

激活温度对 C-H 体系低压金刚石生长条件的影响*

刘志杰 张 卫 万永中 王季陶

(复旦大学电子工程系 CVD 研究室 上海 200433)

摘 要

本文根据非平衡热力学耦合模型计算了不同激活温度下的金刚石生长相图,研究了不同激活温度下金刚石生长区的变化. 激活温度升高,金刚石生长区变大,有利于生长金刚石. 对于不同的衬底温度,随激活温度的升高,金刚石生长区的变化也有所不同.

关键词 激活温度, 金刚石, C-H 体系, 相图

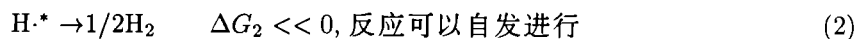
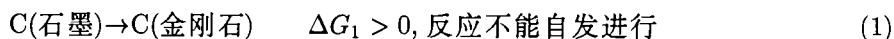
分类号 TQ 163

1 引言

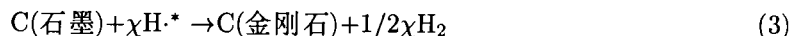
激活温度和衬底温度是低压人造金刚石制备过程中的两个重要的温度参数,激活温度的高低决定着制备过程中一些重要激活粒子,如超平衡氢原子和超平衡氧原子等的浓度高低,而衬底温度对能否合成出金刚石也有着重要作用,采用合理的理论计算方法,可以预测出温度条件对金刚石生长条件的变化,进而指导金刚石制备的实验研究. 1990年4月王季陶等人提出的非平衡热力学耦合模型能合理地解释 C-H 体系的金刚石生长实验,并与大量的事实相符^[1~4]. 本文采用非平衡热力学耦合模型,计算了体系中不同激活温度条件下的金刚石生长相图,研究了不同激活温度下的 C-H 体系金刚石的生长条件,对制备金刚石实验中激活温度和衬底温度的选取具有指导意义.

2 非平衡热力学耦合模型要点与相图的计算方法

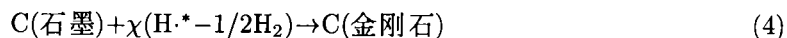
对于 C-H 体系,即体系中只含有氢原子时,氢原子为激活粒子,制备金刚石的反应如下:



总反应方程式可以写成:



方程式 (3) 移项得到式 (4):



χ 为耦合反应常数.

* 1997-06-06 收到初稿, 1997-06-19 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

只要 χ 值不是太小, 则反应 (3) 的 $\Delta G_3 < 0$, 反应会向右进行.

方程式 (4) 的左方 $[C(\text{石墨}) + \chi(H \cdot^* - 1/2H_2)]$ 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, 制备得到金刚石是可行的.

根据前文的研究^[4], 取 χ 的值为 0.28 来计算激活石墨 $\text{gra}^*(H+O)$ 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 C-H 体系生长金刚石的非平衡定态相图.

3 计算结果与分析

由非平衡热力学耦合模型计算得到的结果如图 1、2 所示. 图 1 是不同激活温度 (2000、2200、2400、2600、2800、3000K) 下金刚石生长区随衬底温度的变化. 从图 1 上可以看出, 当激活温度升高时, 激活石墨线向碳浓度高的方向偏移, 导致激活石墨线和金刚石线围成的中间区域, 即金刚石生长区增大. 从而从理论上计算得到了激活在低压金刚石制备过程的中重要作用, 激活温度升高, 使得体系中的激活粒子浓度增大, 在非平衡定态相图上表现为金刚石生长区的扩大, 因而升高激活温度有利于合成金刚石, 这已经被很多研究者所证实.

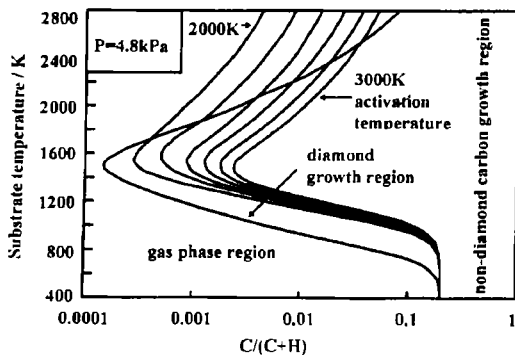


图 1 C-H 体系激活温度对金刚石生长区的影响
Fig.1 Effect of activation temperature on the diamond growth region in C-H system

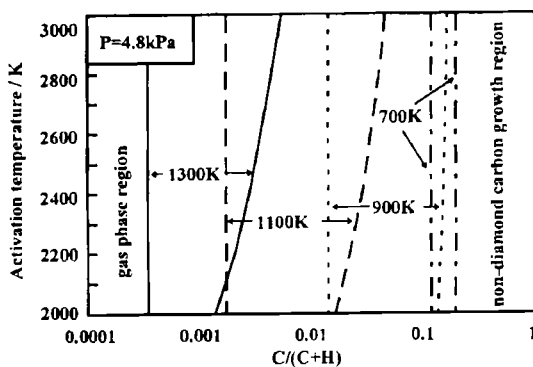


图 2 C-H 体系同衬底温度下金刚石生长区随激活温度的变化

Fig.2 Variation of diamond growth region with activation temperature under different substrate temperatures

图 2 是当衬底温度分别为 700、900、1100、1300K 时, 金刚石生长区随激活温度的变化. 从图中可以看出, 同样激活温度下, 衬底温度较低时, 金刚石生长区较小. 激活温度对 700、900K 衬底温度下的金刚石生长区影响较小, 激活石墨线近乎是一条直线. 而当衬底温度升高, 达到 1100、1300K 时, 激活温度对金刚石生长区有显著的影响, 激活温度上升导致 1000、1300K 衬底温度下的金刚石生长区扩大. 这说明激活温度对不同衬底温度下

金刚石生长区的影响是不同的. 对于温度低于 1100K 的衬底, 激活温度对金刚石生长区的影响并不明显; 当衬底温度高于 1100K 时, 激活温度的改变将显著影响金刚石生长区的大小, 金刚石生长区随激活温度的升高而增大. 这说明为实现金刚石的低温生长, 只改变激活温度是不够的.

总之, 激活温度和衬底温度是金刚石制备过程中两个至关重要的温度参数, 直接关系到实验的成败. 本文用非平衡热力学耦合模型计算得到的结果, 从理论上预言了金刚石生长区随激活温度和衬底温度的变化规律. 这些规律对金刚石制备实验研究的温度选择提供理论依据.

4 结论

根据非平衡热力学耦合模型, 研究了温度对金刚石生长条件的影响, 得到了金刚石生长区随激活温度的变化规律: 激活温度升高, 金刚石生长区变大, 有利于生长金刚石. 对于不同的衬底温度, 在高于 1100K 衬底温度时, 金刚石生长区随激活温度的升高而变大; 在低于 1100K 衬底温度时, 激活温度的变化对金刚石生长区的影响相对较小. 本文的计算结果对金刚石制备实验中激活温度和衬底温度的选择具有指导意义.

参 考 文 献

- 1 Wang J T, Cao C B, Zheng P J. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141** (1): 278-281
- 2 Wang J T, Zheng P J, Yang Q H, et al. Ravi K. V. eds. *Diamond Materials*, PV95-4, New Jersey: Electrochem. Soc. Inc., Pennington, 1995. 13-18
- 3 王季陶, 郑培菊. 科学通报, 1995, **40** (9): 1056
- 4 Wang J T, Carlsson J O. *Surface and Coating Technology*, 1990, **43/44**: 1-9

C-H System Low-Pressure Diamond Growth Condition Influenced by Activation Temperature

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

(Dept. of Electronic Engineering, CVD Lab., Fudan University Shanghai 200433 China)

Abstract

Diamond growth phase diagrams were calculated under different activation temperatures based on non-equilibrium thermodynamic coupling model. The diamond growth regions are enlarged with the increase of activation temperature. As to different substrate temperatures, the diamond growth regions exhibit different tendency with activation temperature rising.

Key words activation temperautre, diamond, C-H system, phase diagram