

电子助进化学气相沉积金刚石中衬底温度对发射光谱的影响

王志军, 李盼来, 尚勇, 贺亚峰, 冉俊霞

河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

摘要 采用蒙特卡罗方法, 对以 CH_4/H_2 为源料气体的电子助进化学气相沉积(EACVD)金刚石中的氢原子(H_α , H_β 和 H_γ)、碳原子($\text{C}(2p3s \rightarrow 2p^2; \lambda = 165.7 \text{ nm})$)以及 $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi; \lambda = 420 \sim 440 \text{ nm})$ 的发射过程进行了模拟, 研究了衬底温度对各发射谱线以及金刚石膜合成的影响。结果得知, 各谱线强度随衬底温度的变化幅度很小, 且在衬底表面附近的谱线强度随衬底温度的变化幅度相对于远离衬底的反应区域较大, 这表明衬底温度的变化基本上不改变远离衬底的反应区域中反应基团成分, 而只对衬底表面附近的反应过程有影响。由此得知, 衬底温度对薄膜质量的决定性主要是由于衬底温度改变了衬底表面化学反应动力学过程和表面附近的反应基团的缘故, 而不是衬底温度对反应空间中气相成分的影响。

关键词 电子助进化学气相沉积; 金刚石; 蒙特卡罗模拟; 发射光谱; 衬底温度

中图分类号: O539 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)08-1473-03

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, 在光学和微电子学领域有着非常广泛的应用前景^[1-4]。在众多的金刚石薄膜合成方法中, 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^[5-7]。衬底温度作为薄膜生长的重要实验参数对金刚石的生长有着重要的影响。当衬底温度较低时, 阻止了原子的重新排列, 形成含氢量很高的非晶膜, 从而导致产物中石墨成分气化不彻底和脱氢不完全。随着基片温度的升高, 沉积膜中的氢原子可以被移去, 晶粒晶形逐渐清晰。但当基片温度过高时, 部分金刚石被气化而很难连接成膜^[8,9]。由此可知, 过低或过高的衬底温度均不利于金刚石的生长。

本文在以前工作的基础上^[10-13], 采用 Monte-Carlo 方法对以 CH_4/H_2 为源气体的 EACVD 金刚石薄膜中的光发射过程(包括氢原子(H_α , H_β 和 H_γ), 碳氢基团 $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi; \lambda = 420 \sim 440 \text{ nm})$, 碳原子 $\text{C}(2p3s \rightarrow 2p^2; \lambda = 165.7 \text{ nm})$)进行了模拟, 研究了衬底温度对各发射谱线以及金刚石膜合成的影响。结果得知, 衬底温度的变化基本上不改变远离衬底的反应区域中反应基团成分, 而只对衬底表面附近的反应过程有影响。该结果有助于我们进一步理解 EACVD 金刚石膜的气相过程。

1 蒙特卡罗模拟

本工作考虑以 CH_4/H_2 气体混合物作为源料气体的 EACVD 过程。在此过程中, 基片和热丝之间加上了直流正向偏压, 由于电子的自由程远远小于基片和热丝尺寸及热丝到基片的距离, 因此, 可近似认为热丝与基片之间的电场为均匀电场。热丝表面的电子初速度遵循 Maxwell-Boltzmann 能量分布函数分布。所有电子向加了正偏压的衬底加速。热丝温度为 2 273 K, 基片温度 873 K, 气体温度随空间的变化采用温度梯度变化^[14]。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义为 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^[15]。

电子与分子碰撞主要有弹性碰撞和非弹性碰撞两种类型, $e\text{-H}_2$ 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、分解激发^[16](包括 H_α , H_β , H_γ 谱线)、电离及分解电离; $e\text{-CH}_4$ 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、分解、电子激发、电离、分解电离以及分解激发^[17](包括 H_α , H_β , H_γ , $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi; \lambda = 420 \sim 440 \text{ nm})$ 和 $\text{C}(2p3s \rightarrow 2p^2; \lambda =$

收稿日期: 2006-04-16, 修订日期: 2006-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(10375015)和河北大学校内自然科学基金项目(2005Q31)资助

作者简介: 王志军, 女, 1979年生, 河北大学物理学院助教 e-mail: wangzhijunmail@yahoo.com.cn

165.7 nm) 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。

2 结果与分析

首先, 我们通过实验数据拟合了不同衬底温度时反应室内气体温度的空间梯度变化^[14], 如图 1 所示。从图中我们可看出, 热丝表面的气体温度最高, 随着离热丝距离的增大, 气体温度迅速下降, 当到达衬底附近时温度有所上升。整个空间内的气体温度随着衬底温度的升高而升高, 且在衬底附近的变化幅度相对于远离衬底的区域较大。

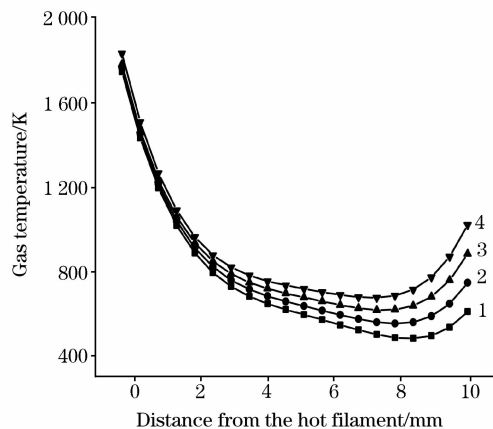


Fig. 1 The spatial variation of gas temperature at different substrate temperature

Ts/K—1: 573; 2: 773; 3: 973; 4: 1173

我们所采用的实验条件如下: 衬底偏压 $V_B = 400$ V, 反应室内气压 $P = 1.0$ kPa, CH_4 浓度 $c = 1.0\%$ 。在此条件下我们分别计算了不同衬底温度 (573~1173 K) 下各发射谱线强度。图 2 与图 3 分别给出了不同衬底温度下 H_α 和 C 谱线强度的空间分布。从这 2 幅图中我们可看出, 当衬底温度发生变化时, 各发射谱线强度的空间分布规律没有明显的变化, 都随离热丝距离 r 的增大先增大后减小。谱线强度随衬底温度的变化幅度很小, 且在衬底表面附近的谱线强度随衬底温度的变化幅度相对于远离衬底的反应区域较大, 这主要是由于在衬底附近的气体温度的变化幅度相对于远离衬底的区域较大的缘故。其根本原因是由于电子发生何种类型的碰撞与电子能量有关 (因为碰撞截面均是电子动能的函数), 而电子平均能量又取决于 E/N (外加电场与气体粒子数密度之比) 的大小, 而 $N = P/kT$, 其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为气体温度, 发生何种碰撞是与气体温度有关的。由于在衬底附近的气体温度随衬底温度的变化幅度相对远离衬底的区域较大, 从而导致了衬底附近的各谱线发生概率随衬底温度的变化幅度也相对较大, 也就表现为各谱线强度随着衬底温度的变化幅度相对较大。由此我们可知, 由于衬底温度的变化对远离衬底区域的气体温度的影响较小, 所以衬底温度对远离衬底

区域的反应过程几乎没有影响, 而只对衬底附近的反应过程有影响。进而我们可知, 衬底温度对薄膜质量的决定性主要是由于衬底温度改变了衬底表面化学反应动力学过程和表面附近的反应基团的缘故, 而不是衬底温度对反应空间中气相成分的影响, 该结果与实验相符合^[18]。

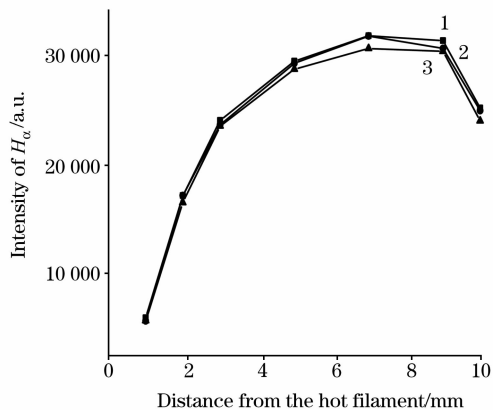


Fig. 2 Spatial distribution of the intensity of H_α under different substrate temperature

Ts/K—1: 573; 2: 873; 3: 1173

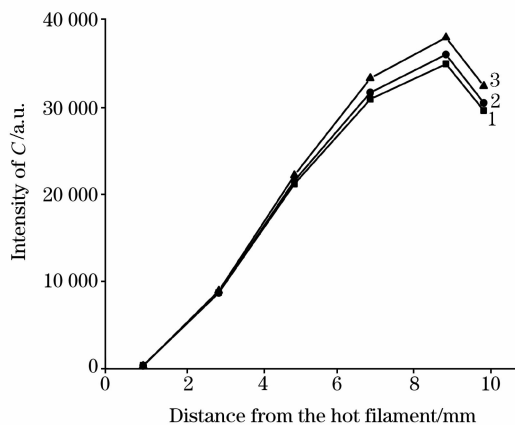


Fig. 3 Spatial distribution of the intensity of C under different substrate temperature

Ts/K—1: 573; 2: 873; 3: 1173

3 结论

采用 Monte-Carlo 方法, 模拟了以 CH_4/H_2 为源气体的 EACVD 金刚石薄膜中的光发射过程 (包括氢原子 H_α , H_β 和 H_γ), 碳氢基团 $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi; \lambda = 420 \sim 440 \text{ nm})$, 碳原子 $\text{C}(2p^3s \rightarrow 2p^2; \lambda = 165.7 \text{ nm})$ 。研究了衬底温度对发射谱线以及金刚石膜合成的影响。结果得知, 衬底温度的变化基本上不改变远离衬底区域的反应过程, 而对衬底表面附近的反应过程有影响。该结果有助于我们进一步理解 EACVD 金刚石膜的气相过程。

参 考 文 献

- [1] SU Qing-feng, LIU Jian-min, WANG Lin-jun, et al(苏青峰, 刘健敏, 王林军, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(10): 5145.
- [2] Wemer M, Locher R. Rep. Prog. Phys., 1998, 61: 1665.
- [3] Pado D, Alessandro N, Daniele C, et al. Applied Optics, 1998, 37: 5731.
- [4] Miller A J, Reece D M, Hudson M D, et al. Diamond Relat. Mater., 1997, 6: 386.
- [5] Kuschneit R, Hess P, Albert D, et al. Thin Solid Film, 1998, 66: 312
- [6] Fu Guang-sheng, Wang Xiao-hui, Yu Wei, et al. Apply. Phys. Lett., 1997, 70: 1965.
- [7] Kim Y K, Han Y S, Lee J Y. Diam. Relat. Mater., 1998, 7: 96.
- [8] HAN Li, WANG Xiao-hui, YU Wei, et al(韩 理, 王晓辉, 于 威, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 1997, 46(11): 2206.
- [9] LUO Li, WANG Ming-pu, XIE Dan, et al(罗 丽, 汪明朴, 谢 丹, 等). Materials Review(材料导报), 2006, 2: 36.
- [10] WANG Zhi-jun, DONG Li-fang, SHANG Yong(王志军, 董丽芳, 尚 勇). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54(2): 880.
- [11] DONG Li-fang, MA Bo-qin, WANG Zhi-jun(董丽芳, 马博琴, 王志军). Chin. Phys.(中国物理), 2004, 13(10): 1597.
- [12] SHANG Yong, DONG Li-fang, WANG Zhi-jun(尚 勇, 董丽芳, 王志军). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 494.
- [13] DONG Li-fang, SHANG Yong, WANG Zhi-jun(董丽芳, 尚 勇, 王志军). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2005, 34(3): 550.
- [14] Yarbrough W A, Tankala K, Mecray M, et al. Apply Phys. Lett., 1992, 60(17): 2068.
- [15] Saelee H T, Lucas J. J. Phys. D, 1977, 10: 343.
- [16] Tawara H, Ltikawa Y, Nishimura H, et al. Phys. Ref. Data, 1990, 19: 617.
- [17] Motohashi K, Soshi H, Ukai M, et al. Chem. Phys., 1996, 213: 369.
- [18] CUI Jing-biao, MA Yu-rong, FANG Rong-chuan(崔景彪, 马玉蓉, 方容川). Science in China(Series A) (中国科学, A 辑), 1996, 26(11): 1038.

Effect of Substrate Temperature on Optical Emission Spectra in Electron-Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond

WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, SHANG Yong, HE Ya-feng, RAN Jun-xia

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

Abstract The optical emission spectra of atomic hydrogen (H_{α} , H_{β} and H_{γ}), atomic carbon ($C(2p3s \rightarrow 2p^2$; $\lambda=165.7$ nm) and radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$; $\lambda=420-440$ nm) in the gas phase process of the diamond film growth with electron-assisted chemical vapor deposition (EACVD) from a gas mixture of CH_4 and H_2 were studied by using Monte-Carlo simulation. The effects of substrate temperature on the optical emission spectral and diamond synthesis were investigated. The results showed that the range of variation of intensities of optical emission spectra near the substrate with the substrate temperature is wider than that far from the substrate, suggesting that the substrate temperature just affects the gas phase reaction process near the substrate, and the strong dependence of the quality of diamond film on the substrate temperature is due to the change in phase process near the substrate brought by the substrate temperature.

Keywords Electron-assisted chemical vapor deposition; Diamond; Monte-Carlo simulation; Optical emission spectra; Substrate temperature

(Received Apr. 16, 2006; accepted Jul. 28, 2006)