

含氮体系 CVD 低压金刚石薄膜淀积条件*

刘志杰 张卫 张剑云 万永中 王季陶

(复旦大学电子工程系 CVD 研究室 上海 200433)

摘 要

根据非平衡热力学耦合模型理论首次计算得到了碳氢氮体系的金刚石生长的非平衡定态相图与近几年在国际上发表的该体系实验结果相符合, 可以为今后的实验研究提供定量化的理论依据. 根据理论相图讨论了系统压力和体系中氮的添加对金刚石薄膜淀积条件的影响.

关 键 词 金刚石, 相图, 化学气相淀积, 氮, 薄膜

分 类 号 O 484

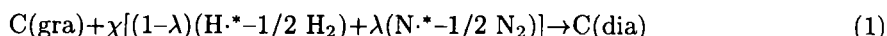
1 引言

在最近几年的 CVD 低压金刚石制备研究中, 出现了一类以含氮有机化合物为原料的制备方法, 其优点正逐渐被人们所重视: 少量氮原子的存在可以显著地提高金刚石薄膜的淀积速率^[1]. 采用合理的方法分析这类制备方法成为一个崭新的课题.

在前文中提出了一个非平衡热力学耦合理论模型^[2], 根据该理论可以计算得到非平衡定态相图, 该相图可以量化地得到金刚石生长规律, 已经成功地应用于碳氢和碳氢氧体系金刚石的理论分析中^[3].

2 非平衡热力学耦合模型要点和相图计算方法

在前文中^[4,5], 详细描述了碳氢和碳氢氧体系的相图计算推导, 对碳氢氮体系而言, 氮原子和氢原子同为体系的激活粒子, 总反应方程式可以写成:



χ 为耦合反应常数, λ 为 $\text{N}/(\text{N}+\text{H})$ 的比值. 只要耦合反应常数 χ 不是太小, 可以使 $\Delta G_1 < 0$ 使反应向右进行. 方程式 (1) 的左方称为碳氢氮体系的激活石墨项. 根据前文的研究可取 χ 的值为 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, 就可以计算碳氢氮体系生长金刚石的非平衡定态相图.

3 计算结果与讨论

根据非平衡热力学耦合理论计算, 得到的碳氢氮体系金刚石生长的相图和实验点的对比参见图 1. 图中的实三角代表实验点, 实验点取自文献 [1] 和 [6~13]. 从图上可以看出: 最

* 1998-02-27 收到初稿, 1998-03-24 收到修改稿

国家自然科学基金 (59772029) 和 863 高科技基金 (863-715-010-0050) 资助项目.

近几年的实验点均落在理论所预言的金刚石生长区中, 说明理论与实验是一致的, 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, 为后面该体系的实验研究提供条件选择和优化依据. 图 1 与根据经典平衡热力学计算得到的相图完全不同: 根据非平衡热力学计算得到的相图上存在金刚石生长区, 而经典平衡相图中不存在金刚石生长区. 生长区的存在体现了金刚石制备过程中, 在激活粒子存在和外界能量对系统的输入条件下, 改变了金刚石和石墨的能量状态, 石墨被激活成为亚稳相, 而金刚石能量状态相对降低成为稳相. 因而在相图上有金刚石生长区, 这一点与实验事实也是完全一致的.

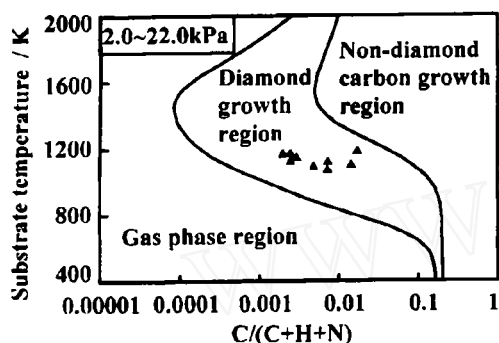


图 1 金刚石生长计算相图与实验结果的比较
Fig. 1 Comparison between the diamond growth phase diagram with the experimental results

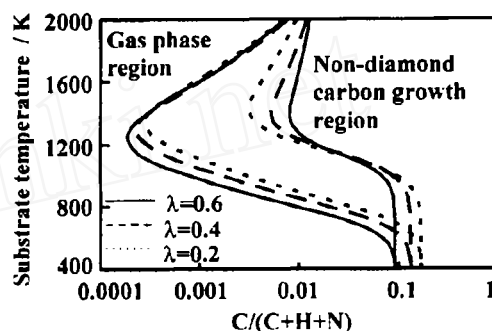


图 2 氮含量对金刚石薄膜沉积条件的影响
Fig. 2 Effect of the content of nitrogen on diamond deposition condition

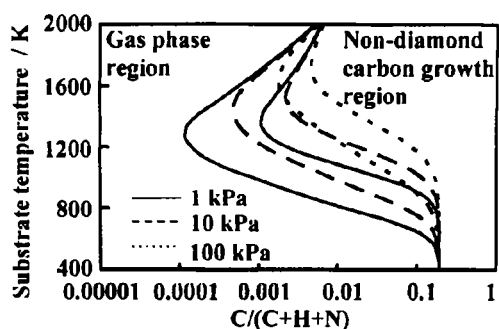


图 3 压力变化对金刚石薄膜沉积条件的影响
Fig. 3 Effect of system pressure on diamond deposition condition

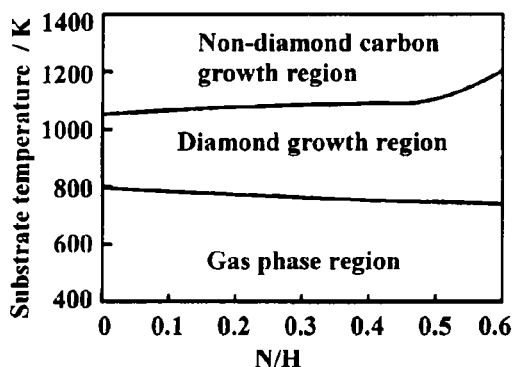


图 4 固定气相中碳浓度下氮氢比对金刚石薄膜沉积条件的影响
Fig. 4 Effect of the ratio nitrogen to hydrogen on diamond deposition condition with fixed carbon concentration in the vapor phase

图 2 是氮原子含量对金刚石沉积条件的影响. 图中的曲线分别是当 $\lambda=0.2, 0.4$ 和 0.6 时金刚石生长相图, 对于不同氮原子含量的金刚石线而言, 在低温 (<1300 K) 时, 随着氮含

量的增大而向碳的低浓度方向偏移；而 $>1300\text{ K}$ 时，金刚石线的偏移较小。对于激活石墨线，当氮原子含量增大时， $<1200\text{ K}$ 时，随着氮原子含量的增大，向碳低浓度方向偏移；而 $>1200\text{ K}$ 时，得到的规律相反，随着氮原子含量的增大，激活石墨线向碳高浓度方向偏移。

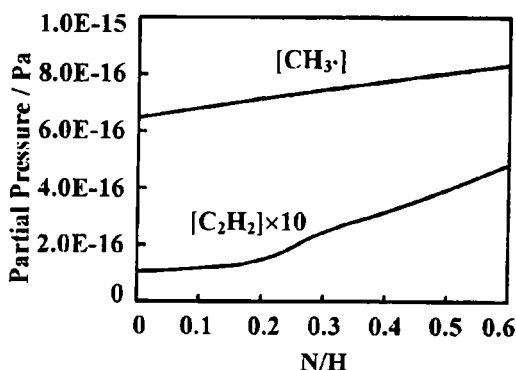


图 5 氮的存在对气相中甲基和乙炔浓度的影响
Fig. 5 Effect of the presence of nitrogen on the concentration of methyl radical and ethylene in the vapor phase

图 3 是系统压力对碳氢氮体系金刚石薄膜淀积条件的影响，图中曲线的压力分别为 1、10 和 100kPa。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。这主要因为压力升高，导致气相中碳源浓度的升高，因而在相图上表现为金刚石生长区向碳高浓度方向偏移。

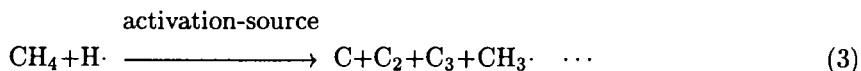
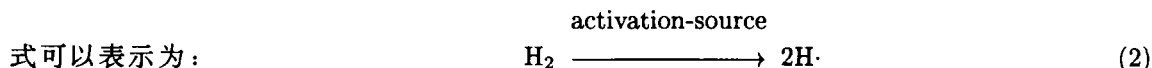
为了进一步考察氮原子的含量对金刚石生长条件的影响，固定气相中的碳浓度为 0.01，系统压力为 0.67kPa 的条件下，计算了 T-N/H 图（见图 4）。从图中可见，随着气相中 N/H 比值的增大，金刚石线略向下偏移，而激活石墨线则向上偏移，使得两条曲线包围的区域，即金刚石生长区变大。因此，氮原子的存在有利于金刚石薄膜的淀积过程。

人们普遍认为，金刚石薄膜淀积的主要生长基团是 $\text{CH}_3\cdot$ 和 C_2H_2 金刚石的生长速率正比于气相中 $\text{CH}_3\cdot$ 的浓度。从图 5 的计算结果可以看出：随着体系中氮原子的含量增大，甲基和乙炔在气相中的浓度增大，因此氮的添加使得金刚石薄膜的淀积速率增大。

金刚石薄膜的淀积速率主要与两个因素有关：有利于金刚石生长基团，如甲基和乙炔的生成速率和金刚石生长表面饱和氢原子的脱附速率。因此，从这两个方面阐明氮原子对提高金刚石薄膜淀积速率所起作用：

(1) 氮原子有利于加快金刚石生长基团的生成速率（以甲基生成为例）

我们认为，由于激活源（热丝、等离子体源等）附近产生了大量的粒子和基团，用方程



在氮分子存在时，由于热丝或等离子体源的激活，与氢原子相互作用生成氮原子：

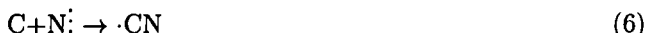


由于氮原子的电负性比氢原子强，因此更容易与甲烷作用生成甲基自由基，加快甲基的生成速率，从而有利于加快金刚石薄膜的淀积速率。

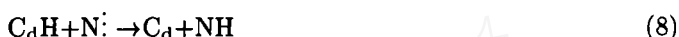


(2) 氮原子有利于金刚石生长表面饱和氢原子的脱附在气相中，氮原子也可以通过与甲

烷分解产生的碳原子相互作用而生成氰根 CN:



金刚石生长表面的悬挂键, 通常由氢原子饱和来维持其 sp^3 杂化结构, 但当金刚石生长时, 必须脱附氢原子而产生活性生长表面. 因此, 饱和氢原子脱附速率决定着金刚石薄膜生长的速率. Badzian 等人认为^[10], CN 在脱附氢原子上起到了重要作用. 而我们认为, 不仅仅是 CN, 而且在薄膜淀积过程中生成的氮原子和含氮的一些中间粒子, 如 $\text{H} \cdot$ 、 NH 和 NH_2 都可以起到脱附氢原子的作用. 从而使氢原子的脱附比单纯通过氢原子与氢原子之间的相互作用要容易得多, 可以加快氢原子的脱附速率:



氮原子的存在加快金刚石薄膜淀积速率正是上述两方面的作用结果.

4 结论

本文根据非平衡热力学耦合理论计算, 得到了碳氢氮体系的金刚石生长非平衡定态相图, 与最近几年的实验点相比较符合良好, 说明该理论也可以应用于碳氢氮体系金刚石生长实验的理论分析. 通过相图得到了金刚石生长区随系统压力和氮原子含量的变化规律. 为实验研究提供条件的选择和优化的依据. 本文还讨论了氮的添加对金刚石薄膜淀积条件的影响.

参 考 文 献

- 1 Muller-Sebert W, Worner E, Fuchs F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (6): 759-760
- 2 Wang J T, Carlsson J O. *Surf. Coat. Technol.*, 1990, **43/44**: 1-9
- 3 Wang J T, Wan Y Z, Zhang D W, et al. *J. Mater. Res.* 1997, **12** (12): 3250-3253
- 4 张卫, 王季陶, 万永中. 物理学报, 1997, **46** (6): 1237-1243
- 5 张卫, 万永中, 王季陶 (ZHANG Wei et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (3): 331-335
- 6 Chatei H, Bougdira J, Remy M, et al. *Diam. Relat. Mater.*, 1997, **6**: 505-510
- 7 Bohr S, Haubner R, Lux B. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (8): 1075-1077
- 8 Locher R, Wild C, Herres N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (1): 34-36
- 9 Jin S, Moustakas T D. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (4): 403-405
- 10 Badzian A, Badzian T, Lee S T. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (26): 3432-3434
- 11 Tsang R S, Rego C A, May P W, et al. *Diam. Relat. Mater.*, 1997, **6**: 247-254
- 12 Samlenski R, Haug C, Brenn R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (19): 2798-2800
- 13 Shah S I, Waite M M, Walls D J. et al. In: Rall K V, Dismukes J P ed. *Diam. Mater. IV*. Pennington, New Jersey: The Electrochem. Soc. Inc., May 1995. 142-150

Deposition Conditions for CVD Diamond Films under Low Pressure with Nitrogen Addition

LIU Zhi-Jie ZHANG Wei ZHANG Jian-Yun WAN Yong-Zhong WANG Ji-Tao .

(Dept. of electronic engineering, CVD lab., Fudan University Shanghai 200433 China)

Abstract

Non-equilibrium stationary phase diagrams for diamond growth with nitrogen addition into the reaction system were calculated and coordinate well with published experimental results. Therefore they can direct the experimental research on the subject. The effects of nitrogen addition on the deposition of diamond films were discussed by using the phase diagrams. The nitrogen addition can accelerate the deposition rate of diamond films in two aspects: enhance the CH_3 concentration at the growth surface and accelerate the abstraction of H atoms covered the growth surface sites.

Key words diamond, phase diagram, chemical vapor deposition, nitrogen, film