



现代物理学丛书

金刚石低压气相生长的 热力学耦合模型

王季陶 张 卫 刘志杰 著

科学出版社

内 容 简 介

80年代以来,激活低压金刚石气相生长新技术逐渐成为世界范围的研究热点,人们进行了许多试验,从各方面做了尝试。理论上,本书作者提出的非平衡定态相图新概念开辟了一个全新领域。本书系统介绍了相关内容,主要包括热力学基础、激活低压金刚石生长的非平衡热力学、C-H-O三元体系的金刚石生长相图、碳氢卤素等其它三元体系的金刚石气相生长相图、一些常用双组分的二元和赝二元体系相图。

图书在版编目(CIP)数据

金刚石低压气相生长的热力学耦合模型/王季陶等著. -北京:科学出版社,1998.12

(现代物理学丛书/周光召主编)

ISBN 7-03-007097-6

I. 金… II. 王… III. 金刚石-低压-气相生长-热力学-耦合 N. P619.240.1

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第32398号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

新世纪印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年12月第一版 开本:850×1168 1/32

1998年12月第一次印刷 印张:5 1/2

印数:1-1500 字数:140 000

定价:12.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《现代物理学丛书》编委会

主 编 周光召

副主编 汪德昭 谢希德

编 委	于 敏	王之江	冯 端	吴式枢
	汤定元	何祚麻	李 贇	李 武
	苟清泉	郝柏林	葛 燁	葛 燁

前 言

创新对科学的重要意义是众所周知的。江泽民同志一再强调创新的重要性并指出，创新是一个民族进步的灵魂，是国家兴旺发达的不竭动力，……一个没有创新能力的民族难以屹立在世界民族之林。

在 80 年代，激活低压金钢石气相生长新技术成为全世界范围中的一个研究热点，但是为什么能在低压下得到人造金钢石，这一热力学基本问题却始终未能解决。1989 年接连有 Sommer 的准平衡模型、Yarbrough 的表面热力学模型和 Bar-Yam 的缺陷稳定化模型被提出来，其中 Bar-Yam 的模型还发表在 *Nature* 上。1990 年 2 月，Yarbrough 和 Messier 在 *Science* 上发表“化学气相淀积金钢石的现状和问题”的综述论文，此文明确指出，所有当时已提出来的理论模型都有某些方面与实验事实不符。1990 年 4 月在美国圣迭戈召开的第八届国际薄膜会议的金钢石分会上，王季陶作为该分会第一天第一个报告人宣读了王季陶和 Jan-Otto Carlsson 合作提出的化学泵理论模型。在 1994 年底王季陶和郑培菊对该模型又作了重要的改进和完善工作，成为激活低压金钢石气相生长的非平衡热力学耦合模型。1996 年王季陶和黄忠强完成反应势垒研究，张卫完成化学势研究。此后在复旦大学化学气相淀积（CVD）研究室的共同努力下完成了一系列非平衡定态相图的计算，理论结果与文献上的实验数据符合良好。先后在国内外材料、化学、物理、金钢石薄膜和 CVD 等领域的会议和刊物上发表了几十篇学术论文。从 1990 年起我们在低压金钢石气相生长热力学方面一直保持领先的地位。王季陶提出的非平衡定态相图新概念更是开辟了非平衡热力学相图计算的全新领域。这一点在 1996 年王季陶会见非平衡热力学创始人之一、

1977 年 Nobel 化学奖得主 Prigogine 时得到进一步的证实。

激活低压 CVD 金刚石新技术, 最早是在 1970 年前后由前苏联 Deryagin, Spitsyn 和 Fedoseev 等人试验成功, 并在 1976 年就把他们在非金刚石衬底上气相生长得到的极其美丽的金刚石晶体照片发表在公开的学术刊物上。可是这一技术的发展经历却是曲折的。在整个 70 年代几乎没有其他人相信这项创新的研究成果, 甚至在西方曾经有人取笑它是“点金术”, 即认为是不可能的。1980 年前后日本 Setaka 等人重复证实了前苏联先驱者们的工作, 并从 1982 年起发表一系列论文。1984 年美国 Roy 访问日本时, 在光学显微镜中亲眼目睹了 Setaka 实验室气相生长的金刚石美丽晶体。Roy 回到美国也开始了这项研究, 1986 年 2 月宣布取得成功, 并由此引起了全世界范围的研究热潮。美国 Spear 在 1987 年回顾这段历史时, 感叹地认为, 好像环绕金刚石有一种“神秘性”, 并指出这段历史是值得借鉴作为科学上的一个教训。直到 1996 年还有把金刚石低压气相生长和石墨同时腐蚀的现象称为是“热力学悖论”的情况, 被认为似乎是“违反热力学第二定律”的。这样曲折经历的根本原因就是由于此项新工艺违背了当今许多学者的传统平衡热力学观念和结论。非平衡热力学耦合模型成功的根本点就在于立足并发展了非平衡热力学。激活低压金刚石的非平衡热力学耦合理论和非平衡定态相图新概念还将引出负熵以及与生命、生物化学和生物能力学等有关的问题, 应用和发展有更宽广的前景。这部分内容以及更进一步的热力学原理将在王季陶另一本非平衡下态相图专著中展开讨论。

本书王季陶总体设计章节框架, 并负责第一、二、三、七章的具体写著。第一章各种方法的介绍及绘图是在王季陶指导的贾宏勇本科毕业论文的基础上改写的。第二章全部由王季陶编写。第三章是王季陶、黄忠强和张卫的首创工作。第四、五章是张卫和刘志杰负责在王季陶的激活石墨热力学数据推导和 C-H-O 基本相图计算、以及在王季陶指导的万永中和刘志杰博士论文工作

的基础上完成的。第六章主要是张卫的工作。张卫还负责和刘志杰等整理了参考文献。我国的有关项目都是王季陶负责的。参加或曾经参加过本项目工作或合作的还有瑞典 Uppsala 大学 J. O. Carlsson、复旦大学测试中心郑培菊、同济大学应用数学系黄忠强、复旦大学电子工程系 CVD 研究室王浩、曹传宝、贾宏勇、张卫、杨清和、万永中、刘志杰、张剑云、丁士进等教师和学生。

对本书所涉及的内容和叙述上的不足之处欢迎提出宝贵的意见。

衷心感谢国家自然科学基金委员会、国家 863 高技术新材料专家委员会、教育部科技司和外事司以及国家科学技术部基础研究司给予的资助。

王季陶

1998 年 9 月于复旦大学
上海邯郸路 220 号 [邮编: 200433]
电话: +862165642389
Email: jtwang@fikian. ac. cn

目 录

前言

一、概论	(1)
1.1 金钢石的特性与应用	(2)
1.2 各种不同的人造金钢石方法	(7)
1.2.1 高压法人造金钢石	(8)
1.2.2 低压法生长人造金钢石	(9)
1.2.2.1 简单热分解化学气相淀积 (CVD) 法	(9)
1.2.2.2 激活 CVD 法	(11)
1.2.2.3 其它非 CVD 方法	(22)
1.3 影响金钢石低压气相生长的一些主要因素	(23)
参考文献	(26)
二、热力学基础	(32)
2.1 经典热力学	(32)
2.2 经典平衡热力学	(35)
2.3 经典热力学中的非平衡热力学	(39)
2.4 非平衡热力学基础	(41)
2.4.1 第一和第二定律的局域表达形式	(43)
2.4.2 若干基础概念	(43)
2.4.2.1 随时间变化的不可逆性	(43)
2.4.2.2 平衡态与非平衡态的区别	(44)
2.4.2.3 可逆过程与不可逆过程	(45)
2.4.3 局域平衡假设	(46)
2.4.4 熵值的计算	(48)
参考文献	(51)
三、激活低压金钢石生长的非平衡热力学	(52)
3.1 非平衡热力学耦合模型	(52)

3.1.1 其它模型简介	(52)
3.1.2 非平衡热力学耦合模型	(56)
3.1.2.1 反应机理	(56)
3.1.2.2 非平衡热力学耦合反应方程式	(57)
3.1.3 非平衡定态相图及其计算原理	(59)
3.2 人造金钢石生长中的反应势垒研究	(61)
3.2.1 文献中“ $1+1=1$ ”类型的差错	(61)
3.2.2 高温高压法 (HPHT) 的反应势垒	(63)
3.2.3 高压 (HP) 催化法的反应势垒	(65)
3.2.4 激活低压 CVD 法的反应势垒	(68)
3.2.5 结论	(71)
3.3 金钢石低压气相生长的驱动力	(72)
3.3.1 气相生长金钢石与石墨的驱动力	(72)
3.3.2 超平衡氢原子的作用	(74)
3.3.3 结果和讨论	(77)
参考文献	(78)
四、C-H-O 三元体系的金钢石气相生长相图	(83)
4.1 C-H-O 三元非平衡定态相图的计算方法	(83)
4.2 C-H-O 三元非平衡定态投影相图	(89)
4.3 C-H-O 三元非平衡定态截面相图	(94)
4.4 衬底温度对金钢石生长区的影响	(95)
4.5 压强对金钢石生长区的影响	(99)
4.6 氧含量对金钢石生长区的影响	(102)
4.7 激活温度对金钢石生长区的影响	(104)
参考文献	(105)
五、C-H-X 三元体系的金钢石相生长相图	(110)
5.1 概述	(110)
5.2 C-H-F 体系中金钢石的低压气相生长	(111)
5.2.1 热力学耦合模型在 C-H-F 体系中的应用	(111)
5.2.2 理论计算的相图以及实验的比较	(113)

5.2.3 衬底温度和压强对金刚石生长区的影响	(117)
5.2.4 氟含量对金刚石生长区的影响	(117)
5.2.5 激活温度对金刚石生长区的影响	(121)
5.3 C-H-Cl 体系中金刚石的低压气相生长	(121)
5.3.1 理论计算相图以及与实验的比较	(121)
5.3.2 温度和压强对金刚石生长区的影响	(125)
5.3.3 氯含量对金刚石生长区的影响	(127)
5.4 C-H-N 体系中金刚石的低压气相生长	(129)
参考文献	(133)
六、一些常用双组分的赧二元体系相图	(137)
6.1 CH ₄ -H ₂ 体系的金刚石气相生长相图	(137)
6.2 CO-H ₂ 体系的金刚石气相生长相图	(138)
6.3 CH ₄ -CO ₂ 体系的金刚石气相生长相图	(144)
6.4 C ₂ H ₂ -O ₂ 燃烧法生长金刚石的相图	(147)
参考文献	(151)
七、结语和展望	(153)
7.1 热力学的发展前沿	(153)
7.2 反应耦合的定量证明	(154)
7.3 负熵反应的定量证明	(156)
7.4 非平衡定态相图新领域	(157)
附录: 作者王季陶等的有关论文目录	(158)

一、概 论

碳在元素周期表中占据第一短周期中间的 IV 族位置,有利于形成共价键和多种价键类型。碳氢化合物及其衍生物是众多化合物中的一个最大的类别。在宇宙星际的地球上发展出以碳氢化合物为主体成分的生命世界是有其必然性的。碳的同素异形体多样性也是所有元素中少有的。黑色的木炭、煤和碳黑都是碳元素组成的无定形物质,而石墨(graphite)和金刚石(diamond)则是碳元素的晶形物质。石墨晶体是层状结构的,是一种很好的固体润滑剂。金刚石晶体则具有空间的网架结构,是世界上最坚硬的物质,并拥有晶莹剔透的光泽。这些物质虽然都由碳元素构成,但它们的物理特性却相差很远。另外,用于吸收气体或液体中杂质的活性炭,和比重轻而强度高的碳纤维,其组成元素也只有一种碳。除了以上提到的碳的同素异型体外,还有正交晶系石墨和六方晶系金刚石(hexagonal-diamond)和新发现的一大类以 C_{60} 为代表的富勒烯(fullerene)家族等。其中金刚石具有众多的优越性能,在民间被视作为珍宝,在工业上也有很多方面的应用价值和发展的前景。低压下气相生长金刚石薄膜是近年来的一个热点,有关的研究结果和发展历史可见综述和评论文章^[1~37],这里仅作一简单介绍。

1.1 金刚石的特性与应用

金刚石的硬度和导热性是所有材料中的冠军,还具有全波长透光率高、禁带宽、绝缘性高、抗辐射、化学惰性和耐高温等优点,在工业上有广泛应用。由于天然金刚石稀少而需求量大,人造金刚石拥有很大的市场。目前世界上有十多个国家能生产人造金刚石。在金刚石领域最著名的大企业有人造金刚石的先驱者美国 General Electric 公司和另一家南非的 DeBeers 公司。国内也有众多的人造金刚石生产企业。以往人造金刚石的生产工艺主要是高温高压法。高温高压下生产的人造金刚石因受反应腔体的限制,块结体直径通常仍小于 10cm,其形状通常也只能是圆片或圆块。近年来低压化学气相淀积(chemical vapor deposition, 简称 CVD)金刚石薄膜技术的发展,对这些尺寸和形状的限制情况有所改变。金刚石薄膜不仅面积较大(目前已开发出直径约 20cm,厚超过 1mm 的产品),而且可以淀积出复杂的曲面形状,也可以作为涂层覆盖在特定的工件表面上。

金刚石薄膜技术在 1970 年前后首次成功,到 80 年代才形成全世界范围的研究热潮,目前已形成了一定的生产能力。金刚石薄膜现在的主要用途是作为半导体激光器或功率器件的热沉、刀具的涂层和拉丝的模具等。

碳原子在基态时的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。按照量子力学中的 Hund 规则,其中两个 $2p^2$ 电子自旋相反,没有成对,即 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$,可以形成两价的化合物,如 CO。但是作为 IV 族元素,碳原子最通常的形态是四价,其电子构型是 $1s^2 2s^2 p_x 2p_y 2p_z$ 。四个价电子 $2s$ 和 $2p$ 再经过杂化可以分别成为 $(sp)^2 p_y p_z$ (乙炔中), $(sp^2)^3 p_z$ (石墨或乙烯中),和 $(sp^3)^4$ (金刚石或甲烷中)的杂化构型。在乙炔分子中碳原子是 $(sp)^2 p_y p_z$ 的构型,其中两个 sp 杂化电子和其它碳原子和氢原子分别生成两个 σ 键,生成的 C—C

和 C—H 相互呈线状分布；另两 p_y 和 p_z 电子则分别和另一个碳原子中的相应 p 电子生成两个 π 键，并和 C—C σ 键一起共同形成 C $\equiv$ C 碳碳叁键，因此乙炔分子是一个 H—C $\equiv$ C—H 线形分子。在石墨晶体或乙烯分子中碳原子是 $(sp^2)^3p_z$ 的构型，其中三个 sp^2 电子和其它碳原子或氢原子分别生成三个 σ 键，生成的三个 σ 键相互以 120° 夹角呈平面分布；另一个 p_z 电子则和其它碳原子中的相应 p_z 电子生成 π 键电子云处于 σ 键平面的上下方，在乙烯分子中形成 C=C 碳碳双键，在石墨晶体中则形成大 π 键。所以乙烯分子是平面型分子。石墨晶体也是由平面层状结构单元组成的晶体，层间联系很弱，因此石墨晶体柔软并且是一种固体润滑剂。石墨的层状平面有大量大 π 电子可以自由运动，因此石墨具有良好的导电性能。大 π 电子的能级连续，因此可以吸收不同波长的光，呈黑色，是一个良好的黑体材料。在金刚石晶体或甲烷分子中碳原子是 $(sp^3)^4$ 的构型，四个 sp^3 电子和其它碳原子或氢原子分别生成四个 σ 键，生成的四个 σ 键相互以 $109^\circ28'$ 夹角呈正四面体方向空间立体分布。在金刚石晶体中所有空间立体分布的 C—C 键组成一个空间的网架。C—C σ 键的键长短键强高，因此组成的金刚石晶体是所有已知材料中最坚硬的。C—C 键中的 σ 电子不容易离开所在的键，也不容易激发，所以金刚石通常不导电也不容易吸收光子，因此纯净的金刚石晶体是无色透明、非常良好的光学材料。碳元素同素异构体的多样性、碳材料各种不同的物理和化学性质与内在结构因素都有着非常紧密的联系，这在人造金刚石生成机理的讨论中还将进一步涉及。图 1-1 列出几种与低压人造金刚石研究工作有关的一些简单碳氢化合物分子、C₆₀ 分子、以及石墨和金刚石晶体的结构图。

由于结构的不同，金刚石的密度是 3.51gcm^{-3} ，比石墨的密度 2.22gcm^{-3} 高一些。在通常的常温常压下，石墨更稳定。在 300K、1 大气压下标准生成 Gibbs 自由能两者相差 2.9kJmol^{-1} 。从密度的数据中可以估算出在 300K 时约 15000 大气压下金刚石

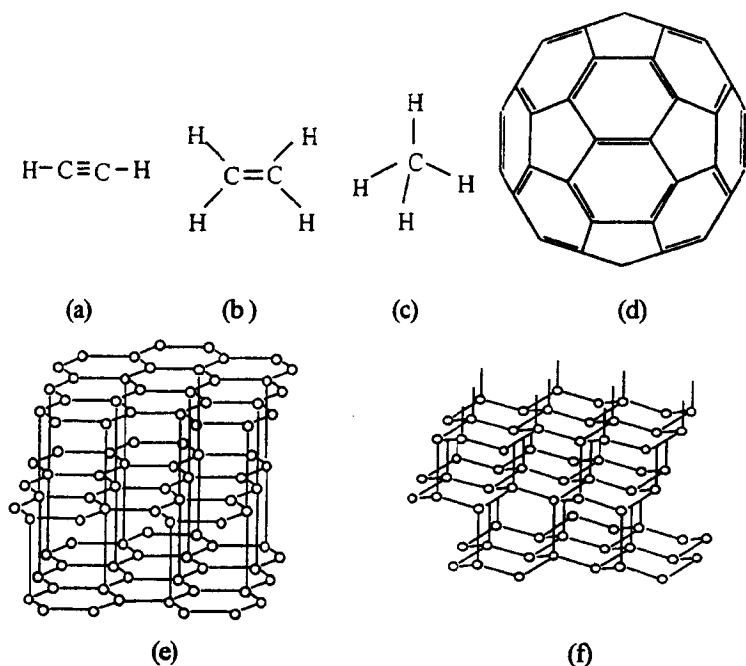


图 1-1 (a)乙炔、(b)乙烯、(c)甲烷、(d) C_{60} 、
(e)石墨和(f)金刚石的分子或晶体结构

和石墨达到平衡。实际上不用担心金刚石在常温条件下会自动变成石墨,因为在金刚石和石墨之间有一个足够高的势垒,在 300K 时变化的速率基本上等于零。金刚石具有许多独特的优良性质。它是现在已知的最硬的材料(10^4kg/mm^2),同时也有最高的强度、弹性模量和最大的热导率($20 \text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)。它的摩擦系数低,化学性质不活泼,抗酸碱,耐电磁辐射,耐高压和高温。声波在其中的传播速度最快。在电学上,它是很好的绝缘材料(电阻率 $10^{16} \Omega\text{cm}$),具有很宽的禁带(5.5eV),载流子的迁移率高(电子: $1800 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,空穴: $1600 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),电子和空穴的饱和速度都很高,而且有很高的击穿电压(10^3V/cm)。金刚石还具有压阻

效应,可以制作压力或加速度的传感器。更独特的是它的表面有负电子亲和势(-0.3eV),很低的电场下即可维持向真空的电子发射。光学上,它有很高的折射率和透光性,对红外光和可见光几乎完全透明,而且可应用于短波长光、紫外线的探测器中。它的热学性质也很好,热导率高,膨胀系数低,并且有热阻效应等。金刚石的特性和一些应用可见表 1-1。用低压化学气相法生长的金刚石薄膜同样具有以上的特性,并具有薄膜的形式,拥有和金刚石体材料不同的特殊应用领域。

表 1-1 金刚石的特性和应用

应用	特点	产品类型
机械	最硬的材料,低摩擦系数 高强度和弹性模量 低膨胀系数 最快的声波传输 低的化学反应性	切割工具/拉丝模具 结构组件 耐磨损膜 声学器件 化学保护膜
电学	良好的绝缘性 最高的热导率 最高热导率、宽禁带、热阻效应 低介电常数 高的空穴迁移率 压阻效应 向真空电子发射 抗酸性,抗辐射,透明	绝缘衬底 器件热沉和封装材料 微波功率器件 射频电子器件 高速高性能电子器件 传感器 冷阴极器件/显示器件 空间或核反应等恶劣环境中的电子器件
光学	优良的透光性 高的折射率 高硬度 高强度和弹性模量	光学窗口 激光组件 光电组件 光学表面膜

金刚石的透光性从 X 射线到紫外线和红外线几乎都是很好的,是一个理想的窗口材料,因此已被用来作为 X 射线和红外线

的窗口或透镜的保护膜。金刚石薄膜也可以用来做雷达罩,雷达波穿透金刚石膜时不易失真,目前飞机或导弹在超高速飞行时,其前方的锥形雷达罩常无法承受高温,而且也难耐比子弹速度还快的雨点或尘埃的撞击。金刚石薄膜制作的雷达罩不仅散热快,而且耐磨,可以解决上述问题。由于金刚石的热膨胀系数极低,故金刚石薄膜制作的雷达罩在飞行时还可以承受温度的骤变。

金刚石的热导率也是无可比拟的,在常温时,金刚石的导热速率比最好的金属(银)还高四倍以上。由于材料的红外辐射随温度的增高而加强,而金刚石透光性远优于其他材料,因此它的散热效能高温时更能显现。同时金刚石比热很小,无法积累热能,因此是散热的极好热沉材料。在使用金刚石薄膜作散热的热沉时,半导体激光器和高功率的集成电路(IC)温度的上升远低于陶瓷材料。金刚石电阻高,又耐磨,很适合与集成电路搭配,是良好的散热衬底。半导体上所用的硅具有极低的热膨胀系数,金刚石的热膨胀系数和硅的差异很小,因此两者的配合良好,此外,金刚石薄膜热沉片在骤冷骤热时也能承受热冲击,不致损坏。

金刚石的摩擦系数极低,并具有最高的耐磨性,可以用来制造微型的机械轴承和拉丝模。金刚石还具有优越的耐辐射性,碳原子在金刚石内的键能密度高于所有其他物质,因此,能承受高能加速器内所产生的近光速移动基本粒子的撞击。带电荷粒子高速进入金刚石薄膜时,其电荷可由仪器测知。因此金刚石薄膜成为优越的高能物理加速器粒子的探测材料。在800K以下,金刚石可以不受任何酸碱或其他物质的腐蚀。因此淀积上金刚石薄膜的金属或陶瓷坩埚是很好的化学物料盛具。金刚石的成分是碳,因此是无毒物质,它进入含大量碳的人体也不会被排斥。金刚石和血液或其他体液也不起反应,因此也是生物医学的好材料,譬如,金刚石薄膜已被用来做心脏的瓣膜,不需更换。金刚石本身是一种高温的半导体材料,金刚石材料的半导体器件运算速度比目前所使用的硅晶片或砷化镓更快。金刚石的能隙很高,加上它优越的

散热性能,因此金刚石半导体可以在高达 800K 的高温下工作。

虽然金刚石有很多优良特性,和宽广的应用范围,但是,由于高温高压法产品的几何尺寸和昂贵价格的因素,使它受到了一定的限制。这就促使人们不断地寻求其他合成金刚石方法的研究。

1.2 各种不同的人造金刚石方法

根据实验结果,在 1955 年, Berman 和 Simon 计算了直到 1200K 的金刚石与石墨间的平衡线^[38],并把这条线外推,这就是 Berman-Simon 线,如图 1-2 中点划线所示。在这条线上方是金刚石稳定而石墨亚稳定的区域,下方是石墨稳定而金刚石亚稳定的区域。根据制备方法的温度和压强在 Berman-Simon 线的上方还是下方,把它们分成高压法和低压法。各种方法的分类^[12]如表 1-2 所示。并对各种人造金刚石的工艺过程作一简单介绍。

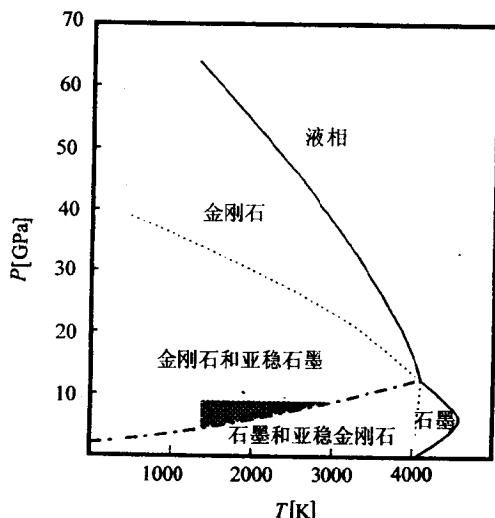
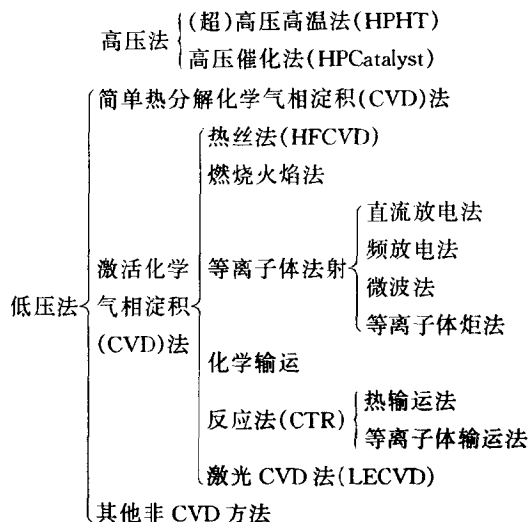


图 1-2 碳的平衡相图

表 1-2 常见的金刚石合成方法



1.2.1 高压法人造金刚石

从碳的平衡相图可以看出, 金刚石在高压下是稳定相。于是在高压条件下合成金刚石就是很自然的想法了。为了提高金刚石的生长速率, 降低所需的压强和温度, 人们采用了加金属催化剂的方法, 这就是后来所称的高压催化法。早在 1954 年, F. P. Bundy 等人^[39, 40]就利用此法第一次得到了人造金刚石。他们把石墨与金属催化剂相混合, 通常使用 Fe、Ni、Co 等金属作催化剂, 在约 1300~1500K 和 6~8GPa 的压强下得到了金刚石。

不用催化剂得到金刚石的实验在 1961 年得到成功。用爆炸的冲击波提供超高压和高温条件, 估计压强为 30GPa, 温度约为 1500K, 得到的金刚石尺寸为 10 μ m, 1963 年又在静压下得到了金刚石, 压强达 13GPa, 温度高于 3300K, 历时数毫秒, 得到的金刚石尺寸为 20~50 μ m。

由于高压下金刚石是稳定相, 所以高温高压法和高压催化法