

氮气辉光放电阴极鞘层重粒子 输运过程研究*

于 威 张连珠[†] 李晓苇 韩 理 陈艳梅 傅广生

(河北大学物理系, 保定 071002)

(1998 年 7 月 13 日收到; 1998 年 11 月 18 日收到修改稿)

采用蒙特卡罗模拟对氮气辉光放电等离子体阴极鞘层内离子(N_2^+ , N^+)和快中性分子(N_2^0)的输运过程进行了研究, 计算了阴极鞘层中离子(N_2^+ , N^+)和快中性分子的能量及角分布的空间变化, 较好地解释了实验结果. 得到了氮气辉光放电等离子体阴极附近主要存在着能量较低的荷能分子、密度较低的高能原子离子及密度和能量居中的分子离子. 诸粒子状态随放电条件而变化. 模拟结果为分子气体辉光放电等离子体过程的机理的认识提供了参考依据.

PACC: 5240K; 5265; 5280

1 引 言

辉光放电等离子体技术已被广泛用于材料加工、薄膜沉积、等离子体刻蚀及表面改性等领域. 阴极鞘层是应用中最重要区域, 研究与弄清鞘层区粒子的行为, 对了解辉光放电规律及其在材料领域的应用有重要意义. 因此, 多年来国内外从实验和理论方面作了大量工作, 在理论模拟方面, 用蒙特卡罗方法研究处理阴极鞘层的粒子行为较动力学模型、流体力学模型具有更能细致地描述粒子输运过程中的碰撞效应等优点. 近年来, 在对 He, Ar 辉光放电阴极鞘层特征的描述中得到了发展^[1-3].

由于氮气辉光放电在离子注入、微电子器件等领域得到了广泛应用, 特别是近几年来 GaN, β - C_3N_4 等新型材料合成及材料表面改性方面研究的深入, 研究 N_2 分子气体辉光放电机理, 弄清辉光放电等离子体内粒子的行为, 为实验研究提供科学依据具有重要意义. 由于 N_2 结构的相对复杂性, 文献[4]采用类似于原子气体辉光放电模型对 N_2^+ , e^- 两种粒子能量分布进行了初步的模拟, 而其碰撞截面采用几何形状确定的参数; Wang 等^[5]也只对等离子体源注入的 N_2^+ 粒子行为进行了模拟, 但对氮气分子气体辉光放电阴极鞘层完整确切的描述尚未见报道. 本文拟建立氮气分子气体辉光放电阴极鞘层主要粒子输运过程的蒙特卡罗模拟模型, 在考虑粒子间相互作用及相互转换的基础上, 对氮气辉光放电

* 河北省自然科学基金(批准号: 597058)资助的课题.

[†] 现工作单位: 河北师范大学物理系.

等离子体的主要粒子(e^- , N_2^+ , N^+ 及 N_{2f}) 在阴极鞘层中的运动进行描述. 本工作主要研究了重粒子(N_2^+ , N^+ 及 N_{2f}) 在阴极鞘层的能量及入射角分布的空间变化(对电子的模拟结果另文发表), 分析了诸粒子在阴极表面能量及粒子数密度的分布规律. 为对以辉光放电为基础的等离子体过程的认识提供了参考依据.

2 基本模型

2.1 基本假设

在室温下, 放电气体氮电离度较低, 所以, N_2^{++} 及高次离子密度极低, 故可忽略其贡献. 等离子体主要由 6 种粒子组成: 均匀分布于整个放电空间的中性基态氮分子(慢分子- N_{2s})、电子(e^-)、带单个正电荷的分子离子(N_2^+)、原子离子(N^+) 和荷能中性氮分子(快分子- N_{2f}) 及中性氮原子 N^0 . 注意到慢分子的密度比电子、离子(N_2^+ , N^+) 和快分子的密度大得多, 因此, 仅考虑电子、离子及快分子与慢分子的碰撞, 而忽略电子、离子及快分子之间的作用. 此外, 电子与慢分子之间的碰撞有振动激发、电子激发、电离、离解、离解电离及弹性碰撞. 离子与慢分子之间的碰撞类型有电荷交换和弹性碰撞. 快分子与慢分子之间只有弹性碰撞, 其余碰撞类型由于碰撞截面相对较小被忽略^[6].

阴极鞘层电场分布为^[7]

$$\xi(z) = 2V_c z / d_c^2, \quad (1)$$

式中 V_c 为阴极位降, d_c 为阴极鞘层的厚度, z 是到等离子体鞘层边界的距离.

2.2 蒙特卡罗模拟

用蒙特卡罗程序模拟大量粒子(N_2^+ , N^+ 及 N_{2f}) 的运动规律. 取步长 Δs 小于粒子平均自由程的 $1/20$, 粒子经过运动 Δs 后新位置和新能量为

$$\begin{aligned} z' &= z + \Delta s \cos \theta, \\ E' &= E + q\xi(z) \Delta s \cos \theta. \end{aligned} \quad (2)$$

在垂直于 Z 轴的平面内, 粒子的动量守恒, 粒子的新方向与电场方向(Z 轴)的夹角 θ' 由下式确定

$$\begin{aligned} m v' \sin \theta' &= m v \sin \theta, \\ v' &= \sqrt{2E'/m}, \quad v = \sqrt{2E/m}, \end{aligned} \quad (3)$$

m 为粒子的质量.

粒子在 Δs 内的碰撞概率

$$P = 1 - \exp(-n\sigma_{\text{tot}}(E)\Delta s), \quad (4)$$

其中 n 为慢分子的密度, $\sigma_{\text{tot}}(E)$ 是粒子具有能量 E 时和一个慢分子的总碰撞截面.

取随机数 r_1 , 若 $r_1 < P$, 则粒子发生碰撞. 为确定碰撞类型, 用总截面除各种碰撞过程的分截面, 可计算出相应的碰撞分概率. 由此决定发生的碰撞类型. 碰撞后新能量和新方向由其它随机数确定. 碰撞后的下一个 Δs 内, 重复计算过程.

1) 离子(N_2^+ , N^+) 模拟

在电子与慢分子电离或离解电离的碰撞过程中, 产生次电子的同时也形成了一个离子(N_2^+ 或 N^+), 而且在阴极鞘层边界附近气体放电具有最大电离率, 我们从这个位置开始跟踪离子运动到阴极. 在阴极鞘层边界($z = 0$), 离子速度遵守麦克斯韦分布, 由该分布抽样选取初始能量, 方向指向阴极, 碰撞后的新能量和新方向取决于碰撞类型.

电荷交换碰撞:



新离子的能量用麦克斯韦分布抽样, 散射角相对于原离子的入射方向各向同性^[5].

弹性碰撞: 离子(N_2^+ , N^+) 与慢分子的弹性碰撞采用刚球模型

$$E = E_{0,i} [1 - k(1 - \cos x_c)], \quad (5)$$

式中 $E_{0,i}$ 是离子碰前能量, k 是能量传递系数^[8]. 离子相对于质心系的散射角 x_c 由随机数决定

$$\cos x_c = 1 - 2r_2. \quad (6)$$

碰撞后离子的运动方向

$$\cos \theta' = \cos \theta \cos x + \sin \theta \sin x \cos \varphi, \quad (7)$$

式中 θ , θ' 分别表示碰撞前后离子运动方向与 Z 轴的夹角, 碰撞后的方位角 φ 在 $[0, 2\pi]$ 间随机分布, x 为实验室坐标系下离子散射角.

2) 快分子模拟

N_2^+ 经历了电荷交换或弹性碰撞, N^+ 经历了弹性碰撞, 便产生快分子. 在 N_2^+ 的电荷交换碰撞中, 快分子具有离子 N_2^+ 碰撞前的能量和方向, 在离子(N_2^+ , N^+) 的弹性碰撞中, 快分子的新方向与离子的计算方法相同. 弹性碰撞后快分子的新能量 E_m 由能量守恒定律给出,

$$E_m = E_{0,i} - E_i,$$

其中 $E_{0,i}$, E_i 分别是离子碰撞前后的能量.

在模拟离子期间, 可同时计算出快分子的初始分布. 注意到快分子不受电场力的作用, 只有弹性碰撞一种碰撞类型, 除此之外, 与模拟离子方法一样. 快分子与慢分子的弹性碰撞之后, 又有新的快分子形成, 其新方向和新能量的计算方法, 与离子与慢分子弹性碰撞的计算方法相同. 跟踪快分子直到它们到达阴极或鞘层边界, 或直到它们的能量小于 0.025 eV. 如果能量小于 0.025 eV 就可以认为这个分子已达热平衡, 放入背景气体之中.

2.3 碰撞截面

离子(N_2^+ , N^+) 的弹性碰撞截面和电荷交换截面、快分子的弹性碰撞截面, 都采用文献[6]报道的实验数据. 从文献[6]可以发现, 其它碰撞类型的截面远远小于以上几种碰撞截面, 故不予考虑.

3 结果与分析

模拟放电条件取工作气体压强 133 Pa、电压 500 V、电极间距 2 cm, 阴极鞘层厚度为

0.35 cm^[9, 10].

3.1 离子 N₂⁺ 的分布

电子与慢分子的碰撞电离截面比离解电离截面平均大 3 倍左右^[11, 12], 所以, 阴极鞘层中 N⁺ 的密度比 N₂⁺ 小. 虽然离子 N⁺ 和慢分子的电荷交换过程也形成离子 N₂⁺,



但由于 N⁺ 的密度小, 而且 N⁺ 电荷交换截面比 N₂⁺ 的总碰撞截面小得多^[6], 根据计算结果, N⁺ 与慢分子的电荷交换过程形成的 N₂⁺ 所占比例很小, 予以忽略. 因此, 我们只跟踪离子 N₂⁺ 与慢分子碰撞形成的离子 N₂⁺.

图 1 是离子 N₂⁺ 穿过阴极鞘层时在不同位置的能量分布(图 1(a), (c), (e))及角分布(图 1(b), (d), (f)). 图 1(a), (c), (e)表明, N₂⁺ 由鞘层边界(z = 0)向阴极(z = 0.35 cm)运动的过程中, 由于电场的加速, 低能离子 N₂⁺ 逐渐变为能量较高的离子. 但是, 能量分布的最大值在低能区, 并随着能量的增加单调减少, 粒子最高能量小于 80 eV. 这说明在 N₂⁺ 向阴极运输的过程中, N₂⁺ 不遭受任何碰撞的概率极小, 而且 N₂⁺ 的碰撞过程(电荷交换和弹性碰撞)对降低和传递 N₂⁺ 的能量是很有效的. N₂⁺ 的入射角主要分布于 0°—60°之间(图 1(b), (d), (f)), 而绝大多数是接近与电场方向平行的小角入射, 入射角大于 90°的粒子非常少. 由此可见, 电场的聚焦作用使得绝大多数粒子直接朝着阴极运动, 并在运输过程中继续向小角方向压缩.

3.2 离子 N⁺ 的分布

图 2 是离子 N⁺ 在阴极鞘层区不同位置的能量分布及角分布. 从结果可看出其分布有两个特点:(1)能量分布和角分布都表明, N⁺ 向阴极运动的过程中粒子的数目逐渐减少;(2)离子 N⁺ 主要分布在高能区, 与之对应的角分布是绝大部分 N⁺ 垂直入射, 即离子 N⁺ 主要从电场中获得能量, 通过碰撞过程损失的能量很少.

在离子 N⁺ 的电荷交换碰撞中,



碰撞后形成的新粒子是中性氮原子 N⁰ 和离子 N₂⁺, 因此 N⁺ 的电荷交换碰撞使其离子数目逐渐减少. 另外, 如果放电气体的压强越高, 粒子 N⁺ 碰撞概率越大, N⁺ 向阴极运动的过程中粒子数目减少的速度就越快, 则到达阴极的离子 N⁺ 的数目将越少.

与离子 N₂⁺ 的情况相比, N⁺ 的弹性碰撞截面比 N₂⁺ 的总碰撞截面(电荷交换截面与弹性碰撞截面之和)小得多^[6], 例如, 能量为 100 eV 时, N⁺ 的弹性碰撞截面只有 $2.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 而 N₂⁺ 的总截面为 $94 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. 另外, 慢分子的质量(等于离子 N₂⁺ 的质量)是离子 N⁺ 质量的两倍, 所以在 N⁺ 与慢分子 N₂⁰ 的弹性碰撞过程中, N⁺ 的能量损失较少(与 N₂⁺ 的弹性碰撞中损失的能量相比). 因此, 尽管电场对离子 N₂⁺ 和 N⁺ 加速所增加的能量是一样的, 但 N⁺ 碰撞概率小(只有弹性碰撞), 且碰撞过程能量损失少, 离子 N⁺ 到达 z = 0.1 cm, z = 0.22 cm, 以及到达阴极(z = 0.35 cm)处, 仍有大部分 N⁺ 没有经历任何碰撞, 在相应的最大能量处都对应一最大值(粒子到达阴极的最大能量是 $eV_c = 500 \text{ eV}$)

(图 2). 与之对应的角分布主要是垂直入射.

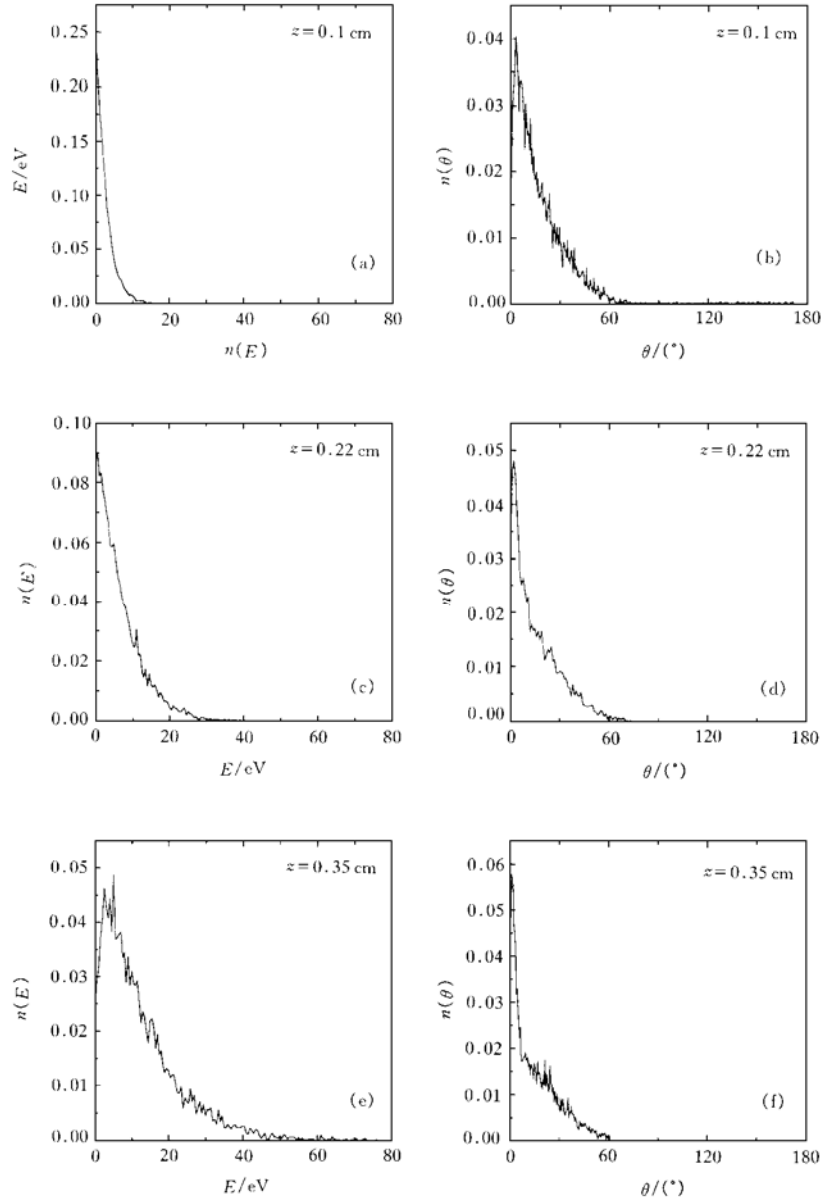


图 1 氮离子 N_2 在阴极鞘层区距鞘层边界不同位置的能量分布及角分布 (a), (c), (e) 为能量分布; (b), (d), (f) 为角分布

3.3 快分子 N_{2f} 的分布

图 3 是快分子 N_{2f} 穿过阴极鞘层区时在不同位置的能量分布及角分布. 可见, 快分子的数目在输运过程中是逐渐增加的. 这主要是由于 N_2^+ 由鞘层边界向阴极运动的过程

中, 每经历一次碰撞(电荷交换或弹性碰撞)就有一个快分子产生; 而每个快分子和慢分子的弹性碰撞, 又将产生一个新的快分子. 虽然快分子在运输中亦存在损失过程, 例如一个经历了多次弹性碰撞的“快分子”将被热化而成为“慢分子”, 而计算表明, 一个 N_2^+ 从鞘层边界运动到阴极, 平均产生约 100 个快分子. 此外, N_{2f} 的能量分布定性地类似于离子 N_2^+ 的分布, 因为快分子直接由离子 N_2^+ 形成. 但快分子的能量分布向低能区移动(比较图 3 与图 1), 较高能量的分子是相应位置(特别是阴极)附近高能 N_2^+ 与慢分子碰撞的结

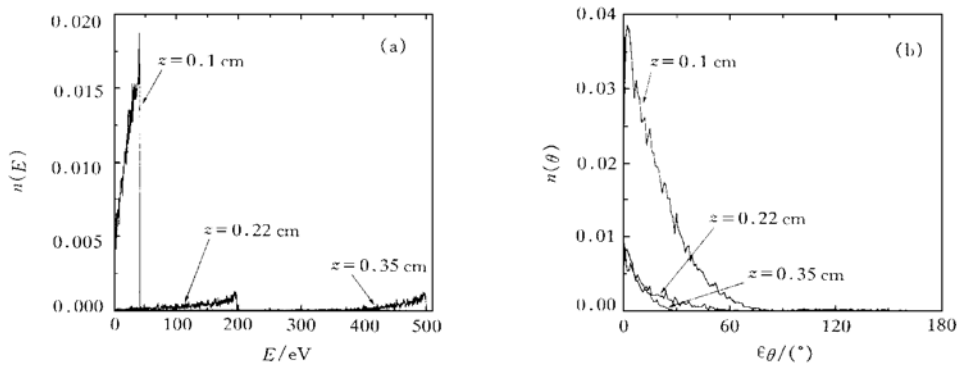


图 2 离子 N^+ 在阴极鞘层区距鞘层边界不同位置的能量分布(a)及角分布(b)

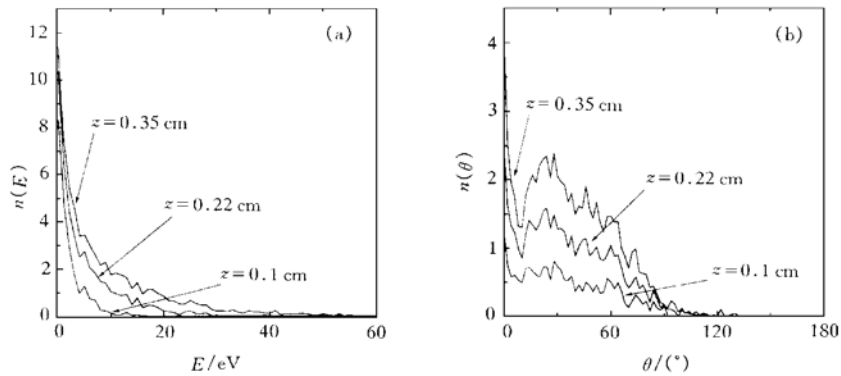


图 3 快分子 N_{2f} 在阴极鞘层区不同位置的能量分布(a)及角分布(b)

果. 从入射角分布来看, 由于快分子经历了多次散射又不受电场的作用, 分子入射角分布于 $0^\circ - 150^\circ$ 之间. 在接近阴极($z = 0.35$ cm)时, 各分子以小于 90° 入射到达阴极; 在鞘层边界附近($z = 0.1$ cm)时, 部分分子入射角大于 90° 而向负辉区扩散. 在 0° 出现极大的现象, 是由于 N_2^+ 在 0° 有最大值, 在相应位置附近, 离子 N_2^+ 与慢分子电荷交换之后形成的快分子中有一部分再没有遭受碰撞, 就形成了这种分布. N_2^+ 与慢分子的电荷交换截面的确比分子之间的弹性碰撞截面大得多^[6].

密度较低的氮原子 N^0 由于向阴极运动的过程中不受电场作用, 将具有与中性分子类似的行为.

3.4 与实验结果的比较

在图 4 中, 曲线 *a* 是 Riemann 等^[10] 通过离子能量分析器测量所得的离子(N_2^+ 和 N^+) 在其阴极壁的能量分布; 曲线 *b* 是我们在相应条件下对离子 N_2^+ 能量分布的蒙特卡罗模拟的结果. 可见, 两者在低能区符合, 但在高能区出现偏差. 这是因为离子分析器所测出的是 N_2^+ 和 N^+ 两种粒子总的能量分布, 而模拟结果只是离子 N_2^+ 的能量分布. 由图 2 可见, 在阴极($z = 0.35 \text{ cm}$) N^+ 只分布于高能区, 而且粒子数很少, 若考虑了 N^+ 的贡献, 我们的模拟结果将与实验结果较好地符合.

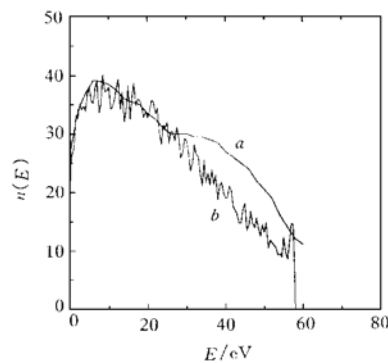


图 4 离子(N_2^+ 和 N^+) 在阴极能量分布的实验结果(曲线 *a*)及离子(N_2^+) 的模拟结果(曲线 *b*) 气压 $P = 6 \text{ Pa}$, $V_c = 58 \text{ V}$

4 结 语

对以氮气辉光放电为基础的等离子体阴极壳层内粒子的行为, 在建立了分子气体辉光放电粒子输运过程的蒙特卡罗模型基础上, 模拟讨论了阴极壳层中重粒子的能量分布及角分布的空间变化趋势, 得到如下主要结论:

1) 在阴极附近, 主要分布着能量较低的荷能“快分子” N_2^0 , 在输运过程中, 随着其与阴极距离的减小, 粒子数密度逐渐增加, 能量分布类似于离子 N_2^+ 的分布, 但平均能量较低, 以大角散射占主要成分;

2) N^+ 虽然能量很高, 但密度很小, 在输运过程中粒子数密度逐渐减小, 而粒子能量逐渐增加, 且近似于垂直入射阴极, 表现为近似于“粒子束”的行为;

3) 在我们的模拟条件下, 气压越高到达阴极的 N^+ 与 N_2^+ 的粒子束密度越小, 气压越低, “粒子束”的特征越显著.

上述结果表明, 在以 N_2 辉光放电为基础的表面氮化、材料合成等领域的应用中, 作为主要的活性氮粒子 N^+ , N_2^+ ^[13], 其粒子数密度较低, 为提高其产率应采用加入合适的缓冲气体等有效措施. 而较低气压下有利于活性氮的渗入.

- [1] M. Chuchi, T. Kubota, *J. Phys. D*, **16**(1983), 1705.
- [2] R. T. Farouki, S. Harmaguchi, M. Daluie, *Phys. Rev.*, **A44**(1991), 2664.
- [3] A. Bagaerts, M. V. Straaten, R. Eijbels, *Spectrochimica Acta*, **50B2**(1995), 179.
- [4] M. Yumoto, Y. Kuroda, T. Sakao, *J. Phys. D*, **24**(1991), 1594.
- [5] D. Wang, T. C. Ma, Y. Gong, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 4171.
- [6] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**(1991), 557.
- [7] E. A. Den Hartog, D. A. Doughty, J. E. Lawler, *Phys. Rev.*, **A38**(1988), 2471.
- [8] J. B. Hasted, *Physics of Atomic Collisions* (Butterworth, London, 1972).
- [9] F. Bastien, J. H. Wu, P. Eoguillon, E. Marode, *J. Phys. D*, **23**(1990), 813.
- [10] K. U. Riemann, U. Ehlemann, K. Wiesemann, *J. Phys. D*, **25**(1992), 620.
- [11] T. D. Mark, *J. Chem. Phys.*, **63**(1975), 3731.
- [12] Donald Rapp, Paula Englanoer-Golden, D. D. Briglia, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 4081.
- [13] A. Leyland, K. S. Fancey, A. S. James, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **41**(1990), 295.

HEAVY PARTICLE TRANSPORT PROCESS IN CATHODE SHEATH OF NITROGEN GLOW DISCHARGE*

YU WEI ZHANG LIAN-ZHU LI XIAO-WEI HAN LI CHEN YAN-MEI FU GUANG-SHENG

(*Department of Physics, Hebei University, Baoding 071002*)

(Received 13 July 1998; revised manuscript received 18 November 1998)

ABSTRACT

The ions(N_2^+ , N^+) and fast nitrogen molecular (N_{2f}) transport process in cathode sheath of nitrogen glow discharge plasma is studied by using Monte Carlo simulation. Spatial variation of energy distribution and angular distribution are simulated for ions(N_2^+ , N^+) and fast molecules (N_{2f}) in cathode sheath, their variation behavior are investigated, and the results are compared with the results of experiment.

PACC: 5240K; 5265; 5280

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. 597058).