

文章编号: 1000-582x(2000)04-0049-04

49-52

负偏压增强离子表面扩散机制

王必本, 王万录, 廖克俊, 肖金龙

(重庆大学理学院, 重庆 400044)

摘要: 对利用热灯丝 CVD 沉积金刚石膜时负衬底偏压增强金刚石的核化过程进行了分析。结合等离子体和碰撞等有关理论, 从理论上初步地研究了负衬底偏压对增强活性离子沿衬底表面扩散的影响, 给出了扩散系数、扩散距离与负衬底偏压之间的关系。结果表明扩散系数和扩散距离都随着负衬底偏压的增大而增大。

关键词: 负衬底偏压; 活性离子; 扩散

中图分类号: O 484.1

文献标识码: A

金刚石膜 TQ/63 TB 43

利用各种化学气相沉积金刚石膜的研究已经取得了较大的进展。化学气相沉积金刚石膜关键的一步是金刚石的核化, 它关系着制备金刚石膜的质量及其应用。由于 Si 是一种廉价又广泛用于电子器件的材料, 用 Si 作为衬底材料进行沉积金刚石膜研究的比较多。然而, 由于金刚石的表面能为 $6 \sim 9 \text{ J/m}^2$, 而 Si 为 1.5 J/m^2 , 金刚石晶格常数为 0.3567 nm , Si 为 0.357 nm , 金刚石与 Si 之间的晶格失配率达 52% ^[1,2], 因此在镜面抛光的 Si 衬底上金刚石的成核密度极低, 仅为 $10^4/\text{cm}^2$ ^[3]。Yugo 等人^[4]在利用微波等离子体 CVD (MPCVD) 沉积金刚石膜的核化过程中引入了负衬底偏压, 在镜面抛光的 Si 衬底表面上成核密度大大提高, 该方法为沉积金刚石膜的研究开辟了新的途径^[5]。有关利用 MPCVD 沉积金刚石膜时负衬底偏压增强金刚石核化的机制人们根据各自的实验提出了不同的看法^[5,6], 其中有一种共同看法是负衬底偏压增强了活性离子在衬底表面上的运动。Wang 等人^[7-9]在利用热灯丝 CVD (HFCVD) 沉积金刚石膜时给衬底引入了负偏压, 在镜面抛光的 Si 衬底表面上金刚石的成核密度达 $10^{10}/\text{cm}^2$, 他们认为负衬底偏压作用下增强了活性离子对衬底表面的轰击, 从而加速了活性离子沿衬底表面的扩散。他们虽然在实验上分析了负衬底偏压作用下活性离子在衬底表面的运动, 但并未从理论上进行研究。笔者对利用 HFCVD 沉积金

刚石膜负衬底偏压增强金刚石的核化过程进行了分析, 从理论上初步地研究了负衬底偏压对活性离子在衬底表面上运动的影响, 研究结果表明负衬底偏压作用下活性离子在衬底表面上的扩散确实得到增强。

1 实验过程分析

利用 HFCVD 沉积金刚石膜的系统如图所示。灯丝是直径为 1 mm 的钨丝, 其温度加热到 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 衬底为 Si(100), 温度为 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。衬底与灯丝之间的距离为 8 mm 左右。相对于灯丝的负偏压通过

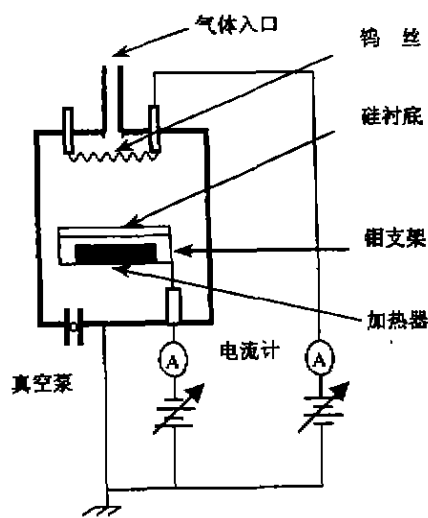


图 1 HFCVD 系统

收稿日期: 1999-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19904016)

作者简介: 王必本(1963-), 男, 河南新乡人, 重庆大学博士生。主要从事金刚石的研究。

衬底支架 Mo 加到衬底上。反应气体为高纯度的 CH_4 和 H_2 , CH_4 在 H_2 中的浓度为 1%~3.5%。(3)

当衬底加上负偏压之后, Wang 等人^[1,7-9]在实验时观察到当负衬底偏压增加到某一阈值时, 气体产生辉光放电, 在衬底表面附近产生了大量的 CH_x^+ 和 H^+ 等正离子。正离子在电场作用下加强了对衬底表面的轰击, 引起 Si 原子的热振动加剧, 从而活性离子沿衬底表面的扩散得到增强。

2 理论分析

2.1 正离子的能量

在负偏压作用下, 气体在衬底表面附近产生放电形成等离子体, 并在阴极(衬底)附近形成阴极鞘层。阴极鞘层内电场的分布是非均匀的^[10], 因而在阴极鞘层内离子的分布也是非均匀的。由于负偏压的作用, 负离子和电子被排斥, 因而仅考虑阴极鞘层内正离子的情况。正离子在阴极鞘层内的分布规律为^[11]:

$$\frac{dN}{dU} = \frac{N_{i0}}{2U_c} \cdot \frac{L_c}{\lambda_i} \left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left\{-\frac{L_c}{\lambda_i} \left[1 - \left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\} \quad (1)$$

式中 N_{i0} —进入阴极鞘层的正离子数;
 N —阴极鞘层的正离子数;
 L_c —阴极鞘层的厚度;
 λ_i —正离子的平均自由程;
 U_c —衬底所加的负偏压(U_c 取绝对值);
 U —阴极鞘层内的电势。

正离子在阴极鞘层内所获得的能量为 $W_i = q_i U$, 所获得的最大能量为 $W_{ic} = q_i U_c$, 则正离子随能量的分布为:

$$\frac{dN}{dW_i} = \frac{N_{i0}}{W_{ic}} \cdot \frac{L_c}{2\lambda_i} \left(1 - \frac{W_i}{W_{ic}}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left\{-\frac{L_c}{\lambda_i} \left[1 - \left(1 - \frac{W_i}{W_{ic}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\} \quad (2)$$

正离子的平均能量为:

$$\bar{W} = \frac{\int_0^{W_{ic}} W_i \frac{dN}{dW_i} dW_i}{\int_0^{W_{ic}} \frac{dN}{dW_i} dW_i} =$$

$$q_i U_c \left[\frac{\left(1 - \frac{2\lambda_i}{L_c}\right) \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_i}\right)}{1 - \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_i}\right)} + \left(1 - \frac{2\lambda_i^2}{L_c^2}\right) \right]$$

2.2 正离子与衬底表面的作用

正离子从电场中获得能量之后运动到衬底表面与衬底表面发生碰撞。根据碰撞理论, 正离子和 Si 原子被碰撞后的能量分别为^[12]:

$$W_{i,f} = W_{i,0} \left\{ \frac{M_1}{M_1 + M_s} \right\}^2 \cos^2 \theta + \left[\left(\frac{M_s}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$W_s = W_{i,0} \left[\frac{4M_1 M_s}{(M_1 + M_s)^2} \cos^2 \varphi \right] \quad (5)$$

$W_{i,0}$, $W_{i,f}$ 分别为正离子被碰撞前后的能量; W_s , Si 原子从碰撞过程中所获得的能量; M_1 , M_s 分别为正离子和 Si 原子的质量; θ , φ 分别为正离子和 Si 原子被碰撞后的散射角。考虑到 Si 原子被散射后的各种情况, 由(5)式可得 Si 原子被碰撞后所获得的平均能量为:

$$\bar{W}_s = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi W_s d\varphi = W_{i,0} \frac{2M_1 M_s}{(M_1 + M_s)^2} \quad (6)$$

2.3 活性粒子沿衬底表面的扩散

正离子与衬底表面碰撞之后, 衬底表面从碰撞过程中获得能量使其温度升高, 引起 Si 原子的热振动加剧。与衬底表面碰撞的正离子有 H^+ 和 CH_x^+ , 设它们到达衬底表面的能量分别为 W_H 和 W_C , 它们的质量分别为 M_H 和 M_C , 与 Si 原子碰撞的次数分别为 N_H 和 N_C , 则 Si 原子所获得的总平均能量由(6)式可得:

$$\bar{W}_s = N_H W_H \frac{2M_H M_s}{(M_H + M_s)^2} + N_C W_C \frac{2M_C M_s}{(M_C + M_s)^2} \quad (7)$$

则 Si 原子的热振动频率 ν_s , 温度 T_s 与 \bar{W}_s 和衬底的初始温度 T_0 的关系为:

$$\frac{h \nu_s}{2\pi} = \bar{W}_s + kT_0 = kT_s \quad (8)$$

式中 h 为 Planck 常数, k 为 Boltzmann 常数。则有:

$$\nu_s = \frac{4\pi^2}{h} (\bar{W}_s + kT_0) \quad (9)$$

$$T_s = \frac{1}{k} \bar{W}_s + T_0 \quad (10)$$

活性离子的热振动频率 ν_c 与 Si 原子的热振动频率 ν_s 之间的关系为^[13]:

$$\nu_c = \nu_s \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (11)$$

E_d 为活性离子的扩散激活能。当活性离子到达衬底表面之后很快与衬底达到热平衡^[14], 以 T_s 代替 T 可得:

$$\nu_c = \frac{4\pi^2}{h} (\bar{W}_s + kT_0) \exp\left[-\frac{E_d}{\bar{W}_s + kT_0}\right] \quad (12)$$

活性离子沿衬底表面的扩散系数^[13]

$$D = a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) = \frac{4\pi^2 a^2}{h} (\bar{W}_s + kT_0) \exp\left(-\frac{2E_d}{\bar{W}_s + kT_0}\right) \quad (13)$$

a 为衬底表面上两个成核位置之间的距离。以入射离子的平均能量作为到达衬底表面的能量, 将(3), (7)代入(13)得:

$$D = \frac{4\pi^2 a^2}{h} f \exp\left(-\frac{2E_d}{f}\right) \quad (14)$$

$$f = N_H q_e U_c \frac{2M_H M_s}{(M_H + M_s)^2} \left[\frac{\left(1 - \frac{2\lambda_H}{L_c}\right) \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_H}\right)}{1 - \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_H}\right)} + \left(1 - \frac{2\lambda_H^2}{L_c^2}\right) \right] + N_C q_e U_c \frac{2M_C M_s}{(M_C + M_s)^2} \cdot \left[\frac{\left(1 - \frac{2\lambda_C}{L_c}\right) \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_C}\right)}{1 - \exp\left(\frac{L_c}{\lambda_C}\right)} + \left(1 - \frac{2\lambda_C^2}{L_c^2}\right) \right] + kT_0 \quad (15)$$

式中 q_e, q_c 分别为 H^+ 和 CH_x^+ 所带的电荷, λ_H, λ_C 分别为 H^+ 和 CH_x^+ 的平均自由程。气体放电之后, 阴极鞘层的厚度远大于离子的平均自由程^[15], 即 $L_c/\lambda \gg 1$, 则 $\exp(L_c/\lambda) \gg 1, \lambda^2/L_c \ll 1$, 对(15)式化简可得:

$$f = \frac{4N_H q_e U_c M_H M_s \lambda_H}{(M_H + M_s)^2 L_c} + \frac{4N_C q_e U_c M_C M_s \lambda_C}{(M_C + M_s)^2 L_c} + kT_0 \quad (16)$$

令

$$a = \frac{4N_H q_e M_H M_s \lambda_H}{(M_H + M_s)^2 L_c} + \frac{4N_C q_e M_C M_s \lambda_C}{(M_C + M_s)^2 L_c} \quad (17)$$

那么扩散系数可表述为:

$$D = \frac{4\pi^2 a^2}{h} (aU_c + kT_0) \exp\left(-\frac{2E_d}{aU_c + kT_0}\right) \quad (18)$$

由此式可以看出, 活性离子沿衬底表面的扩散系数随负衬底偏压的增大而增大。活性离子沿衬底表面扩散的距离为^[12]:

$$\langle l \rangle = aT_s \nu_c / \eta E_d \quad (19)$$

η 为活性离子从一个势垒跃迁到另一个势垒时能量的损失系数。将(3), (7), (10), (12)代入(19)得:

$$\langle l \rangle = \frac{4\pi^2 a}{hk\eta E_d} (\bar{W}_s + kT_0)^2 \exp\left(-\frac{E_d}{\bar{W}_s + kT_0}\right) = \frac{4\pi^2 a}{hk\eta E_d} (aU_c + kT_0)^2 \exp\left(-\frac{E_d}{aU_c + kT_0}\right) \quad (20)$$

该式表明活性离子沿衬底表面扩散的距离也随负衬底偏压的增大而增大。

3 分析与讨论

活性离子的扩散系数和扩散距离与负偏压的导数 $dD/dU_c, dl/dU_c$ 由(18)和(20)式可知恒大于0, 表明它们随负偏压的增大而增大, 但并非无限制地增大。一方面随着负偏压的增大, 当其增大到某一阈值时, 气体的放电过渡到弧光放电, 上述规律不再适用; 另一方面正离子与衬底表面的作用比较复杂, 正离子对衬底表面的轰击会在衬底表面产生微缺陷^[7,6], 这些微缺陷实际上是由于正离子的轰击, 衬底表面上的 Si 原子溅射出来而形成。并且微缺陷随着负偏压的增大而增多, 这表明溅射出来的 Si 原子随负偏压的增大而增多。溅射出来的 Si 原子要带走一部分热量, 又导致衬底表面温度的降低, 因此 D 和 $\langle l \rangle$ 随着负偏压的增大有一极限值。由于本文所讨论的是活性离子沿衬底表面的扩散, 未考虑溅射情况。另外, Si 原子从碰撞过程中所获得的能量由(6)式可知与入射离子的质量有关。入射离子的质量愈大, Si 原子从碰撞过程中所获得的能量愈高, 产生溅射的几率愈大。在沉积金刚石膜的核化过程中 H_2 的浓度为 96.5% ~ 99%, 而 CH_4

的浓度仅为1%~3.5%,因此电离产生的 CH_3^+ 数量相对 H^+ 的数量是很少的,绝大部分是 H^+ ,但 H^+ 的质量很小,因此溅射现象并不严重。 H^+ 对衬底表面的轰击过程中,把其绝大部分能量传递给衬底,引起衬底温度的升高,导致Si原子的热振动加剧,从而使得活性离子沿衬底表面的扩散增强。

4 结论

本文主要从理论上研究了负衬底偏压增强活性离子沿衬底表面扩散的机制。负衬底偏压增强了正离子对衬底表面的轰击,轰击的主要结果之一是导致了衬底表面温度的升高,从而使得活性离子沿衬底表面的扩散得到增强,这一研究结果对金刚石核化的研究有重大意义。

参考文献:

- [1] WANG W L, SANCHEZ G. Nucleation and initial growth of diamond by biased hot filament chemical vapor deposition [J]. *J Appl Phys*, 1997, A65: 241-249.
- [2] 廖克俊,王万录.用原子力显微镜观察金刚石膜核化过程[J].*甘肃科学学报*,1999,11(3):5-8.
- [3] ZHU W, SIVAZLIAN F R. Nucleation and selected deposition diamond by biased hot filament chemical vapor deposition [J]. *J Mater Res*, 1995, 10(2): 425-430.
- [4] YUGO S, KANAI T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition [J]. *J Appl Phys Lett*, 1991, 58(10):1 036-1 038.
- [5] STONER B R, MA G H M. Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by in vacuo surface analysis and transmission electron microscopy [J]. *Physical Review B*, 1992, 45(19): 11 067-11 084.
- [6] JIANG X, SCHIFFMANN K, KLAGES C P. Nucleation and initial growth phases of diamond thin films on (100) silicon [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(12): 8 402-8 410.
- [7] 王万录,廖克俊.负衬底偏压热灯丝CVD金刚石膜成核的研究[J].*人工晶体学报*,1999,28(1):65-68
- [8] 廖克俊,王万录,冯斌.负衬底偏压热灯丝CVD金刚石膜核化和早期生长的研究[J].*物理学报*,1998,47(3):514-519.
- [9] WANG W L, LIAO K J. Nucleation enhancement of diamond films by ion bombarding and electron emitting effects [J]. *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, 1997, 6(7): 517-521
- [10] 魏合林,刘祖黎.磁场对直流辉光放电阴极鞘层中电子输运过程的影响[J].*物理学报* 1995,44(2):225-232
- [11] MANIV S, WESTWOOD W D. Calculation of the current-voltage-pressure characteristic of dc diode sputtering discharges [J]. *J Appl Phys*, 1982, 53(2), 856-860.
- [12] 孙大明,席光康.固体的表面与界面[M].合肥:安徽教育出版社,1996.279-438.
- [13] 薛增泉,吴全德,李浩.薄膜物理[M].北京:电子工业出版社,1991.53-61
- [14] 曲新喜,过璧君.薄膜物理[M].北京:电子工业出版社,1994
- [15] 唐敦乙,林书论,刘志敏.强流荷电粒子束技术与应用[M].北京:电子工业出版社,1995.189.

Study on Mechanism of Diffusion Enhancement of Ions on Surface by Negative Bias

WANG Bi-ben, WANG Wan-lu, LIAO Ke-jun, XIAO Jin-long
(College of Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the paper, the enhancing process of diamond nucleation by negative substrate bias in hot filament CVD system was analyzed. Combining theory related to plasma and collision, the effects of bias on enhancing diffusion of active ions on substrate surface were primarily investigated theoretically, and the relative formulas of diffusion coefficient and diffusive distance with bias were given. The results showed that diffusion coefficient and diffusive distance increased with raising of negative substrate bias.

Key words: negative substrate bias; active ion; diffusion