

# 模板对异构体选择性生长的动力学控制作用与 化学气相沉积金刚石的生长机理

马丙现 贾瑜 姚宁 杨仕娥 张兵临

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(2004 年 9 月 16 日收到, 2004 年 11 月 18 日收到修改稿)

阐述了模板的动力学控制作用对大尺度有序结构特别是亚稳相的生长, 对自由能相差很小的异构体的选择生长所具有的重要作用. 汲取现有金刚石生长理论的合理思想, 以模板概念为基础给出了对化学气相沉积(CVD)过程的动力学热力学综合描述: 1) 碳原子在碳氢化合物中的化学势高于固相碳, 气相碳氢化合物的碳原子有可能落到化学势较低的固态碳的各种异构体. 2) 气相碳通过表面反应实现向固相碳的转化. 3) 表面的模板作用是控制气相碳原子转换方式的主要动力学因素, 不同的表面(石墨各种取向的表面及金刚石不同取向的表面)选择了落入其上的碳原子的结构方式及能量状态. 4) 因此, 衬底的不同区域可发生几种不同的独立的表面反应过程, 这些反应对应于不同表面的生长. 5) 而这些表面反应的方向性及速度受表面临域热力学因素的影响, 反应的方向性决定了某种晶面是生长或刻蚀, 在特定的温度、压强及各种气体分压下可以实现金刚石的生长和石墨的刻蚀. 6) 衬底局域晶格结构及键价结构和衬底表面气相的温度、压强及各种气体分压等热力学条件共同决定了成核的临界条件. 7) 与外界有能量和物质交换的等离子体系统, 以及气相中发生的一系列化学反应, 仅起到了维持某种固相表面生长所需要的非平衡热力学条件和化学条件的作用. 金刚石和石墨表面具有的模板动力学控制作用, 在特定热力学条件下主导自身外延层的生长方式, 异质衬底的某些局域微观结构可以作为新相生长成核的局域模板, 不同材料、不同的处理方法、及不同的化学环境下的衬底具有不同的局域微观结构, 从而决定了多晶薄膜的取向优势.

关键词: 模板, 异构体, 选择性生长, 金刚石薄膜

PACC: 6855, 6860

## 1. 引言

随着金刚石薄膜合成技术的发展, 金刚石薄膜的质量也不断得到提高. 但现有的生长技术所生长的金刚石薄膜, 薄膜中的残余热应力状态、薄膜与衬底的界面状态、附着强度及薄膜取向生长特征, 以及掺杂和大面积均匀生长等方面都存在一些需要解决的问题, 困扰着金刚石薄膜的工业化进程. 而这些问题都直接或间接与金刚石薄膜的生长过程有密切关系. 要成功解决上述问题, 实现低温低压优质金刚石薄膜的可控制生长, 有赖于对低温低压金刚石薄膜生长机理的更为深入的理解.

从 20 世纪 80 年代起, 先后不断有人提出了多种理论模型, 这些模型可分为三大类: 动力学模型<sup>[1-3]</sup>, 热力学模型<sup>[4-6]</sup>和化学泵模型<sup>[7,8]</sup>.

金刚石气相生长与其他晶体生长相比, 最重要的特点在于组成金刚石的碳原子可以有两种最基本

的晶态形式存在(金刚石和石墨), 而金刚石和石墨相比为亚稳态. 气相生长过程中, 从两种异构体中选择性生长亚稳相的金刚石的机理成了所有金刚石生长理论必须首先说明的问题. 同时, 作为描述化学气相沉积(CVD)过程的理论模型必须能够说明气相生长过程的以下特征: 1) 碳氢二元等离子体中超平衡氢的作用; 2) 能够给出选择生长金刚石的热力学条件; 3) 异质成核; 4) 织构生长.

金刚石生长过程的现有理论, 其不足之处在于忽视了晶体表面结构本身对选择生长的影响, 同时, 现有理论未能将影响生长过程的热力学、动力学两种因素同时纳入到同一理论之中. 因而现有单独某一种金刚石生长理论, 不能给出全部气相金刚石生长实验现象的完整解释.

本文在简要分析已有理论模型的本质及局限性的基础上, 以模板概念为基础, 阐述了选择性生长金刚石的机理, 给出了对 CVD 过程的动力学热力学综合描述的理论.

## 2. 已有气相金刚石薄膜生长理论的局限性

### 2.1. 动力学模型

动力学模型的主要代表有两个:其一为原子氢择优腐蚀模型<sup>[1]</sup>;其二为动力学控制模型<sup>[2,3]</sup>.

#### 2.1.1. 原子氢择优腐蚀模型的局限性

Spitsyn 认为在没有超平衡氢原子参加时<sup>[1]</sup>,甲烷分解为石墨和金刚石的速率是处于同一个数量级的,选择适当的动力学条件,可使金刚石的淀积或生长速率比石墨稍高一些.但是石墨和金刚石对腐蚀剂的反应活性却有极大的差别,即原子氢腐蚀石墨的速度远高于腐蚀金刚石的速度.当甲烷和氢气的混合气体中引入超平衡原子氢后,甲烷的热分解作用和原子氢的腐蚀作用加在一起就出现了金刚石生长速率为正,而石墨的生长速率为负(即石墨被腐蚀掉了)的情况.因此可以说原子氢对石墨以及其他非金刚石碳具有择优腐蚀的作用.

这一模型解释金刚石的选择性生长时,强调了超平衡原子氢的选择性刻蚀作用.可以形象地把这一模型看作是金刚石的“提纯模型”,如果有金刚石和石墨的混合物,通过这一过程使金刚石得到纯化.但是选择性刻蚀并不等同于选择性生长,甲烷的分解与石墨和金刚生长根本不能等同,其不足之处就在于没有阐明生长过程的本质.金刚石(或石墨)怎样形成的?是通过平衡结构相变还是通过表面反应?这在原子氢择优腐蚀模型中没有答案.

#### 2.1.2. 动力学控制模型的局限性

该模型认为低压金刚石气相生长是动力学的因素而不是热力学的因素在起控制作用,模型示意如图 1.其要点为:1) 低压金刚石气相生长是动力学因素控制而不是热力学因素控制的.2) 碳氢化合物自身的化学势能量较高.3) 当碳氢化合物热分解时,有可能分解生成石墨,也有可能分解生成金刚石.4) 虽然在低压下金刚石是亚稳态,石墨是稳态,石墨与金刚石的自由能相差很小,而且石墨与金刚石之间有足够高的势垒.只要控制好动力学参数,就有可能主要得到金刚石而不是石墨.

该模型给出了 CVD 条件下固相碳生长的本质:碳原子在等离子体气氛中具有比固相碳更高的化学势,固相碳的生长是气相碳原子向固相碳的转换,而不是固相之间的结构相变.某种固相碳的生长与另

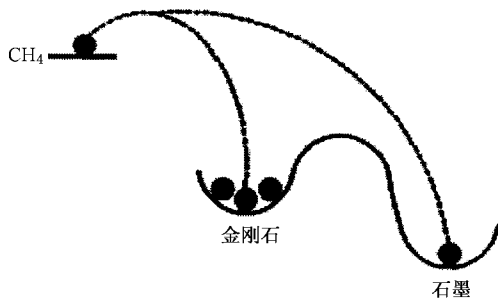


图 1 动力学控制模型示意图

一种固相碳的生长相互独立.但并没有给出控制金刚石选择性生长的动力学因素以及生长的具体过程,也忽视了热力学条件及化学条件对生长动力学因素的影响.

### 2.2. 热力学模型

热力学模型的主要代表为准平衡模型<sup>[4]</sup>、表面反应模型<sup>[5]</sup>、缺陷诱导稳定化模型<sup>[6]</sup>.

#### 2.2.1. 准平衡模型的局限性

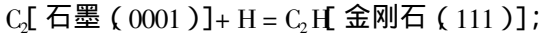
该模型假设氢分子在石墨表面吸附和平衡反应后,只能有 20% 的氢分子能够脱附返回气相;而氢分子在金刚石表面吸附和平衡反应后,则能 100% 脱附返回气相.根据这一假设,在修改后的准平衡相图中,石墨相线移到了金刚石相线的右方,这样就在石墨与金刚石两条气固相线之间出现了一个单纯的金刚石固相区.利用该模型得到的碳-氢二元体系相图,利用热丝法生长人造金刚石薄膜的实验点正好处于该相区中,为该模型提供了有力的实验支持.

但该模型试图给出碳氢二元体系的石墨、金刚石和气相三相平衡相图,是一宏观理论,因气相金刚石生长并不是石墨和金刚石两相的转化问题,而是由动力学过程主导的表面化学反应,重画金刚石和石墨两相相区,不考虑动力学过程,不能反映生长的微观本质.另外,这一模型的前提是氢分子在石墨表面吸附只能有 20% 的氢分子能够脱附返回气相;而氢分子在金刚石表面吸附后,则能 100% 返回气相.这意味着氢的存在降低了石墨相的活性,使石墨相难于生长或被刻蚀,与原子氢择优刻蚀模型相矛盾.

#### 2.2.2. 表面反应模型的局限性

Yarbrough 针对激活低压人造金刚石工艺提出了表面反应模型<sup>[5]</sup>.该模型的基本要点是:1) 低压人造金刚石气相生长是一个表面反应过程,因此反应是否发生主要取决于表面热力学的变化;2) 表面反

应的基本表达式为



3) 由于氢化金刚石表面  $C_2H[\text{金刚石}(111)]$  比石墨表面  $C_2[\text{石墨}(0001)]$  更稳定, 所以上述反应应该向右方进行。

根据这一理论模型, Yarbrough 估算了金刚石表面与石墨表面的稳定性, 得到的结论是金刚石表面与石墨表面的稳定性随超平衡原子氢的浓度变化, 超平衡原子氢浓度高时, 金刚石表面比石墨表面更稳定。

该模型的优点是与原子氢建立了联系, 即不同固相碳的稳定性是超平衡原子氢浓度的函数。然而超平衡原子氢浓度的高低取决于热丝温度(或射频功率、或微波功率)和衬底温度等工艺参数, 显然该结论与实验观察是相符合的。

表面反应模型基本点是: 金刚石的生长过程是表面反应过程, 反应是否发生主要取决于表面热力学的变化对石墨表面和金刚石表面相对稳定性的影响。这一理论模型虽然指出了化学气相沉积过程是表面反应过程, 但仅仅从热力学角度说明石墨表面和金刚石表面的相对稳定性, 而忽视了表面结构自身与碳原子微观动力学相互作用对选择生长应具有的作用, 把金刚石的生长和石墨的生长相对立, 试图通过表面反应这一中间过程建立石墨到金刚石转化的途径。实际过程不存在如反应表达式表达的石墨到金刚石的转化过程; 如果石墨和金刚石表面都是稳定的, 相对稳定性就不能说明两相的选择性生长; 不能说明某些条件下两相同时生长; 不能说明成核对衬底的依赖关系; 不能说明相对稳定性有差别的不同晶面(不同表面相)的选择生长。

### 2.2.3. 缺陷诱导稳定化模型的局限性

Bar-Yam 等人提出了以缺陷诱导稳定化的观点解释低压人造金刚石的热力学理论模型<sup>[6]</sup>。其基本要点是: 在石墨晶体中产生一个空位缺陷引起石墨晶体能量的增加远大于在金刚石晶格中产生一个空位缺陷引起金刚石晶体能量的增加量。当石墨晶体和金刚石晶体中存在同样大量数目的缺陷时, 石墨与金刚石的稳定性就发生了反转。因此在低压 CVD 工艺中更有利于生成含有大量缺陷的金刚石, 而不是含有大量缺陷的石墨。由于当时 CVD 法制备的金刚石通常都含有大量的缺陷, 因此这一模型当时被人们接受了。然而, 人们已经能利用低压 CVD 工艺制备出晶形非常良好、缺陷较少的金刚石晶体, 甚至

能在金刚石衬底上得更质量较好的金刚石外延层, 这一事实说明该模型的缺陷。

金刚石的气相沉积过程是表反应过程, 而该模型则试图通过说明块体石墨和金刚石的相对稳定性说明金刚石的生成; 它不能说明为什么不生成能量最低的晶格完美的石墨晶体或金刚石晶体, 为了金刚石和石墨稳定性的翻转才生成能量更高存在大量缺陷的晶体存在逻辑上的困难。

### 2.2.4. 化学泵模型的局限性<sup>[7-9]</sup>

Wang 和 Carlsson 提出了化学泵理论<sup>[7]</sup>。该模型的基本要点是强调了外界能量的输入对低压金刚石气相稳定性的重要作用。外界能量是以带有较高能量的激活粒子——超平衡原子氢的形式输入的, 而且以一种化学能有选择地输入到某一物相(石墨与金刚石), 从而改变物相的稳定性。这种以超平衡原子氢缔合时释放的化学能输入石墨相, 使石墨相中碳原子的化学势提高的方式就称为“化学泵”效应。在化学泵模型中, 超平衡原子氢类似于起一种“泵介质”的作用, 使原来稳定的石墨相被泵升为亚稳态<sup>[10,11]</sup>。

化学泵模型从能量运输的角度说明了氢原子对石墨和金刚石两相的稳定性影响, 和表面反应模型本质上是相同的, 是一种宏观热力学模型, 也没有考虑动力学因素在生长过程中的作用。

## 3. 模板对异构体生长的选择

自然界中存在一类十分复杂的过程, 这些过程中可以从具有相近能量状态和结构稳定性的异构体中选择生长具有某一特定结构的相, 甚至于亚稳相。从统计的观点看根本无法完成, 而模板概念对于说明这些过程具有重要作用, 最为典型的例子是生命体中发生的物化过程。

DNA 分子的严格复制, 蛋白质的稳定合成是生命现象的基础。给定合成一个 DNA 分子或蛋白质分子所需原子的种类和数量, 这些原子在序列及空间结构上将组合出几乎无穷种类的异构体。因此, 直接给定合成一个 DNA 分子或蛋白质分子所需原子的种类和数量, 合成出表现生命特征的 DNA 分子或蛋白质分子具有极小的概率, 无法在有限时间内完成特定的生命过程; 表现生命特异性的异构的 DNA 分子或蛋白质分子具有相近能量状态和结构稳定性, 即使是能够在有限时间内合成出 DNA 分子或蛋白

质分子,也不能保证生命过程中所合成 DNA 分子和蛋白质分子结构的一致性和稳定性,而这种一致性和稳定性又不可能通过这些异构体之间的结构相变来实现。

对于这类低概率大尺度结构的生长以及它们的异构体的选择性生长,归因于模板的存在。对于蛋白质的合成,模板指的是 RNA,模块指的是氨基酸,通过 RNA 的模板作用实现了蛋白质合成,同时,实现了对蛋白质特定结构的选择(在异构体中选择)。

具有特定原子基团、特定几何对称性、特定电子对称性、特定键价结构以及特定周期性等构成特定的表面结构特征,这种结构特征在特定过程中具有选择生长某种特定结构的对象的作用。我们把表面结构特征以及它所具有的对某种过程中生成特定结构对象的选择作用抽象为模板。模板的动力学控制作用表述为以下几个方面。

1)从结构上说,模板决定了特定原子基团在模板上特定位置的特定的结合方式,维持再生物质大尺度上的有序性、一致性和稳定性,起到了对再生物质结构上的选择作用。

2)从能量角度看,模板决定了原子基团的能量最低的结合方式,使体系处于特定的亚稳能量状态。

3)由量子力学原理,特定结构的有序模板构成了空间特定结构的有序势阱,增加了按特定方式俘获原子基团的概率,从而,使无序基团生长有序结构的低概率事件变成了由模板主导再生有序结构的高概率事件。

模板对再生结构具有动力学控制作用,并且由于这种动力学控制作用,使得特定模板从反应物可生成的即使只有很小差别的异构体中,选择性生成与模板相应的特定结构的对象。模板的动力学控制作用,及其对具有许多异构体的某种特定结构生长的选择性,在生物体中细胞内的生化反应中十分重要而普遍。生物学上对 RNA 结构的了解十分必要,但即使对它的结构有很细致的了解,代替不了模板这一概念对 RNA 作为一个整体对蛋白质生长结构形成过程的控制作用的说明。

晶体生长过程中晶面的结构特征对生长过程具有模板作用,在一般的晶体生长过程中,晶粒的不同晶面结合能具有微小的差异,在同一热力学条件下,不同晶面可以同时生长,就是晶面模板对生长选择作用的体现。

在一般的晶体生长过程中,不去强调晶面的模

板作用对我们理解整个晶体生长的行为特征不会产生多大影响,但是,从两种异构体(金刚石和石墨)中选择生长亚稳相(金刚石),如果不考虑晶面本身的模板作用对生长过程的选择作用,就会影响到对金刚石生长的全部实验结论的全面理解。

对于化学气相沉积过程,模板指的是石墨或金刚石等固相碳的各个晶面的结构特征。虽然表面物理学中对表面的几何结构特征和电子学结构特征作了大量深入细致的研究,如,表面原子的再构,表面的吸附,表面电子态密度等,从实验和理论两个方面都给出了很好的描述,但是,晶体表面结构强调的仅仅是表面自身的结构特征,模板这一概念强调不仅仅模板自身的结构特征,重在强调了模板的结构特征对再生特定结构的控制。因此,我们用模板概念而不直接用晶体表面结构去说明金刚石生长过程,其具体作用表述如下:

1)金刚石或石墨不同晶面维持新增碳原子层与自身结构的一致性,金刚石模板在氢原子钝化表面的情况下,倾向于使新增碳原子维持  $sp^3$  杂化状态,而石墨表面将诱导碳原子由  $sp^3$  杂化状态向  $sp^2$  杂化状态的退化。具有某一特定结构的晶面上结合的碳原子只能以特定方式结合上去。

2)虽然单个  $sp^3$  杂化键比  $sp^2$  杂化键具有更高的能量,但是在金刚石表面,如果新增碳原子以  $sp^2$  杂化方式结合进去将引起周围表面结构的变化使体系能量升高,而只有以  $sp^3$  方式结合进去具有更低的能量,才更稳定(类似单晶金刚石中的  $sp^2$  缺陷使能量升高)。

3)特定结构的晶面在空间构成了俘获碳原子基团的特定结构的周期性势阱,增加了按特定方式俘获碳原子的概率,从而,使无序碳原子生长有序固态结构的低概率事件变成了由模板主导,通过表面反应再生有序固态结构的高概率事件。也就是在表面生长金刚石比气相直接凝聚为金刚石具有更高的概率。

现有大部分金刚石生长理论解释选择性生长金刚石的出发点在于热力学条件影响两种异构体的稳定性,实现通常条件下两种异构体的稳定性的反转,从而实现异构体中在通常条件下为亚稳相的物质的选择性生长。

实际上,考虑到模板的动力学控制作用,即使没有实现热力学意义上两相稳定性的反转,亚稳相仍然可以被选择生长。

我们强调模板的动力学控制作用,但我们并不否定热力学因素对生长过程的影响,而是通过模板概念的引入,使动力学因素与热力学因素对生长过程影响的说明得到统一。

#### 4. 对金刚石生长过程的动力学热力学的综合理论描述

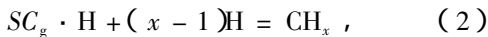
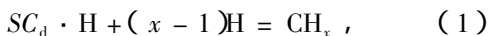
总结动力学控制模型、表面反应模型、氢原子刻蚀模型中合理的部分,考虑表面模板对异构体选择性生长的动力学控制作用,本文把金刚石生长过程的物理本质归纳如下:

1) 碳原子在碳氢化合物中的化学势高于固相碳。当气相碳氢化合物分解时,碳原子有可能落到化学势较低的石墨相或金刚石相。

2) 气相碳通过表面反应实现向固相碳的转化。

3) 表面的模板作用是控制气相碳原子转换方式的主要动力学因素,不同的表面(石墨各种取向的表面及金刚石不同取向的表面)选择了落入其上的碳原子的结构方式及能量状态。

4) 因此,不同的固态碳晶面上可发生不同的独立的表面反应过程,



$SC_d \cdot H$ ,  $SC_g \cdot H$  分别代表金刚石和石墨表面相。

5) 而这些表面反应的方向性及速度受表面热力学因素的影响,反应的方向性决定了某种晶面是生长或刻蚀,决定反应方向的条件用不等式表达为

$$\delta n(\mu_{SC_d \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) < 0, \quad (3)$$

$$\delta n(\mu_{SC_g \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) < 0, \quad (4)$$

$\delta n$  表示反应中各种成分摩尔数变化的最小比例因子,  $\mu_{SC_d \cdot H}$  和  $\mu_{SC_g \cdot H}$  分别表示金刚石和石墨表面的化学势是温度和压强的函数,也与不同的晶面有关,  $\mu_H$  和  $\mu_{CH_x}$  衬底表面附近氢原子和碳氢基团的化学势,是温度、压强及各种气体分压的函数。

6) 衬底局域晶格结构及键价结构和衬底表面气相的温度、压强及各种气体分压等热力学条件共同决定了成核的临界条件。

7) 与外界有能量和物质交换的等离子体系统,以及气相中发生的一系列化学反应,仅起到了维持某种固相表面生长所需要的非平衡热力学条件和化

学条件的作用。

#### 5. 动力学热力学的综合描述对金刚石生长过程一些主要现象的解释

对金刚石生长过程的这样一种描述,包含了动力学控制模型、表面反应模型、氢原子刻蚀模型中合理的部分,考虑了表面模板作用这一动力学控制因素,使动力学控制、表面反应、氢原子刻蚀统一到金刚石的生长过程之中,全面考虑了动力学控制因素与热力学因素对金刚石生长过程中异构体选择生长的作用,能够对金刚石生长过程中的各种实验现象给出更为完整自洽的解释。

##### 5.1. 金刚石和石墨的选择性生长

在化学气相沉积过程中,不同的固态碳的不同晶面所发生的化学反应的方式由模板的动力学控制作用决定,而对应这些反应进行的方向性由热力学条件决定。如果

$$(\mu_{SC_d \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) < 0$$

或

$$(\mu_{SC_g \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) < 0,$$

要求  $\delta n > 0$ , 这就意味着这些表面反应使对应的固相晶面被刻蚀,如果

$$(\mu_{SC_d \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) > 0$$

或

$$(\mu_{SC_g \cdot H} + (x-1)\mu_H - \mu_{CH_x}) > 0,$$

要求  $\delta n < 0$ , 表面反应使对应的固相晶面生长。因而,给出等离子体各种成分的化学势对温度压强及各组分分压的依赖关系,通过解上述确定反应方向的不等式,可以确定不同固态碳的不同晶面生长或被刻蚀对应的区间。氢原子的化学势与氢原子的分压有关,因而氢原子的存在通过影响其化学势影响某种反应进行的方向性,从而影响某种晶面刻蚀还是生长。在特定的温度、压强及特定气体分压下,可以实现石墨被择优刻蚀,或金刚石的选择生长。

##### 5.2. 成核特征对衬底的依赖性与异质局域模板

金刚石的化学气相沉积成核过程,不是气相碳原子直接凝聚的结果,同样是一种碳原子或含碳原子基团与异质衬底表面相互作用的过程。成核过程除了受热力学因素影响外,还与所选择的异质衬底的性质及表面状况有关,然而,已有的金刚石生长理论对此没有作出解释。

CVD 过程中,同质外延以体晶格所提供的表面为模板,生成一层一层新的结构上完全相同的同质层.异质衬底能否外延一种结构上相异的新的材料,既与将要形成的界面两侧晶格结构是否匹配有关,也与界面两侧键的对称性及键的特性有关.在两种材料晶格结构及界面两侧键的对称性及键的特性高度失配的情况下,一种材料便不能以另一种材料的完整晶面为模板通过表面反应形成新的有序结构.

实验上,金刚石能够在另一种异质材料上成核,应归因于异质材料表面局域模板的存在.这种局域模板指的是衬底表面局部区域特定的结构,包括晶格结构,键的对称性和键的特性.可能是某种缺陷,杂质,或衬底晶体完整表面的再构引起的局域微结构,或沉积初期堆积的碳原子随机组合的具有  $sp^3$  特征的局域微结构.从整体上看,异质衬底表面不具有外延生长所要求的模板特征.但从微观上看,在某些局域范围内(可能仅有几个原子的量级),具有和新生成相相匹配的晶格结构,键的对称性和键的特性,可以作为新相生长的模板.由于局域模板的作用,使新相(特别是亚稳相)的成核成为可能.

影响异质表面局域微观状态的因素有异质衬底的晶格结构、化学特性、表面缺陷种类及缺陷数量、表面杂质种类及数量和化学环境等.不同的因素对表面的局域特征的影响并不相同,从而使新相的成核密度及取向特征存在较大差异.衬底晶格结构及化学特性的不同,表面局部区域的化学环境也将不同.对衬底能否成核及成核密度和取向特征都有直接影响,表现为在同一实验条件下所成薄膜特征对衬底的依赖性.表面缺陷,表面杂质可以通过表面的预处理来获得,不同的处理方法将引起表面缺陷种类及缺陷数量,表面杂质种类及杂质数量的不同,最终表现为金刚石薄膜特征对衬底预处理的依赖性.化学环境对局域模板特征的影响有以下一些因素:衬底温度影响局域模板的活性及结构;气氛中某些原子基团如氢原子在表面的吸附可以影响局域模板键结构,从而影响成核数量及特征;某些衬底如单晶硅(100)面,加偏压以后,可能引起表面原子的再构或可能通过增加氢原子在表面的吸附率,从而极大地改变了衬底表面局域化学环境,使成核率极大地提高<sup>[12-15]</sup>.

### 5.3. 模板作用与取向生长

金刚石多晶膜的择优取向生长是人们最为关注

的问题之一,这里的取向指的是二维多晶膜中不同的晶粒取向生长的一致性,这里的取向优势指的是某一取向晶粒数对其他取向晶粒数的优势,而不是结晶学中单晶某一晶面对其他晶面的生长优势.

已有的关于取向生长的理论解释认为:1)气相中的较高甲基  $CH_3$  分压有利于(111)面的生长,而  $CH_2$  基团有利于(100)面的生长<sup>[16,17]</sup>,不同的实验条件,气氛中  $CH_3$  基团的浓度和  $CH_2$  基团的浓度的差别造成了取向优势的差别.2)加负偏压而不做任何预处理的 Si(100)面上可以生长出较好取向(100)特征的金剛石薄膜<sup>[12]</sup>,对这一现象普遍的看法是离子轰击作用理论,这一理论认为,在加负偏压的情况下,离子被加速到基底表面,对不同取向的金剛石晶粒进行选择刻蚀,由于(100)面的原子密度低,对沿(100)取向的晶粒刻蚀的速率最低,于是,得到(100)取向优势的多晶薄膜.

已有的关于取向生长的理论解释其本质可以归纳为:实验条件影响了不同晶面晶粒的生长速度,通过一定时间的生长,不同取向的晶粒相互覆盖,最终形成了某一取向晶粒占优势的薄膜,薄膜的组织特征主要在生长过程中完成,可以把所有这些理论解释为组织生长的“速度决定的,过程中完成的理论”.

不可否认,在金刚石多晶膜生长过程中不同取向的晶粒有不同的生长速率,但这种生长速率的差异多大程度上影响所得多晶膜中不同取向晶粒数目的差异却值得讨论.仅用生长速率去解释取向优势有以下几个问题难以理解:1)在某一晶面晶粒数占优势的金剛石薄膜上总存在一些其他取向的金剛石晶粒.比如在一定的实验条件下,得到的(100)取向晶粒数占优势的面上存在(111)取向的晶粒.生长速率的差异仅导致不同取向晶粒大小的差异,已有的实验事实是这两种取向的晶粒尺寸大小相差无几,表现不出两种晶粒生长速率的明显差异.按生长速率差异理论根本无法给出解释.2)金刚石多晶薄膜不同取向晶粒数比率的差异,明显有对衬底特征的依赖性,在同一实验条件下,不同的材料,不同的处理方法,单晶还是多晶,单晶的不同晶面,最后都会引起不同取向晶粒数的差异.3)Katoh 等人<sup>[18]</sup>发现,衬底正偏压对光滑硅衬底表面金剛石成核也有显著的增强效力,并且正偏压条件下,衬底的光滑表面几乎不会受到损伤.显然正离子轰击说法无法解释衬底加正偏压的机理.4)在实验上能够取得的取向特征较好的多晶膜,都是在单晶的某一完整晶面上实

现的,与衬底的结构特征有明显的关系,如  $S\langle 100 \rangle$  加负偏压生长的取向  $\langle 100 \rangle$  颗粒数占优势的多晶膜<sup>[13-15]</sup>,在不加偏压的情况下,  $P\langle 111 \rangle$  上生长出的取向  $\langle 111 \rangle$  颗粒数占优势的多晶膜<sup>[19]</sup>.

根据模板对生长取向的选择性,  $\langle 111 \rangle$  面的外延层将仍是  $\langle 111 \rangle$  取向,  $\langle 100 \rangle$  面的外延层将仍是  $\langle 100 \rangle$  取向,也就是一个完整晶粒在生长过程中并不改变其取向特征,这样多晶薄膜不同晶粒的取向特征由所形核的取向特征决定,而形核的取向特征由异质衬底的微观状态(即局域模板特征)和实验条件共同决定.

本质上,多晶薄膜某一取向上的优势代表的是某一取向晶粒数目上的优势.由于模板效应成核初期的取向特征将主导整个生长过程(除非二次形核),生长速度或气相成分并不改变单个晶粒某一晶面的取向方式,也就不改变某一取向晶粒数所占总晶粒数的比率.不同取向晶粒生长速率的差异对整个薄膜整体取向特征的影响是通过一种取向的晶粒对另一种取向的晶粒的覆盖体现的.通常情况下,常见面如  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  面生长速率上的差异并不明显,加上一般衬底金刚石的成核密度很低,所以,膜厚度较薄的情况下,通过一种取向的晶粒对另一种取向的晶粒的覆盖,来影响不同取向晶粒数的比率将是十分有限的.

考虑到局域模板对成核的影响,不同取向特征的金刚石晶核对应着不同的局域模板,而不同的局域模板数量,活性将由衬底的表面状况及实验条件决定.表面上能够作为成核局域模板的杂质,缺陷或表面上一定数量的原子团,它们在结构及取向上存在的差异,将导致金刚石核取向上的差异.不同性质的异质表面及不同的处理方式将影响能够形成某一取向核的局域模板的数量,表现出取向特征对衬底特征的依赖性.不同的实验条件对不同结构的成核局域模板的活性有不同的影响,并影响不同种类局域模板上的成核率.也就是说,衬底的表面特征(化学及微观结构特征)决定了成核局域模板的数量及不同取向成核模板的相对比率,而反应条件影响不同取向成核局域模板上的成核率,表现出取向特征对实验条件的依赖关系.多晶衬底表面或经过处理的单晶表面具有的成核局域模板结构上往往缺乏一致性,得不到取向特征很好的金刚石薄膜.在同一实验条件下,不同的衬底或同一衬底不同的处理方法,引起的表面特征的差异,或实验条件引起表面不同

取向成核率的差异,将导致取向特征上的差异.

单晶硅  $\langle 100 \rangle$  面很难成核,可以通过金刚石粉超声,提高成核密度,但金刚石粉超声引起的缺陷或遗留的金刚石种子,没有一致的结构及取向,所以以这些种子或缺陷为模板所成金刚石核也就没有取向上的一致性,从而得不到沿  $\langle 100 \rangle$  面取向优势明显的多晶薄膜.但单晶硅  $\langle 100 \rangle$  面,在加负偏压的情况下得到了成核密度最高可达  $10^{12}/\text{cm}^2$  很好的  $\langle 100 \rangle$  取向的金刚石多晶膜.由于金刚石成核是异质模板上的表面反应过程中完成的,对这一现象的解释必须考虑单晶硅  $\langle 100 \rangle$  面本身.单晶硅  $\langle 100 \rangle$  面加偏压首先引起的是成核密度的大幅度提高,这种成核密度的提高不能再归结为杂质和缺陷,杂质没有来源,从缺陷来源看,唯一的可能是氢原子加速后撞击  $S\langle 100 \rangle$  造成的,不过,由于这种偏压直接加在硅衬底上,等离子体区域不会有多大的电势降落,只会造成在硅原子表面上氢正离子的富集,而撞击形成缺陷的可能性不大.另外,即使有缺陷,它所成的核并不具有很好取向上的一致性.我们认为偏压引起的成核密度的提高只能从偏压引起的  $S\langle 100 \rangle$  面原子结构上的再构或偏压引起氢原子在硅  $\langle 100 \rangle$  表面的吸附去解释.这种吸附类似于氢原子在金刚石表面的吸附所起的作用,而再构的  $\langle 100 \rangle$  表面上一些原子的组合可能构成了金刚石成核所需的局域模板.虽然我们不清楚加偏压以后  $S\langle 100 \rangle$  面的再构情况,但这些局域模板直接由  $S\langle 100 \rangle$  面本身决定有极高的密度,极好的结构上和取向上的一致性,在这些模板上所成金刚石核也就具有较高的密度,很好的结构和取向上的一致性,最终生长出取向特征良好的金刚石多晶薄膜.

通过以上分析我们可以得出如下结论:

1) 生长条件对不同取向的晶核具有的选择性,来源于不同取向晶核成核的临界条件的不同.从而造成不同取向晶核的相对比率不同.

2) 离子基团的浓度是一强度量,一个晶粒和相邻晶粒所在位置各种离子基团的浓度应该相等,相邻晶粒具有不同的取向不能解释为离子基团的浓度差别造成的不同晶向生长速度的差别.

3) 如果薄膜中同时存在不同取向的晶粒,不同取向晶粒的相对大小对生长时间和生长条件并不敏感.

如果因不同粒子基团浓度差别造成不同取向晶粒生长速度有差别,不同晶粒的存在则恰好说明了

模板选择性作用.

4)不同取向晶粒的表面可以看作异构体,不同的异构体作为不同的模板选择了自身的生长方式.因为模板所起的选择作用,一旦初始晶粒取向特征确定(由临界形核条件决定),在很大的实验条件范围内,可以继续同质外延,维持织构特征的不变.

实验条件对织构特征的影响不是来源于不同实验条件下不同取向晶粒的生长速度的不同,而是来源于不同实验条件不同取向晶核的形核临界条件不同,从而影响不同晶核的形成比率和二次形核比率,而在取向生长过程中,不同取向晶面本身的模板作用选择了自身的生长方式.而已有的“速度决定的,过程中完成的理论”不能给出薄膜织构生长本质自洽的解释.

## 6. 结 论

本文阐述了模板动力学控制作用对大尺度有序

结构的生长,对自由能相差很小的异构体,特别是亚稳相的选择生长具有重要作用.

分析了现有金刚石生长理论,并以模板动力学控制作用为基础,把金刚石生长过程描述为热力学动力学共同起作用的过程:热运动使微观粒子无序化,动力学作用使其有序化,热力学因素通过影响动力学控制因素起作用,其共同作用的结果决定了气相碳向固相碳的转化过程.金刚石和石墨的不同晶面具有模板的特征,它们是动力学控制的主要因素,在特定热力学条件下主导自身外延层的生长方式;异质衬底的某些局域微观结构可以作为新相生长成核的局域模板;不同材料、不同的处理方法、及不同的化学环境下的衬底具有不同的局域微观结构,从而决定了多晶薄膜的取向优势.基于这样一种理论,可以对影响化学气相沉积金刚石的实验事实给出正确的解释.

- [ 1 ] Spitsyn B V 1994 *Handbook of Crystal Growth* Vol. 3 chap. 10, ed. D. T. J. Hurle, Elsevier, Science B V 419
- [ 2 ] Angus J C, Will H A and Stanko W S 1968 *J. Appl. Phys.*, **39** 2915
- [ 3 ] Devries R C, Ann 1987 *Rev. Mater. Sci.* **17** 161
- [ 4 ] Sommer M and Smith F 1989 *Solid State Commun* **69** 775
- [ 5 ] Yarbrough W A 1989 *MRS Fall Meeting Boston* Nov. 28
- [ 6 ] Bar-Yam Y and Moustakas T D 1989 *Nature* **342** 786
- [ 7 ] Wang J T and Carlsson J O 1990 *Surf. Coat. Technol.* **43/44** 1
- [ 8 ] Wang J T, Cao C B and Zheng P J 1994 *Electron. Chem. Soc.* **141**, 278
- [ 9 ] Yarbrough W A and Messier R 1990 *Science* **247** 688
- [ 10 ] Wang J T and Zheng P J 1995 *Science Bulletin* **40** 1056 (in Chinese)  
[ 王季陶、郑培菊 1995 科学通报 **40** 1056 ]
- [ 11 ] Wang J T, Zheng P J, Yang Q H and Wang H 1995 *Proc. of 4th*

*Internat. Symp. on Diamond Materials*, Reno, Nevada, The Electrochem. Soc., inc., pv95-4, 13-18

- [ 12 ] Wang W L, Sanchez G, Polo M C *et al* 1997 *Appl. Phys. A* **65** 241
- [ 13 ] Yugo S, Finai T, Kimura T *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1036
- [ 14 ] Jiang X, Klages C P, Rachai R *et al* 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 3438
- [ 15 ] Wolter S D and Stoner B R 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1515
- [ 16 ] Gómez-Aleixandre C, Essafi A and Fernandez M 1996 *Phys. Stat. Sol* **200** 267
- [ 17 ] Klages C P 1993 *Appl. Phys. A* **56** 513
- [ 18 ] Katoh M, Aoki M, Kawarada H *et al* 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L194
- [ 19 ] Takeshi Tachibana, Yoshihiro Yokota, Koji Kobashi *et al* 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 1633



# The dynamic control of the templates in selectivity growth from their isomers and the growth mechanism of CVD diamond

Ma Bing-Xian Jia Yu Yao Ning Yang Shi-E Zhang Bing-Lin  
(*Institute of Physics Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)  
(Received 16 September 2004; revised manuscript received 18 November 2004)

## Abstract

The key role of templates in the process of large-scale growth of ordered metastable phase and that of selectivity growth from their isomers with approximately equal free energy have been emphasized. Considering the rational elements in the existing models, the dynamics and thermodynamics theory for the growth process of diamond films have been given: 1) The chemical potential of carbon atoms is higher in the state of hydrocarbon gases than in the solid state. The carbon atoms in hydrocarbon gases may drop down to graphite or diamond surface that has a lower chemical potential. 2) The gas-state carbon atoms may change into the solid state through surface reactions. 3) The effect of surface of the template is a major factor for controlling the way of conversion of the gas-state carbon atoms. The different surfaces (surfaces with different orientations of graphite and diamond) can choose the different structure and energy state of the carbon atoms dropped onto them. 4) Therefore, several kinds of different and independent surface reaction processes can occur at different sites of the substrate. These reactions correspond to the growths on different surfaces; 5) The orientation and velocity of these surface reactions are affected by the thermodynamic factors of neighboring surfaces. The direction of interaction determines whether growth or etching occurs for certain crystal surface. Growth of diamond and etching of graphite may be realized in a special range of temperature, of pressure, of flow ratio of different gases. 6) The critical condition of nucleation was determined by the thermodynamic conditions such as local crystal lattice structure of the substrate, bonding structure, the gas temperature on the substrate surface, pressure, the fractional pressure of different kinds of gases, and so on. 7) The plasma system that has energy exchange with the surroundings, and a series of chemical reactions that occur in the gas phase can only provide the required non-equilibrium thermodynamic and chemical conditions to keep the growth of certain solid phase surface. The surfaces of diamond and graphite have the character of template, they will dominate the epitaxy pattern of themselves. Heterogeneous substrates have certain local microstructure to play the role of a local template for new phase nucleation. Different local microstructures caused by different substrates, processing method and different chemical conditions will determine the orientation character of the film.

**Keywords:** template, isomer, selectivity growth, diamond film

**PACC:** 6855, 6860