

电子助进化学气相沉积金刚石中发射光谱 的蒙特卡罗模拟^{*}

王志军 董丽芳[†] 尚 勇

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2004 年 5 月 17 日收到, 2004 年 7 月 6 日收到修改稿)

采用蒙特卡罗方法, 对原料气体为 CH_4/H_2 混合气的电子助进化学气相沉积(EACVD)中的氢原子(H)、碳原子(C)以及 CH 基团的发射过程进行了模拟. 研究了 CH_4 浓度、反应室气压和衬底偏压等工艺参数对发射光谱及成膜的影响. 研究发现, CH 基团可能是有利于金刚石薄膜生长的活性基团, 而碳原子不是. 偏压的升高可提高电子平均温度及衬底表面附近氢原子的相对浓度. 通过氢原子谱线可测定电子平均温度并找到最佳成膜实验条件. 该结果对 EACVD 生长金刚石薄膜过程中实时监测电子平均温度, 有效控制工艺条件, 生长出高质量的金金刚石薄膜具有重要的意义.

关键词: 蒙特卡罗模拟, 金刚石薄膜, 发射光谱

PACC: 7155Q, 6855, 3220J

1. 引 言

金刚石薄膜是近年来引人关注的一种新型功能薄膜材料, 它有着与天然金刚石一样的优良性能: 高硬度、低摩擦系数、高弹性模量、高热导、高绝缘、宽能隙、载流子的高迁徙率、良好的化学稳定性以及全波段光学透明(紫外—可见—红外)等, 使得它在光学和微电子学领域有着非常广泛的应用前景, 尤其是作为红外器件和大功率激光器窗口材料, 以及高温、大功率半导体器件和短波长发光材料^[1].

目前, 热丝法、等离子体炬法、微波等离子体法和燃烧火焰法等常被用来制备金刚石膜. 在众多的薄膜合成方法中, 电子助进热丝化学气相沉积(EACVD)方法是一种简单并广泛应用的方法. 尽管 EACVD 在合成金刚石膜方面取得了很大进展, 但还有很多问题尚未解决. 例如, 如何实现在低温条件下合成高质量的金金刚石薄膜、大面积生长长结构金刚石薄膜及选择性生长金刚石薄膜等等. 因此, 人们越来越多地把注意力移向金刚石膜生长过程的研究, 即生长机理的实验和理论研究^[2-6]. 这些研究致力于探讨反应过程中存在的基团种类、作用及气相如何

转变为固态的金金刚石, 这是一个相当复杂的反应过程. 为此人们采用了多种原位测量反应基团的方法, 如质谱法^[7]、红外吸收^[8]、紫外吸收^[9]、光发射谱法^[10]等对反应基团进行了研究. 例如, 人们常采用两条谱线的相对强度来测定 EACVD 中的电子平均温度, 该方法是以热平衡为前提的, 然而 EACVD 并不是一个热平衡过程, 因此, 传统的谱线法测定的电子平均温度与实际电子温度相差较多.

本文在 EACVD 生长金刚石薄膜及动力学过程研究基础上^[11-14], 采用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法, 对 EACVD 中的氢原子(H)、碳原子(C)以及 CH 基团的发射过程进行了模拟. 计算并讨论了工艺参数对发射光谱及薄膜合成的影响, 得到了由氢原子谱线测定电子平均温度并找到最佳成膜实验条件的方法. 该结果对 EACVD 生长金刚石薄膜过程中实时监测电子平均温度, 有效控制工艺条件, 生长出高质量的金金刚石薄膜具有重要的意义.

2. 蒙特卡罗模拟

本文以 CH_4/H_2 气体混合物作为原料气体的 EACVD 过程. 在此过程中, 基片和灯丝之间加直流

^{*} 河北省自然科学基金(批准号 502121)资助的课题.

[†] E-mail: Donglf@mail.hbu.edu.cn

正向偏压,由于电子的自由程远远小于基片和灯丝尺寸及灯丝到基片的距离,因此,可近似认为灯丝与基片之间的电场为均匀电场.灯丝表面的电子初速度遵循 Maxwell-Boltzmann 能量分布函数.所有电子向加了正偏压的衬底加速.灯丝温度为 2273K,基片温度 873K,气体的温度采用温度梯度变化^[15].我们选取了一个简单的三维模型,把平行于基片的两个方向定义为 x 轴和 y 轴,垂直于基片的方向定为 z 轴,来计算电子的轨道和动能.按照统计规律,电子在走过一个自由程时与分子碰撞.发生的是何种类型的碰撞,取决于电子的动能,因为各种碰撞截面均是电子动能的函数^[16].

表 1 电子与 H_2 , CH_4 的碰撞反应式及碰撞截面文献

| 反应式 | 碰撞截面文献 |
|--|--------|
| H_2 的分解反应: | [19] |
| $e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$ | |
| H_2 的电离和分解电离反应: | [20] |
| $e^- + H_2 \rightarrow e^- + e^- + H_2^+$ | |
| $e^- + H_2 \rightarrow e^- + e^- + H + H^+$ | |
| $e^- + H_2 \rightarrow H + H^-$ | |
| H_2 的电子激发反应: | [17] |
| $e^- + H_2 \rightarrow e^- + H + H^* \quad (n=3 \rightarrow 2) H_\alpha$ | |
| $(n=4 \rightarrow 2) H_\beta$ | |
| $(n=5 \rightarrow 2) H_\gamma$ | |
| CH_4 的分解反应: | [21] |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH_3 + H + e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2 + e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH + H_2 + H + e^-$ | |
| CH_4 的分解电离反应: | [22] |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + 2e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + 2e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH_2^+ + H_2 + 2e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow CH^+ + H_2 + H + 2e^-$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow C^+ + 2H_2 + 2e^-$ | |
| CH_4 的分解激发反应: | [18] |
| $e^- + CH_4 \rightarrow e^- + CH_3 + H^* \quad (n=3 \rightarrow 2) H_\alpha$ | |
| $(n=4 \rightarrow 2) H_\beta$ | |
| $(n=5 \rightarrow 2) H_\gamma$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow e^- + 2H_2 + C^* \quad (2p3s \rightarrow 2p^2)$ | |
| $e^- + CH_4 \rightarrow e^- + H_2 + H + CH^* \quad (A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ | |

电子与分子碰撞主要有弹性碰撞和非弹性碰撞两种类型, e^-H_2 的弹性碰撞散射考虑为各向异性,非弹性碰撞散射为各向同性,其非弹性碰撞包括振

动激发、分解、电子激发^[17](包括 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 谱线)、电离及分解电离; e^-CH_4 的碰撞过程都认为是各向同性散射.弹性碰撞考虑了弹性动量传输,非弹性碰撞包括:振动激发(包括 V_{13}, N_{24}),分解(CH_3, CH_2),电子激发($ex_1, ex_2, ex_3, ex_4, ex_5$),电离、分解电离($CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+, H_2^+, H^+$)以及分解激发^[18](包括 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi; \lambda = 420-440nm), C(2p3s \rightarrow 2p^2; \lambda = 165.7nm)$ 谱线).弹性碰撞不考虑电子的能量损失,非弹性碰撞需消耗相应非弹性碰撞过程的阈值能量.表 1 给出了电子与 H_2, CH_4 的碰撞反应式.

3. 结果与分析

众所周知, CH_4 浓度、反应室气压及偏压大小等对金刚石薄膜的生长速率、形貌及结构等都有着重要的影响^[23],因此,为了能深入地了解 EACVD 过程中的发射光谱,以便利用它来指导实验,优化薄膜质量,研究上述工艺参数对发射光谱的影响是十分必要的.

3.1. $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi), C(2p3s \rightarrow 2p^2)$ 随 CH_4 浓度的变化

首先,我们模拟研究了 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi), C(2p3s \rightarrow 2p^2)$ 随 CH_4 浓度(0.5%—10.0%)的变化.固定其他参数:衬底偏压为 400V,反应室气压为 1.0kPa,在此条件下计算不同 CH_4 浓度时上述谱线的发射强度.图 1 给出了氢原子 H_α, H_β 谱线的强度随 CH_4 浓度的变化曲线,由图中看出, H_α, H_β 谱线强度均随 CH_4 浓度的升高而减弱.这主要是由于 CH_4 浓度的升高导致了 H_2 数目的减少,从而 H_2 分解产生的氢原子 H 随之减少,并且随着 CH_4 浓度含量的增加,越来越多的活化氢原子 H 在参加生成碳氢基团的反应过程中被消耗,也造成了氢原子 H 的减少,因此激发产生 $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ 的数目也随之减少,从而造成了谱线强度的逐渐减弱.

图 2 给出了 $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ 和 $C(2p3s \rightarrow 2p^2)$ 的谱线强度随 CH_4 浓度的变化曲线.由图中可看出,当 CH_4 浓度小于 2.5% 时, CH 谱线强度随 CH_4 浓度的增加而急剧增长;当处于 2.5%—5.0% 范围时,其谱线强度几乎不随 CH_4 浓度变化;而当大于 5.0% 时,谱线强度随 CH_4 浓度的增长而缓慢下降.

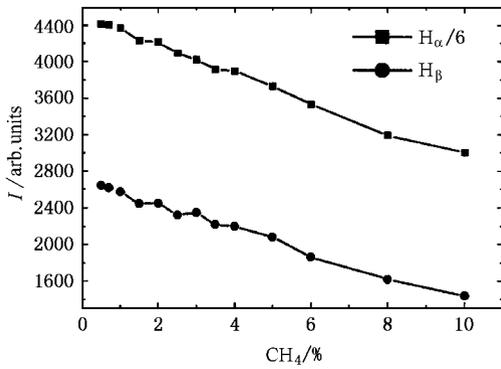


图1 氢原子的谱线强度 I 与 CH₄ 浓度的关系

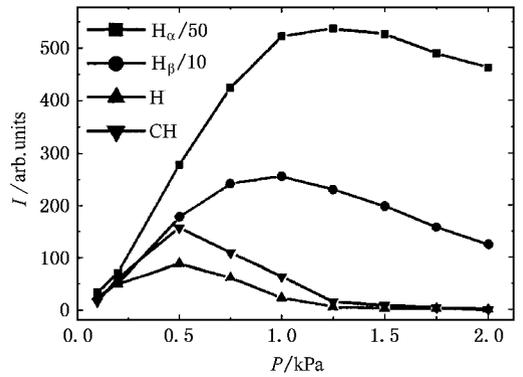


图3 氢原子和 CH 的谱线强度 I 与气压 P 的关系

原子碳 C 的谱线强度基本上随 CH₄ 浓度的增长而增长. 众所周知, 在 CH₄ 浓度较低时生长得到的金刚石薄膜质量较高, 由于 CH 谱线强度当 CH₄ 浓度较低时急剧增长, 而浓度较高时逐渐减弱, 所以可以推测 CH 有可能是利于金刚石薄膜生长的活性基团. 而因为原子碳 C 不具备上述特点, 所以认为它不是有利于薄膜生长的活性粒子. 该结果与实验基本符合^[24].

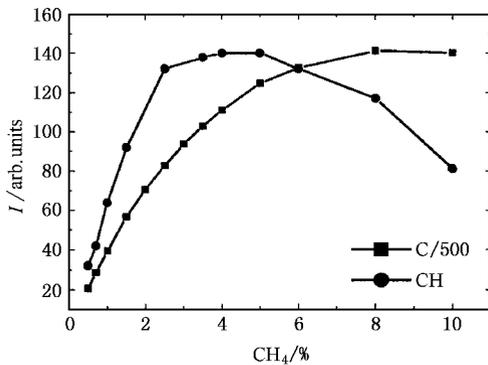


图2 CH 和原子碳 C 的谱线强度 I 与 CH₄ 浓度的关系

3.2. H_α, H_β, H_γ, CH (A²Δ → X²Π), C (2p3s → 2p²) 随气压的变化

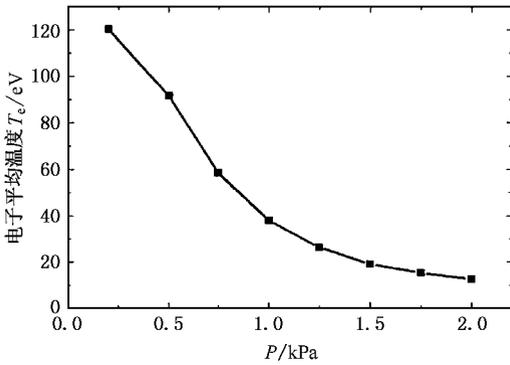
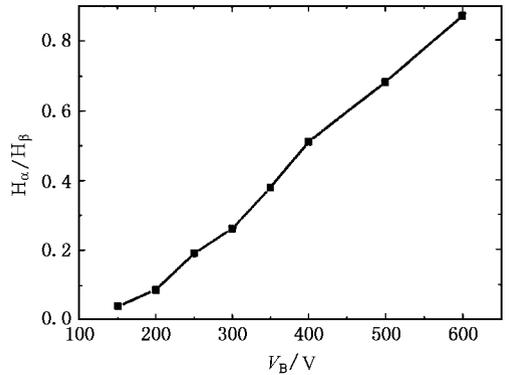
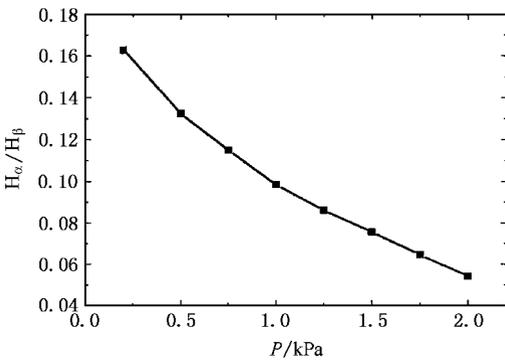
然后, 我们研究了 H_α, H_β, H_γ, CH (A²Δ → X²Π), C (2p3s → 2p²) 随气压 (0.1kPa—2.0kPa) 的变化. 固定其他参数: CH₄ 浓度为 1.0%, 衬底偏压为 400V, 在此条件下来计算不同气压 P 时上述谱线的发射强度. 图 3 给出了氢原子的 H_α, H_β, H_γ 及 CH 的谱线强度随气压的变化曲线.

由图中可看出, 随着气压的增大, 上述谱线的发射强度均先增加后减弱. H_α, H_β 谱线强度分别在 P

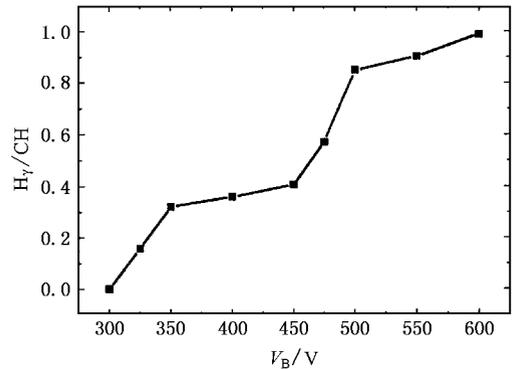
= 1.25kPa, 1.0kPa 时达到最大, H_γ, CH 谱线强度均在 P = 0.5kPa 时达到最大. 由此可知, 不同发射谱线在不同气压处强度达到最大. 这主要是由于等离子体中的粒子与电子所发生碰撞的类型取决于电子能量的缘故 (因为各种碰撞截面均是电子动能的函数). 为具体说明, 我们计算了不同气压下的电子平均温度, 如图 4 所示. 由图中可看出, 电子平均温度与气压有关, 且随气压的增大而减小. 因此可知, 粒子所发生碰撞的类型与气压有关, 即在一定条件下, 发生某种类型的碰撞的粒子数在某个特定的气压值下达到最多, 一般情况下, 不同类型的碰撞达到最高值所对应的气压值是不一样的. 因此, 上述发射谱线其强度在不同气压下达到最大. 另外, 我们还计算得到了氢原子谱线的相对强度 (H_β/H_α) 随气压的变化曲线, 如图 5 所示. 由图中可看出, H_β/H_α 也随气压的增加而减小. 显然, 通过图 4、图 5, 可得到图 6, 即通过 H_β/H_α 可间接得到电子平均温度 T_e. 例如, 当 H_β/H_α 为 0.1 时, 电子平均温度 T_e 大约为 40eV. 于是我们便得到了一种由氢原子谱线测定电子平均温度的方法, 且该方法是在考虑 EACVD 为非热平衡过程的前提下得到的, 因此所得结果较传统的谱线法更贴近实际.

3.3. H_α, H_β, H_γ, CH (A²Δ → X²Π), C (2p3s → 2p²) 随衬底偏压的变化

最后我们研究了 H_α, H_β, H_γ, CH (A²Δ → X²Π), C (2p3s → 2p²) 随衬底偏压 (50V—600V) 的变化. 固定其他参数: CH₄ 浓度为 1.0%, 气压分别为 0.5kPa, 1.0kPa, 2.0kPa. 在此条件下, 计算不同衬底偏压时上述谱线的发射强度. 图 7 给出了 P = 2.0kPa 时氢原子谱线的相对强度 (H_β/H_α) 随衬底偏压 V_B 的变化

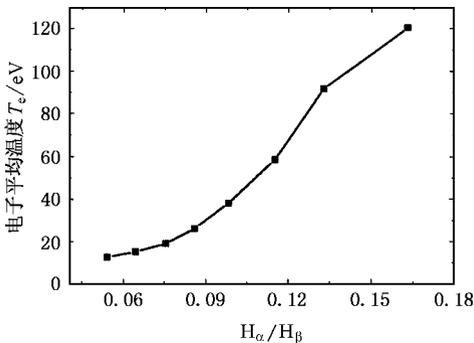
图4 电子平均温度 T_e 与气压 P 的关系图7 $P = 2.0$ kPa 时 H_{β}/H_{α} 与偏压 V_B 的关系图5 氢原子谱线的相对强度 H_{β}/H_{α} 与气压 P 的关系

度比在一定程度上可反映其相对浓度的变化,可见偏压的升高有助于提高衬底表面附近氢原子的相对浓度.该结果与实验相符合^[10].

图8 $P = 1.0$ kPa 时 H_{γ} 和 CH 谱线的强度比与偏压 V_B 的关系

众所周知,过量的 H 和充足的 CH_3 是 EACVD 生长高质量金刚石薄膜的必备条件,因此我们计算了得到了不同气压下生成的 H 与 CH_3 的数目随偏压的变化曲线.为方便观看我们只给出了 $P = 2.0$ kPa 时生成的 H 与 CH_3 的数目随偏压的变化曲线,如图 9 所示.

由图中可看出,随着偏压的增大, H 先增加后减少,而 CH_3 一直增加.显然,通过图 7、图 9,可得到图 10,即通过 H_{β}/H_{α} 可间接得到不同气压下生成的 H, CH_3 的数目.并且由图 10 可看出,当 H_{β}/H_{α} 在 0.04 左右时,各个气压下生成的 H, CH_3 数目均较多,且 H/CH_3 值也较大,具备生长高质量薄膜的必要条件.图 11 给出了气压分别为 0.5 kPa, 1.0 kPa, 2.0 kPa 时 H_{β}/H_{α} 随 E/P (电场强度与气压的比)的变化曲线.由图可知, H_{β}/H_{α} 约为 0.04 时所对应的 E/P 值在

图6 电子平均温度 T_e 与 H_{β}/H_{α} 的关系

曲线.由图中可看出 H_{β}/H_{α} 随偏压的增大而增大.由于 H_{β}/H_{α} 可反映等离子体中的电子平均温度,因此可看出偏压的增大可使电子的平均温度升高.该结果与实验符合得很好^[10].

图 8 给出了 H_{γ} 与 CH 谱线的强度比 (H_{γ}/CH) 随衬底偏压 V_B 的变化曲线.由图中可看出, H_{γ}/CH 也随偏压的增大而增大.由于 H_{γ} 与 CH 谱线具有非常接近的跃迁能级,且又处于同样的环境中,因此其强

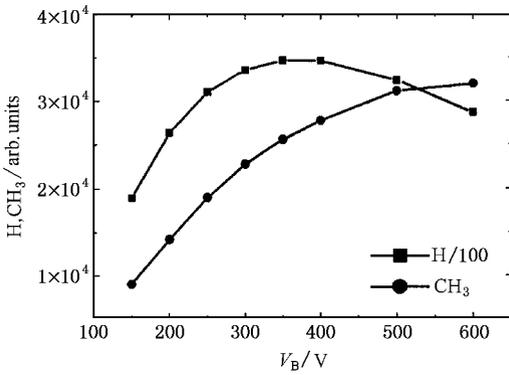


图9 $P = 2.0\text{kPa}$ 时生成的 H , CH_3 与偏压的关系

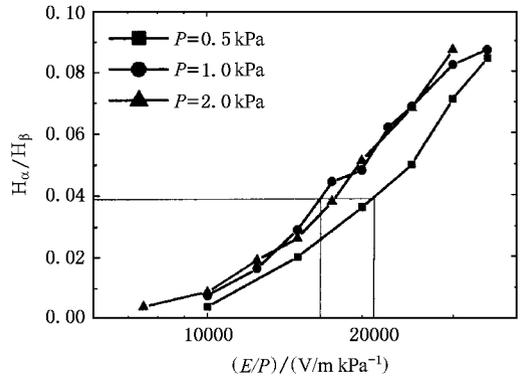


图11 $P = 0.5\text{kPa}$, 1.0kPa , 2.0kPa 时 $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ 与 E/P 的关系

17000 (V/m kPa^{-1})—21000 (V/m kPa^{-1}) 范围内, 我们调节实验条件使 E/P 在上述数值范围内, 即可获得过量的 H 和充足的 CH_3 , 从而得到较高质量的金刚石薄膜. 例如, 当 P 为 2.0kPa 时, 我们控制偏压 V_B 在 $340\text{V}—420\text{V}$ 范围, 此时即可生成过量的 H 与充足的 CH_3 , 进而得到高质量的薄膜. 于是我们便得到了一种由氢原子谱线找到最佳成膜实验条件的方法.

以上我们研究了 H_α , H_β , H_γ , CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), C ($2p3s \rightarrow 2p^2$) 等发射光谱随 CH_4 浓度、反应室气压及

衬底偏压的变化情况. 研究发现, CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) 可能是有利于金刚石薄膜生长的活性基团, 而 C ($2p3s \rightarrow 2p^2$) 不是. 偏压的升高可提高电子平均温度及衬底表面附近氢原子的相对浓度; 可通过 $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ 间接得到等离子体中的电子平均温度并找到了最佳成膜的 E/P 值.

4. 结 论

采用蒙特卡罗方法, 对 EACVD 中的氢原子 H 、碳原子 C 以及 CH 基团的发射过程进行了模拟. 计算并讨论了 CH_4 浓度、反应室气压及衬底偏压等工艺参数对发射光谱及成膜的影响. 研究发现, CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) 可能是有利于金刚石薄膜生长的活性基团, 而 C ($2p3s \rightarrow 2p^2$) 不是. 偏压的升高可提高电子平均温度及衬底表面附近氢原子的相对浓度, 因此可知偏压可促进成核并加快薄膜的生长. 通过 $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ 可间接得到等离子体中的电子平均温度并找到了最佳成膜实验条件. 该结果对 EACVD 生长金刚石薄膜过程中实时监测电子平均温度, 有效控制工艺条件, 生长出高质量的金金刚石薄膜具有重要的意义.

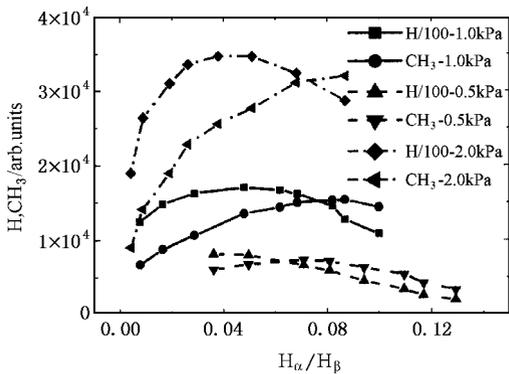


图10 $P = 0.5\text{kPa}$, 1.0kPa , 2.0kPa 时生成的 H , CH_3 与 $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ 的关系

[1] May P W 2000 *Diamond thin films: a 21st-century material*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358** 473
 [2] Ye J S and Hu X J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1108 (in Chinese) [叶健松、胡晓军 2002 物理学报 **51** 1108]
 [3] Liu C Y and Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese) [刘存业、刘畅 2003 物理学报 **52** 1479]
 [4] Ma B X, Yao N, Yang S E, Lu Z L, Fan Z Q and Zhang B L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2287 (in Chinese) [马丙现、姚宁、杨仕娥、鲁占灵、樊志勤、张兵临 2004 物理学报 **53** 2287]

[5] Xie F, Wang X P, Shi J W and Zhao T X 2003 *Chin. Phys. Lett.* **12** 778
 [6] Liu L J, Shen J and Zhang Z J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 306 (in Chinese) [刘隆鉴、沈杰、张壮健 2000 物理学报 **49** 306]
 [7] Hsu W L 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1427
 [8] Celii F G et al 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2043
 [9] Menninggen K L et al 1993 *Chem. Phys. Lett.* **204** 573
 [10] Cui J B and Fang R C 1996 *Acta Physico-Chemica Sinica*. **12** 102 (in Chinese) [崔景彪、方容川 1996 物理化学学报 **12** 102]

- [11] Dong L F , Zhang Y H , Ma B Q and Fu G S 2002 *Diam . Relat . Mater .* **11** 1648
- [12] Dong L F *et al* 2002 *Chin . Phys .* **11** 419
- [13] Dong L F , Ma B Q and Dong G Y 2002 *Diam . Relat . Mater .* **11** 1697
- [14] Dong L F *et al* 2001 *Thin Solid Films* **390** 9
- [15] Yarbrough W A *et al* 1992 *Apply . Phys . Lett .* **60** 2068
- [16] Saelee H T and Lucas J 1977 *J . Phys . D* **10** 343
- [17] Tawara H *et al* 1990 *Phys . Ref . Data* **19** 617
- [18] Motohashi K *et al* 1996 *Chem . Phys .* **213** 369
- [19] Corrigan S J B 1965 *J . Chem . Phys .* **43** 4381
- [20] Rapp D and Englander-Golden 1965 *J . Chem . Phys .* **43** 1464
- [21] Nakano T , Yoyoda H and Sugai H 1991 *Jpn . J . Appl . Phys .* **30** 2912
- [22] Cechar Tian and C R Vidal 1998 *J . Phys .* **31** 895
- [23] Lan L *et al* 1997 *Act . Phys . Sin .* **46** 2206
- [24] Zhu X D *et al* 1998 *Physics of Plasmas* **5** 1541

Monte Carlo simulation of optical emission spectra in electron assisted chemical vapor deposition of diamond^{*}

Wang Zhi-Jun Dong Li-Fang Shang Yong

(College of Physics Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China)

(Received 17 May 2004 ; revised manuscript received 6 July 2004)

Abstract

The optical emission spectra of atomic hydrogen , atomic carbon and radical CH in electron assisted chemical vapor deposition (EACVD) were studied by using the Monte Carlo simulation when CH₄/H₂ gas mixture was used as the input gases . Effects of the experimental parameters on emission spectra and synthesis of diamond films were investigated . The results obtained suggested that the CH radicals should be considered as a precursor species for diamond deposition but atomic carbon C is not . The diamond growth rate may be enhanced by the substrate bias due to the changes of atomic hydrogen concentration and the increase of mean electron temperature . A method of determining the mean temperature of electron was gained by using atomic hydrogen emission line , and the optimum experimental condition for diamond deposition was also obtained . These results are of great importance for depositing high-quality diamond films by controlling the conditions of technology efficiently .

Keywords : Monte Carlo simulation , diamond films , emission spectrum

PACC : 7155Q , 6855 , 3200J

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 502121) .