

УДК 533.92

DOI 10.17223/19988621/50/7

А.А. Ляхов, В.И. Струнин

**ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
В АРГОН-СИЛАНОВОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА<sup>1</sup>**

Путем численного решения уравнений диффузии для нейтральных компонентов с учетом протекания химических реакций в газовой фазе проведено моделирование состава аргон-силановой плазмы тлеющего разряда. Анализируется вклад наиболее значимых химических реакций в кинетику образования и гибели различных компонентов плазмы. Исследуется кинетика реагентов в зависимости от времени пребывания рабочего газа в разрядной зоне. Обсуждается вопрос о количестве компонентов, включаемых в модель. Показано, что для интервалов времени  $t \leq 10^{-2}$  с компоненты  $\text{Si}_n\text{H}_x$  ( $n \geq 3$ ) не существенны для моделирования химической кинетики пленкообразующих радикалов.

**Ключевые слова:** *силановая плазма, процессы переноса в химически активной плазме, аморфный кремний.*

В современной технологии производства электронных компонент большую роль играют пленочные материалы на основе кремния – аморфный и поликристаллический кремний, диэлектрики  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$  и др. Среди различных методов получения кремниевых пленок плазмохимические способы обладают некоторыми преимуществами. В неравновесной плазме протекание эндотермических реакций диссоциации осуществляется за счет процессов электронного удара, благодаря чему обеспечивается синтез нужных материалов при низкой температуре рабочего газа. Многокомпонентный состав, большое количество газофазных реакций и высокая химическая активность реагентов в плазмохимических системах осаждения осложняют экспериментальное изучение таких сред. Поэтому при их разработке широко применяют методы математического моделирования, с помощью которых выполняют расчеты многих параметров газоразрядной плазмы, важных с точки зрения разработки и оптимизации технологий [1].

К настоящему времени моделирование газовых разрядов достигло высокого уровня совершенства – разработаны комплексные модели, содержащие совместное описание электромагнитных процессов, кинетики электронного газа, процессов переноса заряженных частиц, химической кинетики реагентов, поверхностных процессов и др. Структурно эти модели состоят из нескольких взаимосвязанных блоков (модулей), моделирующих отдельные физико-химические процессы, протекающие в газовом разряде [2]. Полные модели газовых разрядов обеспечивают нахождение самосогласованных («плазменных») решений, но требуют значительных вычислительных ресурсов. В качестве альтернативы полномасштабному моделированию в некоторых случаях выступают более простые расчеты, в которых моделируются отдельные подсистемы плазменной среды. Так, рассмотрение процессов переноса и химических превращений нейтральных частиц в объ-

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-42-550936 p\_a.

еме разряда в виде независимой задачи имеет самостоятельное значение, поскольку позволяет сравнительно простым образом оценить пространственно-временное распределение компонентов плазмы, ответственных за формирование пленок. Объем вычислений при этом оказывается небольшим. Такой подход неоднократно применялся для расчета состава плазмы в силансодержащих газах [3–6]. Естественно, что электрические характеристики плазмы (концентрация электронов, напряженность электрического поля и др.) вводятся в модель в таком случае в качестве свободных параметров. Величины этих параметров могут быть взяты из экспериментальных данных.

В процессе моделирования химической кинетики плазменных частиц параллельно с решением основной задачи – определением концентрации компонентов, представляется полезным рассматривать удельные вклады отдельных реакций в прирост или убыль наиболее значимых продуктов разложения. Такая информация позволяет установить взаимосвязи между содержанием компонентов в газовой фазе и наиболее существенными химическими реакциями, а также исследовать вопросы о дополнительных каналах образования радикалов (например, при внесении добавок в исходную рабочую смесь или усложнении описания элементарных процессов). В конечном итоге это дает возможность глубже понять как механизмы плазмохимического процесса, так и пути воздействия на него.

В данной работе с использованием диффузионной модели переноса нейтральных частиц проведен анализ кинетики реакций, ответственных за образование и убыль наиболее важных компонентов, при режимах, соответствующих осаждению пленок аморфного кремния в аргон-силановой плазме тлеющего разряда.

### Постановка задачи

Математической основой модели служат уравнения диффузии нейтральных частиц в газоразрядной камере цилиндрической геометрии с учетом химических реакций, протекающих в газовой фазе:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = D_k \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n_k}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2} \right) + S_k(r, z), \quad (1)$$

где  $n_k = N_k/N_1$  – относительная концентрация нейтральных частиц сорта  $k$  ( $N_1$  – начальная концентрация молекулярного компонента рабочей смеси);  $D_k$  – скалярный коэффициент диффузии;  $S_k(r, z)$  – источниковое слагаемое, учитывающее рождение и гибель реагентов сорта  $k$  в результате химических реакций. Если ограничиться только бимолекулярными реакциями, то выражение для этого слагаемого можно представить в виде

$$S_k(r, z) = \sum_{i=1}^{L_k} w_{k,i} N_1 k_i n_{A(i)} n_{B(i)} - n_k \sum_{j=1}^{P_k} N_1 k_j^* n_{C(j)}. \quad (2)$$

Прирост концентрации определяет первая сумма в (2), где  $w_{k,i}$  – стехиометрический коэффициент  $k$ -го компонента, рождающегося в  $i$ -й реакции;  $n_{A(i)}$  и  $n_{B(i)}$  обозначают концентрации реагентов сортов  $A(i)$  и  $B(i)$  в реакции с порядковым номером  $i$  и константой скорости  $k_i$ . Здесь индексная запись  $A(i)$  указывает на зависимость сорта реагентов от  $i$ -й реакции. Второе слагаемое в (2) учитывает полную убыль компонента в различных реакциях с частицами сортов  $C(j)$ , протекающих с константами скоростей  $k_j^*$ . Пределы сумм  $L_k$  и  $P_k$  – количество реакций, отвечающих за прирост и убыль компонента  $k$  соответственно.

Для всех компонентов на границе расчетной области используются соотношения, вытекающие из равенства падающего и отраженного потоков. Вероятность прилипания при этом характеризуется эффективным коэффициентом прилипания  $\beta_k$ .

$$D_k \frac{\partial n_k}{\partial q} \bigg|_{\substack{r=R \\ z=L}} = \frac{\beta_k n_k v_{T,k}}{2(2-\beta_k)}, \quad q = r, z, \quad (3)$$

где  $v_T = \sqrt{8kT/\pi M}$  – средняя скорость частиц с массой  $M$ . На оси используется условие симметрии радиального потока

$$D_k \frac{\partial n_k}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0. \quad (4)$$

Система взаимосвязанных уравнений (1) с граничными условиями (3), (4) аппроксимируется конечно-разностной двухслойной продольно-поперечной схемой на равномерной пространственной сетке. Порядок аппроксимации схемы равен  $O(\tau + h_r^2 + h_z^2)$ , где  $\tau$  – шаг интегрирования по времени,  $h_r$  и  $h_z$  – шаги пространственной сетки по координатам  $r$  и  $z$ . Краевые условия аппроксимировались формулами второго порядка точности. Получаемые в результате дискретизации системы линейных уравнений решаются методом прогонки на каждом временном полуслое.

Выбор количества компонентов и связанных с ними реакций, включаемых в модель, в полимеризующемся газе, к которым относится силан, не вполне однозначен. В первую очередь, это касается элементов, появляющихся в результате вторичных реакций. Для них априорно сложно предсказать кинетические взаимосвязи и скорость накопления в объеме разряда. Здесь был использован набор, который помимо рабочего газа  $\text{Ar} + \text{SiH}_4$  включает следующие компоненты:  $\text{SiH}_x$ , ( $x = 1-3$ ),  $\text{Si}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_y$  ( $y = 2-6$ ),  $\text{Si}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ , а также метастабильные состояния аргона  $\text{Ar}^*$ . Такой набор можно считать достаточным для описания начальных стадий полимеризации силана. Ниже в разделе 3 показано, что если специальным образом не интересоваться кинетикой тяжелых радикалов, то для не слишком больших времен пребывания газа компонентный состав модели может быть сокращен.

Коэффициенты диффузии компонентов  $D_k$  предварительно рассчитывались по формуле Уилке для многокомпонентных смесей [5]:

$$D_k = (n - n_k) \left[ \sum_{j=1, j \neq k} n_j / D_{jk} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где  $n$  – суммарная концентрация смеси,  $n_k$  – концентрация  $k$ -го компонента,  $D_{jk}$  – коэффициенты бинарной диффузии, которые, в свою очередь, вычислялись по формуле молекулярно-кинетической теории через параметры потенциала Леннарда – Джонса [7]:

$$D_{jk} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi k_B T / 2\mu_{jk})^{1/2}}{N\pi\sigma_{jk}^2\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} = 1.412308 \frac{\sqrt{T^3/\mu_{jk}}}{p\sigma_{jk}^2\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}. \quad (6)$$

Здесь  $T$  – температура газа в К,  $\mu_{jk} = m_j m_k / (m_j + m_k)$  – приведенная масса частиц  $j$ -го и  $k$ -го сортов в а.е.м.,  $p = Nk_B T$  – давление в Торр,  $\sigma_{jk} = (\sigma_j + \sigma_k)/2$  – эффективный диаметр сечения столкновения частиц в ангстремах.  $T_{jk}^* = k_B T / \epsilon_{jk}$  – характеристическая температура, где  $\epsilon_{jk} = (\epsilon_j \epsilon_k)^{1/2}$  – глубина ямы потенциала межмолекулярного взаимодействия,  $\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)$  – интеграл столкновений для переноса массы, нормированный на  $\Omega$ -интеграл для модели твердых сфер. Вычисление  $\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)$  проводится

по аппроксимационной формуле, приведенной в [7]. Параметры  $\sigma_j, \epsilon_j$  для компонентов модели взяты из [4, 7].

Значения коэффициентов диффузии  $D_k$ , а также коэффициентов прилипания  $\beta_k$ , использованные в расчете приведены в табл. 1. Список химических реакций, включенных в модель, представлен в табл. 2. Константы скоростей процессов с участием электронов, (реакции R1-R9), определяются в модели по функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) путем численного решения однородного уравнения Больцмана (в таблице они отмечены символом F). При расчете ФРЭЭ использовались известные данные по сечениям столкновений электронов с Ar и SiH<sub>4</sub> [7]. Значения остальных констант скоростей взяты из [4, 7, 8].

Таблица 1

Коэффициенты диффузии ( $p = 0.1$  Торр,  $T = 500$  К) и прилипания [7]

Компонент	$D_k, \text{см}^2/\text{с}$	$\beta_k$
SiH <sub>4</sub>	140.30	0.00
Ar	167.78	0.00
SiH <sub>3</sub>	150.42	0.15
SiH <sub>2</sub>	162.10	1.00
SiH	176.18	1.00
Si	123.41	1.00
H	1149.40	0.00
H <sub>2</sub>	677.96	0.00
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	106.41	1.00
Si <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	103.40	1.00
Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100.62	1.00
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97.75	0.15
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	95.12	0.00
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74.21	0.00
Si <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93.77	0.15
Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67.91	0.15
Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	67.84	0.00
Si <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	57.35	0.15
Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	57.31	0.00
Ar*	148.59	0.00

Таблица 2

Химические реакции и константы их скоростей

№	Реакция	$k, \text{см}^3/\text{с}$	№	Реакция	$k, \text{см}^3/\text{с}$
1	$e + \text{SiH}_4 = e + \text{SiH}_3 + \text{H}$	F	30	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$3.56 \cdot 10^{-9}$
2	$e + \text{SiH}_4 = e + \text{SiH}_2 + 2\text{H}$	F	31	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
3	$e + \text{SiH}_4 = \text{SiH} + \text{H} + \text{H}_2 + e$	F	32	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$	$6.70 \cdot 10^{-12}$
4	$e + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_2 + \text{H}_2 + e$	F	33	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.30 \cdot 10^{-12}$
5	$e + \text{H}_2 = e + 2\text{H}$	F	34	$\text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 = \text{Si}_2\text{H}_5$	$1.70 \cdot 10^{-12}$
6	$e + \text{Si}_2\text{H}_6 = e + \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	F	35	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	$1.97 \cdot 10^{-11}$
7	$e + \text{Si}_2\text{H}_6 = e + \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	F	36	$\text{Ar}^* + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_2 + 2\text{H} + \text{Ar}$	$2.60 \cdot 10^{-10}$
8	$e + \text{Ar} = e + \text{Ar}^*$	F	37	$\text{Ar}^* + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$	$1.40 \cdot 10^{-10}$
9	$e + \text{Ar}^* = e + \text{Ar}$	F	38	$\text{Ar}^* + \text{H}_2 = 2\text{H} + \text{Ar}$	$7.00 \cdot 10^{-11}$
10	$e + \text{Ar}^* = e + \text{Ar}^+ + e$	F	39	$\text{Ar}^* + \text{SiH}_3 = \text{SiH}_2 + \text{H} + \text{Ar}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
11	$\text{SiH}_4 + \text{H} = \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$2.80 \cdot 10^{-11}$	40	$\text{Ar}^* + \text{SiH}_2 = \text{SiH} + \text{H} + \text{Ar}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
12	$\text{SiH}_4 + \text{SiH} = \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2.18 \cdot 10^{-11}$	41	$\text{Ar}^* + \text{SiH} = \text{Si} + \text{H} + \text{Ar}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$

Окончание табл. 2

№	Реакция	$k$ , см <sup>3</sup> /с	№	Реакция	$k$ , см <sup>3</sup> /с
13	$\text{SiH}_4 + \text{SiH} = \text{Si}_2\text{H}_5$	$2.50 \cdot 10^{-12}$	42	$\text{Ar}^* + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Si}_2\text{H}_4 + 2\text{H} + \text{Ar}$	$6.60 \cdot 10^{-10}$
14	$\text{SiH}_3 + \text{H} = \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$5.00 \cdot 10^{-10}$	43	$\text{Ar}^* + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Si}_2\text{H}_2 + 2\text{H} + \text{Ar}$	$6.60 \cdot 10^{-10}$
15	$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 = \text{SiH}_4$	$7.66 \cdot 10^{-15}$	44	$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* = \text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{e}$	$8.00 \cdot 10^{-9}$
16	$\text{SiH}_2 + \text{H} = \text{SiH} + \text{H}_2$	$2.31 \cdot 10^{-11}$	45	$\text{SiH}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Si}_3\text{H}_8$	$2.03 \cdot 10^{-11}$
17	$\text{SiH}_2 + \text{SiH} = \text{Si}_2\text{H}_3$	$7.22 \cdot 10^{-13}$	46	$\text{SiH} + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Si}_3\text{H}_7$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
18	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$3.00 \cdot 10^{-11}$	47	$\text{SiH}_2 + \text{Si}_3\text{H}_8 = \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
19	$\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 = \text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.08 \cdot 10^{-9}$	48	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3 = \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
20	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_2 = \text{Si}_2\text{H}_5$	$3.77 \cdot 10^{-13}$	49	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_2\text{H}_5 = \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
21	$\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_4 = \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.00 \cdot 10^{-10}$	50	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
22	$\text{SiH} + \text{H} = \text{Si} + \text{H}_2$	$1.70 \cdot 10^{-10}$	51	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{H} = \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
23	$\text{SiH}_4 + \text{Si} = \text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.62 \cdot 10^{-13}$	52	$\text{SiH} + \text{Si}_3\text{H}_8 = \text{Si}_4\text{H}_9$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
24	$\text{SiH}_2 + \text{Si} = \text{Si}_2\text{H}_2$	$4.53 \cdot 10^{-13}$	53	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H} = \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
25	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 = \text{Si}_2\text{H}_6$	$1.05 \cdot 10^{-11}$	54	$\text{SiH} + \text{Si}_4\text{H}_{10} = \text{Si}_5\text{H}_{11}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
26	$\text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{Si}_2\text{H}_3$	$4.94 \cdot 10^{-11}$	55	$\text{SiH}_2 + \text{Si}_4\text{H}_{10} = \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
27	$\text{Si}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{Si}_2\text{H}_4$	$1.40 \cdot 10^{-11}$	56	$\text{SiH}_3 + \text{Si}_4\text{H}_{10} = \text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
28	$\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5 = \text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6$	$5.00 \cdot 10^{-13}$	57	$\text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{H} = \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
29	$\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6 = \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5$	$2.76 \cdot 10^{-12}$			

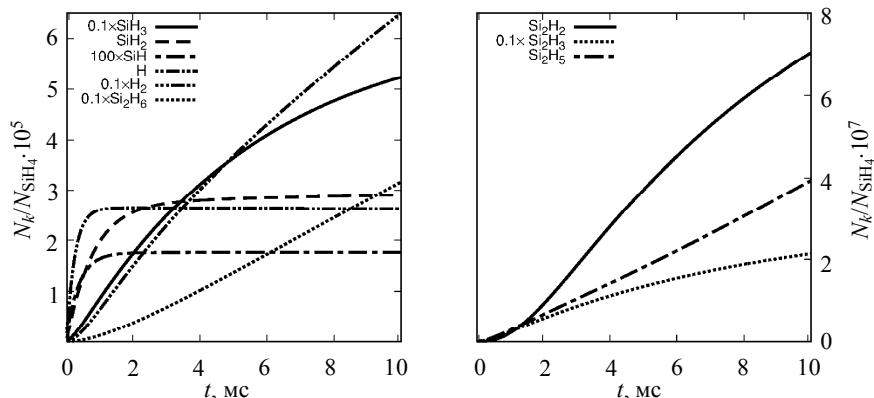
Связь системы уравнений (1) с плазменными параметрами в данной модели осуществляется через пространственный профиль концентрации электронов и значения констант скоростей электронно-индуцированных процессов, фигурирующих в членах  $S_k(r, z)$ . Концентрации электронов устанавливалась равной  $n_e = 10^8 \text{ см}^{-3}$ . По длине разрядного промежутка распределение электронов задавалось равномерным, а по радиусу аппроксимировалось косинусоидальным спадом. Начальная концентрация метастабильных частиц аргона была принята  $0.01n_e$ .

### Результаты и их обсуждение

Расчет состава выполнялся для плазмохимического реактора с радиусом  $R = 6 \text{ см}$  и длиной  $L = 3 \text{ см}$ . Задавались следующие параметры: рабочий газ  $\text{Ar} + 5\% \text{ SiH}_4$ , давление  $p = 0.1 \text{ Торр}$ , температура  $T = 500 \text{ К}$ . Величина приведенного поля  $E/N$ , необходимая для расчета ФРЭЭ, принималась равной  $1 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ .

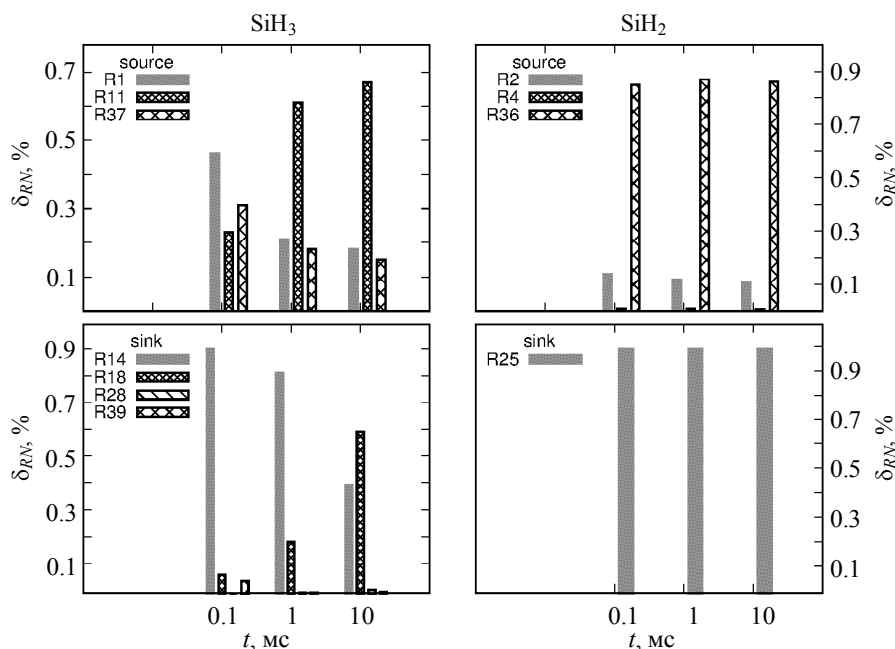
Зависимости относительных концентраций компонентов от времени приведены на рис. 1. Концентрация  $\text{SiH}_3$ , наиболее важного радикала для осаждения пленок, относительно медленно выходит на стационарный уровень. Концентрации атомарного водорода и радикала  $\text{SiH}$  принимают стационарные значения в течение  $10^{-3} \text{ с}$ . Несколько позже устанавливается концентрация  $\text{SiH}_2$ . Молекулярный водород, образующийся при диссоциации силана, имеет значительное содержание в составе плазмы. Его концентрация сопоставима с концентрацией  $\text{SiH}_3$ . Обращает на себя внимание большое количество синтезируемого дисилана  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , который, как и  $\text{H}_2$ , накапливается в объеме. Концентрации радикалов  $\text{Si}_2\text{H}_x$  ( $2 \leq x \leq 5$ ) для указанного временного интервала примерно на 2 порядка меньше, чем концентрации радикалов  $\text{SiH}_3$  (относительная концентрация  $\text{Si}_2\text{H}_4$  очень мала,  $\sim 10^{-13}$ ), но скорость накопления этих компонентов достаточно высокая.

На рис. 2 – 4 представлены гистограммы удельных вкладов химических реакций, наиболее существенным образом влияющих на кинетику изменения некоторых компонентов аргон-силановой плазмы. В каждой гистограмме приведены три группы данных, соответствующих времени пребывания газа в реакторе  $t = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  и  $10^{-2} \text{ с}$ .



**Рис. 1.** Концентрации компонентов в аргон-силановой плазме (Ar+5 % SiH<sub>4</sub>,  $p = 0.1$  Торр.,  $E/N = 1 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>)

**Fig. 1.** Densities of components in an argon-silane plasma (Ar+5 % SiH<sub>4</sub>,  $p = 0.1$  Torr, and  $E/N = 1 \cdot 10^{-15}$  V·cm<sup>2</sup>)



**Рис. 2.** Относительный вклад реакций в прирост (source) и убыль (sink) радикалов SiH<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub> для трех значений времени  $t = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  с

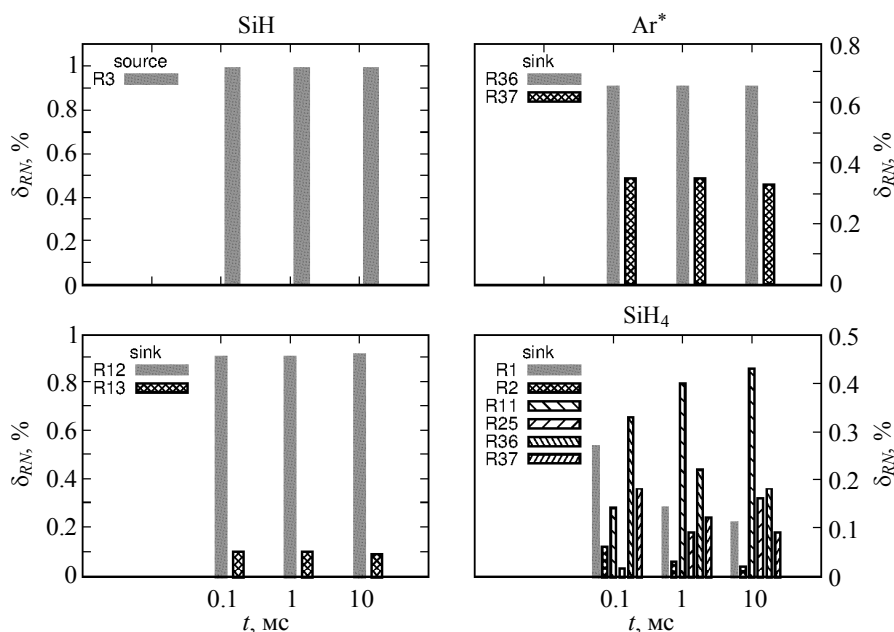
**Fig. 2.** Relative contribution of reactions to the source and sink of radicals SiH<sub>3</sub> and SiH<sub>2</sub> for three time values:  $t = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , and  $5 \cdot 10^{-3}$  s

Из рис. 2 видно, что прирост SiH<sub>3</sub> обусловлен диссоциацией силана электронным ударом – реакция R1 (имена реакций Rx соответствуют их порядковым номерам в табл. 1), столкновениями с метастабильными атомами аргона – реакция R37, а также реакцией R11, вклад которой в образование SiH<sub>3</sub> возрастает по мере увеличения времени. Это может быть объяснено постепенным накоплением водо-

рода в реакторе. Столкновения  $\text{SiH}_3$  с атомарным водородом (реакция R14) и между собой (реакция R18) определяют убыль этого радикала. При этом вклад реакции R18 со временем увеличивается.

Для радикала  $\text{SiH}_2$  с течением времени кинетика реакций не изменяется. Прирост идет, главным образом, за счет диссоциации силана метастабильными состояниями аргона. Вклад реакции R2 – диссоциации электронным ударом, не превышает 15 %. Накопление  $\text{SiH}_2$  в объеме почти полностью лимитируется его реакцией с силаном (процесс R25), в результате которой активно образуется  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

Прирост  $\text{SiH}$  обусловлен исключительно диссоциацией электронным ударом (см. рис.3). Процесс диссоциации атомарным водородом по каналу R22 вклада практически не дает, несмотря на значительную константу скорости. Гибель  $\text{SiH}$  происходит на 90 % за счет реакции полимеризации силана R12 и R13, которая дает 10 % убыли.



**Рис. 3.** Относительный вклад реакций в прирост (source) и убыль (sink) радикала  $\text{SiH}$ , убыль метастабильных атомов аргона  $\text{Ar}^*$  и убыль силана  $\text{SiH}_4$

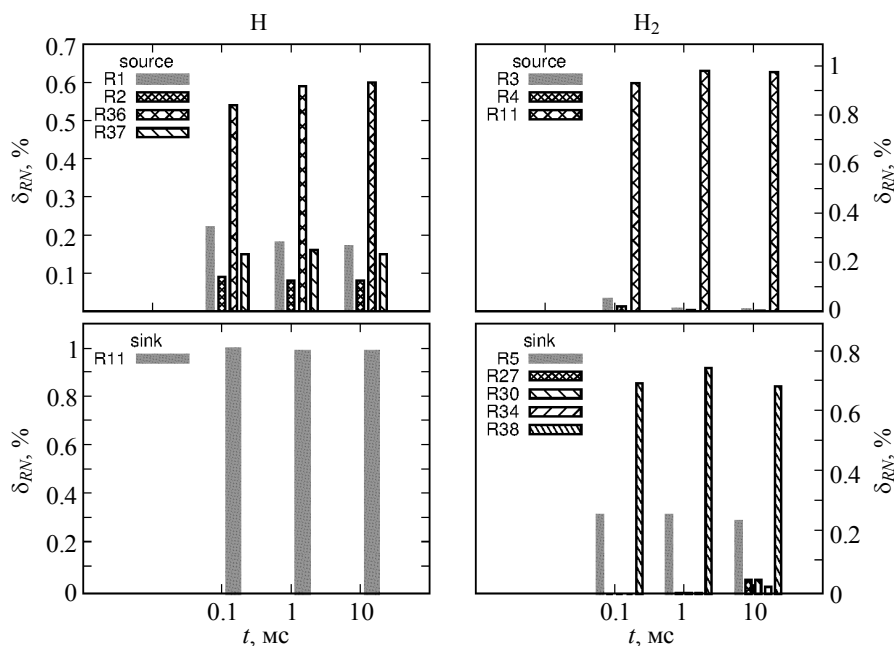
**Fig. 3.** Relative contribution of reactions both to the source and sink of radical  $\text{SiH}$ , to the sink of metastable argon atoms  $\text{Ar}^*$ , and to the sink of silane  $\text{SiH}_4$

Как отмечалось выше, диссоциация силана метастабильными частицами  $\text{Ar}^*$  дает существенный вклад в прирост радикалов  $\text{SiH}_3$  и  $\text{SiH}_2$ . Эти два канала, «полезные» с точки зрения наработки указанных радикалов, и являются основными для убыли  $\text{Ar}^*$  (см. рис. 3). Доля девозбуждения метастабильных атомов электронами (сверхупругий процесс R9) по результатам расчетов не превышала  $10^{-4}\%$ .

Из гистограммы реакций убыли  $\text{SiH}_4$  видно, что с течением времени в каналах диссоциации силана происходит смещение от диссоциации электронным ударом и метастабильными частицами  $\text{Ar}^*$  в сторону превалирования канала R11 – взаимодействия с водородом. При  $t = 10^{-4}$  с на долю электронного процесса R1 прихо-

дится 27 %, на реакции R36 и R37 суммарно 50 %. При  $t = 1 \cdot 10^{-2}$  с на R1 только ~11 %, реакции с метастабильными частицами аргона дают ~27 %, а более половины прореагировавшего газа диссоциирует по реакции R11.

Одновременно с процессом разложения силана происходит активное образование водорода H и H<sub>2</sub>. Набор реакций, определяющих прирост и убыль водорода, и их относительные вклады на протяжении времени не изменяются (рис. 4). Столкновения Ar\* с SiH<sub>4</sub> определяют, в основном, появление атомарного водорода. Доля электронных процессов не превышает 30 %. Уход атомов H почти на 100 % обеспечивается реакцией R1, в которой происходит отрыв одной из водородных связей у силана с образованием молекул H<sub>2</sub>. Эта реакция в итоге дает основной прирост H<sub>2</sub> (не менее 97 %). Возвратные (по отношению к R11) процессы диссоциации молекул водорода электронным ударом и метастабильными частицами аргона (реакции R5, R38) являются основными каналами убыли H<sub>2</sub>, но в приросте H они не существенны. Молекулярный водород эффективно заполняет недостающие водородные связи у радикалов Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \geq 2$ ). Поэтому с накоплением таких радикалов в убыли H<sub>2</sub> начинают сказываться дополнительные каналы (см. рис. 4).



**Рис. 4.** Вклад реакций в прирост и убыль атомарного и молекулярного водорода  
**Fig. 4.** Contribution of reactions to the source and sink of atomic and molecular hydrogen

На рассматриваемых временах пребывания газа в разрядной зоне ( $t \leq 10^{-2}$  с) вклад реакций с участием тяжелых радикалов Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \geq 3$ ) в прирост и убыль наиболее важных компонентов, приведенных на рис. 2 – 4, очень мал. Следовательно, влиянием этих компонентов на химическую кинетику можно пренебречь и допустимо их исключить из модели.

Далее мы провели моделирование состава для тех же самых параметров, что были указаны выше, но исключили из модели компоненты Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \geq 3$ ). Из списка



реакций, представленных в табл. 2, были оставлены только те реакции с их участием, в которых эти компоненты рождаются при столкновении более легких частиц. Такие реакции являются каналами гибели для радикалов  $\text{Si}_2\text{H}_x$ , поэтому должны быть сохранены. Итого, в сокращенной модели рассматривалось 14 компонентов и 47 реакций. Для времени моделирования  $t = 10^{-2}$  с полученные в такой модели концентрации радикалов  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ , водорода  $\text{H}$  и  $\text{H}_2$ , а также  $\text{Si}_2\text{H}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  практически совпали с вышеприведенными результатами более полной модели (20 компонентов и 57 реакций) (рис. 1). Этот результат подтверждает предположение о незначительности вклада компонент  $\text{Si}_n\text{H}_x$  ( $n \geq 3$ ).

Таким образом, численный анализ химической кинетики радикалов позволяет, исходя из относительно полного набора компонентов и химических реакций для определенной рабочей смеси, выявить подмножество, которое является достаточным для описания изучаемого плазмохимического процесса на определенном интервале времени.

Из приведенного анализа реакций в аргон-силановой плазме следует, что режимы плазмохимического процесса, в которых реализуется время пребывания рабочего газа  $t > 10^{-3}$  с, являются неоптимальными с точки зрения осаждения пленок кремния. При больших временах в рабочем объеме успевают накапливаться полисиланы и их радикалы  $\text{Si}_n\text{H}_x$  ( $n \geq 2$ ), которые способствуют дальнейшей полимеризации рабочего газа. Для рассматриваемой плазмохимической системы с параметрами, указанными выше (геометрические размеры  $R = 6$  см,  $L = 3$  см, давление  $p = 0.1$  мм рт.ст.) выполнение условия  $t \leq 10^{-3}$  с, в приближении идеального вытеснения, соответствует большому натеканию газа  $Q \geq 2500$  std.см<sup>3</sup>/мин, что неэкономично с точки зрения расхода рабочей смеси. Естественный способ достижения необходимой скорости прокачки газа через разрядный промежуток при приемлемых расходах газа заключается в уменьшении объема реактора. Но в традиционных схемах осаждения уменьшение объема камеры ограничивается размерами подложки, располагаемой на одном из электродов. Такое ограничение отсутствует в струйном плазмохимическом способе [9], где осаждение продуктов разложения происходит в объеме, конструктивно отделенным от области генерации плазмы. Объем разрядной камеры при этом может быть достаточно малым, поэтому реализовать необходимые условия по времени пребывания газа в рабочей зоне заметно проще.

### Выводы и заключение

Проведенный численный анализ реакций в аргон-силановой плазме показал, что при времени пребывания газа  $t > 10^{-3}$  с радикалы силана начинают активно участвовать в процессе полимеризации. При этом в рабочем объеме наблюдается рост концентраций соединений  $\text{Si}_2\text{H}_x$  ( $2 \leq x \leq 6$ ). Реакции взаимодействия этих компонентов с силаном, его радикалами и водородом, «запускают» следующую ступень полимеризации – формирование соединений с еще большим содержанием кремния. В этой связи можно считать, что при времени пребывания газа  $t > 10^{-3}$  с компонентный состав плазмы изменяется и условия для получения кремниевых пленок ухудшаются.

Временной анализ кинетики реакций, определяющих рост и убыль компонентов, может использоваться в качестве метода определения такого минимального набора реагентов и реакций, включаемых в модель, которые достаточны для количественного описания ключевых компонентов плазмы при заданном временном

интервале. Редукция к модели с меньшим количеством реагентов позволяет снизить вычислительные затраты с сохранением точности расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Graves D.B., Kushner M.J.* Influence of modeling and simulation on the maturation of plasma technology: feature evolution and reactor design. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003. V. 21. P. 152–156. DOI: 10.1116/1.1600447.
2. *Dijk van J., Bogaerts A.* Plasma modelling and numerical simulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 190301. DOI: 10.1088/0022-3727/42/19/190301.
3. *Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Каганович И.Д.* Моделирование роста пленок аморфного гидрированного кремния из ВЧ разрядной плазмы // *Журн. техн. физики.* 1996. Т. 66. № 12. С. 89–110.
4. *Kushner M.J.* A model for discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. P. 2532–2551. DOI: 10.1063/1.340989.
5. *Горбачев Ю.Е., Затевахин М.А., Кржижановская В.В. и др.* Особенности скорости роста пленок гидрированного аморфного кремния в PECVD-реакторах // *Журн. техн. физики.* 2000. Т. 70. № 8. С. 77–86.
6. *Струнин В.И., Ляхов А.А., Худайбергенов Г.Ж. и др.* Моделирование процесса разложения силана в высокочастотной плазме // *Журн. техн. физики.* 2002. Т. 72. № 6. С. 109–114.
7. *Perrin J., Leroy O., Bordage M.C.* Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry // *Contrib. Plasma Phys.* 1996. V. 36. P. 3–49. DOI: 10.1002/ctpp.2150360102.
8. *Leroy O., Gousset G., Alves L.L. et al.* Two-dimensional modeling of SiH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> radio-frequency discharges for a-Si:H deposition // *Plasma Sour. Sci. Tech.* 1998. V. 7. P. 348–358. DOI: 10.1088/0963-0252/7/3/013.
9. *Способ* нанесения пленок аморфного кремния и устройство для его осуществления: пат. Рос. Федерация 2188878 // Баранова Л.В., Струнин В.И., Худайбергенов Г.Ж. и др. № 2000119336/28.

Статья поступила 06.07.2017 г.

Lyakhov A.A., Strunin V.I. (2017) NUMERICAL ANALYSIS OF THE KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS IN AN ARGON-SILANE PLASMA OF THE GLOW DISCHARGE. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 50. pp. 79–89

DOI 10.17223/19988621/50/7

The chemical kinetics of neutral components in an argon-silane plasma of the glow discharge is considered. The modeling of plasma chemical composition is implemented in 2D-cylinder geometry based on numerical solution of the set of coupled diffusion equations. The model includes 20 neutral species and about 60 chemical reactions. The coefficients of electron collision rate are computed using numerical solution of two-term approximation of the Boltzmann equation for electrons. The electron density is set as an input parameter with the value of  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ . A contribution of the principal chemical reactions on the entire source and sink of different components is discussed. In modeling of the chemical kinetics of film-forming radicals, the role of higher silane radicals Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \geq 3$ ) is not significant up to  $10^{-2}$  s. Consequently, if the residence time of feed gas in the reaction chamber is of about milliseconds, the effect of such components and chemical reactions, which produce them, can be neglected in the simulation of silane plasma. Calculation results obtained using the model with the quantity of components reduced to 14 give almost the same values for silane radical densities.

In modeling of plasma chemistry system, an analysis of contribution of the reactions can be used as a tool for reducing preliminary set of species and reactions to the minimal set, which is sufficient for the computations in a certain time interval.

Keywords: silane plasma, transport processes in a chemical-active plasma, amorphous silicon.

*LYAKHOV Anatoliy Aleksandrovich* (Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russian Federation)

E-mail: lyahov@omsu.ru

*STRUNIN Vladimir Ivanovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russian Federation)

E-mail: strunin@omsu.ru

#### REFERENCES

1. Graves D.B., Kushner M.J. (2003) Influence of modeling and simulation on the maturation of plasma technology: feature evolution and reactor design. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 21. pp. 152–156. DOI: 10.1116/1.1600447.
2. Dijk van J., Bogaerts A. (2009) Plasma modelling and numerical simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 42(190301). pp. 1–14. DOI: 10.1088/0022-3727/42/19/190301.
3. Gorbachev Yu.E., Zatevakhin M.A., Kaganovich I.D. (1996) Simulation of the growth of hydrogenated amorphous silicon films from an rf plasma. *Technical Physics*. 41(12). pp. 1247–1258.
4. Kushner M.J. (1988) A model for discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*. 63. pp. 2532–2551. DOI: 10.1063/1.340989.
5. Gorbachev Yu.E., Zatevakhin M.A., Krzhizhanovskaya V.V. et al. (2000) Special features of the growth of hydrogenated amorphous silicon in PECVD reactors. *Technical Physics*. 45(8). pp. 1032–1041. DOI: 10.1134/1.1307013.
6. Strunin V.I., Lyakhov A.A., Khudaybergenov, G.Zh. et al. (2002) Numerical simulation of silane decomposition in an RF plasma. *Technical Physics*. 47(6). pp. 760–766. DOI: 10.1134/1.1486201.
7. Perrin J., Leroy O., Bordage M.C. (1996) Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry. *Contributions to Plasma Physics*. 36(1). pp. 3–49. DOI: 10.1002/ctpp.2150360102.
8. Leroy O., Gousset G., Alves L.L. et al. (1998) Two-dimensional modeling of  $\text{SiH}_4\text{--H}_2$  radio-frequency discharges for a-Si:H deposition. *Plasma Sources Science and Technology*. 7(3). pp. 348–358. DOI: 10.1088/0963-0252/7/3/013.
9. Baranova L.V., Strunin V.I., Khudaybergenov G.Zh. et al. *Sposob nanoseniya plenok amorfnoho kremniya i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Method for depositing amorphous silicon films and the device for its implementation]. RF Patent 2188878.