

УДК 533.9:539.194

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) И ИЗМЕРЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СОСТОЯНИЯ $A^2\Delta$ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ

Е. А. Баранов, С. Я. Хмель

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

Выполнено численное моделирование эмиссионного спектра полосы 0–0 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH. Полученные результаты хорошо согласуются с известными расчетными и экспериментальными данными. Путем сравнения расчетного и экспериментального спектров определена вращательная температура состояния $A^2\Delta$ молекулы SiH в свободной струе чистого моносилана (SiH_4) и смеси с гелием ($He + SiH_4$), активированной электронным пучком. Подтверждено предположение о том, что излучение молекулы SiH возникает в результате диссоциативного возбуждения SiH_4 электронным ударом. Приведены значения вращательной температуры при различных концентрациях моносилана и расстояниях от сопла. В полученных спектрах зарегистрировано излучение иона кремния с длинами волн 412,807; 413,089 нм.

Ключевые слова: оптическая эмиссионная спектроскопия, вращательная температура, электронный пучок, моносилан.

Введение. Силановая плазма широко применяется для осаждения пленок кремния. Для диагностики такой плазмы часто используется оптическая эмиссионная спектроскопия [1]. Этот метод бесконтактный, невозмущающий и относительно простой, однако интерпретация результатов измерений достаточно сложна. Метод позволяет получать информацию об излучающих компонентах плазмы и о функции распределения электронов по энергиям.

В силановой плазме основным излучающим молекулярным кремнийсодержащим компонентом является радикал SiH в состоянии $A^2\Delta$ [1]. По спектру его излучения, а именно с использованием полос перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, можно получить информацию о вращательной температуре, которая является важной характеристикой излучающих компонентов плазмы.

Для измерения вращательной температуры широко используется метод Больцмановских графиков, с помощью которого обычно проверяют, является ли распределение заселенностей вращательных уровней в возбужденном состоянии Больцмановским.

В работе [2] показана справедливость предположений о частичном равновесии распределения заселенности вращательных уровней в возбужденном состоянии $A^2\Delta$ радикала SiH. Вообще говоря, Больцмановская статистика справедлива для распределения по вращательным уровням в возбужденном состоянии, если оно заселяется из основного состояния прямым электронным ударом [3]. Кроме того, в [4] обнаружен индуцированный столкновениями перенос вращательных квантов внутри состояния $A^2\Delta$, что в принципе должно вести к термализации этого состояния.

Однако для SiH из-за присутствия близко лежащих Λ -дублетов и перекрытия линий разных ветвей спектр почти всегда недостаточно разрешен, что не позволяет использовать метод полулогарифмического (или Больцмановского) графика. Таким образом, оптималь-

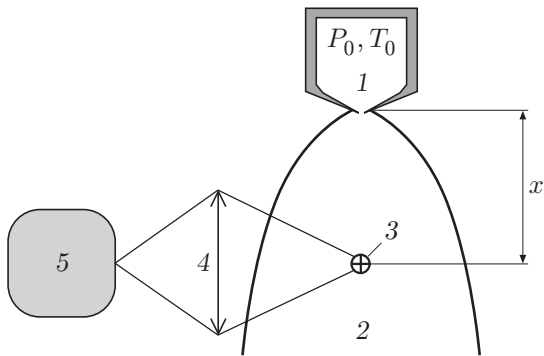


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — сопло, 2 — струя, 3 — пучок электронов, 4 — линза, 5 — монохроматор МДР-6

ным методом определения температуры является сравнение экспериментального и расчетного эмиссионных спектров. Впервые этот метод для эмиссионных спектров SiH был применен в работе [1], в которой в водородосилановом разряде получены вращательная температура SiH $T_{rot} = (1800 \pm 90)$ К и колебательная температура $T_{vib} = (3800 \pm 150)$ К. В дальнейшем данный метод использовался для определения вращательной температуры из спектров среднего и низкого разрешения. Вращательная температура, измеренная в силановом разряде, составила (2000 ± 50) К [5]. В работе [6] измерения проводились в ячейке при активации моносилана электронным пучком для двух значений энергии: $T_{rot} = 1700$ К при $E = 20$ эВ и $T_{rot} = 1400$ К при $E = 500$ эВ. В струе аргона за плазмотроном, в которую вдвухвался моносилан, вращательная температура равна 4000 К [7]. В плазме микроволнового разряда смеси моносилана с гелием полученные значения находятся в интервале $300 \div 2000$ К [8]. Такой широкий диапазон значений T_{rot} автор работы [8] объясняет изменением степени диссоциации моносилана в смеси (ниже этот вопрос рассмотрен более подробно). Наконец, в работе [9] в тлеющем разряде моносилана из спектров высокого разрешения с высокой точностью определено значение $T_{rot} = (2840 \pm 50)$ К.

В данной работе исследовались свободные струи чистого моносилана и смеси моносилана с гелием, активированные электронным пучком. Целью работы являлось моделирование электронно-колебательно-вращательного спектра полосы $0-0$ перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH и измерение вращательной температуры состояния $A^2\Delta$ молекулы SiH в электронно-пучковой плазме.

Экспериментальная установка. Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института теплофизики СО РАН [10], схема которой приведена на рис. 1. Источником газа служило осесимметричное звуковое сопло диаметром $d = 7,5$ мм. Расход газа G через сопло контролировался расходомер-регуляторами фирмы “MKS Instruments”, при этом давление в форкамере сопла (давление торможения) изменялось в диапазоне $130 \div 2700$ Па. Температура торможения поддерживалась на уровне комнатной и контролировалась термопарой. В качестве рабочего газа использовались как чистый моносилан, так и смесь моносилана с гелием.

Установка оснащена плазменной электронной пушкой с системой дифференциальной откачки. Электронный пучок с энергией $E = 2 \div 5$ кэВ и током $I \leq 100$ мА пересекает струю газа и попадает на коллектор, предназначенный для измерения тока пучка. Диаметр пучка электронов в сфокусированном состоянии составляет $3 \div 4$ мм. Сопло установлено на трехкомпонентном координатном механизме, позволяющем изменять расстояние от сопла до электронного пучка и проводить юстировки сопла.

Оптическое излучение, возбужденное пучком электронов, собиралось линзой на входную щель монохроматора МДР-6 и после разложения в спектр регистрировалось фотоэлектронным умножителем. Спектральное разрешение составляло $0,03 \div 0,08$ нм/мм в зависимости от величины регистрируемого сигнала.

Таблица 1

Ветвь	J	Ветвь	J	Ветвь	J
Q_1	2,5 ÷ 20,5	R_1	2,5 ÷ 20,5	P_1	2,5 ÷ 19,5
Q_2	1,5 ÷ 16,5	R_2	2,5 ÷ 17,5	P_2	2,5 ÷ 19,5
Q_{12}	1,5 ÷ 20,5	R_{12}	2,5 ÷ 16,5	P_{12}	2,5 ÷ 19,5
Q_{21}	1,5 ÷ 15,5	R_{21}	1,5 ÷ 20,5	P_{21}	1,5 ÷ 18,5

В эксперименте регистрировалось излучение, возбуждаемое пучком электронов, в диапазоне длин волн $\lambda = 410 \div 420$ нм. Измерения проводились на оси струи на фиксированном расстоянии от сопла при варьировании расхода и состава газа, а также для фиксированного расхода при изменении расстояния.

Расчет спектра и определение вращательной температуры. Процедура определения вращательной температуры для молекулы SiH путем сравнения расчетного и экспериментального спектров описана в работах [1, 7, 9]. Численное моделирование спектров двухатомных молекул обычно осуществляется с помощью стандартных формул, приведенных, например, в работах [11, 12], однако из-за особенностей структуры молекулы необходимо уточнение метода расчета. Молекула SiH обладает сложным спектром, состоящим из 12 перекрывающихся ветвей без учета Λ -расщепления, что повышает требования к расчету термов. Поэтому авторами данной работы проведен анализ формул для расчета термов из [9, 13, 14] путем сравнения с экспериментальными данными для состояний $A^2\Delta$ и $X^2\Pi$ [15]. Установлено, что наиболее точные значения термов получаются при расчете по формулам, приведенным в [9], с использованием молекулярных констант из этой же работы. По соотношениям из [13] рассчитывалось Λ -расщепление. Факторы Хенля — Лондона определялись с помощью формул для переходного случая, приведенных в [11] и уточненных в [9].

Важным моментом при расчете спектра является корректный выбор количества линий, принадлежащих разным ветвям. Для этого использовались расчетный и экспериментальные спектры [9, 16], а также экспериментальные спектры данной работы. В табл. 1 приведены диапазоны значений вращательного квантового числа J для соответствующих ветвей перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$.

Предполагалось, что распределение молекул по вращательным уровням состояния $A^2\Delta$ бальцовское. Экспериментально полученная аппаратная функция является треугольной, интенсивность спектральной линии I_λ на длине волны λ :

$$I_\lambda = \sum_i I_i \left(1 - \frac{|\nu_\lambda - \nu_i|}{\alpha} \right).$$

Здесь I_i — теоретически рассчитанная интенсивность i -й линии для волнового числа ν_i ; α — ширина спектральной линии на полувысоте; $|\nu_\lambda - \nu_i| < \alpha$.

Подгонка расчетного и экспериментального спектров осуществлялась методом наименьших квадратов по формуле функции ошибки [6, 9]

$$\varepsilon = \sum_i \left(\frac{I'_i}{I'_{i,\max}} - \frac{I''_i}{I''_{i,\max}} \right)^2,$$

где i — номер пика; штрих соответствует экспериментальным величинам, два штриха — расчетным для одинаковых длин волн. Вращательная температура использовалась в качестве подгоночного параметра. Температура, соответствующая минимуму функции ошибки, является искомой.

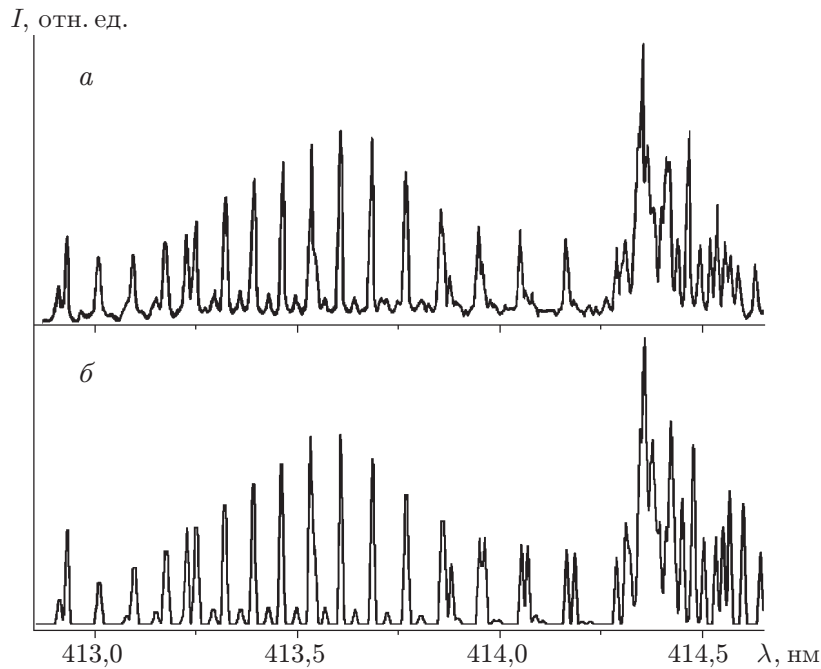


Рис. 2. Спектр свечения полосы 0–0 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH для ветви Q_1 :

a — эксперимент [9]; *б* — расчет ($T_{rot} = 2270$ К, $\alpha = 0,009$ нм)

При определении вращательной температуры необходимо обратить внимание на то, что процедура подгонки основана на достаточно высоком спектральном разрешении. Например, в работе [9] указано, что вращательная температура, найденная при пониженном разрешении, приводящем к потере тонкой структуры спектра, получается заниженной. Однако даже при хорошем спектральном разрешении при определении температуры необходим тщательный анализ особенностей спектров, так как перекрытие линий разных ветвей и Λ -расщепление могут вносить существенную ошибку. В данной работе для сравнения выбраны линии, принадлежащие ветвям Q_1 , R_1 и R_2 , длины волн которых находятся в диапазоне $410 \div 415$ нм.

Сравнение с известными данными. В работе [9] приведен расчетный спектр для вращательной температуры $T_{rot} = 2840$ К и $\alpha = 0,014$ нм. Найденная по этому спектру авторами данной работы температура составила $T_{rot} = 2870$ К, т. е. она находится в пределах ошибки измерений ± 50 К, указанной в [9]. Рассчитанный для этой температуры спектр хорошо коррелирует со спектром, приведенным в [9].

На рис. 2, *a* представлен экспериментальный спектр ветви Q_1 при $\alpha = 0,009$ нм из работы [9]. Найденная по этому спектру вращательная температура составила $T_{rot} = 2270$ К. На рис. 2, *б* приведен спектр, рассчитанный для этих параметров и треугольной аппаратной функции. Видно, что данные спектры хорошо согласуются. Расхождение в Λ -удвоении линий в окрестности $\lambda = 414$ нм, по мнению авторов [9], обусловлено его аномальным характером, хотя в спектре, приведенном в [16], Λ -удвоение наблюдалось и было в пределах расчетного.

Таким образом, рассматриваемую методику расчета спектра и нахождения вращательной температуры можно считать корректной. Небольшие отклонения являются исключением и могут быть учтены в каждом случае.

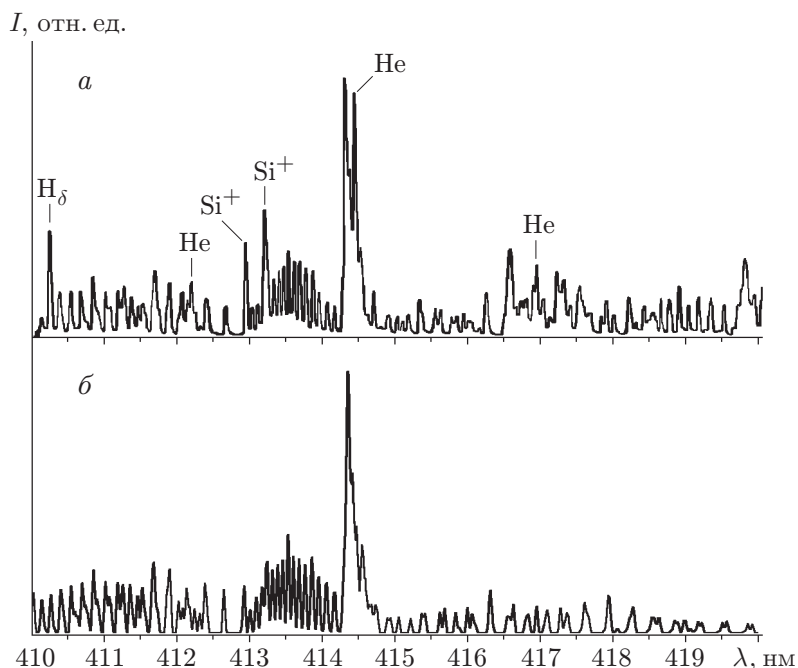


Рис. 3. Спектр свечения полосы 0-0 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH: *a* — эксперимент, активация струи 10 % SiH₄ + 90 % He электронным пучком ($G = 2$ ст.л/мин, $x = 7$ мм, $E = 2$ кэВ, $I = 70$ мА, $d = 7,5$ мм); *б* — расчет ($T_{rot} = 2170$ К, $\alpha = 0,036$ нм)

Результаты и их обсуждение. На рис. 3, *a* представлен спектр свечения смеси 10 % SiH₄ + 90 % He в свободной струе. Расход газа $G = 2$ ст.л/мин (стандартный литр — литр газа при нормальных условиях: $T = 273$ К, $p = 1013250$ Па), расстояние от среза сопла $x = 7$ мм. Разрешение составило $\alpha = 0,036$ нм. Вращательная температура, определенная с помощью описанной выше процедуры расчета, равна (2170 ± 50) К. На рис. 3, *б* представлен спектр, рассчитанный для этой температуры. В диапазоне $\lambda = 410 \div 415$ нм спектры хорошо согласуются, а расхождение при $\lambda > 415$ нм обусловлено наличием излучения полосы 1-1 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ в экспериментальных спектрах. Из сравнения экспериментального и расчетного спектров следует, что в экспериментальном спектре пики при $\lambda = 412,082$; $414,376$; $416,897$ нм — линии атома гелия (He), соответствующие переходам $5s^3S \rightarrow 2p^3P^0$, $6d^1D \rightarrow 2p^3P^0$, $6s^1S \rightarrow 2p^3P^0$. Пики при $\lambda = 412,807$; $413,089$ нм — линии иона кремния (Si⁺), соответствующие переходам $4f^2F^0 \rightarrow 3d^2D (5/2 \rightarrow 3/2)$, $4f^2F^0 \rightarrow 3d^2D (5/2 \rightarrow 7/2)$. Пик при $\lambda = 410,173$ нм — водородная линия H_δ ($6d^2D \rightarrow 2p^2P^0$) из серии Бальмера. Заметим, что длины волн указанных спектральных линий взяты из [17] и соответствуют измерениям в воздухе.

На рис. 4, *a* представлен спектр свечения смеси 1 % SiH₄ + 99 % He в свободной струе. Расход $G = 20$ ст.л/мин, расстояние от среза сопла $x = 7$ мм, $\alpha = 0,036$ нм. Найденная вращательная температура составила (1790 ± 50) К. На рис. 4, *б* представлен спектр, рассчитанный для этой температуры. Видно, что спектры хорошо согласуются.

Кроме того, измерен спектр свечения смеси 10 % SiH₄ + 90 % He в свободной струе на расстоянии от среза сопла $x = 35$ мм. Расход газа $G = 2$ ст.л/мин. Так как плотность газа в струе с увеличением расстояния быстро уменьшается, то регистрируемый сигнал был слабым, и для увеличения отношения сигнал/шум пришлось уменьшить разрешение, что привело к снижению точности измерений. При этом значение α составило $0,075$ нм, вращательная температура $T_{rot} = 2290$ К.

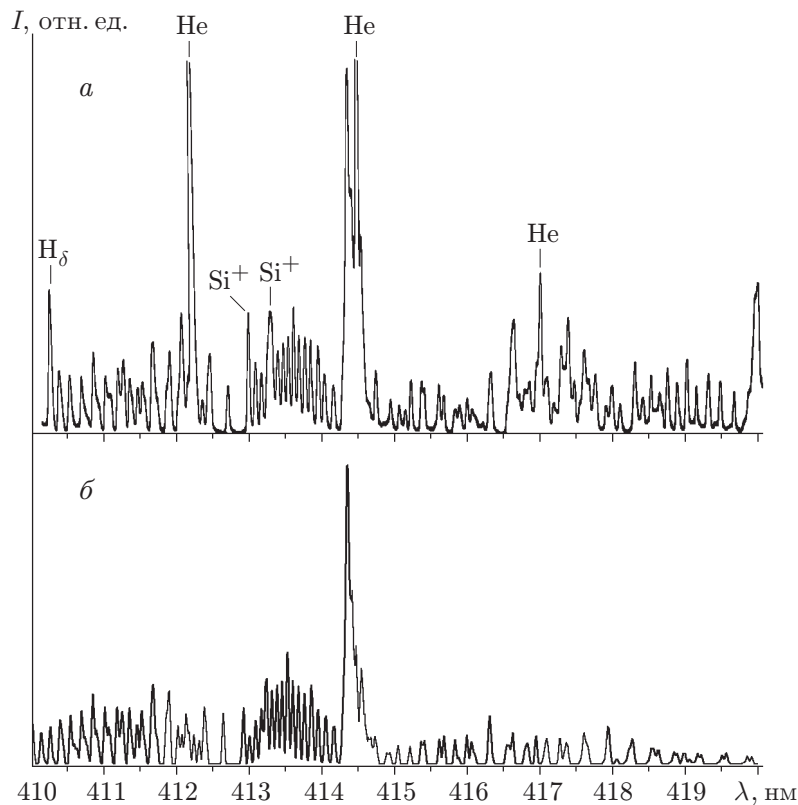


Рис. 4. Спектр свечения полосы 0-0 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH: *a* — эксперимент, активация струи 1 % SiH_4 + 99 % He электронным пучком ($G = 20$ ст.л/мин, $x = 7$ мм, $E = 2$ кэВ, $I = 70$ мА, $d = 7,5$ мм); *б* — расчет ($T_{rot} = 1790$ К, $\alpha = 0,036$ нм)

Спектр свечения чистого моносилана в свободной струе представлен на рис. 5, *a*. Расход $G = 0,5$ ст.л/мин, расстояние от среза сопла $x = 7$ мм, $\alpha = 0,06$ нм. Найденная вращательная температура составила (2050 ± 50) К. На рис. 5, *б* представлен спектр, рассчитанный для этой температуры. Спектры хорошо согласуются, отчетливо видны пики водородной линии H_δ и соответствующих линий Si^+ . Отношение интенсивности излучения этих линий к интенсивности полосы SiH примерно такое же, как в спектрах, полученных для смесей с гелием.

Найденные значения вращательной температуры для струй чистого моносилана и смеси моносилана с гелием согласуются с результатами, полученными в тлеющем разряде чистого моносилана и смеси моносилана с водородом. Таким образом, излучение возникает в результате диссоциативного возбуждения молекулы моносилана электронным ударом, что подтверждается результатами измерений вращательной температуры, приведенными в табл. 2 (C_{SiH_4} — объемная доля моносилана в смеси). При увеличении расстояния от сопла T_{rot} не уменьшается, хотя энтропическая температура газа в струе должна существенно понизиться.

Однако в [8] отмечено, что в плазме микроволнового разряда смеси $SiH_4 + He$ вращательная температура для $J \leq 10$ существенно ниже 1000 К. Автор работы [8] объясняет это высокой степенью диссоциации моносилана в такой плазме. Иными словами, образование возбужденных молекул SiH происходит не только в результате диссоциативного возбуждения молекулы SiH_4 электронным ударом, но и путем возбуждения молекулы SiH электронным ударом из основного состояния. В данной работе второй механизм, по-видимому,

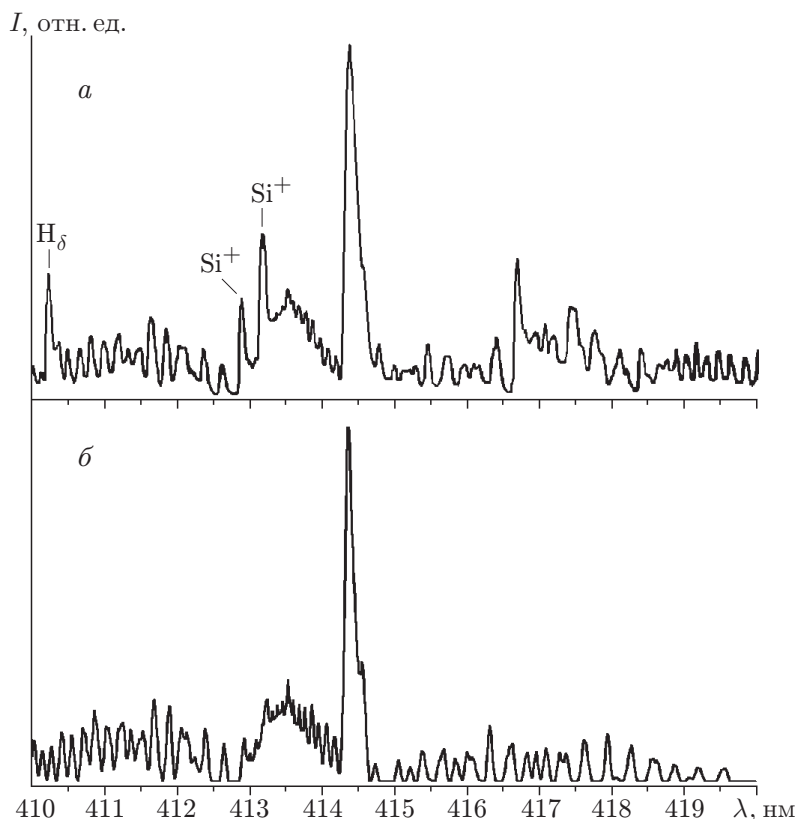


Рис. 5. Спектр свечения полосы 0–0 перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ молекулы SiH:
a — эксперимент, активация SiH₄ электронным пучком ($G = 0,5$ ст.л/мин, $x = 7$ мм, $E = 5$ кэВ, $I = 100$ мА, $d = 7,5$ мм); *б* — расчет ($T_{rot} = 2050$ К, $\alpha = 0,06$ нм)

Таблица 2

x , мм	C_{SiH_4} , %	T_{rot} , К	G , ст.л/мин
7	10	2170	2
7	1	1790	20
35	10	2290	2

не реализуется из-за использования свободной струи, что препятствует накоплению продуктов диссоциации в области электронно-пучковой плазмы.

При увеличении расхода газа-носителя (и соответственно уменьшении концентрации моносилана) измеренная вращательная температура уменьшилась с 2170 до 1790 К (см. табл. 2). По-видимому, это является следствием столкновительного энергообмена молекулы SiH в возбужденном состоянии с атомами газа-носителя. Возможность такого энергообмена показана в [4].

Излучение иона кремния в моносилансодержащей плазме возникает, как правило, в результате диссоциативного возбуждения молекулы SiH₄ электронным ударом. В полученных спектрах зарегистрированы линии иона кремния с длинами волн 412,807; 413,089 нм, а в спектрах свечения чистого моносилана и его смесей в микроволновом и тлеющем разрядах они отсутствуют. В экспериментах [6, 18], в которых моносилан и его смеси активировались электронным пучком, также не наблюдалось этих линий, хотя зафиксированы другие линии иона с $\lambda = 385,37$; 385,60; 386,26; 634,71; 637,14 нм. По-видимому, зарегистрированные в данной работе линии иона кремния обусловлены наличием большого

количества высокоэнергетичных электронов в электронно-пучковой плазме, а также большей плотностью газа в зоне активации. Это предположение подтверждается тем, что они наблюдались как в смеси моносилана с гелием, так и в чистом моносилане.

Заключение. Реализована методика нахождения вращательной температуры состояния $A^2\Delta$ молекулы SiH путем сравнения экспериментального и расчетного спектров полосы $0-0$ перехода $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$. Предположение о равновесном больцмановском заселении вращательных уровней оказалось справедливым, так как расчетные спектры хорошо коррелируют с экспериментальными. Сравнение с известными расчетными и экспериментальными данными показывает, что методика расчета спектра и нахождения вращательной температуры корректна.

Измеренная вращательная температура состояния $A^2\Delta$ молекулы SiH в свободной струе чистого моносилана и смеси He + SiH₄, активированной электронным пучком, находится в диапазоне 1700 ÷ 2300 К. Это согласуется с известными данными и подтверждает предположение о том, что излучение молекулы SiH возникает в результате диссоциативного возбуждения SiH₄ электронным ударом. Полученные значения вращательной температуры при различных концентрациях моносилана и расстояниях от сопла соответствуют предположению о столкновительном энергообмене молекулы SiH в возбужденном состоянии с атомами газа-носителя.

В спектрах свечения чистого моносилана и смеси моносилана с гелием впервые зарегистрировано излучение иона кремния с длинами волн 412,807 и 413,089 нм, что, по видимому, обусловлено наличием большого количества высокоэнергетичных активирующих электронов в электронно-пучковой плазме.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Perrin J., Delafosse E.** Emission spectroscopy of SiH in silane glow-discharge // J. Phys. D. Appl. Phys. 1980. V. 13. P. 759–765.
2. **Stamou S., Spiliopoulos N., Mataras D., Rapakoulias D.** About rotational temperature measurements and thermodynamic equilibrium in rf glow discharges // J. High Temp. Material Processes. 1999. V. 3. P. 39–50.
3. **Chelouah A., Marode E., Hartmann G., Achat S.** A new method for temperature evaluation in a nitrogen discharge // J. Phys. D. Appl. Phys. 1994. V. 27, N 5. P. 940–945.
4. **Schmitt J. P. M., Gressier P., Krishnan M., et al.** Production mechanism and reactivity of the SiH radical in silane plasma // J. Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 281–293.
5. **Perrin J., Schmitt J. P. M.** Emission cross section from fragments produced by electron impact on silane // J. Chem. Phys. 1982. V. 67. P. 167–176.
6. **Tsurubuchi S., Motohashi K., Matsuoka S., Arikawa T.** Dissociative excitation of SiH₄ by electron impact: emission cross sections for fragment species // J. Chem. Phys. 1992. V. 161, N 3. P. 493–500.
7. **Meeusen G. J., Ershov-Pavlov E. A., Meulenbroeks R. F. G., et al.** Emission spectroscopy on a supersonically expanding argon/silane plasma // J. Appl. Phys. 1992. V. 71, N 9. P. 4156–4163.
8. **Fantz U.** Spectroscopic diagnostics and modelling of silane microwave plasmas // J. Plasma Phys. Control. Fusion. 1998. V. 40, N 6. P. 1035–1056.
9. **Stamou S., Mataras D., Rapakoulias D.** Simulation of the SiH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) emission spectrum in a silane glow discharge and derivation of an improved set of molecular constants // J. Chem. Phys. 1997. V. 218, N 1/2. P. 57–69.
10. **Ребров А. К., Чекмарев С. Ф., Шарафутдинов Р. Г.** Влияние разреженности на структуру свободной струи азота // ПМТФ. 1971. № 1. С. 136–140.

11. **Kovacs I.** Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. London: Adam Hilger, 1969.
12. **Герцберг Г.** Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
13. **Klynning L., Lindgren B., Sassenberg U.** On the Λ -type doubling in the ground state of SiH // Phys. Scripta. 1979. V. 20. P. 617–619.
14. **Klynning L., Lindgren B.** The spectra of silicon hydride and silicon deuteride // Ark. Fysik. 1966. Bd 33, N 6. S. 73–91.
15. **Ram R. S., Engleman R., Bernath P. F.** Fourier transform emission spectroscopy of the $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ transition of SiH and SiD // J. Molec. Spectroscopy. 1998. V. 190. P. 341–352.
16. **Rochester G. D.** Die Banden-Spektren von SiH und SiD // Z. Phys. 1936. Bd 101. S. 769–784.
17. **Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С.** Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966.
18. **Sato T., Kono A., Goto T.** Level excitation of SiI fragments produced by 100 eV electron impact excitation on SiH₄ // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 9. P. 100–105.

*Поступила в редакцию 20/II 2003 г.,
в окончательном варианте — 20/III 2003 г.*
