

文章编号:1000-582x(2000)04-0044-04

44-48

MOCVD 制备 Mo₂C 膜成膜机理

梁英贤¹, 郑瑞伦²

(1 重庆师范高等专科学校 物理系, 永川 402160; 2 西南师范大学 物理系, 重庆 400715)

摘要:对 MOCVD 制备 Mo₂C 膜的物理化学机理进行理论探讨。根据实验结果论证了 MOCVD 制备 Mo₂C 膜过程中, Mo(CO)₆ 遵从先被基底吸附、发生相变再进行分解的两步机制; Mo(CO)₆ 的分解过程是级联式分解, 最后由 Mo 碳化成为 Mo₂C 膜; 利用 Gibbs 函数最小的原理, 对 MOCVD 沉积 Mo₂C 膜化学反应的吉布斯函数进行计算, 探寻了成膜的最佳温度。

关键词: Mo₂C 膜; 成膜机理; 吉布斯函数

中图分类号: O 484

文献标识码: A

薄膜制造

TB43

Mo₂C 膜具有耐高温(熔点为 2 690 ℃)、热稳定性好、硬度高(莫氏硬度为 7)、耐酸碱等许多优点而有广泛应用前景。1984 年, V. F. Grishachov 等人采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术以 Mo(CO)₆ 为源, 在金刚石基底上制备出 Mo₂C 膜^[1]。但金刚石昂贵, 用其作基底制膜极不经济, 限制了对它的深入研究。寻求简便且较为经济的工艺来制备 Mo₂C 膜, 并对成膜机理以及结构、表面形态特征等进行研究, 乃是国内外探讨的一个重要问题。1948 年以来, 国内有人以 Al₂O₃ 陶瓷为基底, 以 Mo(CO)₆ 为源, 采取适宜的工艺, 用 MOCVD 制备出 Mo₂C 膜。文^[2,3]对 Mo₂C 膜的表面高度和高差分布规律以及粗糙度作了实验和理论研究, 但未涉及机理, 最近, 文献^[4]讨论了基底表面形态对薄膜成核机理的影响, 将制备 Mo₂C 膜分成成核、晶核生长、膜的形成三个阶段, 但并未对制备 Mo₂C 膜的物理化学机理作细致分析, 更未进行理论计算。为此本文将从理论上探讨 Mo₂C 成膜的物理化学机理并通过热力学函数的计算寻求 Mo₂C 成膜的最佳温度。

1 实验

基底 Al₂O₃ 为陶瓷基片, 酒精清洗或用化学去油后, 放入 MOCVD 设备的 Mo 反应室。通入 Mo(CO)₆ 气体, 气流量 0.5 ml·s⁻¹, 气体温度 60 ℃, 样品温度 T、和沉积时间 t 选取不同数值、通气后反应室的压强

为 220 Pa, 后续退火时间均为 300 s, 沉积的厚度可达 30.25 μm 左右。用 D/MX-C 型 X-射线衍射仪进行物相分析, 用 JSM-35C 扫描电子显微镜进行表面形态观测, 结果见文献^[4]。利用定量分析软件测得薄膜的成分为 Mo₂C, 查相应数据手册得知它为密排六方结构。

为了探讨成膜机理, 对不同温度下沉积速率 I_n 进行测量, 进而确定脱附激活能 E_s。步骤是: 测量陶瓷基片面积和在不同基底温度以及不同沉积时间下沉积前后质量的变化, 结果表明单位面积上 Mo₂C 的沉积量 A 与沉积时间 t 几乎成正比(见图 1), 由此可求出单位时间单位面积上增加的质量, 用分子数表示即沉积速率 I_n(个分子/m²·s), 结果见图 2 中的黑点。它可利用 Arrhenius 方程模拟(模拟曲线见图 2), 求出 E_s:

$$I_n = a e^{-E_s/RT} \quad (1)$$

式中的 a 为频率因子, T 为基底温度, R 为气体常数, 结果见图 1 和图 2。由测量求得 a = 180, E_s = 10 kcal·mol⁻¹。在 T = 773 K, P = 100 Pa 时, I_n ≈ 10²⁰ 个分子/m²·s。

2 Mo(CO)₆ 的吸附——分解机制

本实验中, 导入反应室的 Mo(CO)₆ 气源, 其变化有两种可能的情况:

· 收稿日期: 2000-03-16

作者简介: 梁英贤(1943-), 女, 重庆合川人, 重庆师范高等专科学校副教授。主要研究方向为表面物理。

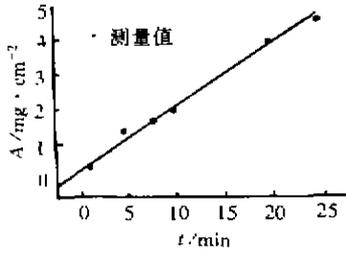


图 1 单位面积上 Mo₂C 的沉积量随时间的变化

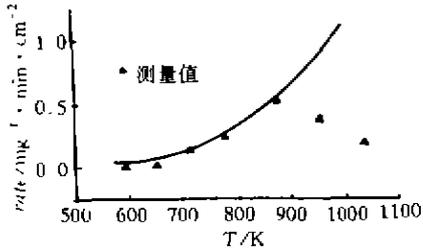


图 2 沉积速率随温度的变化

(1) Mo(CO)₆ 分子到达基底前已先分解:

Mo(CO)₆ → Mo + 6CO, 其中 CO 为气体, 只有 Mo 原子到达基底表面并沉积下来;

(2) Mo(CO)₆ 分子先从气相转变为吸附相, 吸附在基底上, 后受热激发分解, CO 从基底上释出, Mo 粒子沉积在基底表面上。

究竟属于何种机制, 取决于吸附相转变时间和反应时间的大小。设 t_p 为 Mo(CO)₆ 由气相转变为吸附相所需平均时间, t_c 为 Mo(CO)₆ 分子分解并参加化学反应所需平均时间。例如 $T = 773 \text{ K}$, $P = 100 \text{ Pa}$ 时, 实验数据给出 $\ln \approx 10^{20}$ 个分子 $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 对正八面体结构的 Mo(CO)₆ 分子, 吸附分子间最小距离为 $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ 左右, 吸附粒子表面浓度 $n_c = 1/(4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2) \sim 10^{18} \text{ m}^{-2}$ 。由此估算出 $t_p = n_c / \ln \sim 10^{-2} \text{ s}$; 至于 t_c , 在格子气体模型中, 它与 n_c 和粒子在基底上的扩散系数 D_a 以及 E_c 的关系是^[5]: $t_c = (D_a n_c) \exp(-E_c / RT)$; 其中, 粒子在基底上扩散系数 $D_a \sim 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 实验数据给出 $E_c = 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。气体常数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ 。将这些数据代入求得 $t_c \sim 10^3 \text{ s}$ 。显然, $t_p \ll t_c$, 即吸附转变平均所需时间远小于 Mo(CO)₆ 分子参加分解反应所需时间; 这就是说, 粒子到达基底时, 还来不及扩散和分解, 就很快被吸附变成吸附相, 再进行分解反应。之所以造成这种情况, 是因为脱附激活能较大, 被吸附粒子只有具有更大的能量才能跃过较高的势垒扩散并参加化学反应。可见 Mo(CO)₆ 是先由气相转变为吸附相附着在 Al₂O₃ 基底上, 然后

进行分解反应, 最后 Mo 粒子沉积到基底上。这种情况称为两步机制。

2.1 Mo(CO)₆ 在基底表面吸附

Mo(CO)₆ 在基底的吸附一般为分子吸附。低温时, 基底上可形成多层吸附, 其中, 第一层与基底可发生很强的化学吸附而形成吸附态前身。基层温度升高时, 吸附态的 Mo(CO)₆ 受热激发而发生解吸。不同的基底, Mo(CO)₆ 的脱附激活能不同(见表 1); 而同一基底上发生的多层吸附, 各层的脱附激活能相同。

表 1 在不同基底上的脱附激活能 E_d 及分解温度 T

基底	$E_d / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	T / K
多晶 Mo	15.9	≥ 190
Si	10.6 ± 0.4	≥ 160

基底表面对 Mo(CO)₆ 分子的吸附, 使 CO 基团与中心 Mo 原子的结合强度减弱, 从而使离解能大大降低。理由如下: 在无吸附情况下, Mo(CO)₆ 各键的离解能 E 在 $27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \sim 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。若取 $E \approx 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 $RT = E$ 可得 $T = 4 \cdot 10^4 \text{ k}$, 这就是说, Mo(CO)₆ 在非吸附情况下的分解温度为 $4 \cdot 10^4 \text{ k}$ 左右。由于 Mo(CO)₆ 实际分解温度 ($T \geq 190 \text{ k}$) 远低于这个温度(见表 1), 由此说明, Mo(CO)₆ 在基底上的吸附态可使得 Mo(CO)₆ 的离解能大大降低, 从而使反应温度也大为降低。

在清洁的 Al₂O₃ 基底表面上 Mo(CO)₆ 发生的吸附态, 如图 3(a) 所示。若基底上已吸附 H₂O 分子, 基底受热时就会产生微量的羟基 OH, Mo(CO)₆ 则形成如图 3(b) 所示的吸附态。

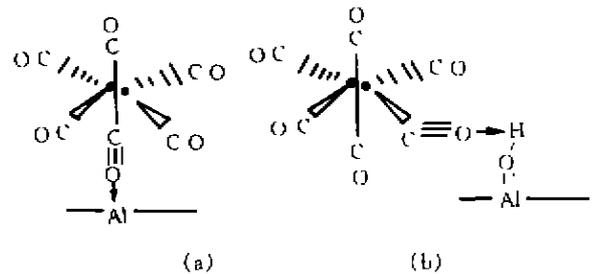


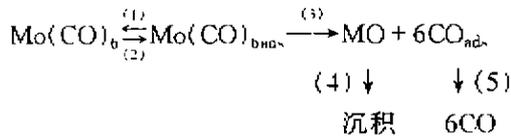
图 3 Mo(CO)₆ 在 Al₂O₃ 表面上的吸附

无论何种情况, 处于吸附态的羰基基团 CO 与中心 Mo 原子的结合强度均被削弱。在图 3(a) 中 CO 基团 O 原子的部分电荷向 Al 原子偏移; 在图 3(b) 中, 基团 CO 中 O 原子的部分电荷向 H 原子偏移。偏移的结果, 使得 CO 基团与中心 Mo 原子的电子云重叠程度降低, 因而使 Mo(CO)₆ 的离解能降低。

2.2 Mo(CO)₆ 的热分解机制

Mo(CO)₆ 的热分解机制, F. A. Houle^[6]曾提出如

下过程:



上式中脚标 ads 表示吸附态。过程(1)表示 Mo(CO)₆ 分子在基底上的吸附;过程(2)、(3)表示 Mo(CO)_{6ads} 可能退吸,也可能受热激发而分解为 Mo 和 (CO)_{ads};过程(4)、(5)表示 Mo 原子在基底上的沉积,同时释放出 CO。上述热分解描述了 Mo(CO)₆ 先吸附后分解的两步机制。但是,这种机制不能说明基底温度对 Mo(CO)_{6ads} 分解的影响。

实验表明:温度为 270 ℃ 时,薄膜含有 MoCO;温度低于 100 ℃ 时,Mo(CO)₆ 先后成 Mo(CO)₅、Mo(CO)₄、Mo(CO)₃ 等几种稳定性较差的不饱和羰基钼;

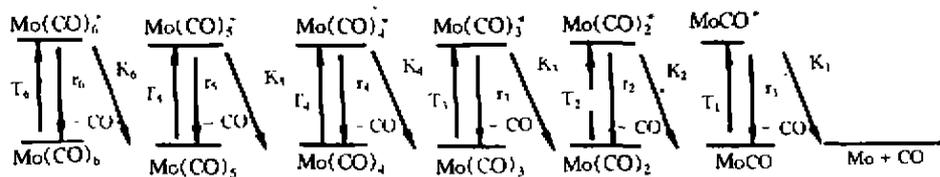
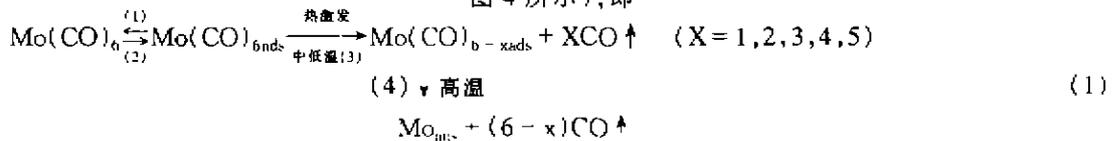


图 4 Mo(CO)₆ 级联式分解示意图

其中,过程(3)表示 Mo(CO)_{6ads} 受热激发,在中低温时缓慢释放 CO 配位体,生成不饱和羰基钼;过程(4)表示温度继续升高,不饱和羰基钼进一步裂解,当达到末键离解所需温度时,就生成零价的 Mo 沉积到基底上。这种级联式分解过程成功地弥补了 F. A. Houle 热分解机制的不足之处。

3 Mo 碳化为 Mo₂C 膜的化学反应

实验表明:薄膜成分与加热电极是否含有碳和含碳量的多少密切相关(见表 2)。

用电阻丝作电极时,不能生成 Mo₂C;当用加入少量 C 的电阻丝作电极时,薄膜中有少量的 Mo₂C;增大电阻丝的含碳量,薄膜中的 Mo₂C 含量也增大;当用石墨作电极时,薄膜中的 Mo₂C 含量很高,这说明 Mo 碳化成 Mo₂C 的程度取决于碳源的浓度。1992 年, F. A. Houle 用 Mo(CO)₆ 为源,用激光化学沉积(LVCD)制膜时发现,尽管 Mo(CO)₆ 释放出的 CO 会解体生成约 5% 的 C,但不会形成 Mo₂C,这说明本实验中 Mo₂C 的碳源是电极,而不是 CO 中的 C。当用石墨作电极时,由于 C 的升华使反应室内压强回升到 100 Pa,此时,C

当温度升高到 350 ℃ 时,薄膜的主要成分为 Mo。F. A. Houle 的热分解机制不能解释 Mo(CO)₆ 在中低温下不是按照过程(3)、(4)、(5)进行,而是生成不饱和羰基钼的实验事实。

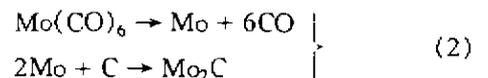
光化学分析表明,Mo(CO)₆ 中的六个 Mo-CO 键的离解能各不相同,其数值依次为 35、27、31、29.5、40 kcal·mol⁻¹。在前五个 Mo-CO 键中,首键的离解能最大,因此首键的离解是关键,一旦首键离解,其余四键就较易断开,但由于末键离解能比首键还大,因此在低温下,即使首键离解了,末键也可能尚未断开。此时,Mo(CO)₆ 将缓慢地释放 CO 配位体而生成不饱和羰基钼;当温度升高到能使末键离解时,薄膜主要成分就为 Mo 了,根据上述分析,考虑到温度对热分解的影响,Mo(CO)₆ 的热分解机制应为级联式分解过程(如图 4 所示),即

源浓度与 Mo(CO)₆ 浓度几乎一样,薄膜中只有 Mo₂C。

表 2 电极含碳量与落膜成分的关系

编号	电极	温度 ℃	气源压强 Pa	时间 min	成分及摩尔 百分含量
1	电阻丝	350	33~120	30	Mo, Mo ₂ C ₃₈
2	电阻丝	270	50~120	30	MoCO, Mo ₂ N
3	电阻丝加 入微量 C	320	30~210	30	Mo ₂ C: 88.2 ± 0.077 Mo: 11.7 ± 0.044 C: 0.1 ± 0.051
4	电阻丝加 入微量 C	500	32~120	30	Mo ₂ C: 66.8 ± 0.076 Mo: 31.2 ± 0.168 C: 1 ± 0.012
5	石墨	500	33~120	30	Mo ₂ C

由上可知,在以石墨作电极,反应室中碳源充足,Mo(CO)₆ 生成 Mo₂C 的化学反应为 2 个:Mo(CO)₆ 的分解和 Mo 碳化成 Mo₂C,即



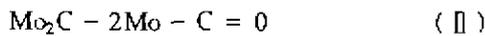
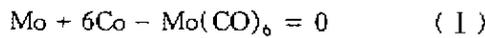
4 沉积温度对 Mo₂C 成膜的影响

实验表明(见表 2):薄膜中 Mo₂C 的含量与基底温度有关:在压强和沉积时间相同的条件下,320 ℃时薄膜中 Mo₂C 含量为 88.2%;而 500 ℃时为 67.8%。由于膜中 Mo₂C 含量与反应(2)所进行的程度有关,因此,要较详细地研究 Mo₂C 含量与温度的关系,应计算在不同温度下反应(2)中吉布斯函数的变化量 ΔG。

按照热力学理论,等温等压下,系统内发生的过程总是向着吉布斯函数减小的方向进行,平衡态的吉布斯函数最小。对某一化学反应,若吉布斯函数的变化 ΔG_T<0,则反应能实现;反之则不能实现。ΔG_T 绝对值(ΔG_T<0)愈大,反应实现的可能性愈大。按照化学平衡条件,任一单相化学反应,都可以写为如下形式

$$\gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2 + \dots + \gamma_i m_i + \dots = 0 \quad (3)$$

式中的 γ_i 是第 i 种物质的 mol 数,对生成物,γ_i>0;对反应物,γ_i<0, m_i 为第 i 种物质的分子式。按此规则,反应式(2)可写为:



反应式(I)和(II)中的熵变 ΔS_T 和焓变 ΔH_T 为

$$\Delta S_T = \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0^{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (4)$$

式中, C_p = ∑γ_iC_{p,i}, 其中第 i 种物质定压摩尔热容量

C_{p,i} 与温度的关系为^[7]

$$C_{p,i} = A_i + B_i \times 10^{-3} T + C_i \times 10^5 T^{-2} + D_i \times 10^{-6} T^3 \quad (5)$$

将 C_{p,i} 代入 C_p = ∑γ_iC_{p,i}, 并令 a = ∑γ_iA_{i}, b = ∑γ_iB_{i} × 10^{-3}, c = ∑γ_iC_{i} × 10^{5}, d = ∑γ_iD_{i} × 10^{-6}, 可将 C_p 写为}}}}}}}

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^3 \quad (6)$$

而 ΔS₀²⁹⁸ 和 ΔH₀²⁹⁸ 是反应前后标准熵和标准焓的变化,为各物质标准熵 S₀²⁹⁸ 和标准焓 H₀²⁹⁸ 的代数和,即 ΔS₀²⁹⁸ = ∑γ_iS₀²⁹⁸, ΔH₀²⁹⁸ = ∑γ_iH₀²⁹⁸。文献^[7] 给出反应式(I)、(II)中的几种物质的 A、B、C 和 S₀^{298}、H₀^{298} 数据(见表 3)。利用这些数据可以求出反应式(I)(II)中的 a、b、c、d 和 ΔS₀^{298}、ΔH₀^{298}。计算结果见表 4。}}}}

将(6)式代入(4),积分求出 ΔH_{T} 和 ΔS_{T}, 再代入 ΔG_{T} = ΔH_{T} - TΔS_{T} 中,整理,最后得到}}}}}

$$\Delta G_T = \Delta H_0^{298} - T\Delta S_0^{298} + \int_{298}^T C_p dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (7)$$

将计算出的 a、b、c、d、ΔH₀^{298}、ΔS₀^{298} 数值(见表 4)代入(7),选取不同的温度进行计算,可求出不同温度下反应式(I)、(II)的吉布斯函数的变化 ΔG,数值见表 5,而 ΔG 随温度 T 的变化如图 5 所示。}}

表 3 几种物质的热力学数据

分子式	S ₀ ²⁹⁸	H ₀ ²⁹⁸	A	B	C	D
	cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹	cal · mol ⁻¹	cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹	cal · mol ⁻¹ · k ⁻²	cal · mol ⁻¹ · k	cal · mol ⁻¹ · k ⁻³
Mo(CO) ₆	78.2	-218 000	49.05	37.0	0	0
CO	47.216	-264.20	6.79	0.98	-0.11	0
石墨 C	1.372	0	0.026	9.307	-0.354	-4.155
Mo	0	0	8.105	-2.847	-2.2	1.663
Mo ₂ C	15.7	-11 000	16.5	2.3	-2.74	0

表 4 反应式(I)(II)中的 a、b、c、d 和 ΔS₀^{298}、ΔH₀^{298}}}

反应式	ΔS ₀ ²⁹⁸	ΔH ₀ ²⁹⁸	a	b	c	d
	cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹	cal · mol ⁻¹	cal · mol ⁻¹ · k ⁻¹	cal · mol ⁻¹ · k ⁻²	cal · mol ⁻¹ · k	cal · mol ⁻¹ · k ⁻³
(I)	205.8	594.80	-0.205	-0.034	-2.86 × 10 ⁵	1.663 × 10 ⁻⁶
(II)	+14.328	-110.00	+0.264	-1.313 × 10 ⁻³	2.014 × 10 ⁵	+0.829 × 10 ⁻⁶

表 5 不同温度下的 ΔG

T/K	300	350	400	450	500	550	600	650	700
ΔG (I)	3.716 4	-5 519.1	-14.652 0	-23 690.0	-32.635 3	-41.491 1	-50 238.3	-58.984 1	-67 534.7
(II)	-15 297.4	-16.022 0	-16.757 9	-17 501.0	-18.548 8	-19.000 0	-19.752.7	-20.507 1	-21.262 3

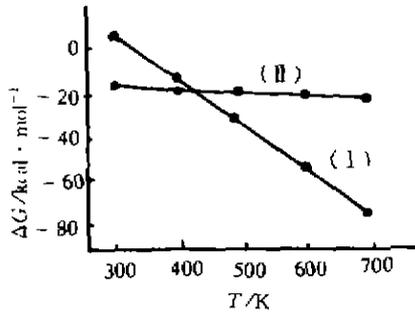


图5 ΔG_T 的温度的变化

由图看出:在 350 ~ 700 K 的温度范围内,反应式 (I) 和 (II) 的 ΔG 都小于零,因此,在此温度范围内,反应 (I)、(II) 都可能发生。当 $T < 430$ K 时,(I) 式的 ΔG 大于 (II) 式的 ΔG ;而 $T > 430$ K 时,(I) 式的 ΔG 小于 (II) 式,这说明:温度低于 430 K 时,(II) 式发生的可能性更大;而 $T > 430$ K 时,(I) 式发生的可能性更大。意味着:温度低时有利于 Mo_2C 的生成,而温度升高时则有利于 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的分解而不利于 Mo 的碳化。

5 结论

(1) 以 Al_2O_3 陶瓷为基底,以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 为源,采用 MOCVD 可制备 Mo_2C 功能膜;

(2) 以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 为源制备 Mo_2C 膜遵从先吸附发生相变再进行热分解的两步吸附机制; $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的热

分解并不遵从 F. A. Houle 热分解机制,而是遵从级联式分解机制;沉积 Mo_2C 膜的化学反应包括 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 级联式分解和 Mo 的碳化这两个过程,薄膜中 Mo_2C 的含量与基底温度有关。其中, $T < 430$ K 时有利于 Mo_2C 的形成,而 $T > 430$ K 在不太高的温度下有利于 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的分解,若温度太高,用 MOCVD 制备 Mo_2C 膜失效。

参考文献:

- [1] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京:科学技术文献出版社,1995. 481.
- [2] 郑瑞伦,冉杨强,陈洪. Mo_2C 膜表面高度分布规律研究[J]. 化学物理学报,2000,13(1): 77-83
- [3] 郑瑞伦,冉杨强,陈洪,等. MOCVD 制备的 Mo_2C 膜粗糙度研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2000,25(1):23-27.
- [4] 吕弋,章炯君,罗玲. 羰基钼化学气相沉积成膜机制及相关因素研究[J]. 西南师范大学学报 2000,25(1): 28-32.
- [5] С. А. Кукушкин, А. В. Осипов. Кинетика зарождения тонких пленок из многокомпонентного пара [J]. ФТТ, 1994, 36(5):1 259.
- [6] HOULE F A, SINGMASTER K A. Visible Laser-introduced Nucleation and Growth of Cr, Mo and W film from hexacarbonyls, reactivity of Co on Film surface [J]. J Phys Chem, 1992,96:10 425-10 439.
- [7] 许志宏,王乐珊. 无机化学数据库[M]. 北京:科学出版社,1987 72.

Research on Mechanism of the MOCVD Preparation of Mo_2C Film

LIANG Ying-xian¹, ZHENG Rui-lun²

(1. Department of physics, Chongqing Teachers Training Academy, Chongqing 402160;

2. Department of physics, Southwest Teachers University, Chongqing 400715)

Abstract: The paper intends to go theoretically into the mechanism of physical chemistry of the preparation of Mo_2C film by using MOCVD. It has proved, by the result of experiment, in the process of the preparation of Mo_2C , that the two-step mechanism which $\text{Mo}(\text{CO})_6$ should follow: firstly, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ is absorbed by the fundamental bottom and does a phase change; and secondly, it is decomposed. the process of decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ is a sequential one, which is finally carbonized into Mo_2C film from Mo. By applying Gibbs functional smallness principle to the calculation of Gibbs function of chemistry reaction in MOCVD when it deposits Mo_2C film, the best temperature of preparing film is probed.

Keywords: Mo_2C film; mechanism of preparing film; gibbs functional

(责任编辑 张小强)