

02;04;09

Абсолютные заселенности метастабильных состояний аргона в плазме высокочастотного разряда

© Б.Т. Байсова, В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, Г.Ж. Худайбергенев

Омский государственный университет,
644077 Омск, Россия
e-mail: strunin@omsu.omskreg.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2002 г.)

Определены абсолютные заселенности метастабильных состояний аргона в плазме высокочастотного разряда в атмосфере чистого аргона и смеси аргона с силаном.

Плазма высокочастотных разрядов в атмосфере моносилана находит широкое применение в плазмохимических методах получения пленок гидрогенизированного аморфного кремния и в последнее время является объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1,2]. Пленки приборного качества в плазме чистого силана (SiH_4) можно получить лишь при малых значениях мощности, вкладываемой в разряд, при этом скорость осаждения становится неприемлемо малой (1 \AA/s). Увеличение мощности позволит ускорить процесс осаждения, но приводит к образованию конденсированной дисперсной фазы (КДФ) за счет роста числа газофазных реакций, что сказывается на качестве получаемой пленки [3]. Разбавление силана инертным газом (Ar, He, Kr и др.) при тех условиях разложения существенно подавляет образование КДФ, увеличивает скорость осаждения до 10 \AA/s [4]. Механизм диссоциации силана в атмосфере аргона и роль метастабильных образований аргона на процесс разложения силана стали объектом пристального изучения [5,6].

Целью работы является определение абсолютной заселенности метастабильных состояний аргона в плазме высокочастотного разряда в чистом аргоне и смеси Ar 95%– SiH_4 5%.

Большие излучательные времена жизни метастабильных состояний обеспечивают относительно высокую плотность возбужденных частиц, которая создается в слабоионизованном или возбужденном газе.

Поскольку время жизни метастабильных состояний атомов относительно излучения на несколько порядков превышает характерные времена столкновения частиц, то метастабильные атомы могут в большом количестве накапливаться в низкотемпературной плазме.

Участие метастабильных атомов аргона в состояниях 3P_0 и 3P_2 в ряде вторичных процессов, протекающих в газоразрядной плазме, имеет большое значение как в чистом аргоне, так и в смесях аргона с другими газами. Заселенность состояний 3P_0 и 3P_2 может играть важную роль в кинетике разряда, поскольку через это состояние возможны различные ступенчатые процессы. Поэтому для диагностики аргоносодержащих плазменных систем представляют интерес надежные методы определения заселенности метастабильных состояний аргона.

Исследуемый высокочастотный разряд возбуждался между электродами из нержавеющей стали в кварцевой трубке диаметром 30 mm и длиной 50 mm. Источником питания разряда служил высокочастотный генератор частотой 13.56 MHz. Давление в системе измерялось датчиком ПМТ-2.

Излучение разряда фокусировалось в узкий пучок и направлялось на щель спектрографа ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели, ширина которой составляла $8 \mu\text{m}$. Система позволяла регистрировать спектр излучения в диапазоне длин волн 2000–6000 \AA . Время экспозиции разряда составило 45 min. Для получения абсолютных интенсивностей спектральных линий была проведена калибровка системы по эталонной лампе Си-8-200V.

При проведении эксперимента в спектре разряда были выявлены 3 линии, соответствующие процессам излучательных переходов ($3p^55p \rightarrow 3p^54s$), при которых происходит распад метастабильных состояний (табл. 1).

Заселенность уровней конфигурации $3p^55p$ определялась по интенсивности спектральных линий, длины волн которых представлены в табл. 1.

Расчет заселенности этих уровней проводился по формуле [8]:

$$N = \frac{4\pi GSI(\lambda)}{Ah\nu l} \frac{d\lambda}{dx} \frac{t_1}{t_2}, \quad (1)$$

где G — увеличение спектрографа; S — ширина щели микрофотометра; $d\lambda/dx$ — обратная дисперсия; l — диаметр трубки; t_1 — время, в течение которого регистрировался спектр лампы; t_2 — время, в течение которого регистрировался спектр разряда.

Таблица 1. Значения вероятностей переходов и сил осцилляторов для линий атома аргона [7]

$\lambda, \text{\AA}$	$f_{12} \cdot 10^3$	g_1	g_2	$A, 10^6 \text{ s}^{-1}$
4164.18	0.46	5	3	0.278
4181.88	4.6	3	3	0.587
4200.67	3.8	5	7	1.031

Таблица 2. Заселенность уровней конфигурации $3p^55p$

$\lambda, \text{\AA}$	Давление, mm Hg	Ar		Ar + SiH ₄	
		$\bar{N}, 10^5 \text{ cm}^{-3}$	$\Delta N, 10^5 \text{ cm}^{-3}$	$\bar{N}, 10^5 \text{ cm}^{-3}$	$\Delta N, 10^5 \text{ cm}^{-3}$
4164.18	0.02	78.92	7.56	65.72	5.08
	0.03	47.31	4.15	48.39	4.21
	0.05	48.46	4.21	46.64	4.11
	0.065	47.19	4.15	44.39	3.99
	0.095	44.19	3.98	43.65	3.95
4181.88	0.02	80.21	4.28	40.75	2.73
	0.03	47.35	3.02	30.37	2.25
	0.05	39.04	2.56	22.84	1.77
	0.065	37.54	2.50	21.42	1.71
	0.095	32.96	2.28	21.13	1.70
4200.67	0.02	184.42	7.53	54.27	6.23
	0.03	105.36	4.37	48.02	2.56
	0.05	63.12	2.97	25.83	1.79
	0.065	61.56	2.92	16.86	1.39
	0.095	19.93	1.49	13.55	1.22

Таблица 3. Основные процессы заселения и девозбуждения метастабильных уровней атома аргона

Процесс	Коэффициент скорости процесса, k_i
$\text{Ar}(^1S_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^3P_{0,1,2}) + e$	$3.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + e \rightarrow \text{Ar}(^1S_0) + e$	$2-5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + e \rightarrow \text{Ar}(i) + e$	$3-5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + e \rightarrow \text{Ar}(^1S_0) \rightarrow 2\text{Ar}(^1S_0)$	$3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$	$[360/(PR^2)](T/300)^{12} \text{ s}^{-1}$
$2\text{Ar}(^3P_{0,2}) \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$	$10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(i) \rightarrow \text{Ar}(^3P_{0,2}) + h\nu$	10^6 s
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Ar} + \text{SiH}_3 + \text{H}$	$1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ar}(^3P_{0,2}) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Ar} + \text{SiH}_2 + 2\text{H}$	$2.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Спектральная плотность излучения $I(\lambda)$ определялась по формуле

$$I(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right)} \varepsilon_{\lambda,T}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\lambda,T}$ — спектральный коэффициент теплового излучения; T — температура лампы, при которой поглощение фотоэмульсией дозы излучения (поглощенная энергия) от лампы и разряда одинаковы (равенство поглощенных доз облучения определяется одинаковым почернением фотоэмульсии).

Средние значения заселенности \bar{N} уровней конфигурации $3p^55p$, а также доверительные интервалы ΔN для них представлены в табл. 2.

Определение абсолютной заселенности метастабильных состояний 3P_0 и 3P_2 аргона в атмосфере чистого аргона проводилось по уравнению баланса (3), в атмо-

сфере аргона с силаном — по уравнению (4)

$$k_1 n n_e - k_2 n^* n_e - k_3 n^* n_e - k_4 n^* n_e - k_5 n^* n - k_7 n^{*2} - D \frac{n^*}{\Lambda^2} + \sum_i A_i n_i = 0, \quad (3)$$

$$k_1 n n_e - k_2 n^* n_e - k_3 n^* n_e - k_4 n^* n_e - k_5 n^* n - k_7 n^{*2} - k_9 n^* n_{\text{SiH}_4} - k_{10} n^* n_{\text{SiH}_4} - D \frac{n^*}{\Lambda^2} + \sum_i A_i n_i = 0, \quad (4)$$

где n^* — заселенность метастабильного состояния; n — концентрация атомов в основном состоянии; n_{SiH_4} — концентрация молекул силана; A_i — вероятность перехода; n_i — концентрация атомов уровней конфигурации $3p^55p$, переходящих с излучением на метастабильный уровень; D — коэффициент диффузии; Λ^2 — характерная диффузионная длина; n_e — концентрация электронов; $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_7, k_9, k_{10}$ — коэффициенты скоростей процессов, приведенных в табл. 3.

Таблица 4. Заселенность метастабильных состояний

Метастабильное состояние	Давление, mm Hg	Ar		Ar + SiH ₄	
		\bar{N} , 10^5 cm^{-3}	ΔN , 10^5 cm^{-3}	\bar{N} , 10^5 cm^{-3}	ΔN , 10^5 cm^{-3}
3P_2	0.02	12.23	0.21	16.55	0.09
	0.03	11.05	0.12	16.28	0.08
	0.05	10.47	0.09	15.69	0.06
	0.065	10.45	0.09	15.45	0.05
	0.95	9.85	0.05	15.35	0.04
3P_0	0.02	10.05	0.07	15.30	0.04
	0.03	9.78	0.05	15.15	0.03
	0.05	9.72	0.04	15.04	0.03
	0.065	9.70	0.04	15.02	0.03
	0.095	9.67	0.04	15.01	0.03

Коэффициенты скорости процессов k_2 , k_3 , k_5 взяты из работы [9] и пригодны для случая неравновесного электрического разряда. Коэффициенты скорости процессов k_1 , k_4 , k_7 , k_9 , k_{10} рассчитывались в работе [6] при давлении газа 0.124 mm Hg, газовой температуре 500 K и частоте электрического поля 13.56 MHz.

Результаты вычислений заселенности метастабильных состояний 3P_0 и 3P_2 представлены в табл. 4 и на рисунке.

Результаты расчетов показывают, что заселенность метастабильных состояний аргона падает с ростом давления. Это объясняется тем, что с ростом давления увеличивается частота столкновений метастабильных атомов аргона с атомами в основном состоянии.

Заселенность метастабильных состояний в атмосфере смеси аргон–силан ниже, чем в атмосфере чистого аргона. Полученный результат указывает на эффективность протекания реакций разложения молекул силана при столкновении с метастабильными атомами аргона.

Выводы

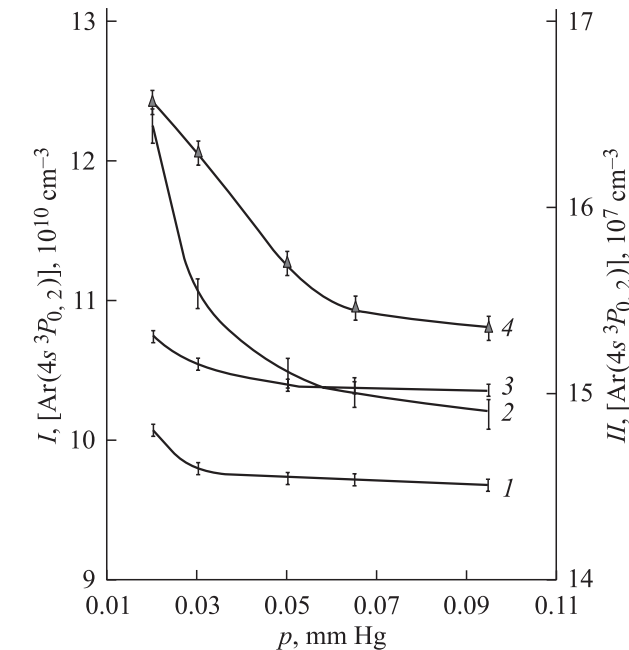
1. Методом эмиссионной спектроскопии определены абсолютные заселенности уровней конфигурации $3p^55p$ аргона в чистом аргоне и в смеси аргона с силаном. Получен диапазон заселенности, который составляет: в чистом аргоне $19.93 \cdot 10^5 - 184.42 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, в смеси аргона с силаном $13.55 \cdot 10^5 - 65.72 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

2. Используя уравнения баланса, найдены заселенности метастабильных уровней 3P_2 и 3P_0 аргона в чистом и в смеси аргона с силаном, которые составляют для 3P_2 в чистом аргоне $9.85 \cdot 10^{10} - 12.23 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, в смеси аргона с силаном $15.35 \cdot 10^7 - 16.55 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, для 3P_0 в чистом аргоне $9.67 \cdot 10^{10} - 10.05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, в смеси аргона с силаном $15.01 \cdot 10^7 - 15.30 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

3. Исследована зависимость заселенности метастабильных состояний аргона от давления в диапазоне от 0.02 до 0.095 mm Hg в чистом аргоне и в смеси аргона с силаном.

Список литературы

- [1] Kushner M.J. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 8. P. 2532–2551.
- [2] Flewitt A.J., Robertson J., Milne W. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. N 12. P. 8032–8039.
- [3] Childs M.A., Gallagher A. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 3. P. 1076–1085.
- [4] Knights J.C., Lujan R.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 38. N 5. P. 331–333.
- [5] Van de Sanden M.C.M., Severens R.J. et al. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. N 5. P. 2426–2433.



Зависимость заселенности состояний $^3P_{0,2}$ от давления в чистом аргоне (I): 1 — Ar ($4s^3P_0$), 2 — Ar (3P_2) и в смеси аргона с силаном (II): 3 — Ar ($4s^3P_0$), 4 — Ar (3P_2).

- [6] Струнин В.И., Ляхов А.А. и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 109–114.
- [7] Касабов Г.А., Елисеев В.В. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. М., 1973. 161 с.
- [8] Прикладная спектроскопия. Материалы XVI совещания по спектроскопии / Под ред. Р.Н. Рубинштейна. М., 1969. Т. 1. 493 с.
- [9] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., 1980. 310 с.