

N_2^+ 离子在氮直流辉光放电中碰撞离解的作用*

张连珠

(河北师范大学物理系, 石家庄 050016)

(2002 年 2 月 4 日收到, 2002 年 7 月 9 日收到修改稿)

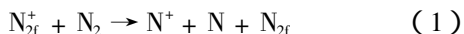
采用氮辉光放电等离子体快电子和各种重粒子(N_2^+ , N^+ , N_f)的混合 Monte Carlo 模型, 从不同放电条件的离解碰撞率, 快原子态粒子(N^+ , N_f)在阴极鞘层区的输运过程及轰击阴极的能量及角分布三个方面研究了 $N_2^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N + N_2$ 反应在氮气直流辉光放电中的作用. 该过程在电压较高时为阴极鞘层区的重要离解过程, 且主要发生在阴极附近, 其碰撞率随电压和气压增加而增加. 阴极表面附近的活性粒子(N^+ , N_f)主要由该离解过程产生(而不是 $e^- - N_2$ 离解电离过程), 而且这些粒子具有中等的平均能量且小角入射, 是阴极表面氮化反应中主要原子态粒子. 模拟结果与实验结果相符合.

关键词: 氮直流辉光放电, Monte Carlo 模拟, $N_2^+ - N_2$ 碰撞离解

PACC: 5280, 5265, 3490

1. 引言

氮气直流辉光放电作为氮活性粒子的提供手段在材料加工及表面改性等技术领域, 特别是近几年来在 GaN, CN 等新型功能材料合成方面已引起人们的广泛关注. 氮气直流辉光放电中气体分子的离解反应体现了与单原子气体放电机理的主要区别之一, 离解产物即化学活性较强的原子态粒子(N^+ , N) 在氮化物薄膜制备及金属表面氮化过程中已显示出其独特的作用^[1-5]. 在一些有关氮气直流辉光放电的实验研究中, 有人^[5-7]通过



解释相应的实验结果. 在理论模拟方面, 由于该过程的截面比 N_2^+ 的反应截面如电荷交换及弹性碰撞截面小两个量级^[8], 在分别模拟 N_2^+ 和电子时被忽略, 一般只考虑电子碰撞离解^{9-17]}. 但当电压较高(大于 800V)时, $N_2^+ - N_2$ 离解截面与电子离解电离截面量级相同^[8, 18], 这时该过程对鞘层区原子态粒子(N^+ , N)密度的分布及行为规律有重要影响, 同时对其他快重粒子(N_2^+ , N_f 及 N_{2f}) 在鞘层区输运过程中及阴极壁上的分布也产生影响. 因为过程(1)中产生的离子 N^+ 又将与 N_2 发生电荷交换及弹性碰撞, 产生新

的离子 N_2^+ 及中性快粒子(N_f , N_{2f}), 等等. 因此, 在氮气直流辉光放电的理论模拟中, 考虑 $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞的影响, 为实验研究提供科学依据, 有助于对氮分子气体直流辉光放电等离子体过程的机理进行深入探讨, 从而提高应用质量和效益.

最近, 我们^[17]采用 Monte Carlo 模拟方法研究了氮气直流辉光放电等离子体的主要粒子(e^- , N_2^+ , N^+ , N_f 及 N_{2f}) 在阴极鞘层中的输运过程, 本文通过考虑 $N_2^+ - N_2$ 离解反应发展原模型为快电子及各重粒子(N_2^+ , N^+ , N_f) 混合的 Monte Carlo 模型. 研究了在不同的放电条件下 $N_2^+ - N_2$ 离解相对于电子离解电离的重要性. 模拟讨论了这个过程对氮气直流辉光放电等离子体的主要活性粒子(N_2^+ , N^+ , N_f) 在阴极鞘层区输运过程及轰击阴极的作用. 计算结果与实验结果及动力学模型进行了比较.

2. 模 型

Monte Carlo 模型基本类似于我们在文献 [17] 中描述的粒子 (e^- , N_2^+ , N^+ , N_f 及 N_{2f}) 的综合模型. 由于有大量电子由负辉区(NG)反向散射到鞘层区(CDS)^[17], 通过跟踪电子在整个放电空间的行为, 输出在鞘层区电子离解电离的碰撞率和电子碰撞电离

* 河北省自然科学基金(批准号: 100064)资助的课题.

产生的离子(N_2^+ , N^+)的初始分布(从产生位置处跟踪 N_2^+ 和 N^+);同时也给出负辉区电子离解电离的碰撞率和从负辉区扩散到鞘层边界离子 N_2^+ 和 N^+ 的比例(按比例从边界开始跟踪这些离子).在离子(N_2^+ , N^+)的 Monte Carlo 模拟中,各粒子的碰撞过程除文献 [17] 表 1 列出的过程外,考虑了 $N_2^+ - N_2$ 离解(1)式.该过程产生的新粒子是(N^+ , N 及 N_f),其中离子 N^+ 在鞘层电场中向阴极运动过程中,发生 $N^+ - N_2$ 电荷交换和弹性碰撞,产生新粒子(N_2^+ , N_f 及 N_{2f}),其中的 N_2^+ 又将与 N_2 发生离解,电荷交换和弹性碰撞,等等.在输出 $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞率的同时由产生位置处逐个模拟这些新粒子的行为到阴极.整个模拟过程是一个电子、离子(N_2^+ , N^+)及中性快原子 N_f 的混合 Monte Carlo 模型.模型流程图如图 1.各粒子更详细的 Monte Carlo 模型及相应的碰撞截面见文献 [15—17]. $N_2^+ - N_2$ 离解截面取自文献 [8].

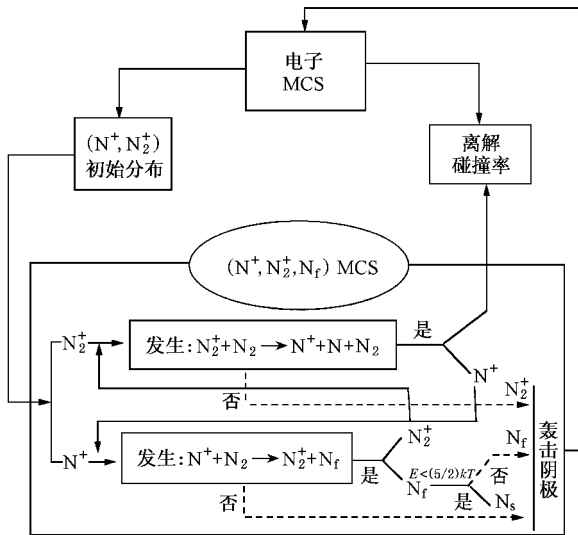


图 1 模型流程图

3. 结果与分析

模拟放电条件及阴极鞘层的厚度参考了文献 [5, 19] 的实验值,电极直径为 8cm,电极间距为 2cm,放电室温度为 300K.

3.1. 离解碰撞率

图 2 是在阴极鞘层区 $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞率(实

线)和 $e^- - N_2$ 离解电离碰撞率(虚线) γ 对不同的电压沿 z 轴分布.离子 N_2^+ 为低能粒子,在鞘层边界附近($z = 3.5\text{mm}$)速率遵守麦克斯韦分布律,向阴极输运过程中平均能量逐渐增加,当 $V_c = 550\text{V}$ 时,在阴极($z = 0$)附近最大平均能量约为 20eV [17]. $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞的阈值能量为 18eV .因此,在鞘层边界附近,离解完全由电子产生,且电压较低时($V_c < 500\text{V}$)整个鞘层区的离解过程主要由电子产生. $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞率随着 N_2^+ 向阴极的输运逐渐增加,且随着放电电压的增加明显增大,尤其是电压大于 800V 时,阴极附近的离解主要由 N_2^+ 产生.这是由于在阴极附近 N_2^+ 的流密度较电子大 [17].

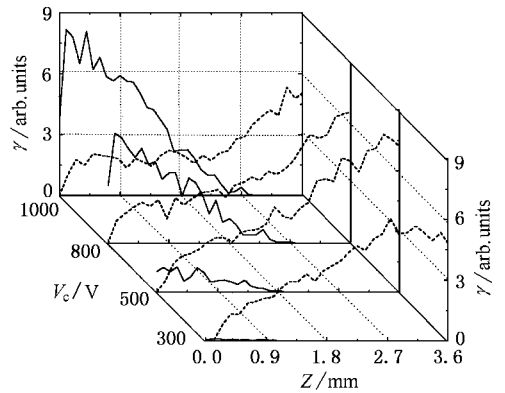


图 2 阴极鞘层区 $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞率(实线)和 $e^- - N_2$ 离解电离碰撞率(虚线) γ 对不同电压沿轴向 z 分布 $P = 133\text{Pa}$

图 3 为阴极鞘层区(CDS) $N_2^+ - N_2$ 离解总碰撞率和电子在鞘层区(CDS)及负辉区(NG)的总离解电离碰撞率 γ 随电压 V 的变化规律.相对于电子的离解电离碰撞率,当 $V_c < 500\text{V}$ 时, $N_2^+ - N_2$ 离解可以忽略,当 $V_c > 800\text{V}$ 时, $N_2^+ - N_2$ 离解在鞘层区起重要作用,且随气压的增加,离解碰撞率有所增加;对于各种电压在整个放电空间,电子在负辉区(NG)的离解电离都起主要作用.但是,负辉区几乎无电场,在此区域产生的离子 N^+ ,只有其中的一部分能扩散到鞘层边界,然后通过鞘层电场加速到达阴极(或者变为中性快原子 N_f).而 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的粒子(N^+ , N)主要分布于阴极附近,在阴极附近强电场的作用下,直接轰击阴极.所以,既使就整个放电空间而言,电压大于 800V 时, $N_2^+ - N_2$ 离解也不能被忽略.图 4 为描述由 $N_2^+ - N_2$ 离解(实线)和两种离解共同(虚线)产生的快原子态粒子(N^+ , N_f)在鞘层区

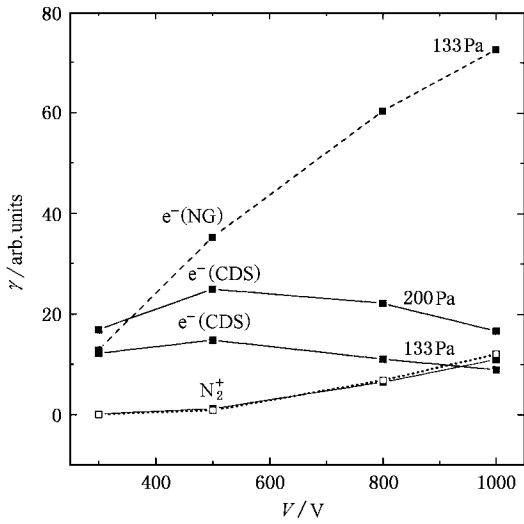


图 3 $N_2^+ - N_2$ 离解碰撞率(实线为 $P = 133\text{Pa}$, 点线为 $P = 200\text{Pa}$)和 $e^- - N_2$ 离解电离碰撞率 γ 对电压 V 的分布

运输过程的能量分布.

3.2. 粒子(N^+ , N_f) 在鞘层区的能量分布

从图 4(a) 可看出, 离子 N^+ 在鞘层区不同位置的 能量分布有两个极大值, 分别分布在高能区和低 能区. 处于低能区的离子 N^+ 向阴极运动过程中粒 子数密度逐渐增加, 其分布与实线基本类似, 表明这 些粒子主要由 $N_2^+ - N_2$ 离解产生, 能量较高的粒子 向阴极运动过程中粒子数密度逐渐减少, 这些粒子 是电子离解电离产生的.

由于鞘层边界 ($Z = 3.5\text{mm}$) 附近电场很弱, 在 $Z = 1.5\text{mm}$ 处, 即离子 N_2^+ 在鞘层区已走过了 2mm 时, 由 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的 N^+ (实线) 占的比例仍很 小, 此位置处大部分是由负辉区扩散到鞘层边界的 粒子 N^+ , 即由电子离解电离碰撞产生; 到了 $Z = 1\text{mm}$ 处, 由 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的 N^+ 的粒子数目明显 增多, 由于 $N^+ - N_2$ 电荷交换碰撞 (N^+ 变为 N_f), 电 子碰撞离解产生的能量较高的粒子 N^+ 有所减少. 在鞘层区 N^+ 经历的路径越长, 电荷交换碰撞概率 越大. $e^- - N_2$ 离解产生的 N^+ 主要由负辉区扩散到 鞘层边界和在鞘层边界附近产生的, 阴极附近的碰 撞率很低^[6](图 2). 而 $N_2^+ - N_2$ 离解主要发生在电 场很强的阴极附近, 所以, 最后到达阴极 ($Z = 0$) 处 的离子 N^+ 绝大部分是由 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的(实线 与虚线基本重合), $e^- - N_2$ 离解产生的 N^+ 只在最大 能量 (800eV) 有很小的贡献. 这一结论与文献 [7] 的

实验结果相一致.

图 4(b) 表明, 由 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的 N^+ 经电荷 交换碰撞形成的快原子 N_f 的分布(实线), 在向阴极 运输过程中, 能量较高的粒子数逐渐增多. 在 $Z = 1.5\text{mm}$ 处, 由 $N_2^+ - N_2$ 离解形成的 N_f 仍然非常少, 其主要由负辉区扩散到鞘层边界的 N^+ 形成. 但当 到达阴极时, 两种离解过程形成的 N_f 所占比例相 当, 且能量较高的粒子主要由 $N_2^+ - N_2$ 离解形成. 由 负辉区扩散到鞘层边界的 N^+ 及在鞘层边界附近产 生的 N^+ 所形成的快原子, 由于初始能量低, 经历的 路径长, 已转化为慢原子 N_s . 阴极附近由 $e^- - N_2$ 离 解产生的 N^+ 密度很低(图 4(a)).

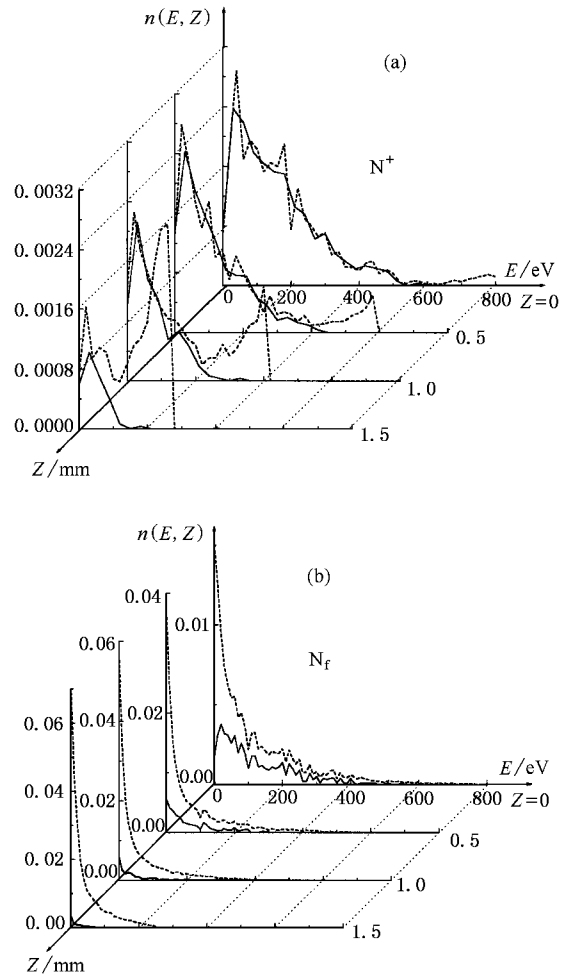


图 4 离子 N^+ (a) 和快原子 N_f (b) 在阴极鞘层区不同位置的能 量分布. 实线为仅由 $N_2^+ - N_2$ 离解过程产生的 N^+ 或者 N_f 的相 应分布. $P = 133\text{Pa}$, $V_c = 800\text{V}$

3.3. 与实验结果的比较

图 5 为 Wronski 等^[20] 在氮反常直流辉光放电

中,通过质谱技术测量的离子 N^+ 轰击铝阴极的能量分布(实线),虚线是我们在相应的放电条件下的模拟结果.可见,我们的计算结果与实验结果符合较好,在能量较低的区域与 Wronski 等^[20]的 Boltzmann 分析模型的结果也基本一致.

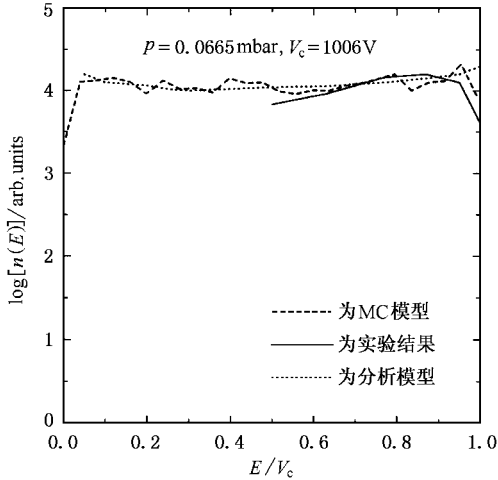


图5 离子 N^+ 在阴极处能量分布的实验结果(实线)与模拟结果

在氮直流辉光放电等离子体辅助的氮化材料合成技术中,重要的是快重粒子与阴极表面相互作用的有关信息.图6是主要氮活性粒子(N_2^+ , N^+ , N_f)轰击阴极的能量及入射角分布. $N_2^+ - N_2$ 离解产生的粒子(N^+ , N_f)具有中等的平均能量且小角入射,占总原子态粒子的主要成分,是阴极表面氮化反应过程中主要原子态粒子.离子 N_2^+ 由于密度大,该过程对 N_2^+ 在阴极的分布影响较小.

对于密度大而能量低的重要活性粒子 N_2^+ ^[17],当放电电压很高时,随着粒子能量的增大,它的其他非弹性碰撞如激发^[21]、电离等过程,也将在阴极附近起重要作用,这将另文描述.

4. 结 语

通过考虑 $N_2^+ - N_2$ 离解过程,发展了一个氮直流辉光放电等离子体中快电子及各种重粒子(N_2^+ , N^+ , N_f)混合的 Monte Carlo 模型.从不同放电条件下 $N_2^+ - N_2$ 离解相对于 $e^- - N_2$ 离解电离碰撞率的轴向分布,快原子态粒子(N^+ , N_f)在阴极鞘层区的输运过程以及快重粒子(N_2^+ , N^+ , N_f)轰击阴极的能量

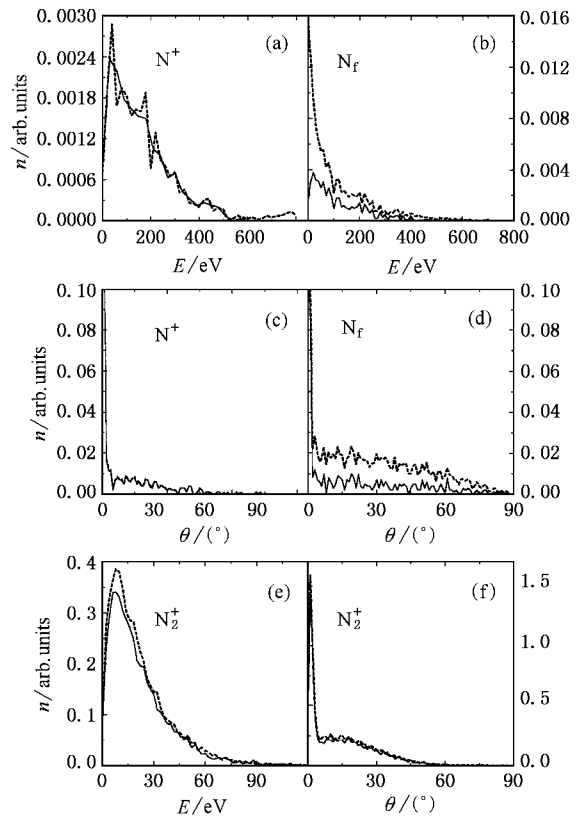


图6 氮活性粒子(N_2^+ , N^+ , N_f)轰击阴极的能量(a)(b)(e)及入射角(c)(d)(f)分布(e)(f)实线为考虑 $N_2^+ - N_2$ 离解过程 N_2^+ 的分布 $P = 133\text{Pa}$, $V_c = 800\text{V}$

及角分布三个方面分别研究了 $N_2^+ - N_2$ 离解反应在氮气直流辉光放电中的作用,得到如下主要结论:

1) $N_2^+ - N_2$ 离解在电压较高时是鞘层区的重要离解过程,其碰撞率随 N_2^+ 向阴极的输运过程增加,且主要发生在阴极附近,随电压增加而增加,随气压的变化不明显. $e^- - N_2$ 离解电离主要发生在鞘层边界附近和负辉区.

2) 鞘层边界附近的粒子(N^+ , N_f)主要靠负辉区的扩散和该区域 $e^- - N_2$ 离解电离产生,但这些粒子向阴极输运过程中逐渐减少; $N_2^+ - N_2$ 离解产生的粒子(N^+ , N_f),在向阴极输运过程中粒子数密度和能量逐渐增加,而且在阴极附近占主要成分.

3) 阴极处 $N_2^+ - N_2$ 离解产生的粒子(N^+ , N_f)具有相对粒子数密度大,中等的平均能量且小角入射的特点,是阴极表面氮化反应中主要原子态粒子.该过程对 N_2^+ 在阴极分布的影响不很明显.

- [1] Boyd K J , Marton D and Todorov S S 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2110
- [2] Marton D , Boyd K J and Al – Bayati A H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 188
- [3] Quast M , Mayr P and Stock H R 1999 *Surf. Coat. Technol.* **120** – **121** 244
- [4] Bougdira J , Henrion G and Fabry M 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **139** 15
- [5] Rusnak K and Viecek J 1993 *J. Phys. D* **26** 585
- [6] Bohme D K and Goodings J M 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 4261.
- [7] Shahin M M 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 1798
- [8] Phelps A V 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **20** 557
- [9] Wang D Z , Ma T C and Y Gong 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 4171
- [10] Hannemann M , Hardt P , Loffhagen D and Schmidt M 2000 *Plasma Sources Sci.* **9** 387
- [11] Stojanovic V D , Jelenkovic B M and Petrovic Z L Jr 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1601
- [12] Stojanovic V D and Petrovic Z L Jr 1998 *J. Phys. D* **31** 834
- [13] Wronski Z , Sullivan J L and Pearce C G 1994 *J. Phys. D* **27** 533
- [14] Yousfi M , Hennad A and Eichwald O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 107
- [15] Yu W , Zhang L Z and Li X W 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 1701 (in Chinese) [于 威、张连珠、李晓菁 1999 物理学报 **48** 1701]
- [16] Zhang L Z , Yu W and Wang J L 2001 *Chin. Phys.* **10** 639
- [17] Yu W , Zhang L Z and Wang J L 2001 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **34** 3349
- [18] Itikawa Y , Hayashi M and Ichimura A 1986 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* , **15** 985
- [19] Bastien F , Wu J H , Goguillon P and Marode E 1990 *J. Phys. D* **23** 813
- [20] Wronski Z and Murlak-Stachura H 1998 *Vacuum* , **49** 97
- [21] Wronski Z 2000 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **33** 414

The role of ions (N_2^+) in the dissociation of nitrogen in a direct-current glow discharge^{*}

Zhang Lian-Zhu

(College of Physics , Hebei Normal University , Shijiazhuang 050016 , China)

(Received 4 February 2002 ; revised manuscript received 9 July 2002)

Abstract

A model is developed for a nitrogen direct – current glow discharge by a combination of Monte Carlo model of fast electrons and various heavy particles (N_2^+ , N^+ , N_f) in which $N_2^+ - N_2$ dissociative charge transfer is incorporated and the role of this process in nitrogen glow discharge is investigated. It is found that this process is dominant in the space of close to the cathode and that this becomes important with increasing voltage, especially that this plays an important role at higher voltages for the production of fast atomic species (N^+ , N_f) at the cathode. We have also compared our calculated results with experimental data.

Keywords : nitrogen dc glow discharge , Monte Carlo simulation , $N_2^+ - N_2$ dissociation reaction

PACC : 5280 , 5265 , 3490

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 100064).