

人造金刚石低压气相生长的相图计算^{*}

张 卫 王季陶[†] 万永中

(复旦大学电子工程系, 上海 200433)

(1996 年 5 月 24 日收到)

用非平衡热力学耦合模型计算了由 CH_4/H_2 , CO/H_2 和乙炔火焰等气相体系生长金刚石的相图. 与经典平衡热力学理论计算结果不同的是这些相图都有一个金刚石生长区存在. 相图中的金刚石生长区是实现金刚石气相生长的热力学基础, 它的存在体现了超平衡氢原子等激活粒子对石墨的激活和对金刚石的稳定作用. 计算的相图与报道的实验结果基本相符, 因而对金刚石气相生长的理论和实验研究具有重要的指导意义.

PACC: 8115H; 8130; 0570

1 引 言

自 80 年代以来, 人造金刚石的低压气相生长技术取得了很大突破, 已先后发展了热丝 CVD、微波、直流等离子体 CVD、氧炔火焰、激光辐射等多种制备方法^[1,2]. 然而按照经典平衡热力学理论的计算, 低压下金刚石只是碳的亚稳相, 石墨才是稳定相. 只有当压力超过大约 1.5 GPa 时, 金刚石才可能取代石墨成为稳定相. 因而用经典的平衡热力学不能很好地解释人造金刚石在低压气相中稳定生长的实验事实. 近年来, 虽然 Sommer, Bar-Yam 及 Yarbrough 等提出了准平衡模型^[3]、缺陷稳定化模型^[4]与表面反应模型^[5], 但这些模型仍然无法从热力学角度回答为什么低压气相中处于亚稳态的金刚石能够生长, 而处于稳态的石墨的生长反而被抑制这个基本问题.

1990 年王季陶等提出了非平衡热力学耦合模型(早期也称为化学泵模型)^[6-8], 认为在金刚石的低压气相生长中, 由于超平衡氢原子等激活粒子的作用, 一定条件下金刚石有可能取代石墨而成为稳定相, 从热力学角度肯定了金刚石能够在低压气相中稳定地生长. 利用这一模型, 本文计算了由 CH_4/H_2 , CO/H_2 和乙炔火焰等气相体系生长金刚石的相图.

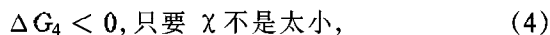
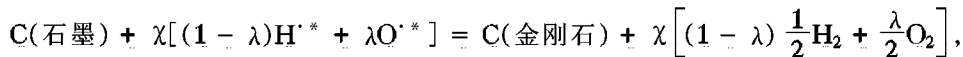
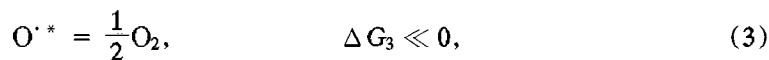
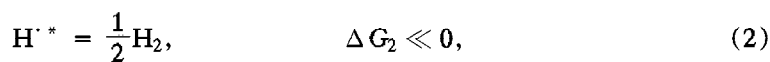
2 相图的计算方法

很多研究表明^[9-11], 人造金刚石的气相生长体系是一个非平衡体系, 体系中有超平衡氢原子或其他激活粒子存在. 这些激活粒子往往是金刚石气相生长必不可少的条

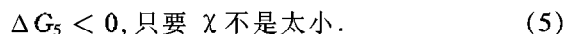
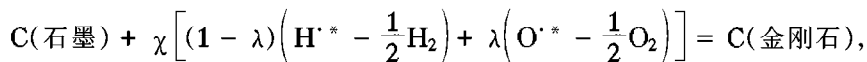
^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

件^[12]. 考虑在金刚石气相生长体系中既有超平衡氢原子也有超平衡氧原子存在的情况, 那么非平衡热力学耦合模型可简单地用下面的反应式来表述:

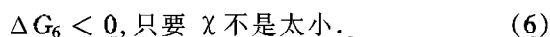
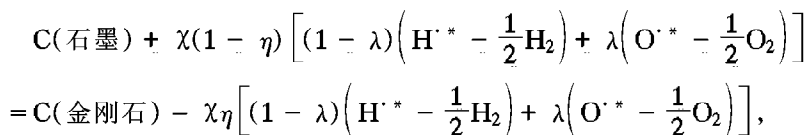


式中 ΔG_i ($i=1, 2, 3, 4$) 是反应 i 的吉布斯自由能; $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 分别代表超平衡氢原子和超平衡氧原子; λ 是体系中氧的摩尔浓度与氢和氧总的摩尔浓度的比值; χ 称为耦合系数. 反应式(1)表示低压下在通常的平衡体系中金刚石是亚稳相, 石墨是稳定相, 因为反应式(1)的自由能变化为正. 反应式(2)和反应式(3)表示 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 极不稳定, 很容易生成氢分子和氧分子. 反应式(4)是反应式(2)和反应式(3)与反应式(1)的耦合. 只要耦合系数 χ 不是太小, 反应式(4)的自由能变化将小于零. 将反应式(4)写成



反应式(5)的等号左边可以作为一个整体, 表示 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 作用下的石墨相. 只要耦合系数 χ 不是太小, 反应式(5)的自由能变化将小于零, 说明在 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 作用下, 金刚石已取代石墨成为了稳定相.

反应式(5)只是考虑到 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 对石墨相的激活作用, 而在某些实验条件下, $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 既对石墨相有激活作用, 也对金刚石有稳定作用. 所以可将 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 的作用分成两部分: 一部分为 η , 表示稳定金刚石作用所占的比例; 另一部分为 $1-\eta$, 表示激活石墨所占的比例. 这样反应式(5)将可以写成



反应式(6)的等号右边作为一个整体, 即 $\left\{\text{C(金刚石)} - \chi\eta\left[(1-\lambda)\left(\text{H}^{\cdot*} - \frac{1}{2}\text{H}_2\right) + \lambda\left(\text{O}^{\cdot*} - \frac{1}{2}\text{O}_2\right)\right]\right\}$, 表示 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 作用下的金刚石相, 称为稳定化金刚石; 反应式(6)的等号左边也作为一个整体, 即 $\left\{\text{C(石墨)} + \chi(1-\eta)\left[(1-\lambda)\left(\text{H}^{\cdot*} - \frac{1}{2}\text{H}_2\right) + \lambda\left(\text{O}^{\cdot*} - \frac{1}{2}\text{O}_2\right)\right]\right\}$, 表示 $\text{H}^{\cdot*}$ 和 $\text{O}^{\cdot*}$ 作用下的石墨相, 称为激活石墨. 则反应式(6)可简单地写为



反应式(7)清楚地表明在金刚石的低压气相生长中,只要耦合系数 χ 不是太小,由于 H^* 和 O^* 的作用,石墨已是亚稳相,而金刚石成为稳定相.因此,这样条件下由气相中生长的固态碳就应该是金刚石,而不是石墨.

在上面的分析中,耦合系数 χ 是一个非常重要的参数,它的大小体现了 H^* 等激活粒子作用的强弱.假如耦合系数很小,反应式(7)自由能变化仍大于零,说明石墨仍然比金刚石稳定,那么气相体系中仍将生长石墨,而不是生长金刚石.由此可见,耦合系数的值不要太小是低压下金刚石取代石墨成为稳定相的条件.超平衡氢原子等激活粒子作用的强弱往往受到某些实验条件的影响,因而不同实验条件下耦合系数的值可以不同.稳定金刚石作用所占比例 η 的值在不同实验条件下也不一定相同.那么计算不同方法和不同气相体系生长金刚石的相图时应该考虑到这种差别.目前耦合系数 χ 和稳定金刚石作用所占比例 η 的大小从理论上尚无法求出,只能依据实验结果来确定.

我们已经计算出超平衡氢原子和超平衡氧原子的热力学数据^[8,13],再由石墨、金刚石、氢气和氧气的的数据,根据反应式(6)不难计算稳定化金刚石和激活石墨的热力学数据.然后考虑到金刚石生长时各气相体系可能发生的化学反应,编制自由能最小化的热力学程序就可以计算出该气相体系生长金刚石的相图.

3 计算结果与讨论

CH_4/H_2 是生长金刚石最常用的气相体系.由于体系中不含有氧,在金刚石生长过程中只有 H^* 起激活石墨和稳定金刚石的作用,因此计算相图时就不考虑 O^* 的作用,即计算时 λ 值取零.图 1 是压力为 4.8 kPa,耦合系数 χ 取 0.28,稳定金刚石作用所占比例 η 取 0 时计算的结果.可以看到,相图分成三个区域,分别称为气相区、金刚石生长区和非金刚石碳生长区.其中金刚石生长区由激活石墨线和金刚石线围成.在金刚石生长区金刚石是稳定相,而石墨成了亚稳相.这同经典的平衡热力学理论的计算结果完全不同.在经典平衡热力学计算的 CH_4/H_2 体系生长固态碳的相图中,只有气相区和石墨生长区,而没有金刚石生长区.

图 1 所示的金刚石生长区是制备过程中超平衡氢原子对石墨激活作用的结果,它的存在证明了非平衡热力学耦合模型分析的正确性.图 1 标出了 Matsumoto 等^[14]报道的实验结果.实验点几乎都落在了相图的金刚石生长区.

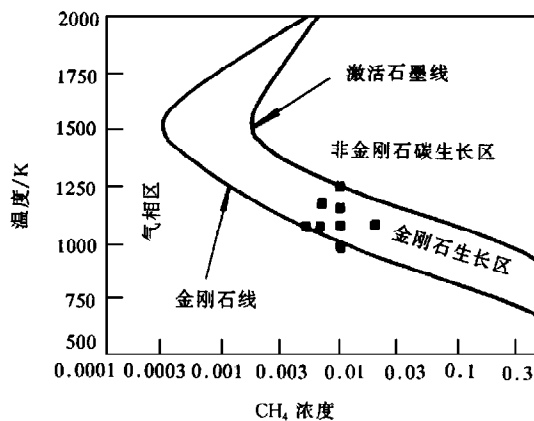


图 1 4.8 kPa 压力下用 CH_4/H_2 生长金刚石的相图(图中 ■ 代表 Matsumoto 等生长金刚石的实验点)

1988 年 Ito 等^[15]用 CO/H_2 气体的等离子体增强化学汽相淀积(PECVD)制备出高质量的金金刚石薄膜. 本文计算了压力为 0.248 kPa 及 5.3 kPa 时, 由 CO/H_2 气体生长金刚石的相图, 分别如图 2、图 3 所示. 计算时耦合系数取 0.2, 稳定金刚石所占比例取 0.8. 由于 CO/H_2 气体中含有氧, 所以计算时必须同时考虑超平衡氧原子的作用. 可以看到, 图 2 与图 3 所示的相图也由气相区、金刚石生长区和非金刚石碳生长区三部分组成. 与图 1 有所

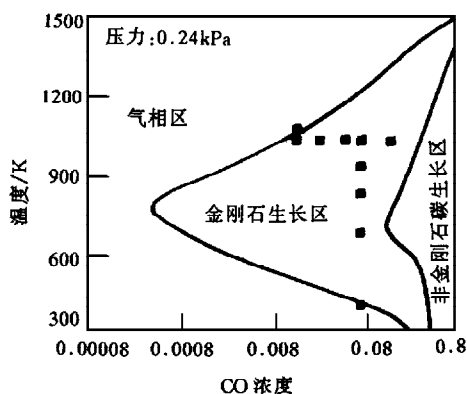


图 2 压力为 0.248 kPa 时由 CO 和 H_2 生长金刚石的相图(图中■代表 Muranaka 等生长金刚石的实验点)

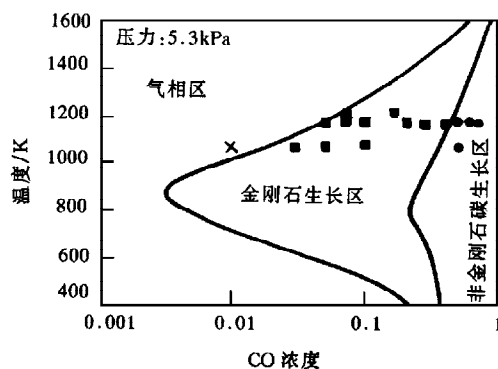


图 3 压力为 5.3 kPa 时由 CO 和 H_2 生长金刚石的相图(图中■代表生长金刚石的实验点, ●代表生长非金刚石碳的实验点, ×代表无固态碳生长的实验点)

不同的是, 图 2 和图 3 中的金刚石生长区是超平衡氢原子和超平衡氧原子共同作用的结果. 图 2 中标出了 Muranaka 等^[16,17]的实验结果, 考虑到实验中温度的测量不可避免地会有小的偏差, 我们计算的相图与 Muranaka 的实验结果还是基本相符的. 图 3 中标出了 Ito^[15], Saito^[18], Hirabayashi^[19] 和 Ramesham^[20]报道的实验结果, 这些实验结果有生长出金刚石的, 也有生长出非金刚石碳和没有固态碳生长的. 可以看到, 生长金刚石的实验点都在相图的金刚石生长区, 没有固态碳生长的一个实验点正好在气相区, 而生长出非金刚石碳的实验点也都在非金刚石碳生长区. 说明我们计算的相图与实验结果完全相符, 再次证明了非平衡热力学耦合模型对金刚石气相生长的分析是合理的.

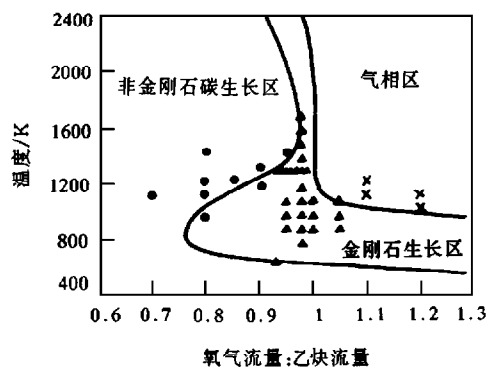


图 4 常压下用乙炔燃烧生长金刚石的相图(图中▲代表生长金刚石的实验点, ●代表生长非金刚石碳的实验点, ×代表无固态碳生长的实验点)

年来颇受人们的重视. 图 4 是本文计算的常压下用乙炔燃烧生长金刚石的相图, 计算时耦合系数取 0.32, 稳定金刚石所占比例取为 0. 相图中也有金刚石生长区的存在. 图中标出

常压下用乙炔燃烧制备金刚石, 由于具有成本低、操作简单和生长速率快等优点, 近

了 Hirose^[21], Snail^[22], Hanssen^[23], Phillips^[24] 和 Weimer^[25] 等报道的实验结果. 可以看到, 生长出金刚石的实验点都落在金刚石生长区; 生长非金刚石碳的实验点除个别外都位于相图的非金刚石碳生长区; 而没有生长出任何固态碳的实验点则位于相图的气相区. 由此可见, 在实验误差允许的范围内, 图 4 所示的相图与实验结果也基本相符.

4 结 论

本文用非平衡热力学耦合模型计算了由 CH_4/H_2 , CO/H_2 和乙炔火焰等气相体系生长金刚石的相图, 证实了该模型所预言的金刚石生长区的存在. 相图中的金刚石生长区是超平衡氢原子等对石墨的激活和对金刚石的稳定作用的结果. 本文计算的相图与报道的大量实验结果很好相符, 因而对人造金刚石气相生长的理论和实验研究都具有重要意义.

- [1] P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.*, **1**(1991), 1.
- [2] P. K. Bachmann, W. Van Enckevort, *Diamond Relat. Mater.*, **1**(1991), 1021.
- [3] M. Sommer, F. W. Smith, *Solid State Communication*, **69**(1989), 775.
- [4] Y. Bar-Yam, T. D. Moustakes, *Nature*, **342**(1989), 786.
- [5] W. A. Yarbrough, MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 28 1989, p. F13.
- [6] J. T. Wang, C. B. Cao, P. J. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994), 278.
- [7] 王季陶、郑培菊, 科学通报, **40**(1995), 1056.
- [8] J. T. Wang, Z. Q. Huang, Q. H. Yang *et al.*, Proc. of 13th International Conf. on CVD, The Electrochem. Soc., Inc., Los Angeles, May 1996, p. 727.
- [9] W. Piekarczyk, W. A. Yarbrough, *J. Crystal Growth*, **108**(1991), 583.
- [10] M. Frencklach, H. Wang, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 1520.
- [11] D. G. Goodwin, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 6888.
- [12] F. G. Celii, J. E. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 1031.
- [13] J. T. Wang, P. J. Zhang, Q. H. Yang *et al.*, Diamond Materials IV, eds. K. V. Ravi, J. P. Dismukes (The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey, 1995), p. 13.
- [14] S. Matsumoto, Y. Sato, Y. Tsutsumi *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 3106.
- [15] K. Ito, T. Ito, I. Hosoya, *Chemistry Letters*, (1988), 589.
- [16] Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera, *Surface and Coating Technology*, **47**(1991), 1.
- [17] Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 6247.
- [18] Y. Saito, K. Sato, K. Goni *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 1246.
- [19] K. Hirabayashi, S. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 1151.
- [20] R. Ramesham, M. F. Rose, R. F. Askew, Diamond Materials IV, eds. K. V. Ravi, J. P. Dismukes (The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, New Jersey, 1995), p. 182.
- [21] Y. Hirose, S. Amanuma, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 6401.
- [22] K. A. Snail, R. G. Vardiman, J. W. Glesener *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 7561.
- [23] L. M. Hanssen, K. A. Snail, W. A. Carrington *et al.*, *Thin Solid Films*, **196**(1991), 271.
- [24] R. Phillips, J. Wei, Y. Tzeng, *Thin Solid Films*, **212**(1992), 30.
- [25] R. A. Weimer, T. P. Thorpe, K. A. Snail, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 641.

PHASE DIAGRAM CALCULATION OF DIAMOND GROWTH FROM LOW PRESSURE GASES

ZHANG WEI WANG JI-TAO WAN YONG-ZHONG

(*Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 24 May 1996)

ABSTRACT

The phase diagrams of diamond growth from CH_4/H_2 , CO/H_2 gases and oxyacetylene flames are calculated by non-equilibrium thermodynamic coupling model in the paper. These phase diagrams are different from those derived from classical equilibrium thermodynamic theory. A diamond growth region, which is the thermodynamic basis of diamond synthesis, exists in each calculated phase diagram. The diamond growth region reflects the roles of those activated particles such as super-equilibrium atomic hydrogen during diamond deposition. The calculated phase diagrams are agreement with many reported experimental results, and they will be of favor of theoretical and experimental studies of diamond growth from gas mixtures.

PACC: 8115H; 8130; 0570