



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113096749 B

(45) 授权公告日 2021.11.05

(21) 申请号 202110646664.5

CN 111850506 A, 2020.10.30

(22) 申请日 2021.06.10

CN 110433838 A, 2019.11.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110299191 A, 2019.10.01

申请公布号 CN 113096749 A

CN 107368642 A, 2017.11.21

(43) 申请公布日 2021.07.09

CN 110210103 A, 2019.09.06

(73) 专利权人 武汉大学深圳研究院

CN 112685911 A, 2021.04.20

地址 518057 广东省深圳市南山高新区粤
兴二道6号武汉大学深圳产研楼A302
室

CN 101887935 A, 2010.11.17

SG 94521 A1, 2003.03.18

US 2011210004 A1, 2011.09.01

CA 2821621 A1, 2012.06.28

(72) 发明人 李辉 刘胜 申胜男 邹迪玮
沈威

曹达鹏等. “化工纳微结构材料的分子设计
与定向制备”. 《北京化工大学》. 2013, 第1-2页.

(续)

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

审查员 张媛媛

代理人 李炜

(51) Int. Cl.

G16C 60/00 (2019.01)

(续)

(56) 对比文件

CN 112214917 A, 2021.01.12

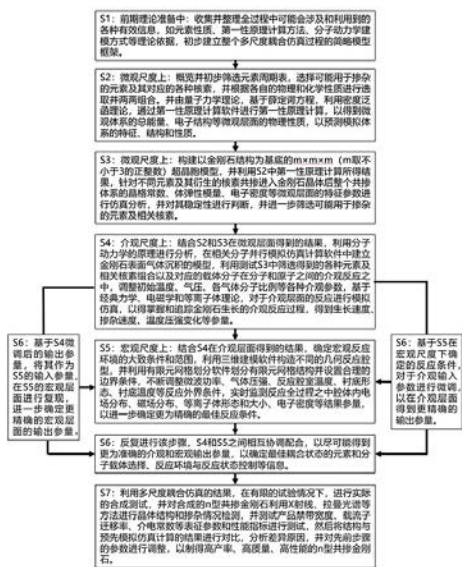
权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

n型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度
耦合仿真方法

(57) 摘要

本发明公开了n型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度耦合仿真方法,步骤如下:S1:收集相关信息,建模;S2:初步筛选掺杂的元素和核素;S3:构建金刚石超晶胞结构模型,筛选掺杂元素;S4:建立金刚石表面气体沉积模型,测试元素组合和对应的载体分子,优化参数;S5:结合S4的反应及环境参量,对于合成腔室的结构调整和模拟测试,确定宏观反应条件;S6:通过模拟仿真寻求特定产品更加合适的介观环境,并将其应用于S5模拟仿真测试中;S7:反复S4、S5、S6,获取最优条件。本发明通过多尺度多物理场耦合仿真,建立微观——介观——宏观仿真MPCVD方法制备n型共掺杂金刚石半导体的仿真模型,减少试错成本,快速获取最佳制备条件。



CN 113096749 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

G16C 20/10 (2019.01)

G16C 20/30 (2019.01)

G16C 10/00 (2019.01)

G16C 20/90 (2019.01)

G06F 30/28 (2020.01)

G06F 30/23 (2020.01)

G06F 113/08 (2020.01)

G06F 119/08 (2020.01)

G06F 119/14 (2020.01)

(56) 对比文件

杨旭坤.“不锈钢/低合金钢复合成形多尺度耦合模拟与实验研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2018,第2018年卷(第4期),B022-342.

付存然.“结晶过程多尺度特征与耦合模型的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,第2015年卷(第6期),B015-16.

朱金凤.“微波CVD法制备高质量金刚石颗粒”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2014,第2014年卷(第5期),B015-108.

李明吉.“大尺寸高质量金刚石厚膜制备及氮掺杂对金刚石膜生长的影响研究”.《中国博士学位论文全文数据库 基础科学辑》.2006,第

2006年卷(第10期),A005-15.

Wei Shen等.“Binding of hydrogen to phosphorus dopant in phosphorus-doped diamond surfaces: A density functional theory study”.《Applied Surface Science》.2018,第309-317页.

Xiang Sun等.“Research of n-type arsenic doped diamond: Theoretical analysis of electronic and mechanical properties”.《Diamond & Related Materials》.2020,第1-7页.

Paolo Di Napoli等.“Micro-Macro Analysis of Capacitor Discharge Sintering in Copper-Diamond Bead”.《JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY》.2015,第3538-3546页.

Klaus Regenauer-Lieb等.“Multiscale coupling and multiphysics approaches in earth sciences: Application”.《Journal of Coupled Systems and Multiscale Dynamics》.2013,第1-42页.

D.R. Gunasegaram等.“Towards developing multiscale-multiphysics models and their surrogates for digital twins of metal additive manufacturing”.《Additive Manufacturing》.2021,第1-17页.

1.n型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度耦合仿真方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:收集并整理仿真过程中涉及到的各种有效信息并建立相关的模型;

所述有效信息及相关模型包括:金刚石单晶体结构和性质模型,掺杂元素理论结果模型,n型共掺金刚石生长过程中介观分子作用模型,等离子体分子动力学分析模型,MPCVD工艺合成金刚石反应环境模型,等离子体形态和性质演化模型及从微观到介观再到宏观的各尺度物理、化学和工程模型;

S2:初步筛选元素周期表,选定掺杂的元素和对应的核素,并进行两两组合;

S3:构建金刚石 $m \times m \times m$ 超晶胞结构模型,并针对掺杂后的结果进行结构预测,对其稳定性进行初步判断,筛选用于掺杂的元素与掺杂浓度;

S4:结合S3得到的掺杂元素和预测结构,建立金刚石表面气体沉积模型,测试不同的元素组合和对应的各种分子载体,并不断调整反应参数值,测定反应过程中的生长速度、掺杂速度、掺杂率和掺杂质量的参数值;

所述步骤S4的步骤如下:

(S4a)结合S3中所得出的合理的元素掺杂组合与掺杂浓度,将其导入S4的介观反应模型之中;

(S4b)在介观层面构建MPCVD生长掺杂金刚石的表面模型,确定初始反应环境和研究对象;

(S4c)基于(S4b)中构建的表面模型,结合统计力学,注重分析参与反应粒子的平均性质,在相干性的尺度之中,用平均值刻画分析整个反应过程;

(S4d)首先对于整个体系中存在的分子、原子以及原子基团的种类和含量进行分析,然后着重针对于金刚石生长的台阶处的粒子变化进行分析,以此建立金刚石表面气体沉积模型,并模拟MPCVD法合成共掺金刚石的生长和掺杂过程中,分子、原子和原子基团之间的相互反应;对于反应的表面状态进行团簇模型描述,并利用量子力学-分子动力学耦合方法进行计算并对相关参数进行调整;包括下述四个反应进程的相关参数:(i)含C和掺杂元素的基团在台阶处的吸附效应;(ii)插入已吸附的含C和掺杂元素的基团,在表面转化为二聚体;(iii)已吸附含C和掺杂元素的基团之间发生氢转移反应;(iv)H转化为 H_2 脱离,C元素和掺杂元素在表面进行阶梯流型生长;

(S4e)基于(S4d)步骤中对于介观层面各个反应进程的状况及构建的金刚石表面气体沉积模型,监测表面参与反应的粒子平均动能、密度和各粒子的占比;同时通过对整体环境的温度和压强以及对于反应物投放比例的控制来调控以上参数;

(S4f)在介观层面,关注掺杂原子嵌入C-H键和C-C键的能量学分析,监测掺杂原子或对应的原子基团,通过调整(S4d)和(S4e)所述参数,使得其向表面台阶的边缘处迁移,并接近易发生反应的表面自由基位点,当迁移反应稳定时,观测到其迁移路径应接近金刚石表面停留位点;

(S4g)对于等离子体,在最小能量交叉点进行计算,使开壳单线态和开壳三重态的能量相近;

(S4h)优化其他参数数值,包括生长方式、掺杂的原材料、气体环境和反应体系环境参数;

S5:结合S4得到的介观层面分子、原子和原子基团的反应参量和相对应的最佳环境设置,利用热-电-固-流体多物理场耦合有限元仿真技术,对MPCVD合成腔室的结构进行不断调整和模拟测试,通过改变腔室的参数值,监测合成过程中,腔室内部的电场分布、磁场分布、等离子体形状和大小的结果,确定最佳的宏观反应条件;

S6:结合S5得到的宏观反应环境条件和结果,对介观尺度的条件进行不断调整,以寻求更加合适的介观环境,并将其应用于S5之中进一步模拟仿真测试;

S7:反复S4、S5和S6的过程,以达到最优介观与宏观的环境,并利用实际实验进行测试,以复现多尺度耦合仿真的理论结果。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S2包括以下步骤:

(S2a) 总览元素周期表,初步筛选各种元素;对比参量包括电负性、电离能、电子亲和能、原子半径、原子质量、原子光谱、相关同位素核素的放射性;

(S2b) 从Ⅲ族至Ⅶ族元素中的非金属元素中选择适合的掺杂元素作为合成n型共掺金刚石的核心掺杂元素X;

(S2c) 将选定的元素群体中,对各个元素最常见的核素进行两两组合;

(S2d) 将B元素作为辅助的掺杂元素,与核心元素X原子形成B-X共掺组合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S3中,所述m取不小于3的正整数;并将S2中选定并两两组合的元素以不同的几何排列构型方式掺杂在金刚石之中,获取初始的含有掺杂元素的金刚石超晶胞模型;同时在微观层面对掺杂后的n型共掺金刚石模型的结构、电离能、掺杂形成能进行计算。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S5的步骤如下:

(S5a) 结合S4在介观层面中分子、原子、原子基团金刚石表面的沉积状态,和对于介观反应的影响参量包括温度、能量,构建宏观反应体系的“热-电-固-流体”多物理场模型;

(S5b) 首先利用三维建模软件对反应的腔体的物理结构场进行搭建;

(S5c) 将构建出的谐振腔3D结构导入有限元仿真软件中,进行网格划分,并结合S3微观层面的理论计算和S4介观层面的仿真结果,设置反应的边界条件,对于每个网格点进行热-电-固-流体多物理场模拟以得到最佳参数条件;

(S5d) 调控宏观层面参数获取最佳反应的时间。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,多物理场模拟步骤如下:

对于热力学物理场,监测整个体系中的温度和压强分布以及整个过程中温度和压强的变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的温度和压强;除此之外,调整微波的功率,观测功率变化对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的影响,通过测试来确定最佳能耗比时的微波功率;

对于电磁学物理场,监测整个体系中的电子密度、电场和磁场分布以及整个过程中变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的电子密度、电场和磁场分布;除此之外,监测体系内氢原子的分布和变化状态;电子密度、氢原子的密度、电场和磁场分布四个状态相结合,来进行仿真模拟,分析它们之间的相互作用关系和对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的最终影响,通过外界的干扰,以达到一个最适合n型共掺金刚石生长和掺杂的电

磁学物理场环境；

对于固体物理场,对于衬底表面的状态,利用3D建模软件,构建不同的衬底结构,并导入有限元分析软件之中;首先构建基础和常见的口袋支架式、平板式和斜面阶梯型三种设计思路,并结合宏观层面其他参量和S4在介观层面得到的分子、原子和原子基团间反应的数据,从而不断改变衬底的物理结构;对于刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体,观察和分析金刚石的晶面形貌、表面硬度、晶面取向、晶向偏角宏观层面的物理性质,从介观层面拟合S4中得到的成键结构和方式以及晶体的稳定性,从微观层面利用S3的方法计算刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体作为半导体材料的禁带宽度、电子迁移率、介电常数、饱和电子速率各项电学性质,并与S3在理论上的计算结果进行耦合;

对于流体物理场,密切关注等离子体在反应谐振腔室中的状态,并利用流体模型和动力学模型进行简化计算,同时将两种模型拟合的结果进行对比以降低模拟仿真的误差;利用有限元分析软件进行仿真分析,拟合得到等离子体内部离子和电子的状态参量以及等离子体的吸收功率,将这些数据传递给热力学、电磁学和固体物理场的分析步骤之中,进行相互之间的耦合,不断调整等离子体的状态,以达到最佳的合成条件。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,对于流体物理场,利用流体模型和动力学模型进行建模拟合的方法如下:

(i) 利用流体模型进行建模拟合

该方法建模是将等离子体这一整体看作一个完整的流体,然后整体分析,利用光滑的量描述等离子体中某位置处的密度和平均速度;同时利用流体力学控制方程对等离子体进行流体计算和介质计算;然后先从单一流体的层面进行计算,对于整体构建磁流体力学模型,集合麦克斯韦方程组和纳维-斯托克斯方程组,把整个等离子体视为该套方程组中的单一流体;然后,将离子和电子分开描述,对于等离子体的两个重要组分构建离子-电子双流体模型;监测等离子体内部的碰撞频率,若等离子体的速度分布近似于麦克斯韦-玻尔兹曼分布时,流体模型的结果相对准确,以此得到电场、磁场、电荷密度和电流密度之间的关系;

(ii) 利用动力学模型进行建模拟合

在无碰撞等离子体之中,无需假设麦克斯韦方程组,建立描述等离子体中每一点的速度分布函数。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S7步骤如下:利用S1-S6过程中所确定的微观参量、介观参量和宏观参量,利用MPCVD法合成实际的金刚石,并对金刚石的电磁学性质进行测量,并将结果和微观——介观——宏观三个层面耦合仿真所得到的结果进行比对,以验证耦合仿真流程的合理性,并对多尺度耦合仿真的各个过程进行调整和优化,多次重复调整和优化,以获得高性能n型共掺金刚石半导体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述步骤S7中电磁学性质包括表面形貌、硬度、强度、杨氏模量、热导率热力学性质以及电子迁移率、电子饱和速度、禁带宽度和电阻率。

n型共掺杂金刚石半导体材料制备的多尺度耦合仿真方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体器件技术领域,尤其涉及n型共掺杂金刚石半导体材料合成过程中的多尺度耦合仿真方法。

背景技术

[0002] 金刚石是碳单质的一种同素异形体,由于其特殊的原子结构,它有着极高的硬度,其显微硬度比常见的石英高数千倍,甚至比刚玉也高出几百倍,为自然界中已知的最坚硬物质。除此之外,由于其在光学、声学、热学、电学、化学、生物学等领域的优异性质,金刚石在工业生产和制造中的各个领域中有着不可替代的优势和广阔的应用前景。

[0003] 然而,由于天然金刚石储量较低,开采难度较大,如今工业生产中的金刚石更多地是使用人造金刚石。当下工业生产之中,人工合成金刚石最常用的方法是高温高压法(HTHP:High Temperature High Pressure),即在高温高压的条件下,石墨可以逐渐转化为金刚石。但是,利用HTHP法制备金刚石所需要的仪器设备体积较大,对于反应环境的要求较高,且难以控制反应进程。随着科技的发展,化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition)以其合成的设备相对简单、合成面积较大、可控掺杂等优势而逐渐受到学者们的关注,尤其是微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD:Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition),由于在实际生产过程中更容易制得高质量的金金刚石且在生产过程中沉积温度低、放电区域集中而不扩散、几乎不存在气体和电极污染、工作稳定、易于精准控制、沉积效率高、有利于核的形成等优势而成为近些年研究的热门方向。

[0004] 近些年来,随着工业的发展,纯净的金刚石已经难以满足部分工业生产和制造中的某些特殊的需求,因此学者们将研究的视野投向掺杂金刚石的领域。计算机技术的发展使得计算化学领域的研究得以快速地进步,也给现代化学研究提供了新的途径和思路。

[0005] 半导体材料在日常生产和生活中的运用极为广泛,纯净的单晶硅成为了半导体制作和加工最常使用的原材料。然而,随着人类在各个领域不断地发展,对于半导体及其为基础而研发的各种器件提出了更高的要求,尤其是需要高频、高功率、高速和高温以及可以适应各种恶劣环境下工作的元器件。例如在航空航天领域,军用的超音速战斗机引擎中的监控系统需要在300℃的环境下长时间持续稳定的工作,但是大部分元器件只能承受100℃左右的环境温度;在太空探索领域之中,地球轨道卫星中的各元器件需要承受正面高达200℃而背面低至-100℃的巨大温差而不会损毁或失效;在通讯领域,人们也希望能找到功率、频率更高,且信号收发更为稳定的元器件;在航天器上,常规的以Si或GaAs为原材料的器件,只能承受125℃左右的温度,因此就需要为该元器件配备冷却系统,如果能将耐受温度提高到300℃,那么冷却系统的体积可以缩小60%,因此可以极大地节约航天器的内部空间,从而降低成本并可以在有限的空间中集成更多的仪器设备;在通讯设备中,受限于工艺和原材料(Si)本身的性质,其体积和功率难以找到一个平衡点,如果能找到以新型半导体为基础而制成的元器件,可以在同等体积和质量的情况下设计出功率更大、能耗比更高效且信号更加稳定的通讯器件。

[0006] 金刚石拥有合成基于碳元素的新型第三代半导体的潜力。金刚石半导体掺杂分为n型和p型两种机理,p型金刚石的发展较为成熟,但是n型金刚石在工业生产的领域还应用甚少。由于n型金刚石仍面临着电离能较大、电导率较高以及电子迁移率较低等问题,使得n型掺杂金刚石成为当前工业生产和科学研究的重点关注对象,而多元素共掺则为实现优质高性能n型金刚石半导体提供了新的思路。金刚石作为一种超宽禁带半导体材料,其高击穿场强、高键合能、高导热率和高饱和电子迁移率等优势,使其在电子、信息、通信等多个领域内的应用有着广泛的应用前景。

[0007] 对于金刚石作为半导体材料的研究核心是在于p-n结的制取和结构优化工艺问题,因此需要制备n型和p型两种不同的金刚石半导体材料。目前主流的掺杂合成技术有离子注入法(IIM:Ion Implantation Method)和化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition),而CVD法之中的微波等离子体化学沉积(MPCVD:Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition)以其产品的优良质量而尤为广泛运用于人工合成掺杂金刚石的研究领域。P型金刚石材料在如今的工业生产的部分领域,如医疗、环境治理、资源可持续发展等方面已经展现出其优良的性质,而n型金刚石受限于制备上的困难,如今还没有广泛地投入实际使用。由于n型金刚石掺杂的元素化学和物理性质不同,其掺杂难度较高,难以精准控制掺杂结构,使得杂质掺入的能级较深,从而导致其制得的n型半导体的载流子浓度偏低、霍尔迁移率小、电阻率较高,因此不能满足大部分电子元器件的需求,难以应用和推广。其核心原因在于掺杂元素和核素种类的选择以及掺杂的比例,以及合成过程中物理和化学条件的控制。因此,制备出高品质的n型共掺金刚石半导体材料需要通过不断地实验找到相对合适的解决方案。

[0008] 在当前的研究以及工业生产之中,学者们需要探索在n型共掺金刚石半导体材料不同的掺杂元素和掺杂比例,以满足工业上不同的具体需求。由于MPCVD法生产金刚石的核心反应主要是基于微观层面上进行的,所以仅仅从宏观上进行实验和观察难以满足实验要求的具体化参数。除此之外,宏观上进行大量的实验所需的时间和经济成本较高,而且仅能得到有限孤立的数据集合,难以从各个角度对于MPCVD法生产金刚石的反应全过程进行优化。因此,如何对利用MPCVD法合成n型共掺金刚石的生长过程进行模拟仿真,以寻找工业生产中最优的n型共掺金刚石工艺条件,是一个亟需克服的技术难题。

发明内容

[0009] 为了优化n型共掺金刚石半导体材料在工业生产中的生产效率与质量,本发明利用多尺度耦合仿真的结果,可以为n型共掺金刚石的合成与生长提供预实验的工艺参数,以减少在实验中试错成本,从而更精准地找到所需的各种原料、环境和条件参数。该方法建立了原材料—微观反应—介观条件—宏观环境—产品性质这一整套从材料到产品的仿真模型,以尽可能模拟金刚石生长过程中的各种实际情况和结果,从而接近真实的反应过程,最后利用实验进行验证,同时根据实际情况对于各参数进行微调,以寻求达到最优的生产工艺。

[0010] 本发明利用MPCVD法合成金刚石的过程中,对合成过程进行耦合模拟,以此来作为研究的预实验,提高研究的效率和针对性,从而提高MPCVD法合成共掺金刚石的品质,更精准地得到所需特定结构和功能的n型共掺金刚石半导体。

[0011] 本发明是这样实现的：本发明主要是利用计算化学的技术和原理，在微观层面构建金刚石超晶胞模型，通过改变不同掺杂元素的组合、初始结构的设计以及计算参数的设置，来确定掺杂元素。在利用基于薛定谔方程的密度泛函理论计算得出掺杂元素各个原子间相互作用的微观性质后，在介观层面利用分子动力学构造衬底金刚石表面的气体沉积模型，优化设置不同的介观条件，观测分析分子、原子和原子基团之间相互作用时的动态变化，以得到各个气体组分的性质及其比例的变化状态，实时监测并动态分析。利用介观条件下的仿真结果，进行宏观尺度的多物理场仿真，优化腔体结构，调节反应环境的压力和微波输入能量的功率，测量并收集反应场中各个部分的电场分布、气体压力、等离子体特征等数据，并将这些数据反馈给介观之中的分子动力学模型进行验证和对比。介观尺度和宏观尺度相互配合，相互促进，以缩小最佳参数的设置范围，从而在利用耦合仿真的结果进行n型共掺金刚石实验的时候，使得合成得到的最终成品的各项性能参数达到最优。

[0012] 本发明提供的技术方案如下：

[0013] n型共掺杂金刚石的多尺度耦合仿真方法，包括以下步骤：

[0014] S1：收集并整理仿真过程中涉及到的各种有效信息并建立相关的模型；

[0015] S2：初步筛选元素周期表，选定掺杂的元素和对应的核素，并根据各自的物理、化学性质，选取并进行两两组合；

[0016] S3：构建金刚石 $m \times m \times m$ 超晶胞结构模型，并针对不同的元素及其衍生的核素掺入后的结果进行结构预测，对其稳定性进行初步判断，筛选用于掺杂的元素和掺杂浓度；

[0017] S4：结合S3得到的掺杂元素和预测结构，基于分子动力学，建立金刚石表面气体沉积模型，测试不同的元素组合和对应的各种分子载体，并不断调整初始温度、气压、各气体比例和晶面取向等参数值，测定反应过程中的生长速度、掺杂速度、掺杂率和掺杂质量等参数值；

[0018] S5：结合S4得到的介观层面分子、原子和原子基团的反应参量和相对应的最佳环境设置相关参数的参数值，利用热-电-固-流体多物理场耦合有限元仿真技术，对MPCVD合成腔室的结构进行不断调整和模拟测试，通过改变腔室物理结构、微波功率、气体压强的参数值，监测合成过程中，腔室内部的电场分布、磁场分布、等离子体形状和大小的结果，确定最佳的宏观反应条件；

[0019] S6：结合S5得到的宏观反应环境条件和结果，对介观尺度的条件进行不断调整，以寻求对于合成特定需求的产品更加合适的介观环境，并将其应用于S5之中进一步模拟仿真测试；

[0020] S7：反复S4、S5和S6的过程，以达到最优介观与宏观的环境，并利用实际的实验进行测试，以复现多尺度耦合仿真的理论结果。

[0021] 进一步，所述步骤S1中有效信息及相关模型包括：金刚石单晶体结构和性质模型，掺杂元素理论结果模型，n型共掺金刚石生长过程中介观分子作用模型，等离子体分子动力学分析模型，MPCVD工艺合成金刚石反应环境模型，等离子体形态和性质演化模型以及从微观到介观再到宏观的各尺度物理、化学和工程模型。

[0022] 进一步，所述步骤S2包括以下步骤：

[0023] (S2a) 总览元素周期表，初步筛选各种元素，以族为单位进行横向对比；主要对比参数包括电负性、电离能、电子亲和能、原子半径、原子质量、原子光谱、相关同位素核素的

放射性等；

[0024] (S2b) 从Ⅲ族至Ⅶ族元素中的非金属元素中选择适合的掺杂元素，尤其是Ⅴ族元素中的N、P、As，较为适合作为合成n型共掺金刚石的核心掺杂元素X；

[0025] (S2c) 将选定的元素群体中，对各个元素最常见的核素进行两两组合；

[0026] (S2d) 将B元素作为辅助的掺杂元素，与核心元素X原子形成B-X共掺组合。

[0027] 进一步，所述步骤S3中，所述m取不小于3的正整数；并将S2中选定并两两组合的元素以不同的几何排列构型方式掺杂在金刚石之中，获取初始的含有掺杂元素的金刚石超晶胞模型；同时利用量子力学基本原理中的薛定谔方程，在微观层面对掺杂后的n型共掺金刚石模型的结构、电离能、掺杂形成能进行计算。

[0028] 进一步，所述步骤S4的步骤如下：

[0029] (S4a) 结合S3中所得出合理的元素掺杂组合与掺杂浓度，将其导入S4的介观反应模型之中；

[0030] (S4b) 在介观层面构建MPCVD生长掺杂金刚石的表面模型，确定初始反应环境和研究对象，即着重研究生长台阶处分子、原子和原子基团之间的变化和反应；

[0031] (S4c) 基于(S4b)中构建的表面模型，在此基础上基于相场和介观分子动力学理论，结合统计力学，注重分析参与反应粒子的平均性质，在相干性的尺度之中，用平均值刻画分析整个反应过程；

[0032] (S4d) 首先对于整个体系中存在的分子、原子以及原子基团的种类和含量进行分析，然后着重针对于金刚石生长的台阶处的粒子变化进行分析，以此建立金刚石表面气体沉积模型，并模拟MPCVD法合成共掺金刚石的生长和掺杂过程中，分子、原子和原子基团之间的相互反应；对于反应的表面状态进行团簇模型描述，并利用量子力学-分子动力学耦合方法(QM/MM)进行计算并对相关参数进行调整；

[0033] 包括以下四个反应进程的相关参数进行调整：

[0034] (i) 含C和掺杂元素的基团在台阶处的吸附效应；

[0035] 分析吸附反应过程中的反应势能面，同时构造表面吸附位点的模型视图，以确定最佳的吸附位置和吸附方式；在此过程中，实时监测C原子和杂质原子之间化学键的变化和性质参数，尤其是成键方式、键长和键能，从而确定成键的稳定性，并基于此不断调整掺杂方式，从而达到一个相对稳定的状态；

[0036] (ii) 插入已吸附的含C和掺杂元素的基团，在表面转化为二聚体；

[0037] (iii) 已吸附含C和掺杂元素的基团之间发生氢转移反应；

[0038] 在含C和掺杂元素的基团反应的过程中，利用软件测定化学反应的能垒变化过程，并结合(i)中不断调整的掺杂方式，观测能垒的改变情况，然后找到能垒最低的方式，以此来进一步确定表面反应特征；

[0039] (iv) H₂转化为H₂脱离，C元素和掺杂元素在表面进行阶梯流型生长；

[0040] 在介观层面以原子为单位，观测生长的速度和掺杂的效率，不断调整(i) (ii) (iii)中的反应在介观尺度的参数数值来使整个过程达到一个效率和稳定性的最优解；

[0041] (S4e) 基于(S4d)步骤中对于介观层面各个反应进程的状况及构建的金刚石表面气体沉积模型，监测该模型体系的温度、气体压力、粒子成分的变化，反应到介观层面，即监测表面参与反应的粒子平均动能、密度和各粒子的占比；同时通过对整体环境的温度和压

强以及对于反应物投放比例的控制来调控以上参数;

[0042] (S4f) 在介观层面,关注掺杂原子嵌入C-H键和C-C键的能量学分析,监测掺杂原子或对应的原子基团,通过调整(S4d)和(S4e)所述参数,使得其向表面台阶的边缘处迁移,并接近易发生反应的表面自由基位点,当迁移反应稳定时,应当观测到其迁移路径应接近金刚石表面停留位点,即凹形台阶的边缘;

[0043] (S4g) 对于等离子体,开壳单线态的能量和开壳三重态的能量相近,则可以在最小能量交叉点进行计算,使其能量相接近,即使得其两种状态易于转换,从而更容易提高金刚石生长的速率和掺杂的效率,进而保证掺杂金刚石结构的稳定性;

[0044] 对于(S4d)(ii)中的二聚体而言,监测掺杂元素在刚性金刚石表面“桥接”碳原子过程中能量的变化,可以通过计算这一速率限制来预测凸台阶边缘的杂质基团的迁移率;监测二聚体在台阶边缘的排列形态,以此来拟合等离子体基团的迁移通道,并结合空间拥挤效应,预测等离子体迁移的过程和最小能量通道,并结合这一数据,来调整(S4e)中外部环境各参数的设置;

[0045] (S4h) 优化其他参数

[0046] (i) 设置并模拟不同晶面取向和晶向偏角的生长方式,对于介观层面的反应状态进行监测;

[0047] (ii) 对掺杂的原材料而言,在确定掺杂元素后,可尝试不同的分子载体,优先使用该元素的氢化物,其次可以尝试该元素的气态单质和氧化物以及和C、H元素化合形成的多元化合物;若共掺的两种元素可以组成化合物,亦可以尝试利用该化合物的气体形式来作为掺杂的原料;通过对于介观反应的过程进行监测,并调整掺杂的原料,将反映状态反馈给介观层面的表面模型,相互之间调和各项对应的参数,从而达到一个最佳的生长和掺杂效率;

[0048] (iii) 对于金刚石生长过程所存在的气体环境中,通入适当的辅助气体来促进金刚石的生长,结合步骤(ii)中的掺杂原材料的选择,优选含有待掺杂元素的气体作为辅助气体,其次可以选择惰性气体;同时观测生长的状态和掺杂的情况,并时刻关注无关杂质的含量,以达到促进n型共掺金刚石的生长和掺杂,同时将无关杂质元素的影响降到最低;

[0049] (iv) 结合后续S5在宏观层面所得到的温度、压强、微波功率、等离子体形态性质反应等体系环境参数,对于S4各步骤中的细节参量进行微调,使之在表面沉积模型中的反应按照高生长速率、高掺杂效率的预期方向进行。

[0050] 对于步骤S4而言,输入参数是S3所得到的掺杂元素和理论掺杂结构,需要模拟和控制的是MPCVD反应谐振腔室中等离子体环境的温度、压强以及掺杂气体的成分和比例,还包括模拟掺杂元素的不同载体分子。最终在模拟结果中可以得到金刚石表面分子和原子基团的运动和迁移状态和成键、断键的情况,以及整个体系中各种原子、分子和基团的成分和比例变化。进而仿真得到金刚石生长速度、掺杂速度、体系环境温度变化、体系环境气体压强变化。在S4的掺杂过程中,测试统一元素的不同载体分子。常用的载体分子多为对应元素的氢化物,由常用的载体分子开始测试和模拟,进而推广到其他的多种载体分子,也可以是两种掺杂元素组成的二元化合物或含H元素、C元素的多元化合物分子。对于不同的载体分子,模拟仿真并监测阶梯处的掺杂金刚石晶体生长和掺杂情况以及整个体系的环境变化。

[0051] 在步骤S4介观反应模拟仿真之中,在稍大一些的尺度之下,晶面取向也可能对于

金刚石的生长和杂质的掺入有着较大的影响。利用晶体结构模拟软件,生成不同晶面的金刚石晶体作为衬底,构造不同取向的金刚石生长面,同时设定不同的晶向偏角,模拟不同取面和晶向金刚石的生长状态,反复调整以模拟并确定生长速率高、品质好、缺陷少、掺杂效率高的n型共掺金刚石。

[0052] 在步骤S4中,对于金刚石生长过程所存在的气体环境之中,可以通入辅助气体(如 O_2 、 N_2 、Ar、Ne等)来促进金刚石的生长,提高金刚石生长质量和掺杂效率。辅助气体的引入会导致不可避免地引入一些无需的杂质,控制辅助气体的比例,并时刻监测基底台阶处的原子沉积情况,在辅助气体的增益效果较大的前提下,优先控制无效杂质的量在一个相对较低范围之内,使之对于最终的n型共掺金刚石成品的掺杂速度和掺杂效率产生的负面影响最小,亦或是产生正面的促进作用。

[0053] 总而言之,对于S4而言,通过对于介观环境中的元素载体选择、反应区域的模拟调控、反应环境的控制、晶面生长的取向的调整,确定一个平衡点,在介观层面监测金刚石在生长点及其生长台阶交界处的生长状况,从而得到高质量、高生长速率、低缺陷、高效掺杂的n型共掺金刚石晶体,并为后续S5的宏观模拟和S7的实际实验提供介观层面的数据和理论依据,从而减少后期模拟仿真和实际实验中试错的成本。

[0054] 进一步,所述步骤S5的步骤如下:

[0055] (S5a) 结合S4在介观层面中分子、原子、原子基团金刚石表面的沉积状态,和对于介观反应的影响参量包括温度、能量等,构建宏观反应体系的“热-电-固-流体”多物理场模型;

[0056] (S5b) 首先为对反应的腔体的物理结构场的搭建,利用三维建模软件,构建等离子体谐振腔,构型的方案为从圆柱体型谐振腔开始,并针对后续仿真的结果和S4在介观层面反应的状况,结合流体力学、热力学等物理学理论,对于谐振腔体的构型进行修改;

[0057] (S5c) 将构建出的谐振腔3D结构导入有限元仿真软件中,进行网格划分,并结合S3微观层面的理论计算和S4介观层面的仿真结果,设置反应的边界条件,对于每个网格点进行热-电-固-流体多物理场模拟以得到最佳参数条件;

[0058] (S5d) 对于反应的时间,同样需要去控制;基于上述宏观层面数据的基础上,监测n型共掺金刚石的生长和掺杂状态随着时间的动态变化过程,同时借助S4介观层面的反应状态,观察整个反应的进程,并根据时间的变化,来对宏观层面的如温度、压强、电子密度等参数进行微调,从而确定最佳生长速率和掺杂效率所经历的反应时间。

[0059] 再进一步,多物理场模拟步骤如下:

[0060] 对于热力学物理场,监测整个体系中的温度和压强分布以及整个过程中温度和压强的变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的温度和压强;除此之外,调整微波的功率,观测功率变化对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的影响,通过大量的测试来确定最佳能耗比时的微波功率;

[0061] 对于电磁学物理场,监测整个体系中的电子密度、电场和磁场分布以及整个过程中变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的电子密度、电场和磁场分布,必要的时候给予外部的阴极射线补充电子或者是电磁场的干扰;除此之外,监测体系内氢原子(质子)的

分布和变化状态,其作为反应的产物,在体系中运动的时候同样可以对于体系的电磁场和电子密度产生干扰;电子密度、氢原子(质子)的密度、电场和磁场分布四个状态相结合,来进行仿真模拟,分析它们之间的相互作用关系和对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的最终影响,通过外界的干扰,以达到一个最适合n型共掺金刚石生长和掺杂的电磁学物理场环境;

[0062] 对于固体物理场,落脚点在于衬底表面的状态和刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体;对于衬底表面的状态,利用3D建模软件,构建不同的衬底结构,并导入有限元分析软件之中;首先构建基础和常见的口袋支架式、平板式和斜面阶梯型三种设计思路,并结合宏观层面其他参量和S4在介观层面得到的分子、原子和原子基团间反应的数据,从而不断改变衬底的物理结构,以为n型共掺金刚石的生长提供最佳的环境;对于刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体,观察和分析金刚石的晶面形貌、表面硬度、晶面取向、晶向偏角等宏观层面的物理性质,从介观层面拟合S4中得到的成键结构和方式以及晶体的稳定性,从微观层面利用S3的方法计算刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体作为半导体材料的禁带宽度、电子迁移率、介电常数、饱和电子速率等各项电学性质,并与S3在理论上的计算结果进行耦合;

[0063] 对于流体物理场,密切关注等离子体在反应谐振腔室中的状态,并利用流体模型和动力学模型进行简化计算,同时将两种模型拟合的结果进行对比以降低模拟仿真的误差;利用有限元分析软件进行仿真分析,拟合得到等离子体内部离子和电子的状态参量以及等离子体的吸收功率,将这些数据传递给热力学、电磁学和固体物理场的分析步骤之中,进行相互之间的耦合,不断调整等离子体的状态,以达到最佳的合成条件,使得等离子体完好、均匀、准确地聚焦于衬底位置以提高金刚石晶体的合成速度和质量以及掺杂的效率。

[0064] 更进一步,对于流体物理场,利用流体模型和动力学模型进行建模拟合的方法如下:

[0065] (i) 利用流体模型进行建模拟合

[0066] 该方法建模是将等离子体这一整体看作一个完整的流体,然后整体分析,利用光滑的量描述等离子体中某位置处的密度和平均速度;同时利用流体力学控制方程对等离子体进行流体计算和介质计算;然后先从单一流体的层面进行计算,对于整体构建磁流体力学模型,集合麦克斯韦方程组和纳维-斯托克斯方程组,把整个等离子体视为该套方程组中的唯一流体;然后,将离子和电子分开描述,对于等离子体的两个重要组分构建离子-电子双流体模型;监测等离子体内部的碰撞频率,若等离子体的速度分布近似于麦克斯韦-玻尔兹曼分布时,流体模型的结果相对准确,以此得到电场、磁场、电荷密度和电流密度之间的关系;

[0067] (ii) 利用动力学模型进行建模拟合

[0068] 在无碰撞等离子体之中,无需假设麦克斯韦方程组,建立描述等离子体中每一点的速度分布函数;

[0069] 动力学模型拟合分为两种方式:一种是在速度和位置上设置格子,并在格子上表示光滑化的分布函数;另一种为“胞中粒子”法,通过追踪一大群单独粒子的轨迹来描述动力学状态;利用弗拉索夫方程描述带电粒子和电磁场发生相互作用的等离子体系统的动力学状态;同时在磁化等离子体中,利用陀螺动力学的方法可以大大降低完全使用动力学模

型进行模拟的计算密集程度。

[0070] 步骤S5之中,核心在于对等离子体及其所在环境构建MPCVD腔室模型,尤其是对于等离子体的状态和表征参量的模拟仿真和建模分析。

[0071] 在步骤S5之中,首先在于反应腔体结构的构建和优化。利用三维建模软件构建等离子体谐振腔,从最基础模型构建开始,然后针对于实验现象进行不断地优化。常见的最基础模型为圆柱体或正方体,此后将基础模型导入Comsol等有限元模拟软件中,并参照仿真的结果对于结构进行改进。

[0072] 在有限元模拟软件中导入反应谐振腔的三维模型后,利用网格划分软件,利用S1中构建的整体模型,根据反应的流程、反应物和生成物的性质、等离子体的特征等参数对于三维结构进行边界条件的设置,并且将S3、S4中理论计算的结构,与S5中对于反应的宏观模拟情况进行对比,以此来不断调整边界条件,从而尽可能贴近实际情况。

[0073] 对于S5而言,在S4测定反应整体环境的基础上,结合等离子体理论,在介观层面对反应环境中最重要的等离子体部分进行控制。首先是对于频率的控制,根据等离子体振荡的频率来调整微波的频率,同时测定等离子体的温度、电离度、电势、磁化强度等参数。由于等离子体中的电子数量密度满足玻尔兹曼关系,由此来计算等离子体内部的电场,并模拟和分析电场对于反应体系中的原子、分子和基团在物理和化学上的影响。此外,对于等离子体这一整体,通过萨哈电离方程,建立等离子体电子温度、电离能和电离度模型,并以该反应环境作用于金刚石合成和生长的台阶位置,模拟等离子体对于金刚石生长和杂质掺入的影响。同时,在微波功率和等离子体振荡频率变化的过程中,关注等离子体和中性气体的临界电离速度,在临界电离的过程中,快速流动的气体将动能转化为等离子体的电离能和热能,同样可以将这一效应引入反应体系之中,观察金刚石表面的生长和掺杂的情况。

[0074] 在步骤S5之中,密切关注等离子体在反应谐振腔中的状态。由于详细描述等离子体中所有粒子实时的位置和速度和等离子体范围内电磁场对其的影响过于繁琐,因此利用两种模型对于模拟等离子体进行简化:流体模型和动力学模型。并通过两种模型模拟出的结果之间进行相互验证和耦合,并基于本模型和另一模型的结果,对于模型的参量进行微调以达到精准建模的要求。对于步骤S5中反应谐振腔内部的宏观环境进行监测和控制。包括温度场、压强场、电场、磁场等多物理场,并与S4中的步骤进行配合,实时观察金刚石表面台阶处生长位点的状态,监测金刚石的生长速度和掺杂效率。对于整个过程进行动态分析、监测和控制,以达到最佳的掺杂状态。

[0075] 对于步骤S5中反应谐振腔内部整体的电子密度和氢原子浓度的变化情况进行监测,同时结合S5前驱步骤中对于等离子体的单独分析和S4中在介观尺度上对于等离子体和原子基团的模拟仿真进行耦合分析,对于两个尺度的结果进行拟合,进而对于反应环境的控制进行调整。

[0076] 对于步骤S5中的宏观反应模拟,需要关注一个重要的因素——衬底的状态。首先是衬底的结构,从最简单和基础的口袋支架式、平板式和斜面阶梯型三种设计思路开始,分别利用3D建模软件构造完成后引入模拟仿真软件,然后根据模拟得到的等离子体云图和样品表面温度梯度进行结构上的调整,使等离子体能够完整、均匀地覆盖衬底上的整个反应区域。其次是衬底的温度梯度,根据S4中介观层面所得到的最佳温度控制的数据参量,通过调整衬底的结构和整个体系的环境来尽可能使金刚石生长和掺杂的反应核心区域温度满

足最佳条件。

[0077] 对于步骤S5中的宏观反应模拟,反应的时间同样值得关注。在上述参量调整至较为完善的时候,通过观察整个过程中微观、介观和宏观环境的变化以及金刚石的生长速率、质量和掺杂的效率,确定最佳反应生长的时间。

[0078] 进一步,对于步骤S6,即是将S5的输出参量作用于S4的介观仿真体系之中,不断调整S4的输入参量,然后将S4的输出参量作用域S5的宏观仿真体系之中。S4和S5之间反复进行耦合,不断调整,最终落脚于n型共掺金刚石生长速率高、质量优、缺陷少和掺杂率高、掺杂稳定性好的产品结果产出之上。

[0079] 进一步,所述步骤S7步骤如下:利用前面S1-S6过程中所确定的微观参量、介观参量和宏观参量,利用MPCVD法合成实际的金刚石,并对金刚石的电磁学性质进行测量,并将结果和微观——介观——宏观三个层面耦合仿真所得到的结果进行比对,以验证耦合仿真流程的合理性,并对多尺度耦合仿真的各个过程进行调整和优化,多次重复调整和优化,以获得高性能n型共掺金刚石半导体。

[0080] 更进一步,所述步骤S7中性质包括表面形貌、硬度、强度、杨氏模量、热导率等热力学性质以及电子迁移率、电子饱和速度、禁带宽度和电阻率等电磁学性质。

[0081] 本发明的有益效果:

[0082] 本发明通过多尺度多物理场耦合仿真,建立了微观——介观——宏观三个尺度仿真MPCVD方法制备n型共掺金刚石半导体的仿真模型,对于各个尺度的反应进程进行模拟,构建n型共掺金刚石生长速率和掺杂效率的预测体系,以在工业生产中减少试错的成本,从而达到最佳的制备效果。本发明提供的方法能够极大地提高筛选n型共掺金刚石半导体最佳工艺条件和参数的效率,大幅控制研发成本和生产效率。本发明为n型共掺金刚石半导体掺杂条件、生产工艺及相关参数的研究提供了极大的参考,具有较大的应用潜力。

附图说明

[0083] 图1为本发明实施例提供的一种新型n型共掺杂金刚石的多尺度耦合仿真方法的流程图;

[0084] 图2为本发明实施例提供的一种新型n型共掺杂金刚石的多尺度耦合仿真方法的数据交互和系统框架结构图。

具体实施方式

[0085] 下面将结合本发明的发明内容和附图,结合实例将技术方案中各个细节进行清晰、完整地描述。显然,下面描述的案例仅仅是本发明所适用的部分实例,并不是全部的实施例。基于本发明相关思路和方法的实施例,本领域普通技术人员在没有对发明思路本身做出创造性的改进和劳动前提下获得的其他实施例,都属于本专利的保护内容。

[0086] 实施例

[0087] 如图1所示,整体流程框架,本发明的核心思路是针对n型共掺金刚石的合成过程分析,从微观——介观——宏观三个尺度来相互耦合,进行模拟仿真。如图2所示,不同尺度的计算和模拟仿真之间,各个步骤所需的输入参数和所得到的输出参数传递的具体方式在改图中得以体现。

[0088] 本实施例提供的方法如下：

[0089] S1:收集并整理全过程中涉及到的各种有效信息,建立相关的模型。

[0090] S2:初步筛选元素周期表,选定掺杂的元素和对应的核素,并进行两两组合。

[0091] S3:构建金刚石 $m \times m \times m$ (m 可取3或3以上的整数)超晶胞结构模型,并针对不同的元素及其衍生的核素掺入后的结果进行大致的结构预测,对其稳定性进行初步判断,筛选用于掺杂的元素组合和掺杂浓度。

[0092] S4:结合S3得到的结果,利用分子动力学的原理,建立金刚石表面气体沉积模型,测试不同的元素组合和对应的分子,并不断调整初始温度、气压、各气体比例、晶面取向等参数,测定反应过程中的生长速度、掺杂速度、掺杂情况等参数值,确定最佳的介观环境。

[0093] S5:结合S4得到的结果,利用热-电-固多物理场耦合有限元仿真技术,对MPCVD合成腔室的结构进行不断调整和模拟测试,通过改变腔室物理结构、微波功率、气体压强等参数,监测合成过程中,腔室内部的电场分布、磁场分布、等离子体形状和大小等参数,确定最佳的宏观反应条件。

[0094] S6:结合S5得到的结果,对介观尺度的条件进行不断调整,以寻求对于合成特定需求的产品更加合适的介观环境,并将其应用于S5之中进一步模拟仿真测试。

[0095] S7:反复S5和S6的过程,以达到最优介观与宏观的环境,并利用实际的实验进行测试,以复现多尺度耦合仿真的理论结果。

[0096] 用于相关步骤之间进行耦合的参数传递细节在每一步的具体步骤中都有论述。

[0097] 对于传统的利用MPCVD法直接合成 n 型共掺金刚石而言,由于共掺的元素的需要大量重复性实验进行反复测试。此外,对于微观和介观环境的尺度较小,难以实时监测,所以利用传统方法合成 n 型在共掺金刚石在元素的选择,反应环境的控制,金刚石产品的性质具有不确定性,反复多次地试错也提高了时间和经济成本。因此,依照该发明各个步骤的思路,在这里提出MPCVD法合成 n 型共掺金刚石的多尺度耦合仿真的流程细化方案:

[0098] S2的具体步骤包括:

[0099] (S2a) 总览元素周期表,初步筛选各种元素,以族为单位进行横向对比。主要的对比元素和原子性质参数有电负性、电离能、电子亲和能、原子半径、原子质量、原子磁性、原子光谱、相关同位素核素的放射性等;

[0100] (S2b) 经过比较,发现元素周期表中,Ⅲ族至Ⅶ族元素中的非金属元素的性质较为适合掺杂,尤其是V族元素中的N、P、As,较为适合作为合成 n 型共掺金刚石的核心掺杂元素;

[0101] (S2c) 将选定的元素群体中,首先对于各个元素最常见的核素进行两两组合,为了提高模拟仿真的效率,作为优选,可以从V族元素作为核心掺杂元素开始,逐渐测试附近相邻元素与之的组合;

[0102] (S2d) 为了提高掺杂效率和稳定性,以及单掺杂可能出现的产品热力学和电学性能不够理想,作为优选,由于在金刚石半导体的研究中,B原子掺杂合成金刚石的效果和性能较为理想,在前期计算和测试的时候,可以把B元素作为辅助的掺杂元素,与核心元素X原子形成B-X共掺组合。

[0103] S3的具体步骤包括:

[0104] (S3a) 构建金刚石 $m \times m \times m$ (m 取不小于3的正整数)超晶胞模型,形成原始的掺杂环

境,搭建掺杂晶体模型;

[0105] (S3b) 将S2中选定的元素组合以不同的几何排列方式掺杂在超晶胞模型之中,常用的几何排列掺杂方式有体心掺杂、面心掺杂、四面体空隙掺杂、八面体空隙掺杂等方式,构建多个掺杂后晶体的晶胞模型;

[0106] (S3c) 在确定掺杂模型后,将超晶胞模型所处的三维空间划分为 $m \times m \times m$ 的网格点,明确该超晶胞填充的电子数量,并以此建立波函数 ψ ;

[0107] (S3d) 从晶体的微观物理性质出发,结合量子理论中的不含时薛定谔方程中的密度泛函理论,构建面心立方模型的布里渊区倒易空间;

[0108] (S3e) 对于掺杂后的超晶胞模型,基于第一性原理计算,结合全电子法和赝势法,对于所划分的最小周期性区域进行计算;

[0109] (S3f) 在局域密度近似(LDA)下导出Kohn-Sham(KS)方程,将多电子场的体系看作均匀电子气,并线性缀加平面波算法(LAPW),进行第一性原理基态电子结构自洽计算;

[0110] 由于LDA理论近似是将电子看作均匀且理想的电子气模型泛函,在某些特殊情况下可能会产生较大的误差。作为优选,基于电子密度的非均匀性,这里还可以结合交换相关能泛函,引入广义梯度近似(GGA:Generalized Gradient Approximation)这一电子密度梯度计算方法,在高电子密度的情况下,交换能作为主导,结合GGA的非局域性,处理密度分布的非均匀性。在晶体中的键长和固体中的晶格常数稍有增加的情况下,离解能和内聚能明显下降,因此GGA近似算法适合C和较轻的掺杂元素。

[0111] 建立在广义梯度基础上的LAPW方法,对于模拟的共掺金刚石超晶胞进行电子结构、掺杂方面的计算机模拟预测,同时对材料的各种物理性质进行预测,以增加微观层面理论计算的准确性;

[0112] 提高计算精度的优选方法:

[0113] (i) 对于掺杂后的超晶胞模型,利用共轭梯度算法(CG:Conjugate Gradient),优化金刚石原子和掺杂元素原子的晶格常数和位置关系,同时对于n型共掺金刚石这一周期性的体系,利用波函数进行展开,结合平面波基来进行第一性原理计算;

[0114] (ii) 对于掺杂后的超晶胞模型,利用混合函数HSE06,精准计算n型共掺金刚石晶体的电离能、载流子迁移率与形成能,同时进行布里渊区的采样,计算掺杂前后晶体禁带宽度,从而确定能带结构;本步骤中,较为重要的物理性质有:晶体中各个原子的实际位置、能级简并情况、体系的总能量、态密度、能带、载流子迁移率、电离能与形成能等,以此为后续的仿真耦合的步骤和材料的生长监测提供合理的理论依据;

[0115] (S3g) 在构造n型共掺金刚石的超晶胞模型过程中,关注掺杂元素的掺入情况,并不断提高掺杂浓度;在此过程之中,构建不同掺杂浓度的超晶胞模型,并利用第一性原理的方法计算其电离能、载流子迁移率与形成能等晶体性质;

[0116] (S3h) 基于上述步骤计算得到的结果,选取电离能较低、载流子迁移率较大与形成能较小的元素掺杂组合及掺杂浓度;

[0117] (S3i) 结合S4中介观层面金刚石表面气体沉积模型所模拟的表面反应进程,利用得到的金刚石生长和掺杂的分子、原子和原子基团之间的反应状态和反应过程中的变化,在S5的宏观层面模拟中所得到的反应体系状态和变化,以及在S7进行实验制的n型共掺金刚石后所测得产品的热力学、电磁学性质,将这些参数与S3中微观层面的计算进行拟合与

验证,以此来调整S3上述计算的建模方式与算法逻辑。

[0118] S4的具体步骤包括:

[0119] (S4a) 结合S3中所得出的较为合理的元素掺杂组合与掺杂浓度,将其导入S4的介观反应模型之中;

[0120] (S4b) 在介观层面构建MPCVD生长掺杂金刚石的表面模型,确定初始反应环境和研究对象,即着重研究生长台阶处分子、原子和原子基团之间的变化和反应;

[0121] (S4c) 基于(S4b)中构建的表面模型,在此基础上基于相场和介观分子动力学理论,结合统计力学,注重分析参与反应粒子的平均性质,在相干性的尺度之中,用平均值进行刻画分析整个反应过程;

[0122] (S4d) 首先对于整个体系中存在的分子、原子以及原子基团的种类和含量进行分析,然后着重针对于金刚石生长的台阶处的粒子变化进行分析,以此建立金刚石表面气体沉积模型,并模拟MPCVD法合成共掺金刚石的生长和掺杂过程中,分子、原子和原子基团之间的相互反应。对于反应的表面状态进行团簇模型描述,并利用量子力学-分子动力学耦合方法(QM/MM)进行计算并对相关参数进行调整;

[0123] 对于QM/MM计算的过程中,着重关注四个反应进程:

[0124] (i) 含C和掺杂元素的基团在台阶处的吸附效应;

[0125] (ii) 插入已吸附的含C和掺杂元素的基团,在表面转化为二聚体;

[0126] (iii) 已吸附含C和掺杂元素的基团之间发生氢转移反应;

[0127] (iv) H转化为 H_2 脱离,C元素和掺杂元素在表面进行阶梯流型生长。

[0128] 对于(i)而言,分析吸附反应过程中的反应势能面,同时构造表面吸附位点的模型视图,以确定最佳的吸附位置和吸附方式。在此过程中,实时监测C原子和杂质原子之间化学键的变化和性质参数,尤其是成键方式、键长和键能,从而确定成键的稳定性,并基于此不断调整掺杂方式,从而达到一个相对稳定的状态。

[0129] 对于(ii) (iii)而言,在含C和掺杂元素的基团反应的过程中,利用软件测定化学反应的能垒变化过程,并结合(i)中不断调整的掺杂方式,观测能垒的改变情况,然后找到能垒最低的方式,以此来进一步确定表面反应特征。

[0130] 对于(iv)而言,在介观层面以原子为单位,观测生长的速度和掺杂的效率,不断调整(i) (ii) (iii)中的反应在介观尺度的参数数值来使整个过程达到一个效率和稳定性的最优解。

[0131] (S4e) 基于(S4d)步骤中对于介观层面各个反应进程的状况,针对(S4d)中构建的金刚石表面气体沉积模型,监测该模型体系的温度、气体压力、粒子成分的变化。反应到介观层面,即监测表面参与反应的粒子平均动能、密度和各粒子的占比,同时可以通过对整体环境的温度和压强以及对于反应物投放比例的控制来调控以上参数;

[0132] (S4f) 在介观层面,关注掺杂原子嵌入C-H键和C-C键的能量学分析,监测掺杂原子或对应的原子基团,通过调整(S4d)和(S4e)所述参数,使得其向表面台阶的边缘处迁移,并接近易发生反应的表面自由基位点,当迁移反应稳定时,应当观测到其迁移路径应接近金刚石表面停留位点,即凹形台阶的边缘;

[0133] (S4g)

[0134] 对于等离子体而言,开壳单线态的能量和开壳三重态的能量相近,则可以在最小

能量交叉点进行计算,使其能量相接近,即使得其两种状态易于转换,从而更容易提高金刚石生长的速率和掺杂的效率,进而保证掺杂金刚石结构的稳定性;

[0135] 对于(S4d) (ii)中的二聚体而言,监测掺杂元素在刚性金刚石表面“桥接”碳原子过程中能量的变化,由于二聚体迁移和反应路径的开环步骤有速率限制,则可以通过计算这一速率限制来预测凸台阶边缘的杂质基团的迁移率。监测二聚体在台阶边缘的排列形态(多为垂直排列),以此来拟合等离子体基团的迁移通道,并结合空间拥挤效应,预测等离子体迁移的过程和最小能量通道。并结合这一数据,来调整(S4d)和(S4e)中外部环境各参数的设置;

[0136] (S4h) 优化其他参数

[0137] (i) 由于生长的晶面取向和晶向偏角会对金刚石的生长速率和杂质的掺入效率有较大的影响,因此在这里可以设置并模拟不同晶面取向和晶向偏角的生长方式,对于介观层面的反应状态进行监测;

[0138] (ii) 对于掺杂的原材料而言,在确定掺杂元素后,可以尝试不同的分子载体,优先使用该元素的氢化物,其次可以尝试该元素的气态单质和氧化物以及和C、H元素化合形成的多元化合物。作为优选,若共掺的两种元素可以组成化合物,亦可以尝试利用该化合物的气体形式来作为掺杂的原料。对于不同的气态原料,在化学气相沉积的过程中所形成的原子基团也不尽相同,因此需要对于介观反应的过程按照上述的方式进行监测,并调整掺杂的原料,将反映状态反馈给介观层面的表面模型,相互之间调和各项对应的参数,从而达到一个最佳的生长和掺杂效率;

[0139] (iii) 对于金刚石生长过程所存在的气体环境中,通入适当的辅助气体来促进金刚石的生长。结合(ii)步骤中的掺杂原材料的选择,优选含有待掺杂元素的气体作为辅助气体,其次可以选择惰性气体(如Ar、Ne等)。同时观测生长的状态和掺杂的情况,并时刻关注杂质的含量。以达到促进n型共掺金刚石的生长和掺杂的效果,同时将无关杂质元素的影响降到最低;

[0140] (iv) 结合后续S5在宏观层面所得到的温度、压强、微波功率、等离子体形态性质等反应体系环境参数,对于S4各步骤中的细节参量进行微调,使之在表面沉积模型中的反应按照高生长速率、高掺杂效率的预期方向进行。

[0141] S5的具体步骤包括:

[0142] (S5a) 结合S4在介观层面中分子、原子、原子基团金刚石表面的沉积状态,和如温度、能量等对于介观反应的影响参量,构建宏观反应体系的“热-电-固-流体”多物理场模型;

[0143] (S5b) 首先是对于反应的腔体的物理结构场的搭建,利用三维建模软件,构建等离子体谐振腔。构型的首选方案是从圆柱体型谐振腔开始,并针对后续仿真的结果和S4在介观层面反应的状况,结合流体力学、热力学等物理学理论,对于谐振腔体的构型进行修改;

[0144] (S5c) 将构建出的谐振腔3D结构导入有限元仿真软件中,进行网格划分,并结合S3微观层面的理论计算和S4介观层面的仿真结果,设置反应的边界条件,对于每个网格点进行热-电-固-流体多物理场模拟;

[0145] 多物理场的模拟步骤如下:

[0146] 对于热力学物理场,监测整个体系中的温度和压强分布以及整个过程中温度和压

强的变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的温度和压强。除此之外,调整微波的功率,观测功率变化对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的影响,通过大量的测试来确定最佳能耗比的微波功率。

[0147] 对于电磁学物理场,监测整个体系中的电子密度、电场和磁场分布以及整个过程中变化情况,并在这个监测过程中,关注S4的介观反应状态,和最终合成的n型共掺金刚石的速率和掺杂的效率,进而实时调整宏观层面的电子密度、电场和磁场分布,必要的时候给予外部的阴极射线补充电子或者是电磁场的干扰。除此之外,监测体系内氢原子(质子)的分布和变化状态,其作为反应的产物,在体系中运动的时候同样可以对于体系的电磁场和电子密度产生干扰。电子密度、氢原子(质子)的密度、电场和磁场分布四个状态相结合,来进行仿真模拟,分析它们之间的相互作用关系和对于n型共掺金刚石生长的速率和掺杂的效率的最终影响,通过外界的干扰,以达到一个最适合n型共掺金刚石生长和掺杂的电磁学物理场环境。

[0148] 对于固体物理场,落脚点在于衬底表面的状态和刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体。对于衬底表面的状态,利用3D建模软件,构建不同的衬底结构,并导入有限元分析软件之中。首先构建较为基础和常见的口袋支架式、平板式和斜面阶梯型三种设计思路,并结合宏观层面其他参量和S4在介观层面得到的分子、原子和原子基团间反应的数据,从而不断改变衬底的物理结构,以为n型共掺金刚石的生长提供最佳的环境。对于刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体,观察和分析金刚石的晶面形貌、表面硬度、晶面取向、晶向偏角等宏观层面的物理性质,从介观层面拟合S4中得到的成键结构和方式以及晶体的稳定性,从微观层面利用S3的方法计算刚生长出的位于金刚石膜表面的n型共掺金刚石晶体作为半导体材料的禁带宽度、电子迁移率、介电常数、饱和电子速率等各项电学性质,并与S3在理论上的计算结果进行耦合。

[0149] 对于流体物理场,密切关注等离子体在反应谐振腔室中的状态,并利用流体模型和动力学模型进行简化计算,同时将两种模型拟合的结果进行对比以降低模拟仿真的误差。

[0150] (i) 利用流体模型进行建模拟合。该方法建模的核心思路是将等离子体这一整体看作一个完整的流体,然后整体分析,利用光滑的量描述等离子体中某位置处的密度和平均速度。同时利用流体力学控制方程对等离子体进行流体计算和介质计算。然后先从单一流体的层面进行计算,对于整体构建磁流体力学模型,集合麦克斯韦方程组和纳维-斯托克斯方程组,把整个等离子体视为该套方程组中的唯一流体。然后,将离子和电子分开描述,对于等离子体的两个重要组分构建离子-电子双流体模型。监测等离子体内部的碰撞频率,若等离子体的速度分布近似于麦克斯韦-玻尔兹曼分布时,流体模型的结果相对准确。以此得到电场、磁场、电荷密度和电流密度之间的关系。

[0151] (ii) 利用动力学模型进行建模拟合。在无碰撞等离子体之中,无需假设麦克斯韦方程组,建立描述等离子体中每一点的速度分布函数。动力学模型拟合分为两种方式:一种是在速度和位置上设置格子,并在格子上表示光滑化的分布函数;另一种为“胞中粒子”法,通过追踪一大群单独粒子的轨迹来描述动力学状态。由于动力学模型计算密集度相比于流体模型更高,因此可以利用弗拉索夫方程描述带电粒子和电磁场发生相互作用的等离子体

系统的动力学状态,同时在磁化等离子体中,利用陀螺动力学的方法可以大大降低完全使用动力学模型进行模拟的计算密集程度。

[0152] 利用两种模型建模的思路,利用有限元分析软件进行仿真分析,拟合得到等离子体内部离子和电子的状态参量以及等离子体的吸收功率,将这些数据传递给热力学、电磁学和固体物理场的分析步骤之中,进行相互之间的耦合,不断调整等离子体的状态,以达到最佳的合成条件,使得等离子体完好、均匀、准确地聚焦于衬底位置以提高金刚石晶体的合成速度和质量以及掺杂的效率。

[0153] (S5d) 对于反应的时间,同样需要去控制。基于上述宏观层面数据的基础上,监测n型共掺金刚石的生长和掺杂状态随着时间的动态变化过程,同时借助S4介观层面的反应状态,观察整个反应的进程,并根据时间的变化,来对宏观层面的如温度、压强、电子密度等参数进行微调,从而确定最佳生长速率和掺杂效率所经历的反应时间;

[0154] S6的具体步骤为:

[0155] 结合S5的各项在反应宏观层面的输出参数(如温度、压强、电子密度等),将其作用S4的介观层面之上,并根据S5模拟合成出的n型共掺金刚石产品的各项性质与S3中基于薛定谔方程的密度泛函理论进行第一性原理计算所得到的结果进行耦合验证,并以此为基础调整S3理论计算过程中的理论体系模型构建方式和方程的运算求解方式,并利用调整过的S3在微观层面计算的结果传递给S4进行更为精准的介观层面的模拟。重复S3、S4、S5的过程,相互之间不断调整,把最终用于实验时所需实际合成n型共掺金刚石测式的参数范围尽可能地缩小。

[0156] S7的具体步骤为:

[0157] 利用前面S1-S6过程中所确定的掺杂元素、晶体结构等微观层面的反应参数,元素分子载体、金刚石表面反应方式、原料气体比例等介观层面的反应参数,腔室结构、等离子体状态控制、反应体系温度、反应体系压强等宏观层面的反应参数,利用MPCVD法合成实际的金刚石,并对金刚石的表面形貌、硬度、强度、杨氏模量、热导率等热力学性质以及电子迁移率、电子饱和速度、禁带宽度、电阻率等电磁学性质进行测量,并将结果和微观——介观——宏观三个层面耦合仿真所得到的结果进行比对,以验证耦合仿真流程的合理性,并对多尺度耦合仿真的各个过程进行调整和优化,多次重复调整和优化,以获得高性能n型共掺金刚石。

[0158] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明保护的范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内所做的任何修改,等同替换和改进等,均应包含在发明的保护范围之内。

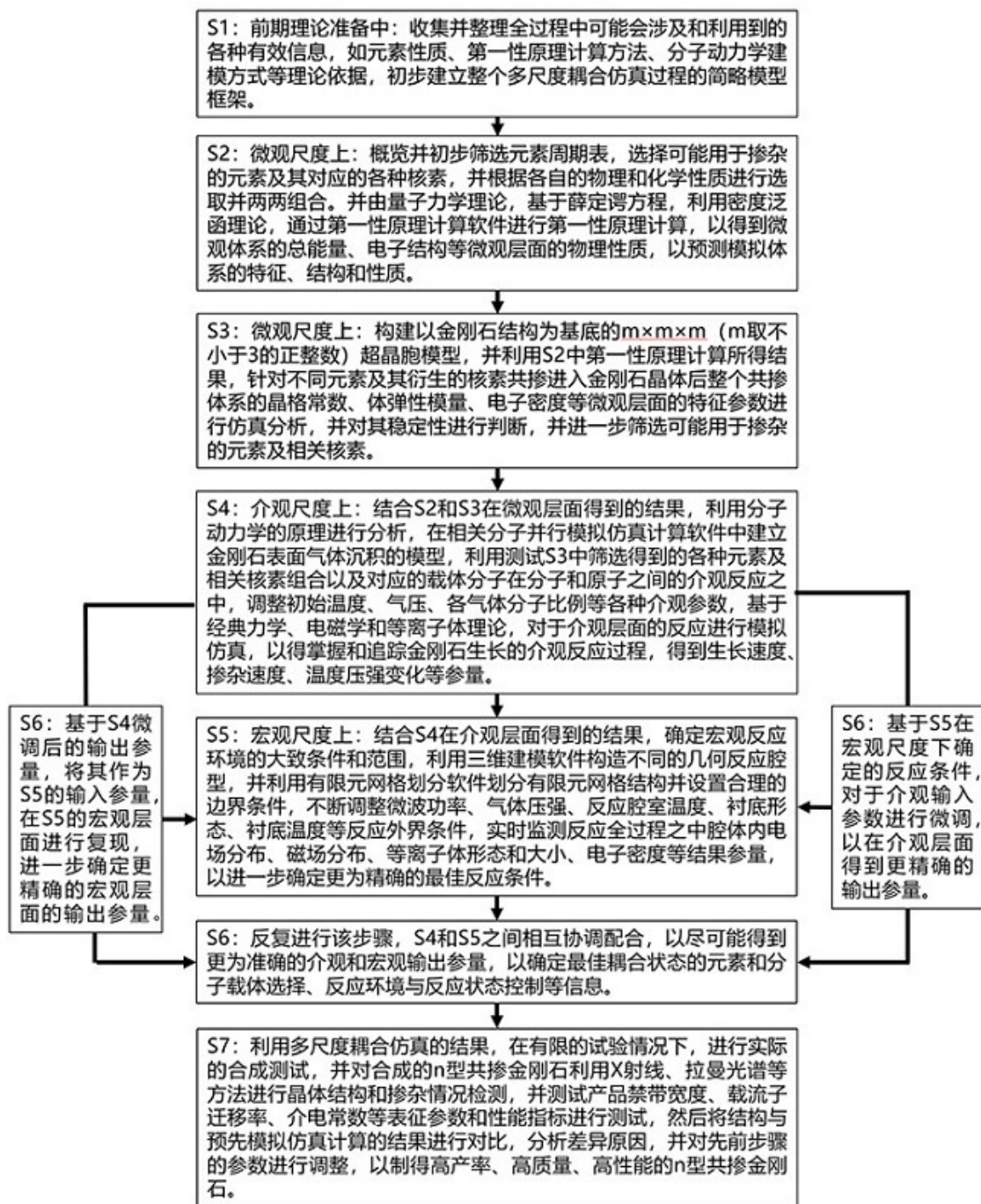


图1

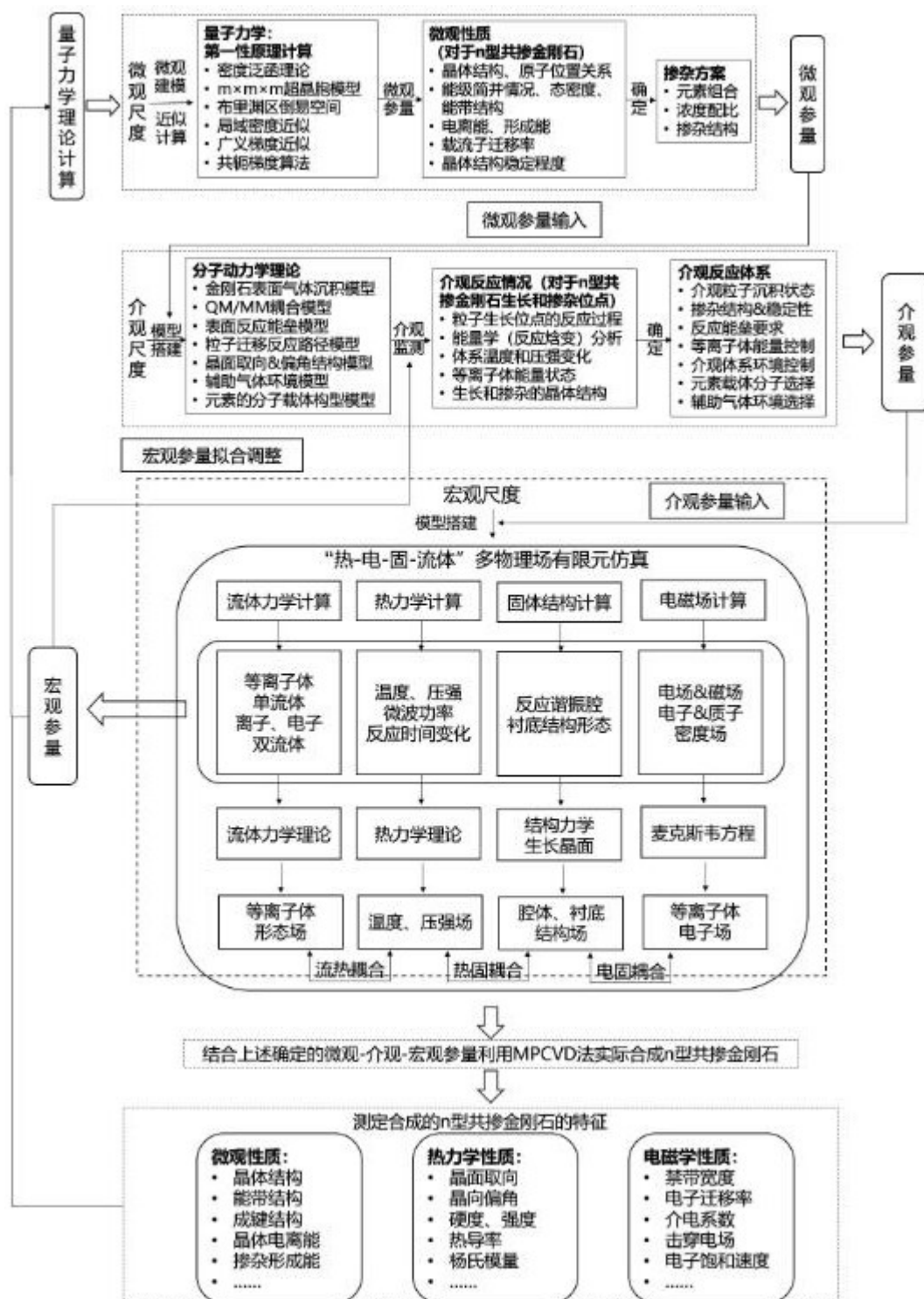


图2