

不同压力下碳氢体系低压金刚石的非平衡定态系列相图

刘志杰 张卫 万永中 王季陶*

0613.71

(复旦大学电子工程系 CVD 研究室, 上海 200433)

系统压力是低压金刚石薄膜生长实验中重要的实验参数,如果采用合理的计算方法量化地预测出压力对金刚石薄膜生长条件的影响,则可以直接用于指导其实验研究。本文报道根据非平衡热力学耦合理论模型绘制了 C-H 体系金刚石生长投影相图,经与大量实验结果比较相一致,并系统地计算了压力变化的碳氢体系金刚石生长非平衡定态截面相图,得到了金刚石生长区随压力变化的规律。计算得到的相图与经典平衡相图有本质不同,均有金刚石生长区,因而可以合理解决金刚石低压下连续生长而石墨被腐蚀与经典平衡热力学之间的矛盾。本文的计算结果可以为金刚石生长实验提供定量化的压力条件的选择和优化实验条件。

关键词: 非平衡定态 金刚石 相图 C-H 体系

0 前言 金刚石薄膜

低压金刚石生长的实验研究从八十年代以来取得了很大进展,先后发展了热丝 CVD、微波等离子体 CVD、乙炔燃烧火焰、直流等离子体炬和激光辐射淀积等多种技术。但在理论研究上的发展速度并不如实验研究那样快,寻找合理的理论手段来量化地预言金刚石生长条件一直是世界科学家们所关心的课题。

王季陶等人从 1990 年 4 月起提出了一个非平衡热力学耦合理论模型,合理地解决了金刚石低压下连续生长而石墨同时被腐蚀的实验事实与经典平衡热力学之间的矛盾^[1~3]。该理论模型指出:在激活的条件下,热力学上认为是稳相的石墨的能量状态可以通过耦合反应来被抬高而成为亚稳相,而金刚石的能量状态相对降低而成为稳相,在这种特殊的条件下,得到金刚石是热力学上可行的。根据该理论模型和非平衡热力学熵产生最小化原理,可以计算得到非平衡定态相图:金刚石的制备过程是一个持续的非平衡定态生长过程,在宏观上有化学反应发生,在定态体系中各物相的关系不发生变化,因而物相状态与温度、压力和组分浓度之间必然存在着特定的关系,描述这种关系状态图即称为非平衡定态相图。该相图可以量化地得到金刚石生长规律,为实验研究提供实验条件选择的依据。

本文报道根据非平衡热力学耦合理论模型计算得到了金刚石生长非平衡定态压力投影相图(0.1~53.28 kPa),与收集的参考文献[4~28]所报道的大量 C-H 体系金刚石生长实验点作

收稿日期:1997-10-13。 收修改稿日期:1998-01-25。

国家自然科学基金(NO. 59772029)和“863”高技术基金资助项目(NO. 863-715-010-005)。

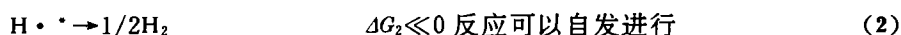
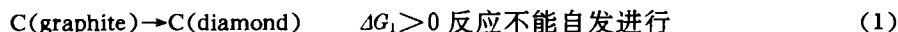
* 通讯联系人。

第一作者:刘志杰,男,26岁,化学硕士,现为复旦大学电子工程系博士生;研究方向:化学气相淀积金刚石薄膜的机理与实验。

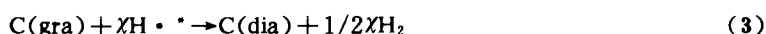
了对比,理论上所预言的金刚石生长区与实验事实符合良好。还系统地计算了压力从 0.01~100 kPa 一系列碳氢体系金刚石生长的非平衡定态截面相图,得到了随压力变化的金刚石低压生长规律:压力降低,导致金刚石生长区向碳低浓度方向偏移;对于特定的衬底温度,压力降低同样使金刚石生长区向碳低浓度方向偏移。本文的计算结果对指导实验研究具有现实意义,为实验研究提供了系统压力的选择条件。

1 非平衡热力学耦合理论模型要点及相图计算方法

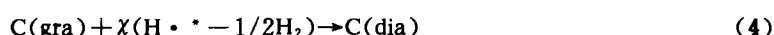
对于 C-H 生长金刚石体系,氢原子为激活粒子,制备金刚石的反应有如下的反应:



总反应方程式可以写成:



方程式(3)移项得到式(4):



x 耦合反应常数。只要 x 值不是太小,则反应(4)的 $\Delta G_3 < 0$, 反应可以向右进行。方程式(4)的左方 $[\text{C}(\text{gra}) + x(\text{H} \cdot - 1/2\text{H}_2)]$ 称为 C-H 体系激活石墨项。激活石墨项体现了反应(1)和(2)的耦合作用,正是由于激活粒子的存在,使得石墨的能量状态被升高成为亚稳相,而金刚石的能量状态相对降低成为稳相。在这种状态下,制备得到金刚石是热力学上可行的。根据前文的研究^[3],取 x 的值为 0.28 来计算激活石墨的热力学数据(不同 x 值时的激活石墨的热力学数据参见表 1),将激活石墨的热力学数据代替石墨的热力学数据,用热力学自由能最小化计算程序就可以计算 C-H 体系生长金刚石的非平衡定态相图。

表 1 不同 x 时的激活石墨 $\text{gra}^*(\text{H})$ 的热力学数据

Table 1 Thermodynamic Data of Activated Graphite with x Value

(activated temperature: 2400K, reference temperature: 298.15K, pressure: 10^5 Pa)

$\text{Hgra}^*(\text{H}) = x217.9861(\text{kJ/mol}), \text{Sgra}^*(\text{H}) = 5.6861 + x83.7815(\text{J/mol} \cdot \text{K})$		
$C_p = A + 10^{-3}B \cdot T + 10^5C \cdot T^{-2} + 10^{-6}D \cdot T^2$		
298-1000(K)	1000-1550(K)	1550-2400(K)
$A = 0.1597 + x5.7635$	$A = 25.5701 + x5.7635$	$A = 25.5701 + x5.9518$
$B = 38.8990 + x1.2400$	$B = -0.2232 + x1.2400$	$B = -0.2232 + x1.6351$
$C = -1.5154 + x0.2988$	$C = -39.1476 + x0.2988$	$C = -39.1476 + x20.6857$
$D = 17.4121 - x1.3416$	$D = -0.0978 - x1.3416$	$D = 0.0978 - x0.1076$

2 计算结果与讨论

收集了参考文献[4]~[29]的金刚石生长实验点,人们在 0.1~53.28 kPa 的压力范围中合成出了金刚石。为了清楚起见,将这些实验点分别点在计算得到的压力投影相图—图 1 和图 2 上。图 1 是参考文献[4]~[10]所报道的实验点,图 2 是参考文献[11]~[28]所报道的实验点。从图中可以看出,绝大部分实验点均落在理论所预言的金刚石生长区的范围内,这说明理论与实验是一致的。该相图与根据经典平衡热力学计算得到的相图有着本质的不同:根据平衡

热力学,石墨是稳相而金刚石是亚稳相,因而在经典平衡相图上是不存在金刚石生长区的;而根据非平衡热力学,在激活的状态下,有外界的能量输入,稳态物质的能量可以被抬高而成为亚稳相,亚稳态物质相对成为稳相。因而在得到的非平衡定态相图中均有一个金刚石生长区,解决了金刚石低压下连续生长而石墨同时被腐蚀与经典平衡热力学之间的矛盾。

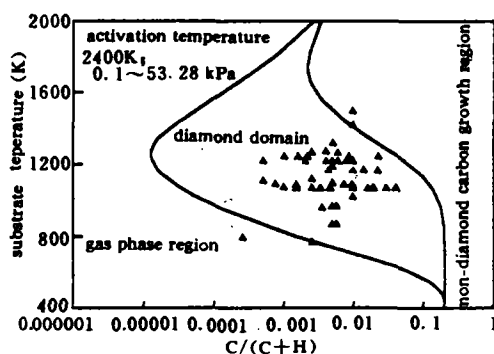


图1 非平衡定态投影相图与实验事实的对比

Fig. 1 Comparison of non-equilibrium stationary project phase diagram with experimental results (0.1~53.28 kPa; Refs. 4~10)

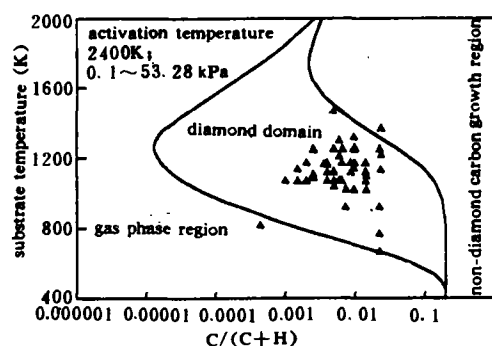


图2 非平衡定态投影相图与实验事实的对比

Fig. 2 Comparison of non-equilibrium stationary project phase diagram with experimental results (0.1~53.28 kPa; Refs. 11~28)

为了清楚起见,压力从0.01~100 kPa变化时的非平衡定态相图分别画在不同的图上(图3至图7)。图3至图7分别是压力为0.01, 0.1, 1 kPa; 0.05, 0.5, 5 kPa; 10, 40, 70, 100 kPa; 20, 50, 80 kPa; 30, 60, 90 kPa时金刚石生长系列相图。从图中可以看出,当压力降低时,由激活石墨线和金刚石线所包围的部分即金刚石生长区向碳低浓度的方向偏移,有利于碳低浓度的原料混合气体条件的金刚石生长。当实验条件落在相图相应压力和衬底温度条件下相图中金刚石生长区中时,就有可能合成出金刚石。

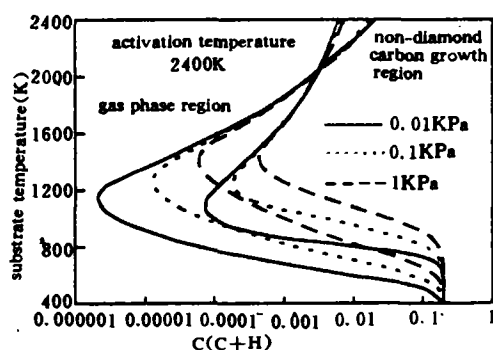


图3 0.01, 0.1和1 kPa压力下的金刚石生长相图
Fig. 3 Diamond growth phase diagrams under 0.01, 0.1 and 1 kPa pressures

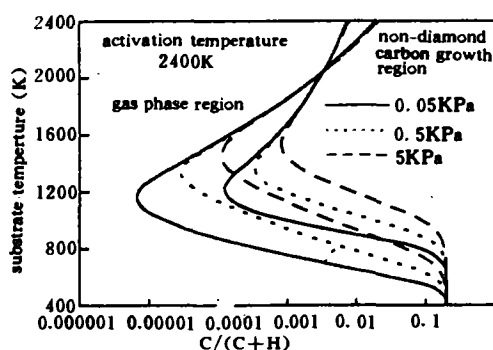


图4 0.05, 0.5和5 kPa压力下的金刚石生长相图
Fig. 4 Diamond growth phase diagrams under 0.05, 0.5 and 5 kPa pressures

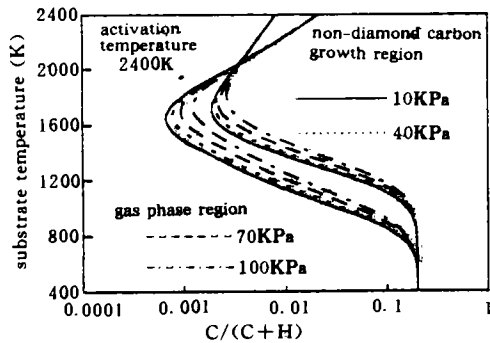


图5 10, 40, 70 和 100 kPa 压力下的金刚石生长相图

Fig. 5 Diamond growth phase diagrams under 10, 40, 70 and 100 kPa pressures

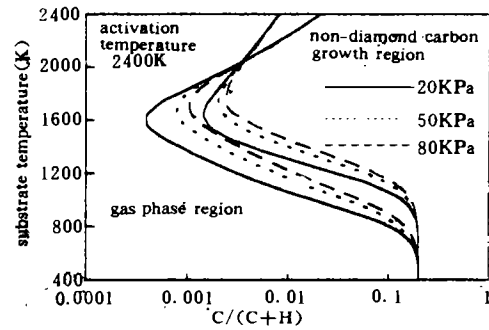
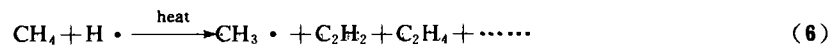


图6 20, 50 和 80 kPa 压力下的金刚石生长相图

Fig. 6 Diamond growth phase diagrams under 20, 50 and 80 kPa pressures

图8是700, 900, 1100 和 1300 K 衬底温度时压力对金刚石生长区的影响, 从图中可以看出, 对于不同的衬底温度, 压力的变化有一个共同的规律: 压力的减小导致金刚石生长区向碳低浓度方向偏移。我们认为, 在碳氢体系的金刚石生长体系中主要有以下反应:



氢原子主要由热丝或等离子体源等激发得到, 并与反应 $\text{C}(\text{gra}) \rightarrow \text{C}(\text{dia})$ 发生耦合作用。含碳的有机化合物气体在激活的条件下分解或与氢原子发生反应而生成 $\text{CH}_3 \cdot$, C_2H_2 , C_2H_4 等一些有利于金刚石生成的中间粒子^[29]。这些中间粒子可能吸附在金刚石的生长表面, 也可能在激活状态下与氢原子或自由基碰撞反应生成其他的中间粒子, 如下面一些反应方程式所描述:

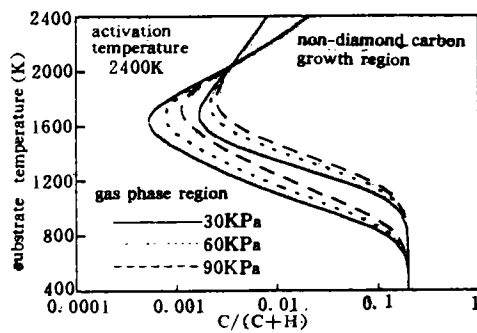


图7 30, 60 和 90 kPa 压力下的金刚石生长相图
Fig. 7 Diamond growth phase diagrams under 30, 60 and 90 kPa pressures

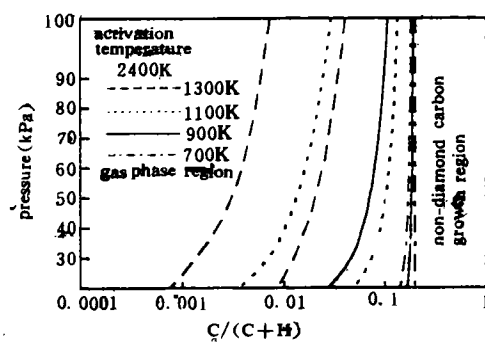


图8 压力对 700, 900, 1100 和 1300 K 衬底温度时金刚石生长区的影响

Fig. 8 Effect of pressure on diamond growth regions of 700, 900, 1100 and 1300 K substrate temperatures



这些反应的存在是不利于金刚石生长的,当系统压力降低时,单位体积内的粒子浓度减小,由激发源产生的中间粒子相互之间碰撞产生反应的几率也相对减小,因而有利于中间粒子到衬底上成核。但在另外一方面,由于碳浓度的降低,中间粒子的浓度也相对降低,金刚石的生长速率又会降低。因而压力对金刚石生长条件的影响是这两方面同时作用的结果。

3 结 论

根据非平衡热力学耦合理论模型计算得到了C-H体系非平衡定态压力投影相图和压力变化的一系列截面相图,与大量实验事实对比相一致,并得到了金刚石生长区随压力变化的规律:压力减小,金刚石生长区向碳低浓度的方向偏移;对于不同的衬底温度,随压力减小,金刚石生长区也向碳低浓度方向偏移。

参 考 文 献

- [1] Wang Jitao; Cao Chuanbao; Zheng Peiju *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(1), 278—281.
- [2] 王季陶、郑培菊, *科学通报*, **1995**, **40**(9), 1056.
- [3] Wang Jitao; Carlsson, Janotto *Surface and Coating Technology*, **1990**, **43—44**, 1—9.
- [4] Spear, K. E. *Earth and Mineral Sciences*, **1987**, **56**(4), 53—59.
- [5] Piekarczyk, W.; Messier, R.; Roy, R. *J. of Crystal Growth*, **1990**, **106**, 279—293.
- [6] Loh, M. H.; Cappelli, M. A. *Diam. Relat. Mater.*, **1990**, **5**(11), 2313—2317.
- [7] Ager, J. W.; Veirs, K. D.; Rosenblatt, G. M. *Physical Review B*, **1991**, **43**(8), 6491—6499.
- [8] Knuyt, G.; Nesladelo, M.; Vandevelde, T. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 435—439.
- [9] Marinelli, M.; Paoletti, A.; Tucciarone, A. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 717—720.
- [10] Kondoh, E.; Tanaka, K.; Ohta, T. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **74**(3), 2030—2035.
- [11] Zhu, W.; Randall, C. A.; Badzian, A. R. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1989**, **A7**(3), 2315—2324.
- [12] Lee, N. S.; Badzian, A. *Diamond Materials PV95-4*, **1995**, 118—123.
- [13] Kalss, W.; Haubner, R.; Lux, B. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 240—246.
- [14] Tachibana, Takeshi; Yokota, Yoshihiro; Miyata, Koichi *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 226—271.
- [15] Brookes, C. A.; Zhang, L. Y.; May, P. W. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 348—352.
- [16] Buchkremer-Hermanns, H.; Ren, H.; Utsch, J. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 411—416.
- [17] Lindsay, J. W.; Larson, J. M.; Girshick, S. L. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 481—485.
- [18] Chatei, H.; Bougdira, J.; Remy, M. *Diam. Relat. Mater.*, **1997**, **6**, 505—510.
- [19] Kobashi, K.; Nishimura, K.; Kawate, Y. *Physical Review B*, **1988**, **38**(6), 4067—4084.
- [20] Ramesham, R.; Rose, M. F.; Askew, R. F. *Diamond Materials PV 95-4*, **1995**, 182—187.
- [21] Saito, Y.; Sato, K.; Gomi, K. *J. Mater. Sci.*, **1990**, **25**, 1246—1250.
- [22] Bohr, S.; Haubner, R.; Lux, B. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **68**(8), 1075—1077.
- [23] Muller-Sebert, W.; Worner, E.; Fuchs, F. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **68**(6), 759—760.

- [24] Locher, R. ; Wild, C. ; Herres, N. *Appl. Phys. Lett.* , 1994, 65(1), 34—36.
- [25] Kim, Y. K. ; Lee, K. Y. ; Lee, J. Y. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68(6), 756—758.
- [26] Kondoh, E. ; Ohta, T. ; Mitomo, T. *J. Appl. Phys.* , 1993, 73(6), 3041—3046.
- [27] Sanchez, O. ; Gomez-Aleixandr, C. ; Agullo, F. *Diam. Relat. Mater.* , 1994, 3, 1183—1187.
- [28] Saito, Yukio; Sata, Kouji; Gomi, Kenichi *J. Mater. Sci.* , 1990, 25, 1246—1250.
- [29] Corat, E. J. ; Trava-Airoldi, V. J. ; Leite, N. F. *J. Mater. Sci.* , 1997, 32, 941—947.

SERIES OF NON-EQUILIBRIUM STATIONARY PHASE DIAGRAMS ON DIAMOND GROWTH UNDER DIFFERENT PRESSURES OF C-H SYSTEM *

Liu Zhijie Zhang Wei Wan Yongzhong Wang Jitao

(Department of Electronic Engineering, CVD Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

System pressures are important experimental coefficients in the deposition process of thin diamond films. If proper calculation method is chosen to predict diamond growth condition quantitatively, such method can guide the experimental research on the subject. Based on non-equilibrium thermodynamic coupling model, stationary project phase diagrams on diamond growth were calculated and coordinated well with quantities of experimental results that had been published. Also, phase diagrams under different pressures for C-H system were systematically drawn in this paper and the principles of the variation of diamond growth region with different pressures were obtained. The phase diagrams all have diamond domain, which is very different from the diagrams based on classical equilibrium thermodynamics. In this way, the non-equilibrium coupling model settled the contradiction between the classical equilibrium thermodynamics and the experimental fact that the diamond can grow successively and graphite can be etched under low pressure. The calculated results can give quantitatively favorable guide to experimental research on diamond growth.

Keywords: non-equilibrium stationary state diamond phase diagram C-H system