三角形 (111) 晶面。当 $CO_2/CH_4=1/6$ 到 $CO_2/CH_4=2/6$ 变化的过程中,金刚石晶粒逐渐由 (110) 面占优,表面未能观察到三角形 (111) 晶面,从图 5 中也可以观察到,在 $CO_2/CH_4=1/6$ 和 $CO_2/CH_4=2/6$ 时金刚石膜呈现 (110) 择优趋势, (110) 晶面取向度逐渐增加, $CO_2/CH_4=2/6$ 时金刚石膜 (220) 峰位强度明显高于 (311) 和 (100),为高度择优的 (220) 金刚石膜, I_{220}/I_{111} 为 18.19。当 $CO_2/CH_4 \geq 2/6$ 时,二次形核导致晶粒取向趋于杂乱,并使 (111) 取向的金刚石晶粒再次出现。此时,金刚石膜的 (110) 取向度虽逐渐降低,但对金刚石膜的择优取向度仍有提升。然而,当 $CO_2/CH_4=5/6$ 时, (110) 的择优取向度回落至与未加入 CO_2 时相当的状态。由此可以判断,加入一定量 CO_2 会显著提升 (110) 择优取向度,当 CO_2 加入量提升到 $CO_2/CH_4=2/6$ 时,金刚石的 (110) 择优取向度最大, I_{220}/I_{111} 达到了 18.19。与金刚石的表面形貌图 (图 1) 对比分析可以推断出, CO_2 中被等离子体解离后产生的含氧基团浓度升高,对金刚石表面起到一定的刻蚀作用,而含氧基团对不同晶面的刻蚀速率不同,对 (111) 晶面的刻蚀速率显著高于 (110) 晶面^[26],当

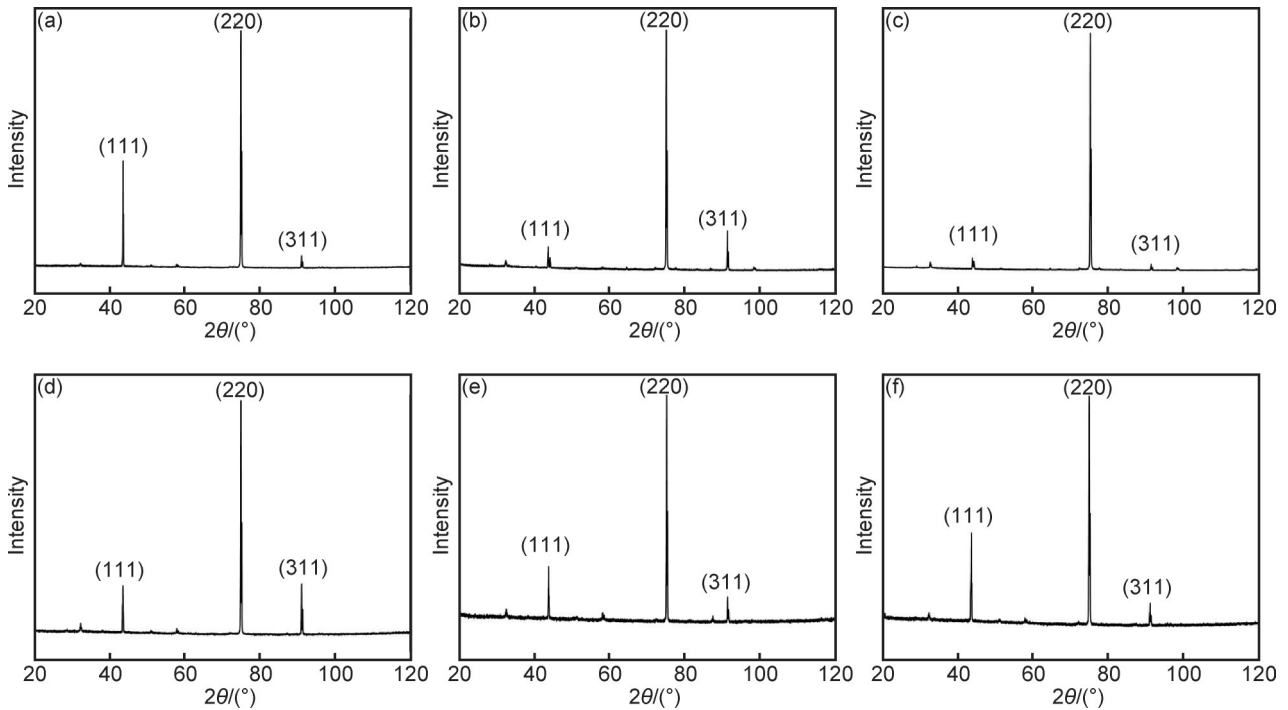


图5 不同 CO_2/CH_4 流量比生长样品的 XRD 谱图
(a) $CO_2/CH_4=0$; (b) $CO_2/CH_4=1/6$; (c) $CO_2/CH_4=2/6$; (d) $CO_2/CH_4=3/6$; (e) $CO_2/CH_4=4/6$; (f) $CO_2/CH_4=5/6$
Fig.5 XRD patterns of samples grown with different CO_2/CH_4 flow ratios
(a) $CO_2/CH_4=0$; (b) $CO_2/CH_4=1/6$; (c) $CO_2/CH_4=2/6$; (d) $CO_2/CH_4=3/6$; (e) $CO_2/CH_4=4/6$; (f) $CO_2/CH_4=5/6$

CO₂加入量提升至CO₂/CH₄=3/6时,等离子体气氛有效抑制了其他晶面的生长,促进了(110)晶面形成,而当CO₂/CH₄>3/6时,含氧基团数量增多,刻蚀速率过高,反而抑制了金刚石的生长,导致表面金刚石晶粒生长合并速度减慢,(110)择优取向度降低。通过图1中的金刚石形貌也可以得出,适量的CO₂(CO₂/CH₄=2/6)加入使得金刚石(110)晶面更加明显,择优取向度更高,因此适量的CO₂/CH₄不仅可以实现较高生长速率金刚石的沉积,还能在沉积过程中保持表面形貌的可控性。

表2 不同CO₂/CH₄流量比生长样品取向度
Table 2 Orientation of samples grown with different CO₂/CH₄ flow ratios

| Sample | I ₁₁₁ | I ₂₂₀ | I ₃₁₁ | I ₂₂₀ /I ₁₁₁ |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------------|
| 1 | 100 | 216.64 | 14.51 | 2.16 |
| 2 | 100 | 915.24 | 159.96 | 9.15 |
| 3 | 100 | 1819.51 | 56.03 | 18.19 |
| 4 | 100 | 432.92 | 103.91 | 4.35 |
| 5 | 100 | 363.74 | 53.16 | 3.63 |
| 6 | 100 | 235.36 | 30.51 | 2.35 |
| PDF ⁰⁶⁻⁰⁶⁷⁵ | 100 | 25 | 16 | 0.25 |

2.3 CO₂加入量对金刚石结晶质量的影响

对不同CO₂/CH₄比值下所沉积的金刚石膜进行拉曼光谱测量,所使用的拉曼激光波长为532 nm,激光强度为0.1%,测量范围为1000~1800 cm⁻¹。图6显示不同CO₂/CH₄比值下金刚石样品的拉曼光谱,对1332 cm⁻¹附近的金刚石特征峰进行高斯拟合,其特征峰峰位与半峰全宽(full width at half maximum, FWHM)如表3所示。

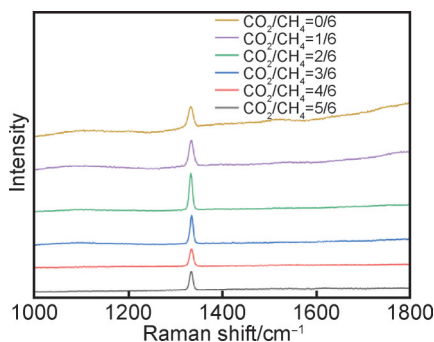


图6 不同CO₂/CH₄流量比生长金刚石的拉曼光谱图
Fig.6 Raman spectra of diamond grown with different CO₂/CH₄ flow ratios

所有的金刚石样品在1332 cm⁻¹附近均显示出金刚石特征峰,其峰强随着CO₂的加入而逐渐增强,背底中的杂峰也呈现出减少的趋势,其中在1140 cm⁻¹处为

表3 不同CO₂/CH₄流量比生长金刚石的拉曼半峰全宽
Table 3 Raman FWHM of diamond grown with different CO₂/CH₄ flow ratios

| Sample | Raman shift/cm ⁻¹ | Raman FWHM/cm ⁻¹ |
|--------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 1332.6 | 12.68 |
| 2 | 1332.6 | 11.78 |
| 3 | 1332.7 | 8.26 |
| 4 | 1334.4 | 8.35 |
| 5 | 1334.0 | 9.73 |
| 6 | 1333.6 | 8.56 |

反式聚乙炔峰,此反式聚乙炔峰随着CO₂加入量的提高逐渐降低,表明CO₂加入量的增加提升了金刚石的质量。

金刚石特征峰的FWHM与结晶质量密切相关^[26]。从图6可以看出,加入CO₂后合成的金刚石膜拉曼FWHM呈现减小的趋势,当未加入CO₂时,金刚石拉曼FWHM为12.68 cm⁻¹,当通入CO₂时,FWHM呈现出明显的降低趋势。当CO₂/CH₄增加到5/6时,FWHM降低到8.56 cm⁻¹,说明CO₂对提高金刚石晶体质量具有明显作用。具体分析不同CO₂加入量对金刚石晶体质量的影响时发现,当CO₂/CH₄为1/6时,金刚石样品的拉曼FWHM降低并不明显,仅降低到11.78 cm⁻¹,而当CO₂加入量增加到CO₂/CH₄为2/6时,其FWHM呈现明显的锐化趋势且显著降至8.26 cm⁻¹,以上变化表明,金刚石晶体质量随着CO₂/CH₄比值的提高得到进一步改善。当CO₂加入量继续增加时,金刚石样品FWHM基本无变化。通过对比不同CO₂加入量下金刚石的拉曼特征峰FWHM可以看出,CO₂的加入能有效改善金刚石膜质量,这是由于在高甲烷加入量的条件下,等离子体中存在过饱和的碳基团,在基底表面快速堆积。在未加入CO₂时,等离子体中只有H原子对金刚石膜进行刻蚀,这种刻蚀作用较为微弱,因此形成相对较多的非金刚石相。通过CO₂的加入,为等离子体提供了O原子,从而形成具有更强刻蚀能力的含氧基团,因此金刚石膜的质量得到了明显提升。

以上结果表明,适量CO₂的加入相比未加入CO₂的金刚石,其结晶度和质量均得到明显提升,该提升效果在CO₂/CH₄=2/6时尤为显著。

2.4 CO₂生长金刚石自支撑膜的光学性质

通过对比不同CO₂加入量下生长金刚石的晶体质量和取向,获得了快速生长高质量(110)择优取向金刚石的最佳CO₂加入量工艺为CO₂/CH₄=2/6,基于该工艺进行长时间金刚石膜的生长,具体工艺参数如下:功率8 kW、腔压20.3 kPa、温度(900±5) °C、H₂流

量 100 mL·min⁻¹、CH₄ 流量 6 mL·min⁻¹、CO₂ 流量 2 mL·min⁻¹，CO₂/CH₄=2/6，生长时间 150 h，生长后金刚石膜厚度 500~600 μm，生长速率 3.3~4.0 μm/h，高于文献中报道的光学级金刚石薄膜生长速率^[27]。抛光后样品表面 AFM 形貌如图 7 所示，其表面粗糙度为 0.37 nm。对生长的金刚石膜双面抛光后再对其进行红外、近红外-紫外透过率测试，测试结果分别如图 8 与图 9 所示。

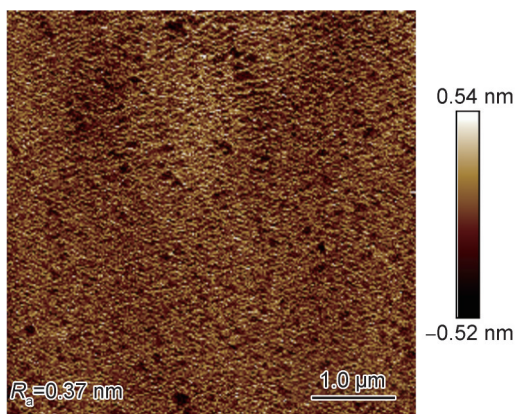


图 7 CO₂/CH₄=2/6 时生长金刚石样品抛光后 AFM 图
Fig.7 AFM image of the polished diamond sample grown at CO₂/CH₄=2/6

从图 8 可以看出，金刚石在 4.6 μm 处出现吸收峰^[28]，此处吸收系数最大，达到 14 cm⁻¹。3.4 μm 处出现的次强吸收峰则是由 CVD 法制备金刚石薄膜中 C—H 键的伸缩所引起的^[29]。在 8~12 μm 处金刚石膜的平均透过率达到 71.27%，在激光器窗口材料所需的 10.6 μm 处的红外透过率达到 72%。该数值接近金刚石的理论红外透过率水平，表明所制备的高光学透过率金刚石膜具备应用高速飞行器红外窗口的光学性能。在紫外-近红外透过率光谱范围内，金刚石在 227 nm 处存在强吸收峰，这与金刚石材料特性有

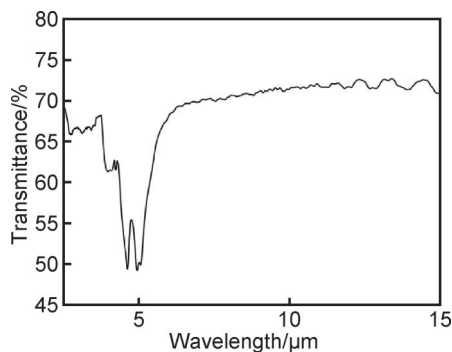


图 8 CO₂/CH₄=2/6 时生长金刚石样品红外透过率光谱
Fig.8 Infrared transmittance spectrum of the diamond sample grown at CO₂/CH₄=2/6

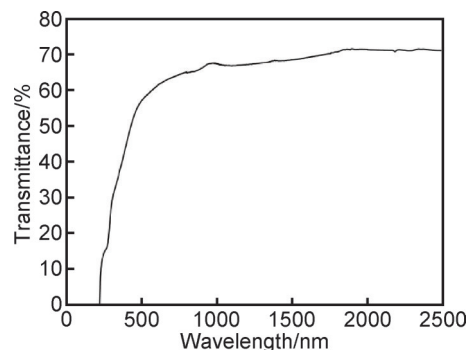


图 9 CO₂/CH₄=2/6 时生长金刚石样品近红外-紫外透过率光谱
Fig.9 Near-infrared-ultraviolet transmittance spectrum of the diamond sample grown at CO₂/CH₄=2/6

关^[30]，在 1.5 μm 处的近红外透过率达到 68.52%，与文献中报道的近红外透过率相近^[31]。在可见光波段 (380~750 nm)，其平均透过率为 57.95%。以上数据均表明所沉积的金刚石膜具有高光学质量。

3 结论

(1)微波等离子体化学气相沉积法制备金刚石膜时，加入 CO₂ 可以有效抑制非金刚石相的沉积，改善金刚石膜的表面形貌及质量，并提高其(110)取向的择优度。同时适量加入 CO₂ 可提高金刚石的生长速率，而过量加入 CO₂ 会导致金刚石生长速率下降。晶体质量的提高与生长速率的变化并非线性关系，该转变在 CO₂/CH₄ 流量比达到 2/6 及以上时尤为明显。CO₂/CH₄=2/6 时 CO₂ 作为辅助气体可在提升金刚石生长速率的条件下，成功沉积出高取向(110)金刚石膜。

(2)在 CO₂/CH₄ 流量比为 2/6 的条件下，以 CO₂ 为辅助气体，通过长时间生长获得了高透过率的金刚石自支撑膜。在可见光波段(380~750 nm)，其平均透过率为 57.95%，在 1.5 μm 处的近红外透过率达到 68.52%，在红外波段 8~12 μm 范围内，其平均透过率为 71.27%，接近理论透过率值。紫外-红外波段具备高透过率，能够满足长波红外光学窗口和极紫外光刻机窗口的需求。

参考文献

- [1] 孙碧武,林彰达. 低压气相合成金刚石的机理研究新进展[J]. 真空科学与技术, 1993, 13(3): 149-163.
SUN B W, LIN Z D. Review of the mechanism of diamond grown by chemical vapor deposition[J]. Vacuum Science and Technology, 1993, 13(3): 149-163.
- [2] 朱振东,肖长江,马金明,等. Pr₆O₁₁ 对合成金刚石单晶各向异性的刻蚀[J]. 材料工程, 2022, 50(11): 173-181.

- ZHU Z D, XIAO C J, MA J M, et al. Anisotropy etching of synthetic diamond single crystals by Pr_6O_{11} powder[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(11): 173-181.
- [3] GICQUEL A, HASSOUNI K, SILVA F, et al. CVD diamond films: from growth to applications [J]. *Current Applied Physics*, 2001, 1(6): 479-496.
- [4] 黄平, 汪建华, 刘繁, 等. 微波法制备单晶金刚石的研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(4): 357-363.
HUANG P, WANG J H, LIU F, et al. Research progress in preparation of mono-crystal diamond by microwave method [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2016, 38(4): 357-363.
- [5] 高登, 马志斌. MPCVD二维扩大生长单晶金刚石[J]. *真空科学与技术学报*, 2022, 42(7): 541-546.
GAO D, MA Z B. Two-dimensional expansion of single crystal diamond growth by MPCVD [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(7): 541-546.
- [6] 权乐. CVD金刚石膜研究进展[J]. *真空科学与技术学报*, 2024, 44(10): 841-852.
QUAN L. Research progress of CVD diamond film [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2024, 44(10): 841-852.
- [7] 董浩永, 任瑛, 张贵锋. MPCVD同质外延单晶金刚石研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 56-63.
DONG H Y, REN Y, ZHANG G F. Research progress of MPCVD homogeneous epitaxial single-crystal diamond [J]. *Materials Reports*, 2023, 37(16): 56-63.
- [8] VANDEVELDE T, NESLADEK M, MEYKENS K, et al. On nitrogen incorporation during PE-CVD of diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7(2/5): 152-157.
- [9] ASMUSSEN J, GROTHJOHN T A, SCHUELKE T, et al. Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(3): 031502.
- [10] BÉNÉDIC F, BELMAHI M, ELMAZRIA O, et al. Investigations on nitrogen addition in the $\text{CH}_4\text{-H}_2$ gas mixture used for diamond deposition for a better understanding and the optimisation of the synthesis process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 176(1): 37-49.
- [11] LIANG Q, YAN C S, MENG Y F, et al. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5/8): 698-703.
- [12] DAS D, SINGH R N, BARNEY I T, et al. Effect of oxygen on growth and properties of diamond thin film deposited at low surface temperature [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2008, 26(6): 1487-1496.
- [13] TANG C J, NEVES A J, PEREIRA S, et al. Effect of nitrogen and oxygen addition on morphology and texture of diamond films (from polycrystalline to nanocrystalline) [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(1): 72-78.
- [14] JIANG X, PAUL M, KLAGES C P. Deposition of heteroepitaxial diamond films on 2 in silicon substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3/5): 251-255.
- [15] VANDENBULCKE L, GRIES T, DE PERSIS S, et al. Molecular beam mass spectrometry and modelling of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ plasmas in relation with polycrystalline and nanocrystalline diamond deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(7/9): 1103-1116.
- [16] CHU C J, D'EVELYN M P, HAUGE R H, et al. Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: carbon-13 studies [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70(3): 1695-1705.
- [17] CHU C J, HAUGE R H, MARGRAVE J L, et al. Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 61(12): 1393-1395.
- [18] 产思义. MPCVD光学级金刚石膜的制备及介电性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
CHAN S Y. Preparation and dielectric properties of optical grade diamond films by MPCVD [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [19] ELLIOTT M A, MAY P W, PETHERBRIDGE J, et al. Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH_4/CO_2 plasmas [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3/6): 311-316.
- [20] ZENG Q K, WANG L J, SHI L Y, et al. Optimizing hydrogen plasma etching process of preferred (110)-textured diamond film [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228 (Suppl 1): 379-381.
- [21] VARGA M, REMES Z, BABCHENKO O, et al. Optical study of defects in nano-diamond films grown in linear antenna microwave plasma CVD from $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ gas mixture [J]. *Physica Status Solidi B*, 2012, 249(12): 2635-2639.
- [22] 刘聪, 汪建华, 熊礼威. CO_2 对MPCVD制备金刚石膜的影响研究[J]. *真空与低温*, 2014, 20(4): 234-238.
LIU C, WANG J H, XIONG L W. Influence of CO_2 on growth of diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2014, 20(4): 234-238.
- [23] BOUGDIRA J, REMY M, ALNOT P, et al. Combined effect of nitrogen and pulsed microwave plasma on diamond growth using $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixture [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 325(1/2): 7-13.
- [24] HAN S B. Effect of oxygen for diamond film synthesis with C-hexane in microwave plasma enhanced CVD process [J]. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 2012, 7(6): 983-989.
- [25] ANDO Y, TOBE S, TAHARA H. Diamond deposition on Mo with thermal stress buffer layer coated mild steel substrate by combustion flame CVD [J]. *Vacuum*, 2008, 83(1): 102-106.
- [26] LEIGH W G S, CUENCA J A, THOMAS E L H, et al. Mapping the effect of substrate temperature inhomogeneity during microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition nanocrystalline diamond growth [J]. *Carbon*, 2023, 201: 328-337.
- [27] 产思义, 屠菊萍, 黄珂, 等. 光学级多晶金刚石膜的快速生长[J]. *光学学报*, 2023, 43(19): 1931001.
CHAN S Y, TU J P, HUANG K, et al. Rapid growth of optical grade polycrystalline diamond films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(19): 1931001.
- [28] 陈光华, 张阳. 金刚石薄膜的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

- CHEN G H, ZHANG Y. Preparation and application of diamond films[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [29] 任妮, 马占吉, 高欣. 无氢类金刚石碳膜的研究进展[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(3): 176-181.
- REN N, MA Z J, GAO X. Latest development of hydrogen-free diamond-like carbon films[J]. Vacuum Science and Technology, 2003, 23(3): 176-181.
- [30] 李建军, 范澄兴, 程佑法, 等. 金刚石 UV-Vis-MIR 光谱常见特征综述[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(1): 158-166.
- LI J J, FAN C X, CHENG Y F, et al. Review for frequent characteristics of diamond UV-Vis-MIR spectra[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(1): 158-166.
- [31] 郭延龙, 王淑云, 袁孝, 等. 金刚石膜及类金刚石膜的光学应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(7): 44-51.
- GUO Y L, WANG S Y, YUAN X, et al. Research progress of optical application of diamond carbon films and diamond-like carbon films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(7): 44-51.
-
- 收稿日期:**2025-03-12; **录用日期:**2025-04-16
- 通讯作者:**李成明(1963—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为金刚石膜与金刚石单晶制备及其功能应用, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学新材料技术研究院(100083), E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn; 陈良贤(1985—), 男, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为金刚石膜与金刚石单晶制备及其功能应用, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学新材料技术研究院(100083), E-mail: chenliangxianbest@163.com
- (本文责编: 寇凤梅)