

03;12

Кластеры в импульсной свободной струе смеси моносилан–аргон

© Р.Г. Шарафутдинов, А.Е. Зарвин, Н.Г. Коробейщиков,
В.Ж. Мадирбаев, С.Я. Хмель

Новосибирский государственный университет
Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 6 июля 1999 г.

Экспериментально исследована конденсация в импульсной сверхзвуковой струе газовой смеси моносилан–аргон. Кроме кластеров силанового ряда (гидрогенизированного кремния) и аргона впервые обнаружены смешанные аргон-силановые комплексы и определены условия их формирования в потоке. Изучены зависимости от давления торможения интенсивностей массовых пиков мономеров и кластерных ионов. Определены параметры перехода течения в режим развитой конденсации. Показано, что конденсация в струе смеси при низких давлениях торможения ведет к образованию только моносилановых кластеров, а при высоких давлениях образуются смешанные кластеры моносилан–аргон.

В последние годы газовые струи начали использоваться для осаждения тонких пленок [1]. Однако на процесс осаждения может влиять конденсация, протекающая в сверхзвуковой струе при повышении давления торможения P_0 [2]. Поэтому представляет интерес изучение кластерообразования в струе смеси моносилан–аргон, используемой для получения пленок кремния [1,3].

Исследования конденсации проводились на комплексе газодинамических стендов ЛЭМПУС Новосибирского государственного университета методом масс-спектрометрии молекулярного пучка, сформированного из импульсной сверхзвуковой струи [4]. Длительность газового импульса составляла 0.8 ms, что обеспечивало квазистационарный режим истечения. Измерения проводились на оси струи за звуковым соплом с диаметром выходного сечения $d_0 = 1$ mm на расстоянии $x/d_0 = 175$ от среза сопла. Использовались аргон высокой чистоты и смесь 5% SiH₄ + 95% Ar. Давление торможения P_0 варьировалось от 1 до 700 kPa.

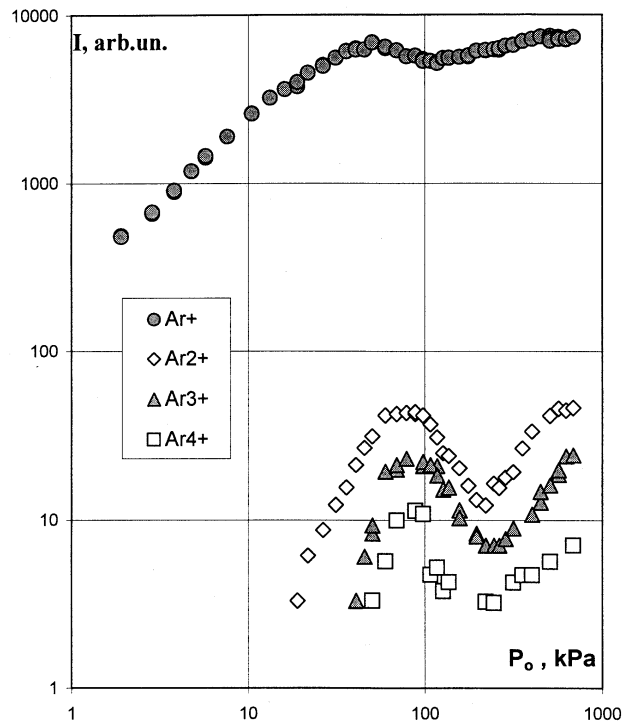


Рис. 1.

На первом этапе исследовался процесс конденсации чистого аргона, как для методической проверки диагностики, так и для сравнения с конденсацией смеси. На рис. 1 показаны зависимости амплитуд пиков мономера и кластеров аргона, регистрируемых в молекулярном пучке, сформированном из свободной струи аргона, от давления торможения. Стрелкой обозначено давление, при котором наблюдается переход к развитой конденсации. Эти результаты удовлетворительно согласуются с полученными в стационарной струе аргона [2]. Из-за выделения теплоты конденсации в поток, "ухода" мономеров в кластеры и, возможно, скиммерного взаимодействия интенсивность сигнала мономеров после начала конденсации перестает возрастать при увеличении давления, а

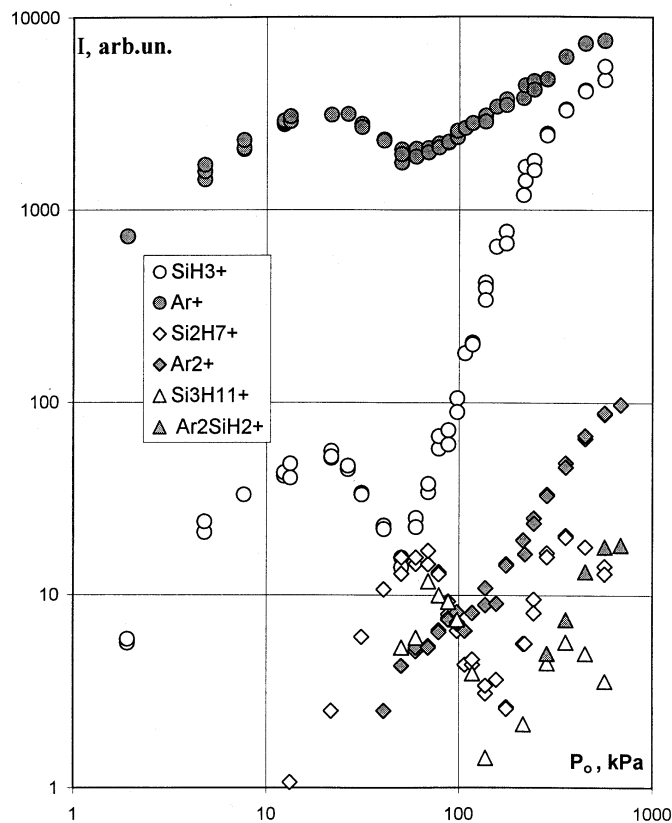


Рис. 2.

затем падает до тех пор, пока кластеры аргона не начинают давать вклад в этот сигнал из-за фрагментации. Сигнал ионов Ar_2^+ , Ar_3^+ , Ar_4^+ возникает преимущественно из-за развала крупных кластеров.

В молекулярном пучке, выделенном из струи смеси $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$, обнаружены наряду с пиками мономеров и кластеров Ar мономеры и кластеры силанов, а также пики смешанных кластеров вида Ar_nSiH_x , где $n = 1-4$, $x = 2-4$. На рис. 2 приведены зависимости амплитуд массовых пиков, соответствующих ионам Ar^+ , SiH_3^+ , Si_2H_7^+ , Ar_2^+ , $\text{Ar}_2\text{SiH}_2^+$, $\text{Si}_3\text{H}_{11}^+$,

от давления торможения. Подобие зависимостей для мономеров и кластеров в струях чистого аргона и смеси свидетельствует о том, что в струе смеси также идет конденсация. По характеру поведения полученных зависимостей регистрируемые ионы можно разбить на три группы: мономеры аргона и моносилана, кластеры силианового ряда, а также кластеры аргона и смешанные аргон-силиановые комплексы. Зависимости амплитуд сигналов мономеров аргона и моносилана от P_0 в струе смеси качественно согласуются друг с другом и с зависимостью сигнала мономера в струе чистого аргона. Давление, соответствующее началу развитой конденсации в смеси, сдвинуто в область меньших значений и равно примерно 20 кПа. На обеих кривых четко определяется минимум при $P_0 \sim 50$ кПа, за которым амплитуды сигналов возрастают из-за фрагментации кластеров. Следовательно, в состав кластеров входит не только моносилан, но и аргон. Обогащение молекулярного пучка кластерами при больших давлениях приводит к изменению соотношения между сигналами аргона и моносилана. Сигнал кластерного иона Si_2H^+ появляется при $P_0 > 15$ кПа, т. е. после перехода к развитой конденсации в струе. По-видимому, он возникает вследствие фрагментации крупных кластеров. Сигнал Ar_2^+ появляется при $P_0 > 50$ кПа, т. е. заметно позже, чем у димеров силианового ряда. Также есть отличия от поведения димера Ar_2^+ в струе чистого аргона: во-первых, он появляется при большем давлении, во-вторых, в смеси практически отсутствует первый максимум. Сигналы Ar_3^+ , Ar_4^+ и смешанных кластеров наблюдаются только при больших P_0 и ведут себя подобно димеру аргона.

Таким образом, в струе смеси при давлении $P_0 \sim 20$ кПа образуются кластеры чистого моносилана. При увеличении P_0 они, вероятно, становятся ядрами конденсации для Ar и, начиная с $P_0 \sim 40$ кПа, в струе идет процесс совместной конденсации моносилана и аргона. При $P_0 > 40$ кПа в масс-спектре появляются сигналы кластерных ионов аргона и аргон-силиана. Они образуются, по-видимому, из-за развала электронным ударом крупных смешанных кластеров аргон-моносилана. В струе смеси при больших P_0 легкоконденсирующаяся примесь может практически полностью переходить в конденсированное состояние. Поэтому при увеличении давления ядро кластера, состоящее в основном из молекул моносилана, обрастает "шубой" из атомов аргона. Это ведет к росту сигналов кластеров аргона и смешанных кластеров и уменьшению сигналов кластеров гидрогенизированного кремния.

Таким образом, в струе смеси 5% SiH₄+ Ar при низких P_0 образуются кластеры моносилана, а при высоких — смешанные кластеры моносилан–аргона.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96–03–33924), Министерством науки и технической политики РФ (“Перечень уникальных научно-исследовательских и экспериментальных установок национальной значимости”, регистрационный № 06–06) и грантом по фундаментальному естествознанию Министерства образования РФ.

Список литературы

- [1] *Sharafutdinov R.G., Skrinnikov A.V., Parakhnevich A.V.* et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. N 9. P. 7274.
- [2] *Golomb D., Good R.E., Bailey A.E.* et al. // J. Chem Phys. 1972. V. 57. N 9. P. 3844–3852.
- [3] *Ding A., Cassidy R.A., Cordis L.S.* et al. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 10. P. 7051–7060.
- [4] *Гартвич Г.Г., Дудников В.Г., Зарвин А.Е.* и др. // ПТЭ. 1997. № 2. С. 134–136.