

高压直流辉光 CH_4/H_2 等离子体的气相过程诊断*

郑仕健 丁芳 谢新华 汤中亮 张一川 李唤 杨宽 朱晓东†

(中国科学技术大学近代物理系, 中国科学院基础等离子体物理重点实验室, 合肥 230026)

(2013年3月14日收到; 2013年4月16日收到修改稿)

对高压(约 100 Torr)直流辉光碳氢等离子体的气相过程进行了光谱和质谱原位诊断. 在高压下, 等离子体不同区域光发射特性存在明显差异. 正柱区存在着以 C_2 和 CH 为主的多个带状谱和分立谱线, 阳极区粒子发射谱线明显减少, 而在阴极区则出现大量复杂的光谱成分, 表明高压情形下等离子体与阴极间强烈的相互作用将导致复杂的原子分子过程. 从低气压到高压演变过程中, 电子激发温度降低而气体分子转动温度升高. 在高压下, 高甲烷浓度导致 C_2 , C_2H_2 及 C_2H_4 增多而 C_2H_6 减少. 表明在高压条件下, 气体温度对气相过程的影响作用显著增强.

关键词: 高压直流等离子体, 光发射谱, 质谱

PACS: 52.70.-m, 52.70.Nc, 52.70.Kz, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.62.165204

1 引言

高压直流辉光碳氢等离子体因其具有的独特优势, 近年来被广泛应用于功能材料的沉积^[1-3]. 作为一种典型的复杂反应体系, 碳氢等离子体中存在着大量的活性碳氢基团, 它们通过一系列复杂的反应产生许多微米或纳米量级的带电颗粒, 这些带电颗粒在电场的作用下能够进一步通过自组织形成团簇, 它们在材料的沉积过程中扮演着重要的角色^[1,4]. 在高压条件下, 碳氢等离子体中的粒子碰撞较低气压更频繁, 使得等离子体中的反应过程变得更加复杂.

低气压直流辉光等离子体被研究的历史较长, 其放电规律和机制已较为清楚. 然而由于高压下大面积、均匀辉光直流等离子体技术上存在的困难, 直至近年来它才在放电技术方面获得突破, 但相关研究更多的集中在沉积工艺领域^[5-7]. 高压下, 包括热效应在内的各种物理效应的出现, 使等离子体过程变得更加复杂. 尤其是在具有化学活性的反应等离子体中, 高压直流辉光等离子体的相关研究远未深入.

本文采用平板位型放电, 在高压条件下获得均匀的直流辉光碳氢等离子体. 通过光谱和质谱两种手段相互配合, 对高压直流辉光碳氢等离子体的关键粒子空间分布及参数演化进行了诊断和分析, 对等离子体中的基本过程进行了讨论.

2 实验安排

实验中采用的高压直流辉光放电装置如图 1 所示. 在真空室中有一对平行钼电极, 上方为阴极, 下方为阳极. 通过充入碳氢气体, 可在高压下放电用于等离子体化学气相沉积金刚石^[1]. 在等离子体特性诊断过程中, 电极间的间距为 3 cm, 放电电流保持在 18 A. 以甲烷、氢气和氩气作为反应气体, 其中氩气浓度保持在 2%. 在利用光谱仪诊断光谱时, 用一对焦距为 23 cm 的透镜对等离子体发射光进行会聚并成像于接收屏上. 通过安放在接收屏垂直方向上的三根光纤探头可以探测等离子体不同位置的光谱信息. 质谱测量时, 使用一根深入真空腔的不锈钢管汲取反应气体, 腔内管口距离等离子体主体区域约 5 cm.

* 国家自然科学基金(批准号: 11075158)和国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金(批准号: J1103207)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xdzh@ustc.edu.cn

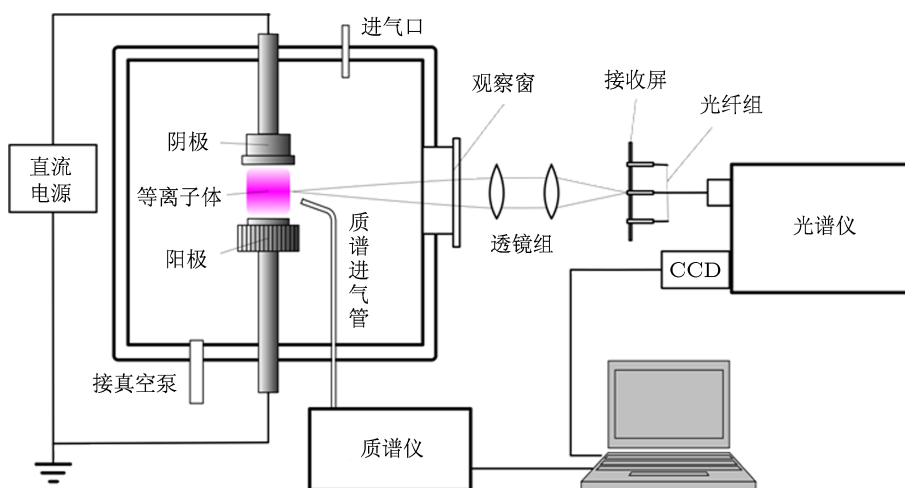


图1 实验装置示意图

3 实验结果

图2是在气压16 kPa, 甲烷浓度1%条件下得到的典型发射光谱图, 其中图2(a)—(c)分别对应于等离子体区域的阴极区、正柱区和阳极区. 图2(a)表明, 阴极区光谱存在着大量的密集谱线, 说明在阴极区内存在着大量化学活性粒子. 在高气压放电情况下, 大量气相粒子与阴极碰撞, 阴极表面温度较高, 同时阴极鞘层压降对电子有很强的加速作用, 放电功率大部分消耗在阴极区. 这些强烈的相互作用使该区域产生复杂的原子分子过程.

图2(b)显示在正柱区内存在着多个可辨别的带状谱, 主导光谱的有C₂ Swan谱带中 $\Delta v = +1, 0, -1$ 对应的三个振动谱($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$)和CH基团的对应谱带($A^2\Delta - X^3\Pi$). 此外该区域还有一些分立谱线, 为氢原子Balmer线系的H α , H β , H γ , H δ 谱线以及Ar750和811 nm两处的特征谱线. 图2(c)中, 阳极区内碳氢基团的光发射谱线明显减弱. 由于阳极在放电中作为金刚石薄膜沉积的基底, 碳氢粒子的减少由阳极表面过程引起, 在金刚石的沉积中有大量的碳氢粒子被消耗.

在对光谱进行计算分析时, 我们选取氢原子Balmer线系中的H β , H γ , H δ 三条谱线进行Boltzmann直线拟合, 得到了电子激发温度^[5,8], 在高气压下可近似认为其等于电子温度. 同时通过使用SPECAR软件对C₂粒子Swan($\Delta v = 0$)谱带进行了拟合, 通过与实验光谱的比较获得气体分子转动温度, 在高气压放电等离子体中, 气体分子的转动温度被认为接近平动温度^[9-11]. 考虑到正柱区为

等离子体主要区域, 并且其相应谱线结构简单清晰, 下面主要讨论正柱区的情形.

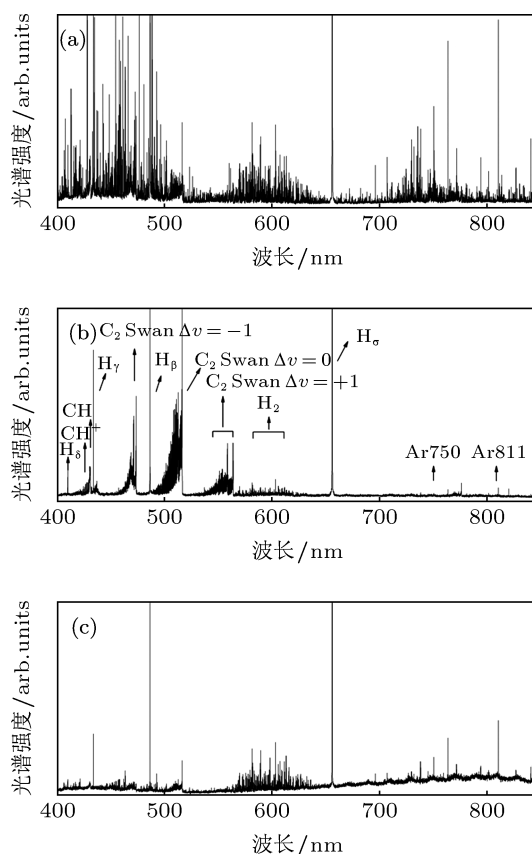


图2 气压16 kPa, 甲烷浓度为1%时高气压直流辉光等离子体典型发射光谱 (a) 阴极区光谱; (b) 正柱区光谱; (c) 阳极区光谱

实验从较低的气压开始, 保持通入甲烷浓度为1%, 逐渐升高气压, 在这个过程中记录了10—20 kPa的光谱图. 图3(a)所示为正柱区电子激发温度和气体分子转动温度随气压的变化关系. 电子

激发温度随着气压的升高呈下降趋势, 而气体分子转动温度在这个过程中不断地升高, 这表明随着气压升高, 两者有趋近的趋势. 图 3(b) 为正柱区内 C_2 以及 CH 光谱相对强度随气压的变化关系, 表明 C_2 随着气压的升高不断增多, 而 CH 则相对增加缓慢. 气压升高后, 电子因与分子之间的碰撞加强而降低温度. 在放电电流不变的情况下, 需要通过提高电压维持放电稳定, 因而更多的功率将被输入到等离子体, 并通过碰撞加热提高气体温度, 所以气压升高这两种温度将有接近的趋势.

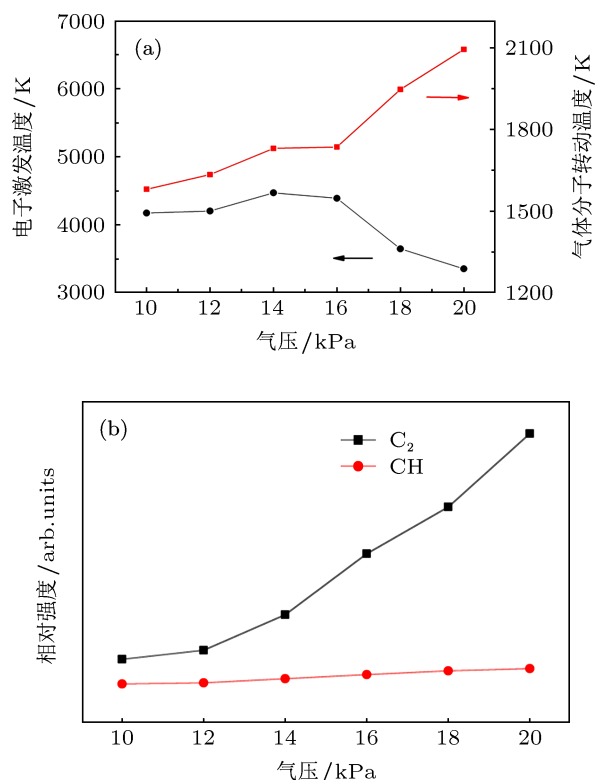


图 3 (a) 正柱区电子激发温度和气体分子转动温度随气压的变化; (b) 正柱区内的 C_2 以及 CH 光谱相对强度随气压的变化关系

在 16 kPa 的气压下, 保持其他实验条件不变, 改变甲烷浓度从 0.5% 到 4%. 实验得到正柱区电子激发温度和气体分子转动温度随甲烷浓度的变化如图 4(a) 所示. 电子激发温度随着甲烷浓度的升高出现一定的波动, 但总体呈现下降的趋势, 而气体分子转动温度随着甲烷浓度的升高而不断升高. 由于甲烷分子的电离能比氢气分子低, 甲烷浓度的增加将增大电子电离气体分子的频率, 从而使其在多次碰撞中损失能量, 间接提高气体温度. 实验中得到正柱区 C_2 , CH , H_α 发射谱线相对强度随着甲烷浓度的变化如图 4(b) 所示. 由图可知, 随着甲烷的

加入, C_2 粒子浓度不断增大, CH 粒子浓度几乎不变, H 粒子浓度有一定的上升.

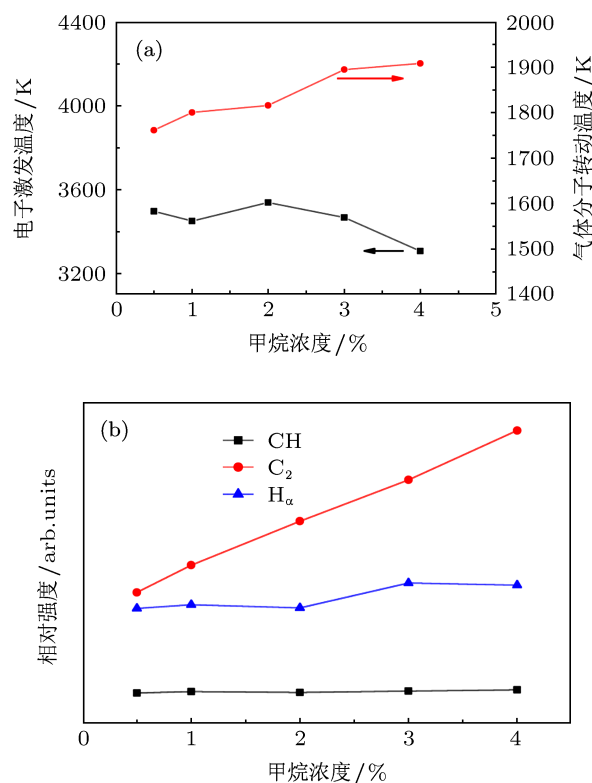


图 4 (a) 正柱区电子激发温度和气体分子转动温度随甲烷浓度的变化; (b) 正柱区 C_2 , CH 以及 H_α 发射谱线相对强度随甲烷浓度的变化

比较图 4(a) 和 (b), 可以发现 C_2 浓度的上升趋势与气体分子转动温度的变化趋势相同. 这些表明高压条件下, 气相过程中气体温度的影响作用越来越大, 而电子温度的影响减弱. CH 成分主要是通过甲烷的脱氢反应链 $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ 而生成^[12]. 这过程中, 氢原子和电子都可能起到脱氢的作用, 但在高压的情况下前者在反应中起主导作用^[11].

16 kPa 下, 对不同甲烷浓度等离子体进行了质谱分析, 得到典型谱图如图 5 所示. 从图中可以判断气体内存在单碳、双碳以及四碳成分, 而原来在等离子体光谱中明显存在的 C_2 ($m/e = 24$) 成分几乎没有出现. 这是因为质谱是对残余气体进行分析, 而 C_2 在气体内的存活时间较短. 图 6 为质谱中甲烷和二碳物质主要成分的谱线相对强度随甲烷浓度的变化关系. 可以看出, 在甲烷加入后, 谱图中的 CH_4 浓度随之显著变高, 而二碳基团浓度变化并非一致, 其中 C_2H_2 , C_2H_4 浓度随着甲烷浓度的增加均出现较为明显的上升, 而 C_2H_6 则反而减小.

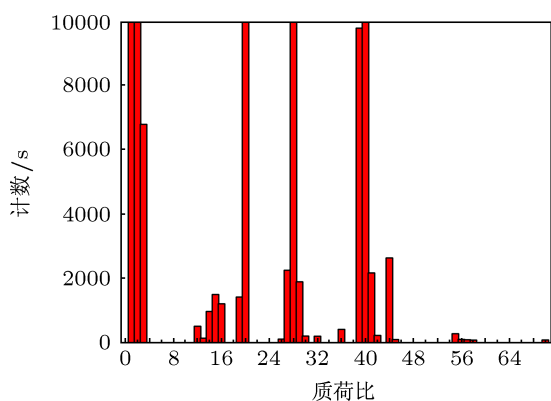


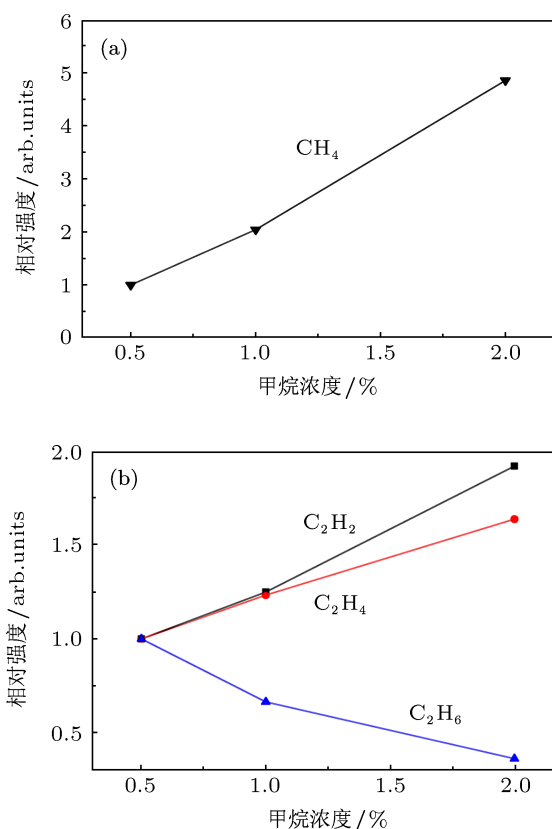
图5 16 kPa 下不同甲烷浓度放电后残余气体的典型质谱图

等离子体中进行的气相反应是复杂的,图 6(b)中 C_2H_6 浓度在质谱中减少的确切机理还不清楚. 一个可能的解释是, C_2H_6 主要通过脱氢反应被消耗,对应的反应速率系数随气体温度增加而增大^[11],而甲烷增加导致气体温度持续升高, C_2H_6 将更多地被消耗掉.

4 结论

本文采用平板位型放电,在高气压条件下获得均匀的直流辉光碳氢等离子体.光谱诊断表明,等离子体不同区域的光发射特性存在显著差异.正柱区存在着以 C_2 和 CH 为主的多个带状谱和分立的谱线,而阳极区粒子发射谱线明显减少;而在阴极区出现了大量复杂的光谱成分,表明高气压情形下等离子体与阴极间强烈的相互作用将导致复杂的

原子分子过程.从低气压到高压演变过程中,电子激发温度降低而气体分子转动温度升高.结合质谱诊断结果,发现在高压下,高甲烷浓度导致 C_2 , C_2H_2 及 C_2H_4 增多而 C_2H_6 减少.这些结果表明,在高气压条件下,气体温度对气相过程的影响作用显著增强.

图6 甲烷和二碳物质主要成分的质谱谱线相对强度随甲烷浓度的变化关系 (a) CH_4 变化关系; (b) C_2H_2 , C_2H_4 及 C_2H_6 变化关系

[1] Ding F, Zhu X D, Zhan R J, Ni T L, Ke B, Zhou H Y, Chen M D, Wen X H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 121501
 [2] Sciortino S, Lagomarsino S, Pieralli F, Borchi E, Galvanetto E 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 573
 [3] Lee W S, Baik Y J, Chae K W 2003 *Thin Solid Films* **435** 89
 [4] Vladimirov S V, Ostrikov K 2004 *Phys. Rep.* **393** 175
 [5] Suzuki K, Sawabe A, Inuzuka T 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **1** 29 153
 [6] Baik Y J, Lee J K, Lee W S, Eun K Y 1999 *Thin Solid Films* **341** 202
 [7] Lee J K, Eun K Y, Baik Y J, Cheon H J, Rhyu J W, Shin T J, Park J W 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 463

[8] Chen J Y, Dong L F, Li Y Y, Song Q, Ji Y F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 075211 (in Chinese) [陈俊英, 董丽芳, 李媛媛, 宋倩, 嵇亚飞 2012 物理学报 **61** 075211]
 [9] Laux C O, Spence T G, Kruger C H 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125
 [10] Staack D, Farouk B, Gutsol A F, Fridman A A 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 818
 [11] Heintze M, Magureanu M, Kettlitz M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7022
 [12] Zhou H Y, Watanabe J, Miyake M, Ogino A, Nagatsu M, Zhan R J 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 675

A diagnosis of gas-phase processes in a high pressure DC CH₄/H₂ plasma*

Zheng Shi-Jian Ding Fang Xie Xin-Hua Tang Zhong-Liang
Zhang Yi-Chuan Li Huan Yang Kuan Zhu Xiao-Dong†

(CAS key Laboratory of Basic Plasma Physics, Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 14 March 2013; revised manuscript received 16 April 2013)

Abstract

In this work, gas phase processes in a high pressure (~ 100 Torr) DC hydrocarbon plasma are investigated *in situ* by optical emission spectroscopy and mass spectroscopy. In the high pressure plasma, optical emission characteristics of glow layers are obviously different. C₂, CH dominated band spectra and discrete spectra are distinctively observed in the positive column, whereas the emission intensity is found to decrease in the anode region. In the cathode region, a large number of complicated spectra are detected, which indicates the intensive interaction between the cathode and plasma under high pressure induces complicated atomic and molecular processes. With the the increase of pressure, electron excitation temperature decreases while gas rotational temperature goes up. High methane concentration causes increases in C₂, C₂H₂ and C₂H₄ but a reduction in C₂H₆. Those suggest that the effect of gas temperature on gas phase process is significantly enhanced under high pressure.

Keywords: high pressure DC plasma, optical emission spectroscopy, mass spectroscopy

PACS: 52.70.-m, 52.70.Nc, 52.70.Kz, 82.33.Xj

DOI: 10.7498/aps.62.165204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11075158) and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J1103207).

† Corresponding author. E-mail: xdzhu@ustc.edu.cn