

研究简报

0

非平衡定态相图在含氮体系低压金刚石沉积中的应用

061372 <u>刘志杰 张 卫</sub> 张剑云 丁士进 王鹏飞 王季陶</u>· (复旦大学电子工程系 CVD 研究室,上海 200433)

	关键词:	碳氢氮体系	金刚石	非平衡定态	相图
	分类号。	O642 O612.4			
			制备		
前	言		沉积		•

最近几年低压金刚石制备研究中,出现了一类以含氮气相混合物为原料的制备方法,正逐渐被人们所重视:少量氮原子的存在(甚至是 ppm 级)可以显著提高金刚石薄膜的淀积速率,改善薄膜质量^[1,7]。

本文报道根据非平衡热力学耦合理论^[10],首次计算得到了含氮体系低压金刚石长生的非 平衡定态相图,与近几年含氮体系金刚石生长实验点相比较符合良好。说明该理论相图可以应 用于碳氢氮体系金刚石制备实验分析,可以为今后的实验研究提供条件选择的定量化依据。

1 非平衡定态相图计算方法

在前文中描述了非平衡热力学耦合理论要点^[10~14],当体系中含有氮原子时,氦原子和氢 原子为激活粒子。总反应式可以用如下方程式来表示;

C(gra)+X[(1-λ)H・・+λN・*]→C(dia)-1/2X[(1-λ)H₂+λN₂] (1) X 为耦合反应常数。λ 为氮与氮加氢摩尔之比,即 N/(N+H)。H・・和 N・・分别是超平衡 氢原子和超平衡氮原子,是体系中的激活粒子。将方程式(1)移项得方程式(2):

 $C(gra) + X[(1-\lambda)(H \cdot -1/2H_2) + \lambda(N \cdot -1/2N_2)] → C(dia)$ (2) 只要耦合反应常数 X 不是太小、可以使反应式(2)的 dG < 0、使反应向右进行。方程式(2) 的 左方 {C(gra) + X[(1-\lambda)H \cdot -1/2H_2) + \lambda(N \cdot -1/2N_2)]}称为碳氢氢体系的激活石墨 项。激活石墨项体现了反应的耦合作用,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。在这种特定的状态下,制备得到金刚石在 热力学上是可行的。根据前文的研究,取 X 为 0.28 来计算激活石墨的热力学数据并代替石墨 的热力学数据,用通常自由能最小化的热力学程序就可以计算碳氢氢体系生长金刚石的非平

・ + 通讯联系人。

[•] 收稿日期:1998-01-08。 收修改稿日期:1998-04-20、

国家自然科学基金(No.59772029)和"八六三"高科技基金(No.863-715-010-0050)资助项目。

第一作者,刘志杰,男26岁,在读博士研究生।研究方向:金刚石等亚稳态薄膜材料的生长实验及其机理。

衛定态相图。

÷.

2 结果与讨论

计算得到的碳氢氯体系金刚石生长的相图和实验点的对比参见图 1。图中的实三角代表 近几年在国际刊物上发表的实验点,均取自参考文献[1~9]。从图上可以看出:最近几年的实 验点均落在理论所预言的金刚石生长区中,说明该理论相图既可以应用于碳氢和碳氢氧体系 金刚石生长实验的理论分析,也可以应用于碳氢氮体系实验研究的理论分析,为今后该体系的 实验研究提供条件选择的定量化的依据。

图 2 是系统压力对碳氢氮体系金刚石薄膜淀积条件的影响(λ=0.05)、图中曲线的压力分 别为 1.10 和 100 kPa。从图中可以看出、当系统压力升高、金刚石生长区向碳高浓度方向移动。



图 1 碳氢氮体系金刚石生长相图与实验结果的比 较 Fig. 1 Comparison of diamond growth phase diagram

with experimental results



图 2 压力变化对金刚石淀积条件的影响

Fig. 2 Effect of pressure on diamond deposition condition

3 结 论

本文非平衡热力学耦合模型首次计算得到了 C-H-N 体系金刚石生长非平衡定态投影相图,经与近几年在国际刊物上发表的实验结果相比较,理论与实验事实符合良好。可以为今后 该体系金刚石生长的实验研究提供实验条件优化的理论依据。还通过相图,计算得到了压力变 化对金刚石生长区影响的规律:压力增大,金刚石生长区向碳高浓度方向偏移。

参考文献

[1] Muller-Sebert W., Worner E., Fuchs F. Appl. Phys. Lett., 1886, 88(6), 759~760.

[2] Badzian A. Badzian T., Lee S. T. Appl. Phys. Lett., 1993, 82(26), 3432~3434.

[3] Locher R., Wild C., Herres N. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(1), 34~36.

[4] Jin S., Moustakas T. D. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(4), 403~405.

[5] SamLenski R., Haug C., Brenn R. Appl. Phys. Lett., 1995, 87(19), 2798~2800.

[6] Shah S. I., Waite M. M., Walls D. J. Durn. Mater. PV 95-4, 1995, , 142~150.

- [7] Bohr S. . Haubner R. , Lux B. Appl. Phys. Lett. , 1998, 68(8), 1075~1077.
- [8] Tsang R. S., Rego C. A., May P. W. Duam. Relat. Mater., 1997, 8, 247~254.
- [9] Chatei H., Bougdira J., Remy M. Dunn. Relat. Mater., 1987.6, 505~510.
- [10]WANG Ja-Tao(王季陶), ZHENG Pei-Ju(郑培菊) Ke Xue Tong Bau(Chun. Scs. Bull.), 1995, 40(11), 1056.
- [11] ZHANG Wei(张 卫), WANG Ji-Tao(王季陶), WAN Yong-Zhong(万永中) Wide Xuebas (Acta Physica Sunca), 1887, 48(6), 1237~1241.
- [12]Zhang Wei, Wan Yongzhong, Wang Jitao. Progress in Natural Science, 1997, 7(4), 478~482.
- [13] Wang Jitao, Wan Yongzhong, Zhang Wei, Liu Zhijie, Huang Zhongqiang. J. Mater. Res., 1997. 12(12), 3250~3253.
- [14]LIU Zhi-Jie(刘志杰), WAN Yong-Zhong(万永中), ZHANG Wei(张 卫), ZHANG Jian-Yun(张剑云), WANG Ji-Tao(王季陶) Gav Deng Xuernav Huarue Xue Bav(Chem. J. Chanese Unar.), 1998, 19(5).

UTILIZATION OF NON-EQUILIBRIUM STATIONARY PHASE DIAGRAMS IN C-H-N SYSTEM DIAMOND DEPOSITION

LIU Zhi-Jie ZHANG Wei ZHANG Jian-Yun DING Shi-Jin WANG Peng-Fei WANG Ji-Tao⁺

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

Non-equilibrium diamond growth phase diagram for C-H-N system was calculated based on non-equilibrium thermodynamics and coordinates well with published experimental results. Principles of diamond growth region vary with system pressures were obtained by using calculated phase diagrams. Therefore, the phase diagrams can guide the experimental research.

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