

文章编号: CN31-1363(1999)06-0840-07

## C-H-N 体系生长金刚石薄膜

万永中<sup>1</sup>, 张志明<sup>1</sup>, 沈荷生<sup>1</sup>, 何贤昶<sup>1</sup>, 张卫<sup>2</sup>, 王季陶<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学微电子研究所, 上海 200030; 2. 上海复旦大学电子工程系, 上海 200433)

**摘要:** 通过热力学分析从理论计算上给出了 C-H-N 体系中低压生长金刚石的三元相图. 该相图中存在金刚石生长区. 不同温度和压强下金刚石生长区几乎都位于 CH<sub>4</sub>-N 连线以下, 并且随衬底温度的改变而有显著的变化. 随着氮含量的增加, 金刚石生长区向碳含量减少的方向移动. 使用该相图对优化添加含氮气源生长金刚石的实验条件提供了理论依据.

**关键词:** 金刚石, 含氮气源, 相图, 化学气相淀积

**中图分类号:** TQ 163 **文献标识码:** A

### 1 引言

由于金刚石薄膜独特的机械、热学、光学、电学和化学性质, 近年来, 低压化学淀积生长金刚石薄膜受到人们普遍的关注. 众所周知, 无论是天然还是人造金刚石中, 氮是最常见的掺杂杂质. 在低压气相生长金刚石的气源中添加含氮气体, 可淀积出金刚石薄膜. 使用不同的含氮混合气源如 CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub><sup>[1]</sup>、CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub><sup>[2]</sup>、CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub><sup>[3~6]</sup> 等均可在低压下生长金刚石薄膜. 实验表明, 加入少量的氮气可提高金刚石薄膜的质量<sup>[3]</sup>, 适量的氮气对所淀积的金刚石晶形和表面形貌都有影响<sup>[6,7]</sup>. 添加含氮气源还将改变金刚石薄膜的电学和缺陷性质<sup>[5,8~10]</sup>. 通常氮气的加入量都很少, 在 ppm 量级. 仅有 A Badzian 等<sup>[1]</sup> 的实验氮气的加入量超过 20%, 并指出不需要氢气也能淀积出金刚石薄膜. 这种新的混合气体与以往所常见的富氢体系生长金刚石薄膜的机制可能大不相同. 我们认为在这种不含氢气的体系中, N 将取代 H 而在生长过程和反应历程上扮演重要的角色. 本文将从热力学角度研究 C-H-N 体系中低压生长金刚石的机制, 探索适合低压金刚石生长的重要条件, 如混合气体中氮气的含量, 衬底温度等, 并从理论上给出 C-H-N 体系中低压生长金刚石的三元相图.

### 2 C-H-N 体系的热力学分析

#### 2.1 平衡热力学计算

对 C-H-N 体系进行平衡热力学的计算使我们能估计与固相碳平衡时气体各物质的组分. 计算的温度范围选择 400~2400 K, 希望包括最小的衬底温度和较大的激活温度范围. 计算的压强和初始气体组分选择与 A Badzian<sup>[1]</sup> 淀积出金刚石的条件相同 (4 kPa,

收稿日期: 1998-11-10; 收到修改稿日期: 1998-12-16

基金项目: 国家自然科学基金 (59682001) 和 863 高科技基金 (715-002-0010) 资助项目

作者简介: 万永中, 男, 32, 博士, 讲师

$\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2=3:60:20$ ). 计算是基于 Gibbs 自由能最小化原理的基础进行的. 各种气相组分的及金刚石和石墨的热力学数据来自于热力学手册<sup>[11]</sup>, 其中金刚石的数据只适用于 298~1200 K, 更高温度下的数据是由外推而得到的. 计算中总共考虑了 33 种不同的物质 [ $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{C}(\text{g})$ 、 $\text{C}(\text{diamond})$ 、 $\text{C}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_3(\text{g})$ 、 $\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CN}_2$ 、 $\text{C}_2\text{N}$ 、 $\text{C}_2\text{N}_2$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{HN}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$  等], 如图 1. 其中气相中的一些物质 ( $\text{C}_3\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ 、 $\text{N}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_2$  等) 由于分压过低 ( $< 10^{-5}$  Pa) 在图中未显示出来.

$\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  在所有的温度下都是主要的成分.  $\text{NH}_3$  的分压随着温度的增加而减小, 温度  $> 800$  K 时,  $\text{CH}_4$  的分压随温度的增加而减少.  $\text{C}_2\text{H}_6$  的分压较低, 在 800 K 左右达到最大. 气体气相中物质的分压都随温度的增加而增加. 在稍低于激活温度的 2300 K 时, 按分压大小依次排列是:  $\text{H}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}(\text{g})$  等. 对于气相中什么物质促进金刚石相的生长问题一直是大家所争论的. 通常认为  $\text{CH}_3$  是主要的物质, 因为它是  $sP^3$  结构;  $\text{H}$  脱附生长表面的悬挂键  $\text{H}$  原子, 并且刻蚀石墨的速率远大于金刚石<sup>[12,13]</sup>, 因而对金刚石的生长起重要作用.

从图 1 中我们还看到另外一些特征. 接近于衬底温度范围时,  $\text{C}_2\text{H}_6$  在 800 K 左右分压达到极大值; 在接近激活温度范围 ( $> 2000$  K), 碳的各种气相开始急剧地增加, 在大于 2400 K 时几乎接近  $\text{CH}_3$  的分压, 且至少比衬底温度范围气相碳的分压大 4 个数量级. 这在 C-H-O 及 C-H- 卤素体系中也存在类似的现象. 我们认为低压下金刚石生长时各气相中的物质对金刚石生长起综合的整体的作用, 而气相中过饱和的碳蒸汽是淀积金刚石等固相碳的先决条件. 添加氮的实验表明<sup>[3]</sup>, 即使在其他条件 (衬底温度, 压强, 组分) 处于能生长金刚石的范围时, 激活温度的高低决定了能否生长金刚石薄膜. 通常激活温度过低 ( $< 2000$  K) 是不能生长金刚石薄膜的. 而较高的激活温度 (如等离子体炬, 火焰燃烧法等  $> 3500$  K) 则有利于金刚石薄膜的生长.

## 2.2 C-H-N 体系中的非平衡热力学耦合模型

在低压生长金刚石的体系中加入氮气, 对反应体系和淀积过程都将可能产生影响. 我们已经将非平衡热力学耦合模型<sup>[14~17]</sup> 应用于 C-H, C-H-O, C-H- 卤素等体系, 理论计算结果与实验符合较好. 将非平衡热力学耦合模型用于 C-H-N 体系生长金刚石的过程, 可表示如下:

$$\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石}), \quad \Delta G_1 > 0 (P \leq 10^5 \text{ Pa}) \quad (1)$$

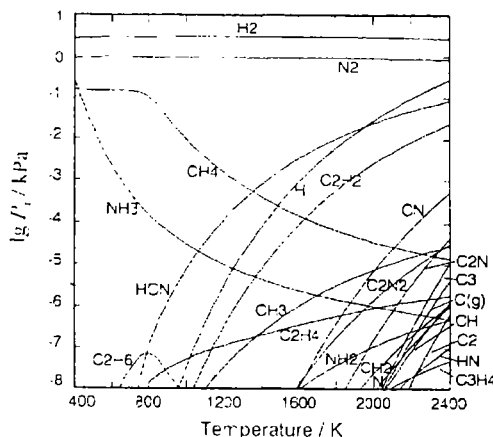


图 1 C-H-N 体系中温度与气相物质分压的关系图

Fig. 1 Partial pressure of vapor species for the C-H-N system as functions of temperatures

These partial pressure correspond to a mixture of  $\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:20:60$  at a pressure of 4.0 kPa

其中  $\Delta G_1$  是反应 (1) 的 Gibbs 自由能的变化, 其正负号是判定等温等压条件下反应自发进行的方向. 低压下反应 (1) 的  $\Delta G_1$  总是正值, 反应 (1) 应向左进行.

$$H^*=1/2H_2, \quad \Delta G_2 < 0(T << T_{\text{热丝}}, P \leq 10^5 \text{ Pa}) \tag{2}$$

$$N^*=1/2N_2, \quad \Delta G_3 < 0(T << T_{\text{热丝}}, P \leq 10^5 \text{ Pa}) \tag{3}$$

这里  $H^*$ ,  $N^*$  分别表示超平衡原子氢和超平衡原子氮. 它们分别表示原子氢及原子氮在激活温度下的浓度而却远远超过衬底温度下的浓度值. 反应 (2) 和 (3) 将强烈地向右进行.

当上述反应间发生热力学耦合时, 总的耦合反应方程式可写成下式: (1) + (1- $\lambda$ ) $\chi$ (2) +  $\lambda\chi'$ (3):

$$C(\text{石墨}) + (1-\lambda)\chi H^* + \lambda\chi' N^* = C(\text{金刚石}) + 1/2(1-\lambda)\chi(H_2 + 1/2\lambda\chi' N_2) \\ \Delta G_4 = \Delta G_1 + (1-\lambda)\chi\Delta G_2 + \lambda\chi'\Delta G_3 < 0; P \leq 10^5 \text{ Pa}; \text{ 如果 } \chi, \chi' \text{ 不是太小.} \tag{4}$$

这里  $\lambda$  是体系中  $N/(N+C)$  的摩尔比值.  $\chi$ ,  $\chi'$  分别是相对于  $H^*$ ,  $N^*$  的耦合系数. 当仅考虑激活石墨的效应时, 反应 (4) 可表示为:

$$C(\text{石墨}) + (1-\lambda)\chi(H^* - 1/2H_2) + \lambda\chi'(N^* - 1/2N_2) = C(\text{金刚石}) \\ \Delta G_4 = \Delta G_1 + (1-\lambda)\chi\Delta G_2 + \lambda\chi'\Delta G_3 < 0; P \leq 10^5 \text{ Pa}; \text{ 如果 } \chi, \chi' \text{ 不是太小} \tag{4'}$$

反应 (4') 的左边可看作一个整体, 我们称之为有氢和氮参与的激活石墨:  $\text{gra}^*(H, N)$ . 热力学耦合反应 (4') 式将向右边进行. 即当存在足够浓度的超平衡氢原子和氮原子时 (例如化学气相淀积金刚石的条件下), 从石墨相淀积出金刚石相是可能的. 一些研究者<sup>[18,19]</sup>已经证实石墨可以和超平衡氢原子反应而从气相中淀积出金刚石. 但是这种转换不是石墨与金刚石相之间的固-固转换, 而是固-气-固转换-经过气相的中间产物 (如甲烷, 乙炔等), 就象以含碳氢的气体为初始碳源而淀积出金刚石薄膜那样.

表 1 C-H-N 体系中不同耦合系数时激活石墨的熵, 焓, 热容量表达式

Table 1 Enthalpy ( $H$ ), entropy ( $S$ ) and heat capacity at constant pressure ( $C_p$ ) of activated graphite ( $\text{gra}^*(H, N)$ ) in C-H-N system with  $\chi$  and  $\chi'$  values ( $T_{\text{activated}}=2600 \text{ K}$ , Reference state:  $298.15 \text{ K}$ ,  $10^5 \text{ Pa}$ )

$H_{\text{gra}^*(H,N)} = 217.9860(1-\lambda)\chi + 472.7920\lambda\chi' \text{ (kJ/mol)}$		
$S_{\text{gra}^*(H,N)} = 5.6861 + 76.4582(1-\lambda)\chi + 175.2421\lambda\chi' \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}$		
$C_p = A + 10^{-3}BT + 10^5CT^{-2} + 10^{-6}DT^2$		
<hr/>		
	298~1000 K	1000~1500 K
A	$0.1597 + 5.7635(1-\lambda)\chi + 8.3816\lambda\chi'$	$25.5710 + 5.7635(1-\lambda)\chi + 8.3816\lambda\chi'$
B	$38.8990 + 1.2400(1-\lambda)\chi - 4.8120\lambda\chi'$	$-0.2232 + 1.2400(1-\lambda)\chi - 4.8120\lambda\chi'$
C	$-1.5154 + 0.2988(1-\lambda)\chi - 0.7029\lambda\chi'$	$-39.1476 + 0.2988(1-\lambda)\chi - 0.7029\lambda\chi'$
D	$-17.4142 - 1.3416(1-\lambda)\chi + 0.9967\lambda\chi'$	$0.0978 - 1.3416(1-\lambda)\chi + 0.9967\lambda\chi'$
<hr/>		
	1500~1850 K	1850~2600 K
A	$25.5710 + 5.9518(1-\lambda)\chi + 8.3816\lambda\chi'$	$25.5710 + 5.9518(1-\lambda)\chi + 12.7690\lambda\chi'$
B	$-0.2232 - 1.6351(1-\lambda)\chi - 4.8120\lambda\chi'$	$-0.2232 - 1.6351(1-\lambda)\chi - 7.5580\lambda\chi'$
C	$-39.1476 + 20.6857(1-\lambda)\chi - 0.7029\lambda\chi'$	$-39.1476 + 20.6857(1-\lambda)\chi - 34.5515\lambda\chi'$
D	$0.0978 + 0.1076(1-\lambda)\chi + 0.9967\lambda\chi'$	$0.0978 + 0.1076(1-\lambda)\chi + 1.4858\lambda\chi'$
<hr/>		

表 2 C-H-N 体系低压生长金刚石的实验点

Table 2 Data of diamond deposition experiments in C-H-N system

Points	Reactant	CVD method	Growth condition	$X_{C:\Sigma}$	$X_{H:\Sigma}$	$X_{N:\Sigma}$	Ref.
1	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	993 K, 2.7 kPa	0.8333	0.9975	0.0005	10
2	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1033 K, 4.7 kPa	0.9800	0.9975	5E-5	10
3	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1033 K, 4.7 kPa	0.9900	0.9975	2.5E-5	10
4**	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1198 K, 4.0 kPa	0.0244	0.9939	0.1980	01
5	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1188 K, 4.0 kPa	0.0698	0.9778	0.2326	01
6*	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1073 K, 5.0 kPa	0.9999	0.9927	0.0000	06
7	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1073 K, 5.0 kPa	0.9999	0.9927	1E-6	06
8	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1073 K, 5.0 kPa	0.9996	0.9927	3E-6	06
9	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1123 K, 5.0 kPa	0.9998	0.9975	0.0000	05
10	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1123 K, 5.0 kPa	0.9999	0.9927	0.0000	05
11	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1103 K, 22 kPa	0.9999	0.9856	0.0000	04
12	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1103 K, 22 kPa	0.9999	0.9856	0.0000	04
13	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1103 K, 22 kPa	0.9999	0.9956	0.0000	04
14	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	Hot filament	1093 K, 2.0 kPa	1.0	0.9951	0.0000	03
15	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	Hot filament	1093 K, 2.0 kPa	0.8333	0.9951	9.8E-4	03
16*	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	Hot filament	1093 K, 2.0 kPa	0.5556	0.9951	0.0039	03
17	CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW plasma	1093 K, 3.3 kPa				02

\* Signed the depositions are amorphous carbon \*\* Signed no solid phase is deposited

因为添加氮淀积金刚石的实验大多选用微波等离子体法，因此激活温度选择了 2600 K。将所获得的超平衡氢原子和氮原子的热力学数据代入激活石墨的表达式中： $\text{gra}^*(\text{H}, \text{N}) = \text{C}(\text{石墨}) + (1-\lambda)\chi(\text{H}^*-1/2\text{H}_2) + \lambda\chi'(\text{N}^*-1/2\text{N}_2)$ ，即可得到激活石墨的热力学数据。表 1 给出了 C-H-N 体系中激活温度为 2600 K 时不同的耦合系数下激活石墨的详细表达式。通过改变  $\lambda$  而得到不同的氮氢比，使用自由能最小化的热力学程序计算得到激活石墨线和金刚石线。激活石墨线与金刚石线之间的区域即是低压下淀积金刚石的区域—金刚石生长区。金刚石线下方碳的低浓度区和激活石墨线上方碳的高浓度区分别是气相区（或无淀积区）和非金刚石碳生长区。

2.3 C-H-N 三元相图

根据耦合反应式 (4')，要计算 C-H-N 体系低压下生长金刚石的相图，需要确定耦合系数  $\chi$ ， $\chi'$  的值。我们考虑最简单的情况，即耦合系数为常数的情况。在激活石墨的表达式中： $\text{gra}^*(\text{H}, \text{N}) = \text{C}(\text{石墨}) + (1-\lambda)\chi(\text{H}^*-1/2\text{H}_2) + \lambda\chi'(\text{N}^*-1/2\text{N}_2)$ ，当  $\lambda=0$  时，该表达式退化为 C-H 体系中激活石墨的表达式。而 C-H 体系耦合系数我们已经通过与实验对比而得到， $\chi=0.28$ 。表 1 列出了近年来 C-H-N 体系生长金刚石的主要实验点，包括生长条件，方法和在 C-H-N 三元相图中的坐标位置等。从表 1 中可以看出 C-H-N 体系的生长方法以微波等离子体法 (MW plasma) 为主。参与反应的初始气源以 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 为主，其中氮气的含量都

在 300 ppm 以下. 由于 C-H-N 体系中金刚石生长的实验点不象 C-H-O 体系中的那样多, 且实验的氮含量多数在 ppm 量级, 因而确定与氮有关的耦合系数  $\chi'$  较为困难. 虽然 A Badzian 等<sup>[1]</sup> 提出以  $\text{CH}_4\text{-N}_2$  生长金刚石膜的速率达  $1\mu\text{m/h}$ , 但他没有给出初始混合气体的浓度. 这里我们假定  $\chi'=\chi=0.28$ .

我们计算不同的温度和压强下 C-H-N 体系的三元相图. 因此可以考察金刚石生长区因衬底温度和体系压强而变化的趋势. 为了得到一个整体的概念, 我们计算了压强范围为: 0.1~50 kPa, 衬底温度为 400~1500 K 的投影三元相图, 如图 2 所示. 上面计算的衬底温度和体系压强范围已经包含了现有的添加含氮气源实验的衬底温度和体系压强范围, 其中实验点取自表 1 所列的实验. 值得一提的是, 图 2 中阴影部分是金刚石可生长区, 即在该区域以外是不能生长金刚石的, 而在该区域内有可能生长非金刚石碳或无淀积, 这是由于投影时不同的相区重叠所致. 图 2 显示添加氮气时能生长金刚石的气相组分主要位于  $\text{CH}_4\text{-N}$  连线以下的区域, 在富氮区的凸出部分对应于低温时的情况.

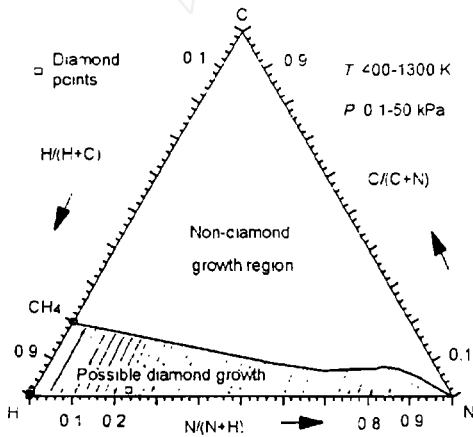


图 2 投影范围为 400~1500 K, 0.1~50 kPa 的 C-H-N 体系三元相图

Fig. 2 Ternary C-H-N phase diagram for CVD diamond in the range of 400~1100K, 0.1~50 kPa

The shaded part is calculated possible diamond growth region

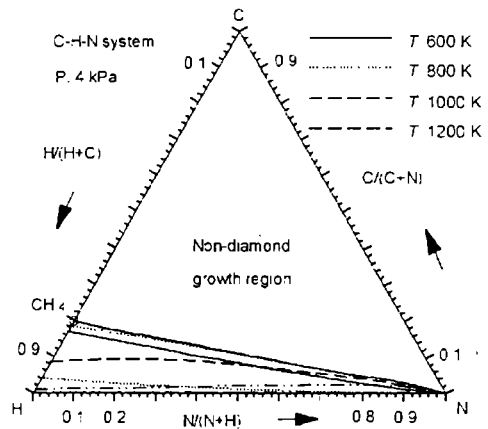


图 3 压强为 4.0 kPa 的 C-H-N 体系等温截面相图

Fig. 3 Isothermal sections of the ternary C-H-N phase diagram for CVD diamond at 4.0 kPa

### 3 衬底温度对 C-H-N 体系生长金刚石的影响

为了考察衬底温度对 C-H-N 体系的影响, 计算了衬底温度从 400~1500 K 的一系列等温面相图, 选择几个典型的示于图 3. 该等温面相图与 C-H-O 体系及 C-H- 卤素体系中的都截然不同. 在 C-H-O 体系中, 随着衬底温度的升高, 金刚石生长区逐渐移向 H-CO 连线; 在 C-H- 卤素体系中, 则移向 H- 卤化氢连线的富氢端. 在 C-H-N 体系中, 在高温时 (1200~1400 K), 金刚石生长区位于 H-N 底线附近, 且向富氮方向偏移, 见图 3 中接近底线的部分; 在衬底温度较低 (约 600 K) 时, 金刚石生长区位于  $\text{CH}_4\text{-N}$  附近的一个狭长带内; 衬底温度更

低 (400 K) 时, 仅在富氮端的  $\text{CH}_4\text{-N}$  连线上方有一突出区域可生长金刚石. 但低温时, 耦合系数也许变化较大, 其金刚石生长区仅供参考.

从表 1 中可以看出, 现有的实验几乎都是在较高衬底温度下进行的 (993~1198 K). C-H-N 体系等温面相图显示随着衬底温度的升高, 体系中碳含量的范围相对减小. 实验点的衬底温度也有类似的规律. 从等温截面相图的总体变化趋势看, 富氮区总是存在金刚石生长区, 在此区域进行添加氮来生长金刚石可能是有利的.

#### 4 添加含氮气源对金刚石生长区的影响

实验表明添加含氮气源会改变金刚石颗粒的晶向 (从  $\langle 110 \rangle$  变到  $\langle 100 \rangle$  晶向), 并且显著提高金刚石膜的质量<sup>[6,7]</sup>. 我们希望考察氮气的含量对金刚石生长区的影响, 即在添加不同的氮气量时, 可生长金刚石的衬底温度和组分将怎样变化. 为此我们计算了压强为 4 kPa 时,  $\lambda = \text{N}/(\text{N}+\text{H}) = 0.2$ 、0.4、0.6、0.8、0.9 等值时金刚石生长的竖直面相图, 如图 4 所示. 图 4 中显示, 随着氮含量的增加, 金刚石生长区向碳含量减少的方向移动 (比值  $\text{C}/(\text{C}+\text{H}+\text{N})$  减小). 在低温段 (500 K 以下), 氮含量较少 ( $\lambda = 0.2$ ) 时, 金刚石生长区趋于消失; 当氮含量较大时 ( $\lambda > 0.6$ ), 金刚石生长区的范围增加, 即在低温下生长金刚石气相组分上要求较多的氮和较少的碳参与. 在温度大于 800 K 时, 金刚石生长区和非金刚石碳生长区的边界线变化较大. 当 ( $\lambda < 0.6$  时, 该边界线随衬底温度的变化较大; 当 ( $\lambda > 0.6$  时, 该边界线几乎变为一竖直线, 而对衬底温度不敏感.

#### 5 结论

在添加氮气生长金刚石时, 热力学分析表明, 氮气是经过一系列化学过程参与了淀积过程. 含氮的气体分子基团主要是  $\text{N}_2$ 、HCN 和 CN 等. 气相中过饱和的碳蒸汽是淀积金刚石等固相碳的先决条件. 使用非平衡热力学耦合模型计算了 C-H-N 体系的三元相图. 该相图中存在金刚石生长区. 衬底温度和不同的氮含量对金刚石生长区都有显著的影响. 金刚石生长区对于优化含氮淀积体系的实验条件 (组分和衬底温度等) 提供了理论依据. 值得一提的是, 不同衬底温度下富氮区内总是存在金刚石生长区的, 但目前仅有一个这方面的实验报道<sup>[1]</sup>, 进行这方面的实验无疑是有意义的.

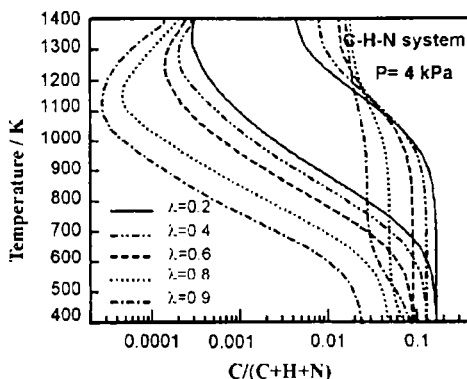


图 4 对应不同的  $\lambda$  值时衬底温度与碳含量比的关系图

Fig. 4 Substrate temperature vs composition ratio with different  $\lambda$  C-H-N system

## 参考文献:

- [1] Badzian A, Badzian T, Lee S-T. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62** (26): 3432-3434.
- [2] Hong T-M, Chen S-H, Chion Y-S, *et al.* *Thin Solid Films*, 1995, **270**: 148-153.
- [3] Bohr S, Haubner R, Lux B. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (8): 1075-1077.
- [4] Muller-Sebert W, Worner E, Fuchs F, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (6): 759-760.
- [5] Samlenski R, Haug C, Brenn R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (19): 2798-2800.
- [6] Locher R, Wild C, Herres N, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (1): 34-36.
- [7] Jin S, Moustakas T D. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (4), 403-405.
- [8] Hoinkis M, Weber E R, Landstrass M I, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** (15): 1870-1971.
- [9] Mort J, Machonkin M A, Okumura K. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** (24): 3148-3150.
- [10] Boettger E, Bluhm A, Jiang X, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1995, **77** (12): 6332-6337D.
- [11] Stull R, *et al.* *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed. (NSRDS-NBS 37, US Govt. Printing Office, Washington, 1971)
- [12] Hsu W L. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1988, **A6**: 1803-1811.
- [13] Spityn B V, Bovilov L L, Derjaguin B V. *J. Cryst. Growth*, 1981, **52**: 219-226.
- [14] Wang J T, Zheng P J, Yang Q H, *et al.* *Diamond Materials* (Eds: K. V. Ravi, J. P. Dismukes), The Electrochemical Society, Inc., PV95-4, Pennington, NJ, 1995. 13.
- [15] 张 卫, 万永中, 王季陶 (ZHANG Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (4): 617-619.
- [16] 刘志杰, 张卫, 万永中等 (LIU Zhi-Jie, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **12** (2): 634-636.
- [17] Wan Y-Z, Zhang D. W., Liu Z-J, *et al.* *Appl. Phys. A*, 1998, **67**: 225-231.
- [18] Shah S I, Walls D J, Warte M M, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (22): 3355-3357.
- [19] Olson D S, Kelly M A, Kapour S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1993, **74** (8): 5167-5171.

## Phase Diagrams in C-H-N System for Low Pressure CVD Diamond Growth

WAN Yong-Zhong<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-Ming<sup>1</sup>, SHEN He-Sheng<sup>1</sup>, HE Xian-Chang<sup>1</sup>,  
ZHANG Wei<sup>2</sup>, WANG Ji-Tao<sup>2</sup>

(1. Microelectronic Technique Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;

2. Dept. of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The ternary C-H-N phase diagrams for low pressure diamond growth were theoretically calculated through thermodynamic analysis. There are diamond growth regions in these phase diagrams. Almost all the diamond growth regions in triangle phase diagrams located below the CH<sub>4</sub>-N line in the low carbon concentration region, and its shape and position change greatly with substrate temperature. The diamond growth regions allow us to optimize the experimental conditions of low pressure CVD diamond growth with nitrogen addition.

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