На правах рукописи

БАЙСОВА БИБИГУЛЬ ТУЛЕГЕНОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ЗАСЕЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ПЛАЗМЕ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ

Специальность 01.04.08- физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

ТОМСК-2006

Работа выполнена в Омском Государственном

университете им. Ф.М. Достоевского

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
доцент Струнин Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор Бутов Владимир Григорьевич
доцент кафедры технической физики,
кандидат физико-математических наук
Луценко Юрий Юрьевич

Ведущая организация: НИИ Прикладной математики и
механики, г. Томск

Защита состоится «23» мая 2006 года в 14.30 часов в ауд.228 10-го учебного корпуса на заседании диссертационного совета ДС 212.025.01 при Томском политехническом университете (634050, г. Томск, пр. Ленина,30)

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «18 » апреля 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета Орлов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы широкое развитие получили исследования электрических разрядов в разреженной атмосфере химически активных газов. Повышение интереса к этой проблеме определяется тем, что в плазме газовых разрядов в атмосфере реакционного газа, интенсивно протекают реакции плазмохимического синтеза различных материалов, широко применяющихся в современной технике. Определяющую роль в этих процессах играют метастабильные состояния атомов и молекул. Связано это, прежде всего с тем, что энергия данных состояний достаточна, для того чтобы снизить энергетический порог реакции и повысить эффективность протекания плазмохимических процессов.

Непосредственное измерение концентраций метастабильных частиц сопряжено со значительными трудностями, вследствие малости вероятностей радиационных переходов с них. Для их регистрации используются спектральные методы поглощения излучения, а также косвенные методы – передача возбуждения на излучающие состояния малой примеси, например ртути, использование которых в разрядах затруднительно, поскольку возможно влияние на сигнал других возбужденных частиц, ионов и электронов.

При моделировании плазмохимических процессов с целью оптимизации технологических режимов и получения материалов с заданными свойствами становится актуальной разработка методик оценки заселенности метастабильных состояний.

Данная работа проводилась в Омском государственном университете им. Ф.М. Достоевского с 1998 года в рамках ФЦП «Интеграция академической науки и высшей школы» по направлению 2.1

«Развитие и поддержка системы совместных учебно-научных центров филиалов и кафедр университетов», а также в рамках НТП Миннауки «Научные основы конструирования новых материалов и создание новых технологий».

Цель работы: Исследование влияния заселенности метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота на кинетику роста пленок нитрида алюминия и аморфного кремния для оптимизации режимов осаждения.

Задачи исследований:

1. Разработка математической модели процессов возбуждения и девозбуждения метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в газоразрядной плазме.
2. Расчет и экспериментальные исследования заселенностей метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в плазме тлеющего и высокочастотного разрядов. Определение механизмов возбуждения и девозбуждения метастабильных состояний.
3. Исследование зависимости заселенности метастабильных состояний атомов аргона в плазме высокочастотного разряда в зависимости от давления (P =0,02÷0,1 Тор) в атмосфере чистого аргона и в смеси аргон-силан (95% Ar - 5%SiH_4).
4. Исследование зависимости заселенности метастабильного состояния молекул азота в плазме тлеющего разряда в зависимости от давления (P =0,002 ÷ 5Тор) и тока разряда (I =100 ÷ 400 мА).
5. Исследование скорости роста пленок нитрида алюминия в зависимости от тока тлеющего разряда и давления.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана оригинальная математическая модель процессов

6. Долганева С.Л., Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Заселенность электронного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекул азота в плазме тлеющего разряда //В сб. «Микросенсорика ИСМЭ СО РАН (Материалы и элементная база)», Омск, 2000, с. 157-162.
7. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Плотность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота в плазме газового разряда // В сб. «Микросенсорика ИСМЭ СО РАН (Материалы и элементная база)», Омск, 2001, с. 126-129.
8. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Б.Т. Байсова Б.Т. Определение заселенности колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ молекул азота в плазме тлеющего разряда // Тез. Межрегиональной научно-технической конференции «Многоцелевые гусеничные и колесные машины: разработка, производство, боевая эффективность, наука и образование», Омск, 2002, ч. 2, с.86-87.
9. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота в зоне отрицательного свечения тлеющего разряда // Тез. 3-го международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Плес, 2002, с. 417-419.
10. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекул азота в плазме положительного столба тлеющего разряда // Тез. III международного технологического конгресса, Омск, 2005, ч. 1, с. 327-328.

Список цитируемой литературы.

1. Струнин В.И., Пихо О.С., Шевелева Т.В., / Получение и исследование пленок нитрида алюминия, полученных химическим осаждением из паровой фазы в атмосфере реакционного газа с дополнительным возбуждением тлеющего разряда / Научное издание «МИКРОСЕНСОРИКА материалы и элементарная база» 2000 г.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Тихомиров И.А., Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Определение заселенности электронного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекул азота в плазме тлеющего разряда // ЖТФ, 2001, т. 71, № 5, с.25-27.

2. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Абсолютные заселенности метастабильных состояний аргона в плазме высокочастотного разряда // ЖТФ, 2003, т. 73, № 8, с.30-33.

3. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота в зоне отрицательного свечения тлеющего разряда // Деп. в ВИНИТИ 26.05.2005, № 752-В2005.

4. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т.Абсолютная заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота в плазме тлеющего разряда //ЖТФ, 2006, т. 76, № 2, с. 21-25.

5. Струнин В.И., Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Плотность метастабильных состояний атомов аргона в ВЧЕ разряде аргон-силановой плазмы //Тез. Всероссийской научной конференции «ФНТП-2004» ISBN 5-8021-0416-3 Петрозаводск, 2004, т. 2, с. 5-8.

возбуждения и девозбуждения метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота. В модель включены процессы, протекание которых наиболее вероятно с точки зрения их скорости. Произведен кинетический расчет заселенностей метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в плазме тлеющего и высокочастотного разрядов. Определены процессы, ответственные за возбуждение и девозбуждение метастабильных состояний.

2. Впервые проведены исследования заселенности метастабильных состояний атомов аргона в зависимости от давления (P =0,02 ÷ 0,1 Тор) в атмосфере смеси аргон-силан (95% Ar - 5%SiH_4).

3. Впервые определены заселенности метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота в вакуумно-дуговом разряде (ток дугового разряда i =25 А) при одновременном возбуждении тлеющего разряда.

4. Впервые проведены сравнительные исследования заселенности метастабильного состояния $N_2\left(A^3\Sigma_u^+\right)$ в положительном столбе и отрицательном свечении тлеющего разряда.

5. Впервые проведены исследования влияния заселенности метастабильного состояния молекул азота на скорость роста пленок нитрида алюминия в вакуумно – дуговом разряде при одновременном возбуждении тлеющего разряда.

<u>Положения, выносимые на защиту:</u>

1. Математическая модель процессов возбуждения и девозбуждения метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота.

2. Результаты моделирования процессов, определяющих заселенность метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота, механизмы возбуждения и девозбуждения метастастабильных состояний атомов

аргона и молекул азота в низкотемпературной плазме.

3. Результаты экспериментальных исследований заселенности метастабильных состояний атомов аргона в плазме высокочастотного разряда в атмосфере чистого аргона и в смеси аргон–силан в зависимости от давления (P =0,02 ÷ 0,1 Тор).

4. Результаты экспериментальных исследований по определению заселенностей метастабильного состояния молекулярного азота в зависимости от силы тока тлеющего разряда (I =100 ÷ 400 мА), давления (P =0,002 ÷ 5Тор) в плазме тлеющего и комбинированного (вакуумно-дуговой +тлеющий) разрядов.

5. Результаты экспериментальных исследований зависимости скорости образования тонких пленок нитрида алюминия от тока тлеющего разряда и давления.

Научная и практическая ценность работы:

Заключается в исследовании влияния заселенности метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота на кинетику роста пленок нитрида алюминия и аморфного кремния для оптимизации режимов осаждения.

Достоверность результатов подтверждается использованием при моделировании апробированных классических соотношений неравновесной химической кинетики. Полученные результаты расчетов соответствуют не противоречат теоретическим и экспериментальным данным других авторов.

Личный вклад автора заключается в проведении спектральных измерений по определению абсолютных интенсивностей спектральных линий и молекулярных полос, в проведении расчетов по определению заселенностей метастабильных состояний, а также разработке

корреляции между скоростью роста тонких пленок нитрида алюминия и заселенностью метастабильного состояния молекул азота.

Показано, что скорость образования пленок увеличивается с ростом заселенности метастабильного состояния молекул азота. При этом скорость роста пленок в положительном столбе тлеющего разряда выше аналогичной величины в отрицательном свечении.

Установлено, что скорость образования тонких пленок нитрида алюминия, при одновременном возбуждении тлеющего и дугового разрядов, увеличивается в 2-3 раза по сравнению с аналогичной величиной только в дуговом разряде, а разбавление аргона силаном позволяет увеличить скорость образования тонких пленок аморфного кремния на порядок. При этом адгезионная прочность [1], как и заселенность метастабильного состояния молекул азота, увеличивается с ростом тока тлеющего разряда. Следовательно, полученные результаты можно использовать для оптимизации технологического процесса осаждения пленок нитрида алюминия для снижения затрат на их производство для нужд микроэлектроники.

* *
*

Таким образом, диссертация, в соответствии с поставленной целью, является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальной задачи исследования влияния заселенности метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота на кинетику роста пленок нитрида алюминия и аморфного кремния для оптимизации режимов их осаждения.

выше, чем в смеси аргон-силан, что указывает на наличие дополнительного канала девозбуждения метастабильных атомов аргона на молекулах силана.

Сравнение полученных нами результатов расчета с данными экспериментальных исследований и результатами других авторов показало, что они различаются не более чем на 11 %, что указывает на адекватность разработанной модели.

3. Проведены экспериментальные исследования абсолютной заселенности метастабильного состояния молекулярного азота $A^3\Sigma_u^+$ в зависимости от давления (0,002 – 5,000 Тор) и тока тлеющего разряда (100 – 400 мА).

Показано, что заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ растет с ростом тока тлеющего разряда и уменьшением давления газа. С увеличением тока тлеющего разряда увеличивается концентрация электронов и, как следствие, растет число актов возбуждения молекул азота прямым электронным ударом. С увеличением давления газа заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ падает из-за дезактивации атомами и молекулами азота. При одновременном возбуждении тлеющего и дугового разрядов заселенность метастабильного состояния в два раза выше аналогичной величины в плазме тлеющего разряда при тех же условиях. Следовательно, в дуговом разряде происходит дополнительное возбуждение молекул.

4. Проведены экспериментальные исследования влияния заселенности метастабильного состояния молекул азота на скорость роста пленок нитрида алюминия в зависимости от давления (0,002 -0,06 Тор) и тока тлеющего разряда (100 – 400 мА). Установлено наличие

математической модели процессов, определяющих заселенности метастабильных состояний и интерпретации полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 3-ем Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (г. Плес, 2002), Всероссийской научной конференции «ФНТП-2004» (г. Петрозаводск, 2004), межрегиональной научно-технической конференции БРОНЯ-2002 (г. Омск, 2002), 3-ем международном технологическом конгрессе (г. Омск, 2005), а также на научных семинарах кафедры экспериментальной физики Омского государственного университета.

Публикации. По результатам работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 6 статей и 4 тезиса докладов на конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка литературы. Изложена на 130 страницах и содержит 43 рисунка и 41 таблицу. Список литературы состоит из 96 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость работы, приведено ее общее описание.

Первая глава посвящена анализу существующих методов определения заселенностей метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота, а также литературных данных по процессам, протекающим в плазме газовых разрядов с участием этих состояний. Кроме того, в главе проведен анализ характеристик тлеющего разряда в приложении к способам и механизмам возбуждения метастабильных состояний атомов и молекул.

Из литературных данных известно, что сведения об элементарных процессах, протекающих в плазме газовых разрядов, с участием метастабильных состояний атомов и молекул и методах оценки заселенности этих состояний носят ограниченный и противоречивый характер. В существующей по данному вопросу литературе информация о значениях заселенности метастабильных состояний и коэффициентах скоростей процессов приводится в очень узком диапазоне параметров плазмы. Поэтому возникает необходимость для оптимизации плазмохимических процессов напыления пленок детально исследовать заселенности метастабильных состояний атомов и молекул. Эти исследования целесообразно осуществить в широком диапазоне изменения параметров плазмы, что может быть достигнуто путем изменения давления газа, тока разряда, состава плазмообразующего газа.

Во второй главе представлена разработанная методика определения заселенности метастабильных состояний атомов аргона , а также результаты экспериментов по определению заселенностей метастабильных состояний атомов аргона в плазме высокочастотного разряда в атмосфере чистого аргона и в смеси аргон-силан.

В основе способов формирования пленок аморфного кремния лежит разложение силана (SiH_4) в электрическом разряде. Разложение силана в плазме ВЧ-разряда происходит по двум наиболее существенным каналам – в результате электронного удара и взаимодействия с метастабильными частицами аргона $Ar\left(3p_5 4s^3 P_{0,2}\right)$, если используется смесь $Ar + SiH_4$.

С целью определения влияния метастабильных состояний аргона

Выводы. Заключение

1. Разработана оригинальная математическая модель процессов заселения и девозбуждения метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в плазме газовых разрядов, позволяющая проводить расчет заселенностей метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в низкотемпературной плазме. С использованием этой модели были проведены расчеты заселенности метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота в зависимости от давления (0,002-5 Тор), тока разряда (100-400 мА) и состава плазмообразующего газа (N_2, Ar, 95% Ar -5% SiH_4).

Установлено, что заселение метастабильных состояний атомов аргона и молекул азота происходит путем возбуждения прямым электронным ударом, а также путем радиационных переходов атомов аргона ($3p_5 5p \rightarrow 3p_5 4s$) и молекул азота (переход $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$); девозбуждение метастабильных состояний происходит путем дезактивации атомами и молекулами газа, либо частицами примеси, а также путем дезактивации на стенках.

2. Проведены экспериментальные исследования заселенности метастабильных состояний атомов аргона в плазме высокочастотного разряда в зависимости от давления (0,02-0,1Тор) в атмосфере чистого аргона и смеси аргона с силаном (95% Ar – 5% SiH_4).

Установлено, что заселенность метастабильных состояний уменьшается с ростом давления газа, что объясняется дезактивацией метастабилей атомами аргона в основном состоянии. Значения заселенности метастабильных состояний в атмосфере чистого аргона

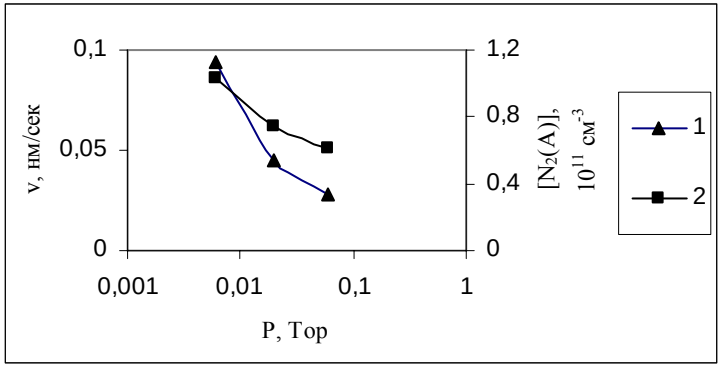

Рис. 12. Зависимость скорости роста пленок нитрида алюминия и заселенности состояния $A^3\Sigma_u^+$ в положительном столбе тлеющего разряда от давления (I =100 *мА*, i =25 *А*): 1- v ; 2- $\left[N_2\left(A^3\Sigma_u^+\right)\right]$.

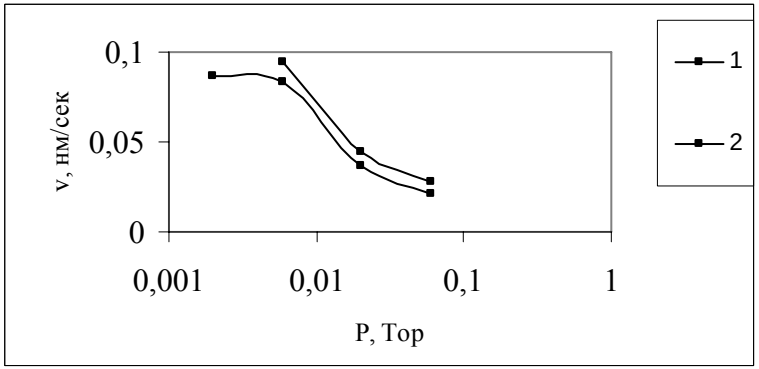

Рис. 13. Зависимость скорости роста пленок AlN от давления (I =100 *мА*, i =25 *А*): 1. пол. ст; 2. отр.св.

на процессы разложения молекул силана заселенности метастабильных состояний $^3P_0$ и $^3P_2$ аргона определялись, как в чистом аргоне, так и в смеси аргон-силан.

Исследуемый высокочастотный разряд возбуждался между электродами из нержавеющей стали в кварцевой трубке диаметром $25\ мм$ и длиной $70\ мм$. Возбуждение разряда производилось от ВЧ-генератора ЛД1-06, номинальная колебательная мощность которого на частоте $13{,}56\ мГц$ составляет $500\ Вт$.

Исследование заселенности проводилось в диапазоне давлений от $0{,}01$ до $0{,}1\ Тор$. Излучение разряда регистрировалось спектрографом *ИСП-30* с трехлинзовой системой освещения щели, ширина которой составляла $8\ мкм$.

Время экспозиции разряда выбиралось экспериментально и составило 45 минут. Для выбора времени экспозиции спектр разряда фотографировался при различных значениях времени экспозиции. За оптимальное время экспозиции было принято время, которому соответствовало почернение в спектре разряда, лежащее в области нормальных почернений характеристической кривой фотопластинки.

Для получения абсолютных интенсивностей спектральных линий была проведена калибровка системы по эталонной лампе *Cu-8-200V*.

Фотопластинка расшифровывалась на спектропроекторе *СПП-2М* и фотометрировалась на микрофотометре *МФ-4*, ширина щели которого составила S =15 *мкм*.

При проведении эксперимента в спектре разряда были выявлены 3 линии, соответствующие процессам излучательных переходов

($3p_9 \to 1s_5$, $3p_2 \to 1s_3$, $3p_7 \to 1s_5$), при которых происходит заселение метастабильных состояний (табл.1).

Заселенность уровней $3p_9$, $3p_2$ и $3p_7$ конфигурации $3p_5 5p$ определялась по интенсивности спектральных линий, длины волн которых представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Значения вероятностей переходов и сил осцилляторов для линий атомов аргона.

λ, *Å*	*Переход*	$f_{1,2} \cdot 10^3$	g_1	g_2	A, 10^6 *сек*$^{-1}$	E_1, *эВ*	E_2, *эВ*
4164,18	$3p_9 \to 1s_5$	0,46	5	3	0,278	11,55	14,52
4181,88	$3p_2 \to 1s_3$	4,6	3	3	0,587	11,72	14,69
4200,67	$3p_7 \to 1s_5$	3,8	5	7	1,031	11,55	14,50

Расчет заселенности этих уровней проводился по формуле:

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

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

Вероятность оптического перехода A определялась по формуле:

состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота, так и скорость образования пленок в плазме положительного столба выше, чем в отрицательном свечении.

Полученная информация позволит корректировать соотношение внешних параметров газового разряда таким образом, чтобы оптимизировать процесс осаждения тонких пленок нитрида алюминия (скорость образования) и повысить их качество (адгезионную прочность).

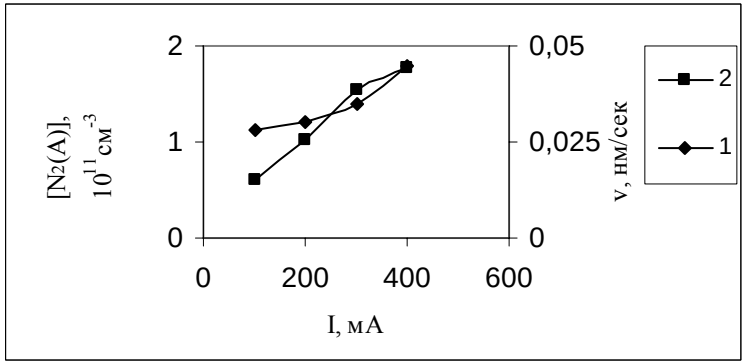

Рис. 11. Зависимость скорости роста пленок нитрида алюминия и заселенности состояния $A^3\Sigma_u^+$ в положительном столбе тлеющего разряда от тока тлеющего разряда (P =0,06 *Тор*, i =25 *А*): 1- $\left[N_2\left(A^3\Sigma_u^+\right)\right]$; 2- v .

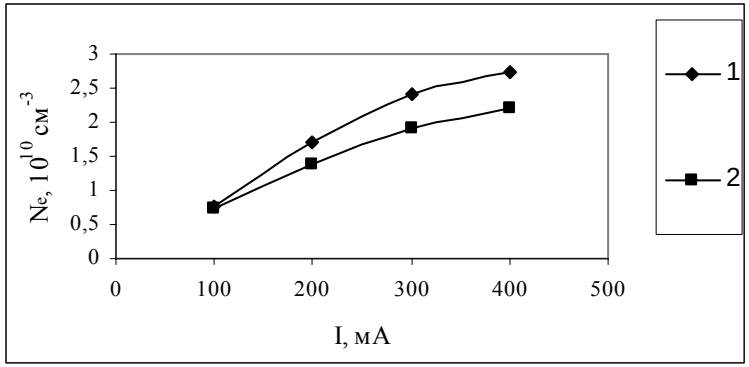

Рис. 10. Зависимость концентрации электронов от тока тлеющего разряда:

1. P =0,06 *Тор*, i =25*А; 2. . P*=0,06 *Тор*

Наблюдается рост концентрации $A^3\Sigma_u^+$ с уменьшением давления (рис. 8). Уменьшение заселенности этого состояния с ростом давления можно объяснить преимущественно тушением атомами (процесс №13, табл. 4) и молекулами азота (процесс №7, табл. 4).

<u>В четвертой главе</u> исследована зависимость скорости образования и адгезионной прочности (качества) пленок нитрида алюминия от тока тлеющего разряда и давления азота. В результате проведенных исследований установлено, что скорость роста пленок (рис.11, 12) и их адгезионная прочность увеличиваются с ростом тока тлеющего разряда и снижением давления газа. Что указывает на то, что скорость образования пленок нитрида алюминия и их качество повышаются с ростом заселенности метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекул азота.

На рис. 13 представлена скорость роста пленок нитрида алюминия от давления при напылении в положительном столбе и отрицательном свечении тлеющего разряда. Как и заселенность метастабильного

$$A = 0{,}67 \cdot 10^8 \left(g_1 f_{1,2}\right) / \left(g_2 \lambda^2\right), \quad сек^{-1} \qquad (2)$$

где g_1 и g_2 - статистические веса соответственно нижнего и верхнего уровней; $f_{1,2}$ - сила осциллятора; λ - длина волны, *мкм*.

Время экспозиции лампы t_1 составило 10 *сек*.

Спектральная плотность излучения $E(\lambda, T_л)$ определялась по формуле:

$$E(\lambda, T_л) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T_л}\right)} \varepsilon_{\lambda,T} \quad , \qquad (3)$$

где $\varepsilon_{\lambda,T}$ - спектральный коэффициент теплового излучения [16]; $T_л$ - температура лампы при равенстве мощности излучения разряда и лампы (равенство почернений фотоэмульсии в спектре излучения разряда и лампы).

На рис.1 представлена зависимость уровня $3p_2$ конфигурации $3p_5 5p$ атома аргона от давления в атмосфере чистого аргона и в смеси аргон-силан.

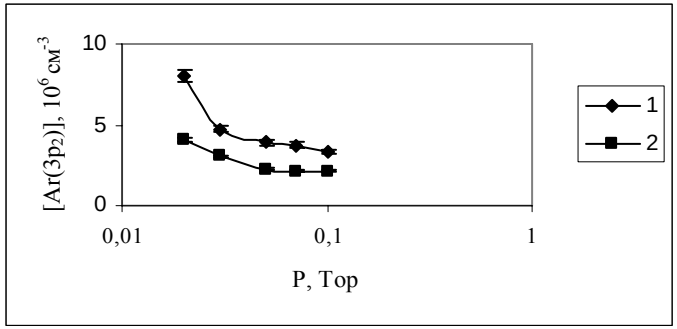

Рис.1. Зависимость заселенности уровня $3p_2$ конфигурации $3p_5 5p$ атомов аргона от давления: 1- Ar; 2- $Ar - SiH_4$.

Определение абсолютной заселенности метастабильных состояний $1s_5$ и $1s_3$ аргона в атмосфере чистого аргона проводилось из решения уравнения баланса:

$$k_1 N_S N_e - N_P N_e \left(k_2 + k_3 + k_4\right) - k_5 N_P N_S - \\ - k_7 \left(N_P\right)^2 - D\frac{N_P}{\Lambda^2} + \sum_i A_i N_i = 0 \quad , \qquad (4)$$

в атмосфере аргона с силаном:

$$k_1 N_S N_e - N_P N_e \left(k_2 + k_3 + k_4\right) - k_5 N_P N_S - k_7 \left(N_P\right)^2 \\ - \left(k_9 + k_{10}\right) N_P N_{SiH_4} - D\frac{N_P}{\Lambda^2} + \sum_i A_i N_i = 0 \quad , \qquad (5)$$

где N_P - заселенность метастабильного состояния; N_S -концентрация атомов в основном состоянии; N_{SiH_4} - концентрация молекул силана; A_i - вероятность перехода; N_i - концентрация атомов аргона на уровнях

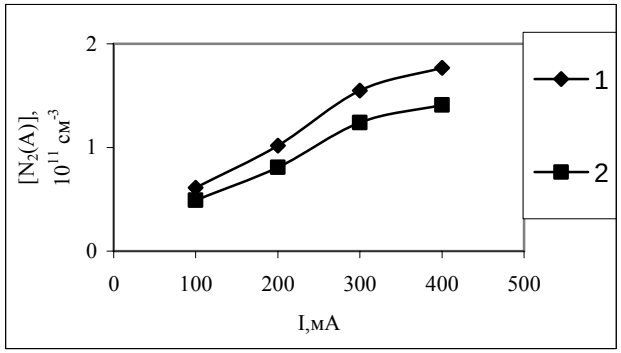

Рис. 9. Заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота от тока тлеющего разряда: 1. P=0,06 *Тор*, i=25 *А*; 2. . P=0,06 *Тор*.

Основной поток заселения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в разряде обусловлен прямым возбуждением молекул электронным ударом (процесс №1, табл. 4) и дезактивацией состояния $B^3\Pi_g$ в результате радиационных переходов (процесс №2, табл. 4) и тушения молекулами азота (процесс №3, табл. 4). Дезактивация молекул $N_2\left(A^3\Sigma_u^+\right)$ происходит либо на стенке ($P < 1$ *Тор*), либо при соударениях с атомами и молекулами в объеме ($P > 1$ *Тор*). С увеличением тока разряда заселенность состояния $A^3\Sigma_u^+$ растет, что обусловлено увеличением концентрации электронов N_e (рис. 10).

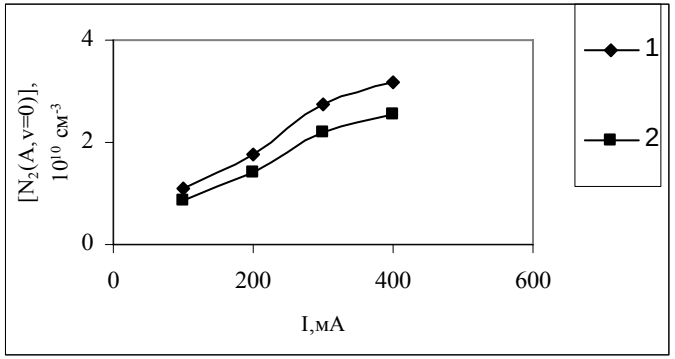

Рис. 7. Заселенность нулевого колебательного уровня метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота от тока тлеющего разряда:

1. i =25 *А*, P =0,06 *Тор* (пол.ст.); 2. P =0,06 *Тор*(пол.ст.).

Полная заселенность метастабильного состояния молекулы азота растет с уменьшением давления (рис. 8) и ростом силы тока тлеющего разряда (рис. 9).

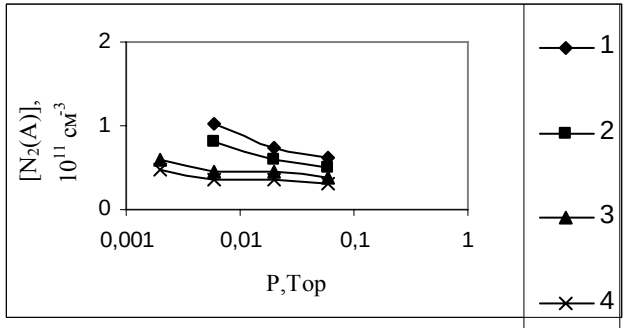

Рис. 8. Заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота от давления:

1. i =25 *А* , I = 100 *мА* (пол.ст.); 2. I = 100 *мА* (пол.ст.);

3. i =25 *А* , I = 100 *мА* (отр.св.); 4. I = 100 *мА* (отр.св.).

$3p_5 5p$, переходящих с излучением на метастабильный уровень; D - коэффициент диффузии; N_e -концентрация электронов; k_1 - k_5, k_7, k_9, k_{10} - коэффициенты скоростей процессов, приведенных в табл.2.

Таблица 2.

Основные процессы заселения и девозбуждения метастабильных уровней атома аргона.

№	Процесс	Коэф-т скорости процесса k_i , *см³·сек⁻¹*
1.	$Ar(3p^6\ {}^1S_0)+e \rightarrow Ar(3p^5 4s\ {}^3P_{0,2})+e$	$3{,}1\cdot 10^{-11}$
2.	$Ar(3p^5 4s\ {}^3P_{0,2})+e \rightarrow Ar(3p^6\ {}^1S_0)+e$	$3{,}5\cdot 10^{-10}$
3.	$Ar(3p^5 4s\ {}^3P_{0,2})+e \rightarrow Ar(3p^5\ 5p)+e$	$5\cdot 10^{-7}$
4.	$Ar(3p^5 4s\ {}^3P_{0,2})+e \rightarrow Ar^+ + 2e$	10^{-13}
5.	$Ar(3p^5 4s\ {}^3P_{0,2})+Ar(3p^6\ {}^1S_0) \rightarrow 2Ar(3p^6\ {}^1S_0)+h\nu$	$3\cdot 10^{-15}$

Таблица 2. (продолжение)

№	Процесс	Коэф-т скорости процесса k_i, $см^3 \cdot сек^{-1}$
6.	$Ar(3p^5 4s\ ^3P_{0,2}) \xrightarrow{стенка} Ar(3p^6\ ^1S_0)$	$[360/(PR^2)]$ $сек^{-1}$ $(T_г/300)^{12}$
7.	$2Ar(3p^5 4s\ ^3P_{0,2}) \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	10^{-9}
8.	$Ar(3p^5 5p) \rightarrow Ar(3p^5 4s\ ^3P_{0,2}) + h\nu$	$10^6\ сек^{-1}$
9.	$Ar(3p^5 4s\ ^3P_{0,2}) + SiH_4 \rightarrow Ar + SiH_3 + H$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$
10.	$Ar(3p^5 4s\ ^3P_{0,2}) + SiH_4 \rightarrow Ar + SiH_2 + 2H$	$2{,}64 \cdot 10^{-10}$

В плазме инертных газов возбуждение электронных уровней целиком определяется суммой прямого (процесс №1, табл. 2) и ступенчатого (процесс №3, табл. 2) возбуждений электронным ударом, а дезактивация обусловлена тушением в результате столкновений с невозбужденными атомами (процесс №5, табл. 2). В дезактивации метастабильных уровней существенную роль играют процессы ступенчатого возбуждения (процесс №3, табл. 2) и ионизации атомов электронным ударом (процесс №4, табл. 2) и ассоциативная, и пеннинговская ионизации при столкновении двух метастабильных атомов (процесс №7, табл. 2). Кроме того, заметный вклад в их дезактивацию может давать диффузия и дезактивация на стенках (процесс №6, табл. 2).

Заселенность состояния $B^3\Pi_g$ растет с ростом тока разряда и уменьшением давления азота. Как видно из результатов уровень заселенности колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ в тлеющем разряде с одновременным возбуждением дуги в два раза выше, чем в плазме тлеющего разряда.

Заселенность нулевого колебательного уровня состояния $A^3\Sigma_u^+$ в зависимости от условий возбуждения разряда представлена на рис.6 и рис.7.

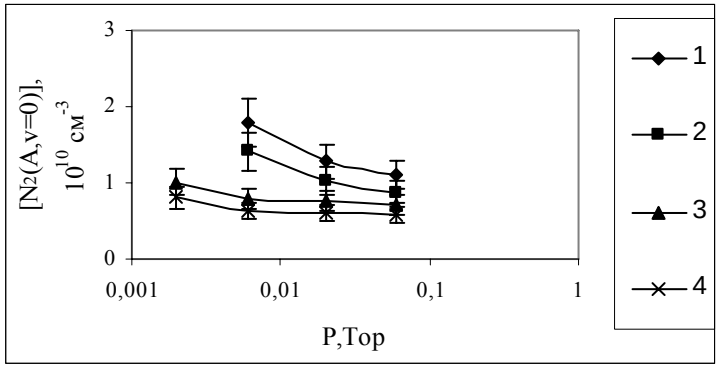

Рис. 6. Заселенность нулевого колебательного уровня метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота от давления:

1. i =25 *А*, I = 100 *мА* (пол.ст.); 2. I = 100 *мА* (пол.ст.);
3. i =25 *А*, I = 100 *мА* (отр.св.); 4. I = 100 *мА* (отр.св.).

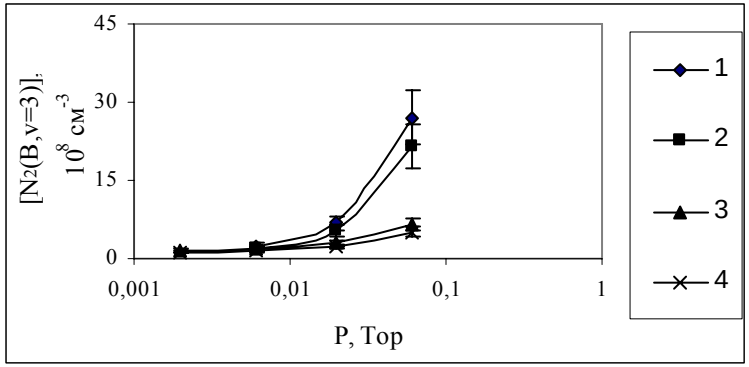

Рис.4. Зависимость заселенности третьего колебательного уровня состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота от давления:

1. i =25 *А*, I =100 *мА* (пол.ст.); 2. I =100 *мА* (пол.ст.);

3. i =25 *А*, I =100 *мА* (отр.св.); 4. I =100 *мА* (отр.св.).

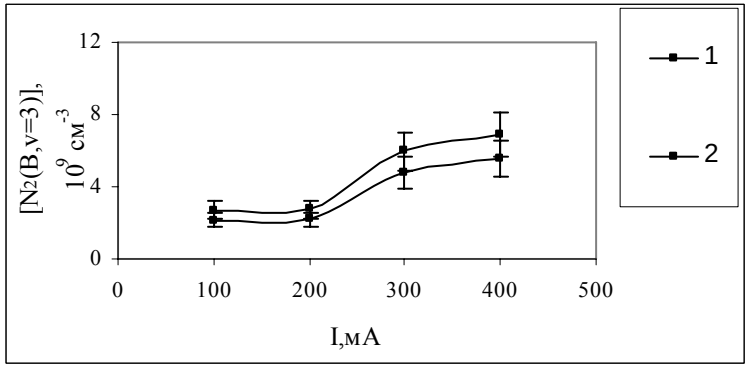

Рис. 5.Зависимость заселенности третьего колебательного уровня состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота от тока тлеющего разряда:

1. i =25 *А*, P =0,06 *Тор* (пол.ст.); 2. P =0,06 *Тор* (пол.ст.).

Результаты вычислений заселенности метастабильных состояний $^3P_0$ и $^3P_2$ представлены в табл. 3 (рис. 2, рис. 3).

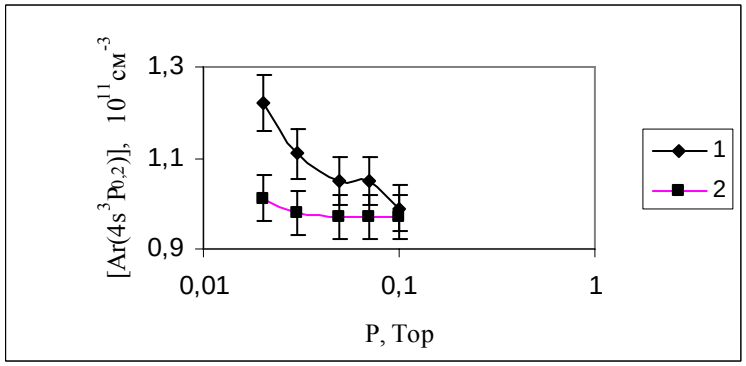

Рис.2. Зависимость заселенности метастабильных состояний аргона в атмосфере чистого аргона от давления: 1-$^3P_2$; 2-$^3P_0$.

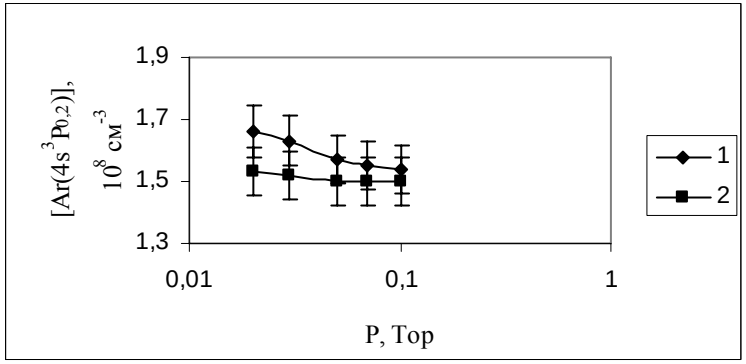

Рис.3. Зависимость заселенности метастабильных состояний аргона в смеси аргона с силаном от давления: 1-$^3P_2$; 2-$^3P_0$.

Таблица 3.

Заселенность метастабильных состояний аргона.

Метастабильное состояние	P, *Тор*	Ar	$Ar + SiH_4$
		N, 10^{10} *см*$^{-3}$	N, 10^{7} *см*$^{-3}$
$^3P_2$	0,02	12,2	16,6
	0,03	11,1	16,3
	0,05	10,5	15,7
	0,07	10,5	15,5
	0,1	9,9	15,4
$^3P_0$	0,02	10,1	15,3
	0,03	9,8	15,2
	0,05	9,7	15,0
	0,07	9,7	15,0
	0,1	9,7	15,0

Результаты расчетов показали, что заселенность метастабильных состояний аргона падает с ростом давления. Это объясняется тем, что с ростом давления увеличивается частота столкновений метастабильных атомов аргона с атомами аргона в основном состоянии (процесс №5, табл. 2) .

Заселенность метастабильных состояний в атмосфере смеси аргон-силан ниже, чем в атмосфере чистого аргона. Это указывает на эффективность протекания реакций (процессы №9, №10, табл. 2) разложения молекул силана при столкновении с метастабильными атомами аргона.

Путем решения системы уравнений (7-10) были определены заселенности колебательных уровней метастабильного состояния молекулы азота, заселенности основного и метастабильного состояний атомов азота, а также концентрация электронов.

Полная заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота определялась суммированием заселенностей отдельных колебательных уровней состояния $A^3\Sigma_u^+$.

Исследование заселенности метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ проводилось в тлеющем разряде, как в положительном столбе тлеющего разряда, так и в отрицательном свечении. При этом ток разряда менялся в диапазоне от 100 до 400 *мА,* давление – от 0,01 до 5 *Тор*. Кроме того, проводилось определение заселенности метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ в условиях напыления тонких пленок нитрида алюминия. При этом ток тлеющего разряда менялся в диапазоне от 100 до 400 *мА*, давление – от 0,002 до 0,06 *Тор*. Ток дугового разряда был постоянным и составлял 25 *А*. Зависимости заселенности колебательного уровня $v = 3$ состояния $B^3\Pi_g$ от давления газа и тока тлеющего разряда представлены на рис. 4 и рис. 5.

Таблица 6.

Возможные процессы заселения и дезактивации состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота.

№	Процесс	k_i, *см³·сек⁻¹*
6.	$2N_2(A) \to N_2(C) + N_2(X)$	$2 \cdot 10^{-11}$
15.	$N_2(A) + N_2(B) \to N_2(C) + N_2(X)$	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$
16.	$N_2(A) + N_2(X) \to N_2(C) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$
17.	$N_2(C) + N_2(X) \to N_2(A) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$
18.	$N_2(A) + e \to N_2(C) + e$	$2 \cdot 10^{-13}$
19.	$N_2(C) + e \to N_2(A) + e$	10^{-10}
26.	$N_2(X) + e \to N_2(C) + e$	$1{,}205 \cdot 10^{-11}$
27.	$N_2(B) + e \to N_2(C) + e$	$<1{,}3 \cdot 10^{-10}$
28.	$N_2(B) + N_2(X) \to N_2(C) + N_2(X)$	$<10^{-13}$
29.	$N_2(C) \to N_2(B) + h\nu$	$2{,}2 \cdot 10^{7}$ *сек⁻¹*
30.	$N_2(C) + N_2(X) \to N_2(B) + N_2(X)$	10^{-11}
31.	$N_2(C) + N_2(X) \to 2N_2(X)$	10^{-11}
32.	$N_2(C) + e \to N_2(B) + e$	10^{-8}

<u>В третьей главе</u> приведены результаты определения заселенности метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота в плазме тлеющего и вакуумно-дугового разрядов. Кроме того, исследована зависимость заселенности состояния $A^3\Sigma_u^+$ от условий возбуждения тлеющего разряда.

Заселенность метастабильного состояния молекулярного азота рассчитана из уравнения баланса, исходя из измерений заселенности возбужденного электронного состояния $B^3\Pi_g$.

Заселенность колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ молекулярного азота определялась по интенсивности электронно-колебательных полос первой положительной системы азота (переход $B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+$).

При этом в качестве интенсивности электронно-колебательного перехода использовалась площадь $S_{v'v''}$ под кривой $S(x)$, описывающей изменение наблюдаемого почернения соответствующей полосы вдоль координат спектрального прибора.

Значение $S_{v'v''}$ определялось методом численного интегрирования. Для этого предварительно проводилось фотометрирование полосы по контуру через величину $\Delta\lambda_0$ =0,01 *мм*.

Расчет заселенности колебательных уровней по интенсивности полос излучения проводился по формуле:

$$N_{v'} = \frac{\frac{d\lambda}{dx} K(\lambda; T_л) S_{v'v''}}{lh\nu_{v'v''} A_{v'v''}}, \qquad (6)$$

где $\frac{d\lambda}{dx}$ – обратная дисперсия, определяемая по спектрограмме; l – длина регистрируемой части разряда; $A_{v'v''}$ – вероятность электронно-колебательного перехода; $T_л$ -температура вольфрамовой ленты лампы *Cu-8-200V*; $S_{v'v''}$ - площадь под кривой почернения полосы; $K = \frac{E(\lambda, T_л)}{z(\lambda; T_л)}$ - калибровочный коэффициент; $z(\lambda; T_л)$ - отклонение по оси Y на спектрограмме при мощности излучения лампы $E(\lambda, T_л)$; $h\nu_{v'v''}$ - квант энергии излучения.

Суммарная погрешность определения заселенностей колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота не превышала 30 %.

Известно, что в стационарных условиях уровень заселенности возбужденных состояний атомов и молекул в разряде определяется целой совокупностью различных процессов. На основании имеющихся литературных данных по константам взаимодействия была составлена система энергетически возможных процессов заселения и девозбуждения метастабильного состояния молекул азота в тлеющем разряде.

На основе выбранных процессов было составлено уравнение баланса для состояния $(A^3\Sigma_u^+, v)$ молекулы азота, которое имеет вид:

Уравнение для основного состояния атома азота $N(^4S)$ и метастабильного $N(^2P)$ азота имеют вид:

$$\begin{aligned} &-k_{13}N_AN_S + k_{14}N_XN_P - k_{20}N_eN_S + k_{23}N_eN_P + \\ &+ k_{24}N_eN_X - k_{25}(N_S)^2N_X = 0 \end{aligned}, \qquad (8)$$

$$\begin{aligned} &k_{13}N_AN_S - k_{14}N_PN_X + k_{20}N_SN_e - \\ &k_{21}N_PN_S - \frac{D_P}{\Lambda^2}N_P - k_{23}N_eN_P = 0 \end{aligned}, \qquad (9)$$

Коэффициент диффузии атомов $N(^2P)$ к стенкам $D_P = 220/P$ *см²·сек⁻¹*.

Оценка концентрации электронов проведена путем измерения абсолютной интенсивности полосы испускания *3804,9 Å* второй положительной системы азота (переход $C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g$). Для состояния $C^3\Pi_u$ была составлена схема процессов заселения и девозбуждения (табл. 6), на основе которой было составлено уравнение баланса для этого состояния:

$$\begin{aligned} &k_6(N_A)^2 + k_{15}N_AN_B + k_{16}N_AN_X - k_{17}N_CN_X + \\ &+ k_{18}N_eN_A - k_{19}N_eN_C + k_{26}N_eN_X + k_{27}N_eN_B + \\ &+ k_{28}N_BN_X - A_{29}N_C - k_{30}N_CN_X - k_{31}N_CN_X - \\ &- k_{32}N_eN_C = 0 \end{aligned}, \qquad (10)$$

где N_C - заселенность нулевого колебательного уровня состояния молекулы азота.

девозбуждения состояний $N\left(^4S\right)$ и $N\left(^2P\right)$ атома азота приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Основные процессы образования и гибели атомов $N\left(^2P\right)$ ***и*** $N\left(^4S\right)$ ***в разряде в азоте.***

№	Процесс	k_i, *см³·сек⁻¹*
13.	$N_2(A)+N\left(^4S\right)\to N_2(X)+N\left(^2P\right)$	$5\cdot10^{-11}$
14.	$N_2(X)+N\left(^2P\right)\to N_2(A)+N\left(^4S\right)$	$5\cdot10^{-11}$
20.	$N\left(^4S\right)+e\to N\left(^2P\right)+e$	$(2\div6)\cdot10^{-1}$
21.	$N\left(^2P\right)+N\left(^4S\right)\to 2N\left(^4S\right)$	$1{,}8\cdot10^{-12}$
22.	$N\left(^2P\right)\xrightarrow{стенка}N\left(^4S\right)$	$\left(200/p(Тор\right.$ $\times\left(T_г/300\right)^{3/}$ $сек^{-1}$
23.	$N\left(^2P\right)+e\to N\left(^4S\right)+e$	$2\cdot10^{-9}$
24.	$N_2(X)+e\to 2N\left(^4S\right)+e$	$5{,}732\cdot10^{-12}$
25.	$2N\left(^4S\right)+N_2(X)\to 2N_2(X)$	$(0{,}2\div3)\cdot10^{-3}$ $см^6/сек^{-1}$

$$k_1N_XN_e+A_2N_B+N_BN_X(k_3+k_9)-N_AN_X(k_4+k_7+k_{16})-$$
$$(N_A)^2(k_5+k_6)-N_AN_e(k_8+k_{11}+k_{18})+k_{10}N_eN_B-\frac{D_A}{\Lambda^2}N_A-\qquad(7)$$
$$k_{13}N_AN_S+k_{14}N_XN_P-k_{15}N_AN_B+k_{17}N_CN_X+k_{19}N_CN_e=0,$$

где N_X - концентрация молекул азота в основном состоянии; N_A -заселенность колебательного уровня v метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота; N_B - заселенность колебательного уровня v' возбужденного состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота; N_P - заселенность метастабильного состояния атома азота; N_S - концентрация атомов азота в основном состоянии; N_e-концентрация электронов; $k_1, k_3-k_{11}, k_{13}-k_{19}$ - коэффициенты скоростей процессов, приведенные в табл. 4. Значение коэффициента k_9 определялось из соотношения детального баланса. Концентрация молекул N_X рассчитывалась по основному уравнению кинетической теории газов.

Таблица 4.

Основные процессы заселения и девозбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в разряде.

№	Процесс	k_i, *см³·сек⁻¹*
1.	$N_2(X)+e\to N_2(A)+e$	$1{,}654\cdot10^{-10}$
2.	$N_2(B)\to N_2(A)+h\nu$	$(1\div2)\cdot10^5$ *сек⁻¹*
3.	$N_2(B)+N_2(X)\to N_2(A)+N_2(X)$	$(1{,}3\div7{,}5)\cdot10^{-11}$
4.	$N_2(A)+N_2(X)\to N_2(B)+N_2(X)$	$3\cdot10^{-10}$
5.	$2N_2(A)\to N_2(B)+N_2(X)$	$1{,}2\cdot10^{-9}$
6.	$2N_2(A)\to N_2(C)+N_2(X)$	$2\cdot10^{-11}$
7.	$N_2(A)+N_2(X)\to 2N_2(X)$	$1{,}5\cdot10^{-16}$
8.	$N_2(A)+e\to N_2(X)+e$	10^{-8}
9.	$N_2(B)+N_2(X)\to 2N_2(A)$	$2{,}8\cdot10^{-10}$
10.	$N_2(B)+e\to N_2(A)+e$	$3\cdot10^{-9}$
11.	$N_2(A)+e\to N_2(B)+e$	$4\cdot10^{-9}$

Таблица 4. (продолжение)

№	Процесс	k_i, *см³·сек⁻¹*
12.	$N_2(A)\xrightarrow{\text{стенка}}N_2(X)$	$\frac{815}{p(\text{мм.рт.ст.})}\times(T_г/300)^{3/2}$ *сек⁻¹*
13.	$N_2(A)+N(^4S)\to N_2(X)+N(^2P)$	$5\cdot10^{-11}$
14.	$N_2(X)+N(^2P)\to N_2(A)+N(^4S)$	$5\cdot10^{-11}$
15.	$N_2(A)+N_2(B)\to N_2(C)+N_2(X)$	$4{,}6\cdot10^{-10}$
16.	$N_2(A)+N_2(X)\to N_2(C)+N_2(X)$	$3\cdot10^{-10}$
17.	$N_2(C)+N_2(X)\to N_2(A)+N_2(X)$	$3\cdot10^{-10}$
18.	$N_2(A)+e\to N_2(C)+e$	$2\cdot10^{-10}$
19.	$N_2(C)+e\to N_2(A)+e$	10^{-10}

*В данной и всех последующих таблицах для краткости записи электронное состояние обозначено только соответствующими латинскими буквами. Например, $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)\equiv N_2(X)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+,v)\equiv N_2(A)$.

Для решения уравнения необходимо оценить концентрацию атомов $N(^4S)$ и $N(^2P)$. Основные процессы возбуждения и