

文章编号: 1001-4322(2005)10-1513-05

螺旋波激发氢等离子体光谱诊断*

王加扣^{1,2}, 吴卫东², 孙卫国¹, 邓红艳^{1,2}, 程新路¹, 唐永建²

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 利用螺旋波等离子体化学气相沉积 (HW P-CVD) 技术, 以氢气为反应气体产生等离子体。通过采集氢的可见到紫外发射光谱, 对等离子体进行了原位诊断, 由氢 Balmer 系分析得到了不同实验参数对激发态氢原子相对密度的影响, 通过对 Fulcher 带的分析, 得到实验参数对氢振动温度的影响。结果表明: 低压氢等离子体状态可借用日冕模型来诊断; 激发态氢原子密度随入射功率增加而增加, 随压强增加而减少, 氢分子振动温度随压强增加先增大后减小; 电子温度和电子密度是低压氢等离子体状态变化的关键因素。

关键词: 等离子体诊断; 螺旋波等离子体化学气相沉积; Balmer 系; Fulcher 带

中图分类号: TL65 **文献标识码:** A

在激光惯性约束聚变 (ICF) 物理实验研究中, 许多靶型都含有 C_xH_{1-x} 薄膜^[1]。 C_xH_{1-x} 薄膜自 1971 年被报道^[2]以来, 由于其性能优异, 一直引起人们的兴趣, 人们对其生长机理、结构性质作了不少研究。 C_xH_{1-x} 薄膜的制备方法主要有离子束辅助沉积^[3]、离子溅射沉积^[4]、低压等离子体化学气相沉积^[1] (LPP-CVD) 等等。在 LPP-CVD 技术中, 等离子体的状态是决定薄膜的生长速率、结构和品质的关键因素^[1]。对于相同的原料气体而言, 不同的等离子体状态, 所得到的薄膜是完全不相同的。在多数情况下, 尤其是在制备 C_xH_{1-x} 薄膜时, LPP-CVD 的方法要用到大量的氢气。氢气分压值及其在等离子体中的状态是影响 C_xH_{1-x} 薄膜基本性质的重要因素之一。通常, 在 LPP-CVD 技术中, 等离子体是非平衡态的冷等离子体, 而要解决这种等离子体状态对薄膜各种性质的影响, 就需要对其成膜机理作深入的研究。作为一种分解实验研究, 可对低温非平衡氢等离子体的状态单独进行研究。

近几十年来, 随着微电子工业的迅速发展, 等离子体处理技术也不断发展。在 20 世纪 70 年代初, 人们就发现螺旋波激发放电具有很高的电离效率。螺旋波是一种右旋极化波, 它通过朗道阻尼的方式加热电子^[5,6], 具有高电离效率。自从这一现象被发现后, 人们就对其物理机制进行了不懈地探讨、研究。近几年来, 螺旋波等离子体 (HW P) 源作为逐渐发展起来的低气压 (0.1 ~ 10 Pa)、高密度 (10^{12} cm^{-3}) 的新等离子体源, 由于其电子密度高而均匀、约束磁场低等优点^[5,6], 已经在刻蚀、薄膜生长等领域得到了广泛研究和应用^[7,8]。本文利用一套螺旋波激发等离子体化学气相沉积 (HW P-CVD) 发生装置及发射光谱采集装置, 对氢等离子体的光谱进行了研究。

1 实验

本实验螺旋波等离子体发生装置如图 1 所示。抽气系统由机械泵 分子泵组成, 放电系统由射频电源、匹配网络、永磁铁、放电电极和放电管组成。射频源频率为 13.56 MHz; 匹配网络为一电感电容网络; 永磁铁内磁场强度为 0.05 T; 放电电极采用长度为 13 cm 的 Nagoya 型天线; 放电管为内径为 3 cm, 长度为 50 cm 的石英管。在等离子体中的辐射光, 经石英透镜系统传送到光栅单色仪的狭缝, 经分光后由出射狭缝输出。其由高灵敏度光谱响应的光电倍增管接受后, 经过微电流放大器放大, 再存储数据到计算机处理, 同时由计算机控制单色仪的波长扫描。

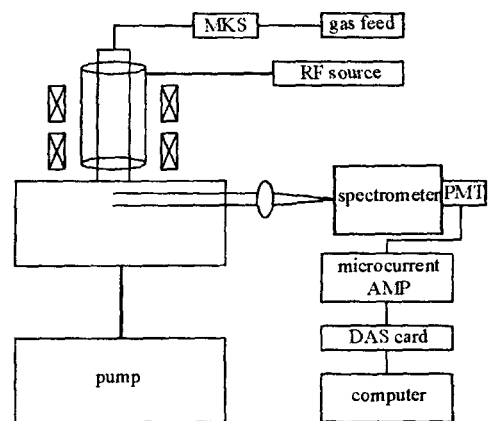


Fig 1 Schematic representation of the helicon plasma setup with a spectrum analyzer
图 1 带光谱分析仪器的螺旋波等离子体发生装置

* 收稿日期: 2005-02-17; 修订日期: 2005-06-17
基金项目: 国家 863 计划项目资助课题; 中国工程物理研究院基金资助课题 (20040867)
作者简介: 王加扣 (1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事低温等离子体化学气相沉积研究; E-mail: jswangdd@126.com.
联系作者: 吴卫东, E-mail: wuweidongding@163.com.

2 等离子体理论模型

低压氢等离子体内的电子、原子、离子等粒子是由电子与分子碰撞产生,在本实验中,电子属于低能电子(电子温度低于 10 eV),碰撞激发过程^[9,10]如表 1 所示。

表 1 氢等离子体内碰撞激发过程

type	reaction	code
dissociation	$e + H_2 \rightarrow H_2(b^3_u^+) + e$	R ₁
	$H_2(b^3_u^+) \rightarrow H + H$	R ₂
	$e + H_2^+ \rightarrow H + H$	R ₃
ionization	$e + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e$	R ₄
	$e + H_2 \rightarrow H^+ + H + 2e$	R ₅
	$e + H \rightarrow H^+ + 2e$	R ₆
excitation	$e + H_2 \rightarrow H_2^*(B^1_u^+, C^1_u) + e$	R ₇
	$e + H_2 \rightarrow H_2^*(E, F^1_g) + e$	R ₈
	$e + H_2 \rightarrow H_2^*(d^3_u) + e$	R ₉
	$e + H_2 \rightarrow H + H^*(n=2, 3, 4, 5) + e$	R ₁₀
	$e + H \rightarrow H^*(n=2, 3, 4, 5) + e$	R ₁₁

本实验中氢为稀薄气体,主要的碰撞激发过程为 R₇ ~ R₁₁,可借用日冕模型^[11]来研究氢等离子体光谱:激发态氢原子通过 R₁₀, R₁₁产生,激发态氢分子产生过程是 R₇ ~ R₉。

$$n_{H1}^* = n_e n_{H1} X_{em, dir} + n_e n_{H2} X_{em, diss} \tag{1}$$

$$n_{H2}^* = n_e n_{H2} X_{em, H2} \tag{2}$$

日冕模型中,分子激发态各振动能级的粒子数密度可以通过 Boltzmann 分布反映

$$n = n_0 \exp[-G(\) hc/kT_{vib}] \tag{3}$$

式中: n_{H1}^* 为激发态氢原子密度; n_e 为电子密度; n_{H1} 基态氢原子密度; $X_{em, dir}$ 原子发射系数; n_{H2} 基态氢分子密度; n_{H2}^* 激发态氢分子密度; $X_{em, diss}$ 分子发射系数; $X_{em, H2}$ 为氢分子振动激发系数; $G(\)$ 为振动能级; T_{vib} 为振动温度。

3 结果与讨论

3.1 氢的 Balmer 系谱线

本实验中,不同的实验参数下激发态氢原子密度变化是比较显著的,对其影响比较大的实验参数是所加的射频功率和工作气压。实验中,入射功率加到 40 W 时,氢气开始起辉,由图 2 可看出激发态氢原子密度与入射功率几乎成线性变化,而氢气流量在 5 ~ 20 cm³/s 范围内激发态氢原子密度变化相对较小,可知气体流量对激发态氢原子密度影响较小。图 3 中,氢气流量为 20 cm³/s,功率为 60 W,气体的工作气压从 2 Pa 变化到 6 Pa 时激发态氢原子密度变化较大,在 2 ~ 3 Pa 时激发态氢原子密度相对较大。

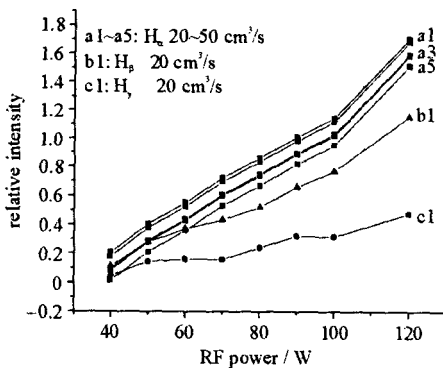


Fig. 2 Relative intensity of Balmer lines vs input power

图 2 Balmer 系峰值相对强度随入射功率变化的变化

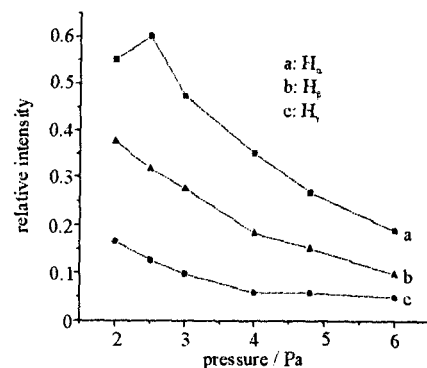


Fig. 3 Relative intensity of Balmer lines vs pressure

图 3 Balmer 系峰值相对强度随工作气压变化的变化

在入射功率增加几百 W 的范围内,等离子体电子温度有微弱增大(1 ~ 2 eV),电子密度增大则比较显著^[10,12];Behringer^[13]研究了 Balmer 系的发射系数,从图 4 可以看出电子温度增加时,发射系数增大;忽略实验中基态氢原子密度和基态氢分子密度变化,可以由(1)式得知激发态氢原子密度随着入射功率增加而显著

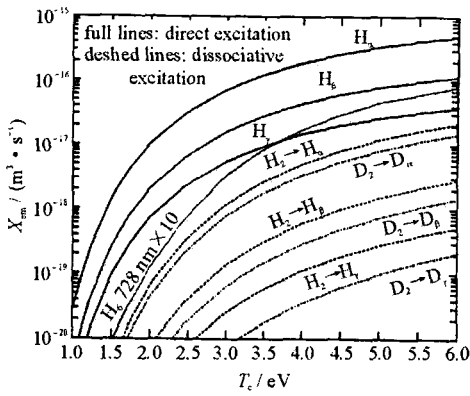


Fig. 4 Emission rate coefficients for three Balmer lines^[13]

图 4 氢 Balmer 系发射系数^[13]

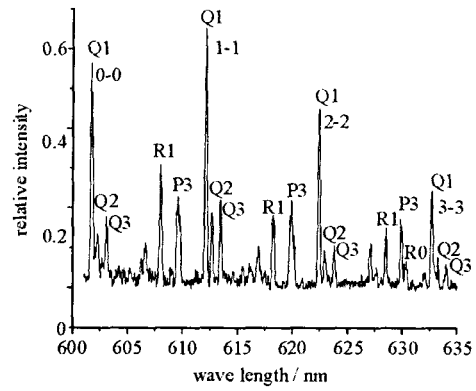


Fig. 5 Lines of the hydrogen Fulcher ($d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$) 带系谱图

图 5 氢的 Fulcher ($d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$) 带系谱图

增加。等离子体工作气压增大时,电子的平均自由程减小,被加速电子增加的能量减小,电子温度因而降低(由 Balmer 系的 Stark 展宽^[14,15]可以计算电子温度,如图 6 (b)所示),电子密度也有微弱减小^[10,16],发射系数随着电子温度降低而减小(图 4),由 (1) 式得知激发态氢原子密度减小。

3.2 氢的 Fulcher ($d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$) 带系

Fulcher 带系谱图如图 5 所示, P, R 支是 $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$, Q 支是 $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$, 实验中能观测到 $v = 0, 1, 2, 3, 4$ 振动能级跃迁, 更高振动能级由于预离解而观测不到。Fulcher 带谱线相对集中, 可以忽略考虑仪器对不同波长的响应因素, 并且带系发射强度较大, 常用来做等离子体诊断。其 P, R 支由于易受扰动^[17], 很少用于诊断, 一般仅用 Q 支来做诊断用。

在日冕模型中, 分子激发态各振动能级的粒子数密度通过 Boltzmann 分布反映, 因此可用 Boltzmann 图解法^[18]来计算氢分子的振动温度。

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{\lambda^5} \right] = C_1 - G(v) \frac{hc}{kT_{vib}} \tag{4}$$

式中: λ 为对应跃迁波长; I 为带跃迁的强度 (实验中取 Q 支); C_1 是常数; $G(v)$ 是振动能级^[20]; T_{vib} 为振动温度。

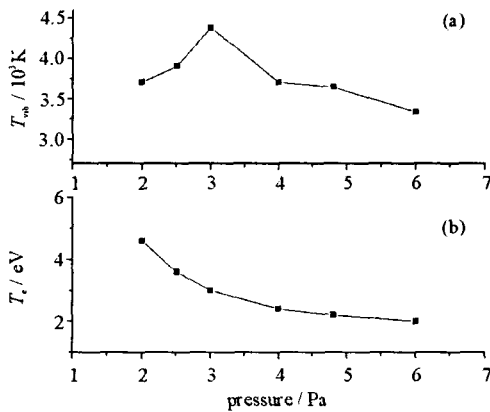


Fig. 6 Vibrational temperature of hydrogen and electron temperature vs pressure, hydrogen flow 20 cm³/s, input power 60 W

图 6 氢的振动温度和电子温度随工作压强的变化

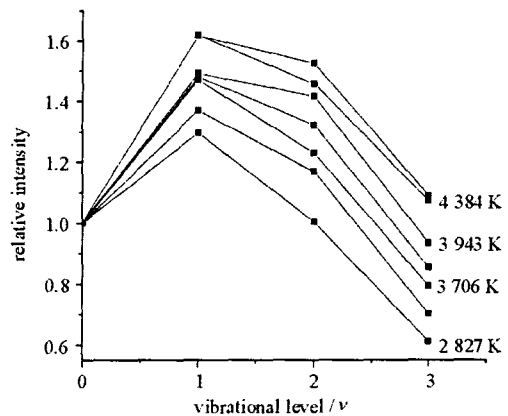


Fig. 7 Relative vibrational population of the state of $d^3\Pi_u$ vs vibrational levels at different vibrational temperatures

图 7 不同振动温度下氢分子 $d^3\Pi_u$ 电子态的振动能级分布随振动量子数的变化

本实验中, 氢分子的振动温度随压强的变化比较明显。由图 6 (a) 可以看出, 氢分子的振动温度是随着工作气压增加而先增加后减小的, 与康正德得到的感应耦合等离子体 (ICP) 中氮分子振动温度变化情况类似^[16]。在本工作和文献 [16] 的工作中, 由于气体不同, 实验参数不同, 则分子振动温度不同, 且最高振动温度所对应的工作气压也不同。

康正德等详细分析了 ICP 中氮分子振动温度随压强的变化: 在 ICP 中气体压强增大, 电子温度降低, 其它参数变化可忽略不计, 氮分子振动激发系数随电子温度减小而先增大后减小, 因此引起氮分子振动温度随压强

增加而先升高后降低^[16]。由日冕模型中分子激发态各振动能级的粒子数密度分布(式(3)),可知激发态氢分子密度与氢分子振动温度有相同的变化趋势:激发态氢分子密度随压强增大先增大后减小。气体压强增大时,等离子体电子密度的微弱减小^[10]可以忽略,基态氢分子密度看作不变,则由(2)式可推导出氢振动激发系数随压强增大先增大后减小,此时,电子温度是降低的,因而可以得出氢分子振动激发系数(在电子温度小于 10 eV 范围内)是随电子温度的降低而先增大后减小的。

Fulcher带系来自于振动能级跃迁,已知谱带跃迁的 Franck-Condon因子^[19] q_{ν} 和谱带的跃迁频率 ν_{ν} ,可以得到谱线分支比 $c_{\nu} = \frac{q_{\nu}^3}{q_{\nu-1}^3}$,相对强度除以分支比即得到跃迁谱带上能级氢分子的分布^[20]。图 7给出了不同振动温度下氢分子激发态振动能级相对分布,HW P-CVD 中氢分子基本分布在低振动能级。

4 结 论

在化学气相沉积 C_xH_{1-x} 薄膜生长过程中,氢起到比较关键的作用,作为分解实验研究,本文通过建立一套发射光谱采集装置,利用氢等离子体发射光谱对螺旋波激发氢等离子体的特性进行了研究。原位诊断了不同入射功率、气压、氢气流量下氢等离子体光谱,研究了激发态氢原子的变化情况、氢分子振动温度的变化和激发态氢分子的相对分布。结果表明:低压氢等离子体内原子、不同态分子和离子主要由电子与分子碰撞产生,可以通过研究氢分子 Balmer系和 Fulcher带,借助日冕模型诊断低压氢等离子体中某些状态;入射功率和等离子体工作气压是影响低压氢等离子体中激发态氢原子的密度、不同激发态氢分子的密度和氢的振动温度的主要因素;入射功率增加则激发态氢原子密度增加,而工作气压增加则激发态氢原子密度减小,氢分子振动温度则先增加后减小;等离子体电子温度和电子密度是低压氢等离子体状态变化的关键因素。

致 谢: 感谢中国工程物理研究院激光聚变研究中心苏春晓研究员在 HW P-CVD 光谱采集中的帮助。

参 考 文 献:

- [1] 吴卫东,罗江山,黄勇,等. H_2 及 H^+ 对 C_xH_{1-x} 薄膜表面状态的影响[J]. 强激光与粒子束, 2000, 12(5): 593—596. (Wu W D, Luo J S, Huang Y, et al. The effect of H_2 and H^+ on C_xH_{1-x} film surface state. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, 12(5): 593—596)
- [2] Aisenberg S, Chabot R. In-beam deposition of thin films of diamond carbon[J]. *J Appl Phys*, 1971, 42(7): 2953—2958.
- [3] Moravec T J, Orent T W. Electron spectroscopy of ion beam and hydrocarbon plasma generated diamondlike carbon films[J]. *J Vac Sci Technol*, 1981, 18(2): 226—228.
- [4] Seo J C, Ingram D C, Richardson H H. Effect of substrate bias on the properties of diamondlike carbon films deposited using unbalance magnetron sputtering[J]. *J Vac Sci Technol*, 1995, A13(6): 2856—2862.
- [5] Boswell R W, Chen F F. Helicons—the early years[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1997, 25(6): 1229—1244.
- [6] Chen F F, Boswell R W. Helicons—the past decade[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1997, 25(6): 1245—1257.
- [7] Yamaya K, Yamaki Y, Nakanishi H, et al. Use of a helicon-wave excited plasma for aluminum-doped ZnO thin film sputtering[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(2): 235—237.
- [8] Kim Y J, Han S H, Hwang W, et al. Development of a large-area multi-helicon rectangular plasma source for TFT-LCD processing[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435: 270—274.
- [9] Sawada K, Fujimoto T. Effective ionization and dissociation rate coefficient of molecular hydrogen in plasma[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(5): 2913—2924.
- [10] Chen C K, Wei T, Collins L R, et al. Modelling the discharge region of a microwave generated hydrogen plasma[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1999, 32: 688—698.
- [11] Xiao B J, Kado S, Kajita S, et al. Rovibrational distribution determination of H_2 in low temperature plasma by Flecher band spectroscopy[J]. *Plasma Phys Control Fusion*, 2004, 46: 653—668.
- [12] Fang T Z, Wang L, Jiang D M, et al. Helicon discharge using a Nagoya type antenna[J]. *Chin Phys Lett*, 2001, 18(8): 1098—1100.
- [13] Behringer K R, Fantz U. The influence of opacity on hydrogen excited-state population and applications to low-temperature plasmas[J]. *New J Phys*, 2000, 2(23): 1—19.
- [14] Ziki ěR, Gignos M A, Ikovi ěM, et al. A program for the evaluation of electron number density from experimental hydrogen Balmer beta line profiles[J]. *Spectro Acta B*, 2002, 57: 987—998.
- [15] Gignos M A, Gonz ěez M ě Cardofo V. Computer simulated Balmer-alpha, -beta, -gamma stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics[J]. *Spectro Acta B*, 2003, 58: 1489—1504.
- [16] Kang Z D, Pu Y K. Molecular nitrogen vibrational temperature in an inductive coupled plasma[J]. *Chin Phys Lett*, 2002, 19(2): 211—213.

- [17] Astashkevich S A, Käning M, Käning E, et al Radiative characteristics of $3p$, $3d$, $3f$ states of H_2 and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1996, **56** (5): 725—751.
- [18] 赫兹堡 G 分子光谱与分子结构 (第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1983. (Herzberg G Molecular spectra and molecular structure I Beijing: Science Press, 1983)
- [19] Spindler R J Jr Franck-Condon factors for band systems of molecular hydrogen- [J]. *J Quant Spectrosc Radit Transfer*, 1969, **9**: 597—626.
- [20] Fantz U, Heger B. Spectroscopic diagnostics of the vibrational population in the ground state of H_2 and D_2 molecules[J]. *Plasma Phys Control Fusion*, 1998, **40**: 2023—2032.

Spectroscopy diagnosis of hydrogen plasma excited by helicon-wave

WANG Jia-kou^{1,2}, WU Wei-dong², SUN Wei-guo¹, DENG Hong-yan^{1,2}, CHENG Xin-lu², TANG Yong-jian²

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: The hydrogen plasma was excited by using the technology of helicon-wave plasma chemical vapor deposition (HWP-CVD). The characteristics of the plasma were investigated by using the vacuum ultraviolet-visible emission spectroscopy. The influence of experiment parameters on the relative density of the excited hydrogen atoms was analyzed through the analysis of the hydrogen Balmer lines, and that on the vibrational temperature of hydrogen was studied through the analysis of the hydrogen Fulcher band lines. The electron temperature, the electron density and the relative rate coefficient were analyzed. The experimental results indicate that the state of a low pressure hydrogen plasma can be diagnosed by the corona model and the density of the excited hydrogen atoms increases with the increase of the input power and decreases with the increase of the pressure, while the vibrational temperature of hydrogen molecules increases firstly and then decreases with the increase of the pressure. The electron temperature and electron density are the key factors for the variation of the low pressure hydrogen plasma state.

Key words: Plasma; HWP-CVD; Balmer lines; Fulcher band