

LA DETECCIÓ DELS RADICALS D'UN PLASMA ATRAPATS EN UNA MATRIU D'ARGÓ SÒLID

per

A. LLORET

Equip del CNRS, SCME. École Polytechnique.
F 91128 PALAISEAU

RESUM

El conjunt de radicals d'un plasma de silà ha estat detectat per primera vegada mitjançant una tècnica consistent a atrapar els radicals en una matriu d'argó sòlid situada en el feix d'un espectròmetre d'absorció infraroja. El plasma estudiat ha estat generat en el gas silà a molt baixa pressió mitjançant electrons provinents d'un filament catòdic calent. Aquesta circumstància ha permès de determinar la forma de l'espectre de fragmentació dels radicals. Finalment, gràcies a una recuita de la matriu aïllant, hom mostra els efectes de les reaccions radicals-molècules.

Introducció

La detecció dels radicals d'un plasma és un problema d'una gran dificultat que només ha trobat fins ara solucions parcials i incompletes. Les dificultats rauen en la feble densitat dels plasmes i en la gran reactivitat dels radicals. El coneixement de la composició radicalar d'un plasma és d'una gran importància si hom pretén de comprendre no solament aquest estat de la matèria sinó també quins són els efectes que produeix, com són el gravat i la condensació en capes primes. Els plasmes de silà són particularment interessants pel fet que són els responsables del creixement de capes de silici amorf hidrogenat que, com és ja prou conegut, presenten notables propietats semiconductoras. El silici amorf és un material en ple desenvolupament que permet notables innovacions en el camp de l'energia solar fotovoltaica, els sensors i les pantalles planes de TV. Pel fet que, en les descàrregues de silà, les espècies radicalars són, en general, més abundants que les iòniques,^{1,2} la seva composició radicalar

1. TURBAN, G.; CATHERINE, Y.; GROLEAU, B. Thin Solid Films 60, 147 (1979); 67, 309 (1980); 77, 287 (1981).

2. DREVILLON, B.; HUC, J.; LLORET, A.; DE ROSNY, G.; SCHMITT, J. P. M. Appl. Phys. Lett. 37, 646 (1980).

constitueix una informació fonamental per a la tecnologia de producció d'aquests materials. Fins ara, els ions dels plasmes de silà han estat l'objecte d'estudis particularment aprofundits.³ En canvi, la informació sobre els radicals és molt pobra, malgrat un nombre considerable de treballs duts a terme amb espectroscòpia d'emissió o absorció UV-visible,⁴ i IR,⁵ fluorescència induïda per làser,⁶ espectrometria de masses,⁷ i finalment espectrometria Raman anti-Stokes coherent.⁸ En el present treball, fet amb la col·laboració de la Sra. Luce Abouaf-Marguin (Lab. Photophysique Moléculaire de l'Université de Paris-Sud), hom proposa una nova tècnica que ha donat esperançadors resultats. Els primers resultats han estat presentats a dues conferències internacionals.⁹

Descripció de l'experiència

La figura 1 representa el dispositiu experimental de generació del plasma i de detecció dels radicals mitjançant llur empresonament en una matriu freda. L'aparell consisteix en dues cambres, bombades fins a un buit secundari i interconnectades per un forat per on s'escola un feix molecular provinent del plasma.

El plasma és generat en una de les cambres pels electrons termoiònics que emet un filament calent de tungstè. L'energia dels electrons primaris és definida per la polarització del filament respecte a la cambra. Aquesta penetra en una segona cambra (un criostat refredat amb heli líquid)¹⁰ fins a uns 3 cm d'una finestra de deposició freda de CsBr, on es forma la matriu. El sistema de refredament permet d'obtenir temperatures d'uns 10 K. La cambra del plasma pot ésser polaritzada per tal d'impedir que els ions del plasma assoleixin la finestra freda.

L'espectrofotòmetre utilitzat és un Perkin Elmer 580 de 2 cm⁻¹ de resolució.

3. PERRIN, J.; LLORET, A.; DE ROSNY, G.; SCHMITT, J. P. M. *Int. J. Mass. Spect. Ion Proc.* 57, 249 (1984).

4. PERRIN, J.; DELAFOSSE, E. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13, 759 (1980). TASHIBANA, K.; TADUKARO, H.; HARIMA, H.; URANO, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 15, 177 (1982).

5. KNIGHTS, J. C.; SCHMITT, J. P. M.; PERRIN, J.; GUELACHVILI, G. *J. Chem. Phys.* 76, 3414 (1982).

6. SCHMITT, J. P. M.; GRESSIER, P.; KRISHNAN, M.; DE ROSNY, G.; PERRIN, J. *Chem. Phys.* 84, 281 (1984).

7. ROBERTSON, R.; HILS, D.; CHATHAM, H.; GALLAGHER, A. *Appl. Phys. Lett.* 43, 544 (1983).

8. TANAKA, K.; MATSUDA, A.; HATA, N. *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood Limited Ed., Chichester. Chap. 24 (1985).

9. LLORET, A.; ABOUAF-MARGUIN, L. 7th International Symposium on Plasma Chemistry Eindhoven (Països Baixos) (1985), p. 633. ABOUAF-MARGUIN, L.; LLORET, A. 11th Int. Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Roma (Itàlia) (1985), p. 761.

10. ABOUAF-MARGUIN, L.; GAUTHIER-ROY, B.; LEGAY, F. *Chem. Phys.* 23, 443 (1977).

Taula 1
 PICS D'ABSORCIÓ OBSERVATS
 (cm^{-1}). M: Radical SiH_n ; P: Radical Si_mH_n

A) BENDING

Aquest treball	Ref. (12)	Ref. (13)
1102 M	1093	
1088	1087 HCO	
1008 M	1008 SiH_2	
995 M	996 SiH_3	994,8 SiH_2
988 M		
968 M		
940 Si_2H_6 + P	942 Si_2H_6	
938 M		
925 M	926 SiH_3	
913 SiH_4	920 SiH_4	
907 SiH_4		
899 SiH_4	895 SiH_4	
870 P		
860	862	
836 Si_2H_6	837 Si_2H_6	
773 P		
735		
727		
722		

B) STRETCHING

	Ref. (12)	Ref. (13)
2216 SiH_3 ;		
2176 SiH_4		
2150 M		
2138 CO		
2029 M	2032 SiH_2 ?	
2019 M	2022 SiH_2	
1997 M	1999 SiH_3 ?	
1992 M	1993	1992,8 SiH_2
1974 M	1975 SiH_3 , SiH	1973,3 SiH_2
1972 M		
1966 M	1967 $\text{SiH} + ?$	
1963 M		1964,4 SiH
1952 M	1955 SiH_3 ?	

La matriu sòlida és formada ¹¹ gràcies a una microfuita d'Ar dirigida contra la finestra refredada a 18 K. A aquesta temperatura l'Ar se solidifica instantàniament. Alhora l'Ar sòlid és irrigat pel feix molecular provinent del plasma i constituït per molècules i radicals de silà. Aquestes espècies queden emprisonades en la matriu de tal manera que si la proporció d'Ar respecte al silà és suficientment gran, es troben completament envoltades pels àtoms d'Ar, imposibilitant tota reacció entre els radicals i les molècules de silà. En aquestes condicions els radicals de silà continguts dins la matriu representen la composició radicalar del plasma. La matriu pot normalment créixer fins a 1 mm de gruix. Més enllà, l'energia de la radiació infraroja transmesa és insuficient. Com és fàcil de comprendre, la dilució del sila en l'Ar (la raó molar Ar/SiH₄) és un paràmetre fonamental. Si R és massa feble (R < 200) la matriu quasi no conté radicals ja que la gran majoria han desaparegut en interaccions amb el silà.

Les mostres obtingudes en aquest estudi corresponen a les condicions següents:

gas: 0,2 m Torr SiH₄ + 4,8 m Torr Ar
 diàmetre del forat del feix molecular: 6 mm
 R = 300
 temps de deposició: 5 hores
 energia dels electrons: 30-100 eV
 corrent de la descàrrega: 650 mA
 polarització del filament = — 20 V respecte al criostat

Resultats

Els resultats actuals són: 1) l'observació dels pics d'absorció de tots els radicals continguts en el plasma de silà estudiat, i 2) la dependència de llur intensitat de l'energia dels electrons (espectre de fragmentació).

1) L'observació dels radicals

La figura 2 representa els diferents espectres d'absorció IR obtinguts: en la figura 2 A els corresponents als modes de vibració bending H-Si-H i en la figura 2 B als modes stretching Si-H. A la taula 1 figuren els nombres d'ona (cm⁻¹) dels pics, i les proposicions d'identificació de D. E. Milligan i M. E. Jacox ¹² que han dut a terme experiències de fotòlisi del silà en una matriu d'Ar, i de L. Fredin, ¹³ el qual ha estudiat la reacció H₂ + Si també en una matriu d'Ar.

11. BASS, A. M. and BROIDA, H. P. Formation and trapping of free radicals. Academic Press (1960).

12. MILLIGAN, D. E. and JACOX, M. S. J. Chem. Phys. 41, 3032 (1964); 52, 2594 (1970).

13. FREDIN, L.; HAUGE, R. H.; KAFABI, Z. H.; MARGRAVE, J. L. J. Chem. Phys. 82, 3542 (1985).

Les fortes absorcions, prop de 910 i 2180 cm^{-1} , corresponen a les molècules SiH_4 . A 836 i 940 cm^{-1} es troben les absorcions de les molècules Si_2H_6 . L'espectre a de la figura 2 A, que correspon a una matriu obtinguda amb silà no dissociat, ens mostra que la bombona de silà conté una feble proporció ($\sim 10^{-3}$) de disilà. Tots els altres pics d'absorció observats poden ésser atribuïts a monòmers i dímers radicalars de Si hidrogenat, excepte el 2138 cm^{-1} que és degut al CO^{14} originat probablement pel filament de tungstè.

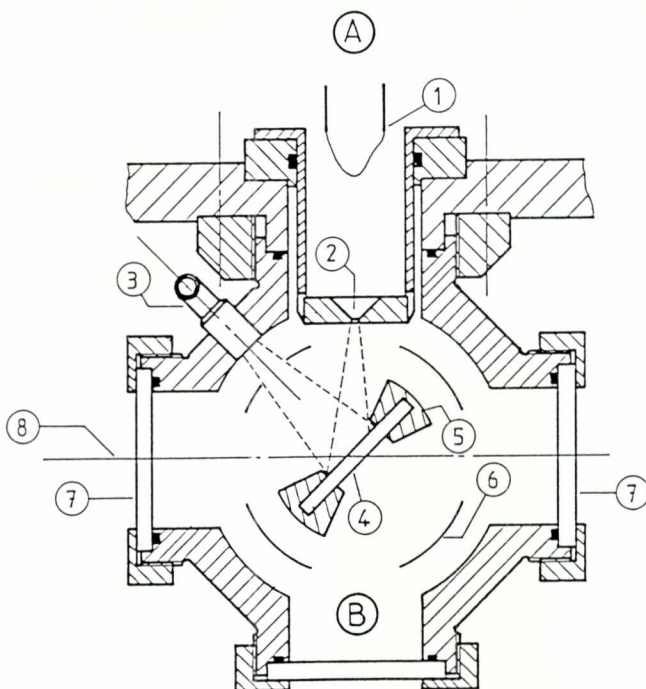


Fig. 1. - Dispositiu experimental.

- A. Cambra del plasma. - 1. Filament. - 2. Forat del feix molecular.
 B. Criostat. - 3. Entrada d'Ar. - 4. Finestra freda de CsBr. - 5. Dit fred de coure. - 6. Pantalla tèrmica. - 7. Finestres de KBr. - 8. Eix de l'espectrofotòmetre IR.

En la matriu sòlida d'Ar no solament es poden trobar espècies provinents del plasma sinó també les que resulten d'interaccions dins la matriu. Tot depèn de l'aïllament dels radicals respecte de les molècules, és a dir de la dilució R. La importància de les reaccions secundàries a l'interior de la matriu pot ésser apreciada examinant les polimeritzacions com ara el disilà. En efecte, degut al fet que en els

14. DUBOST, H.; ABOUAF-MARGUIN, L. Chem. Phys. Lett. 17, 269 (1972).

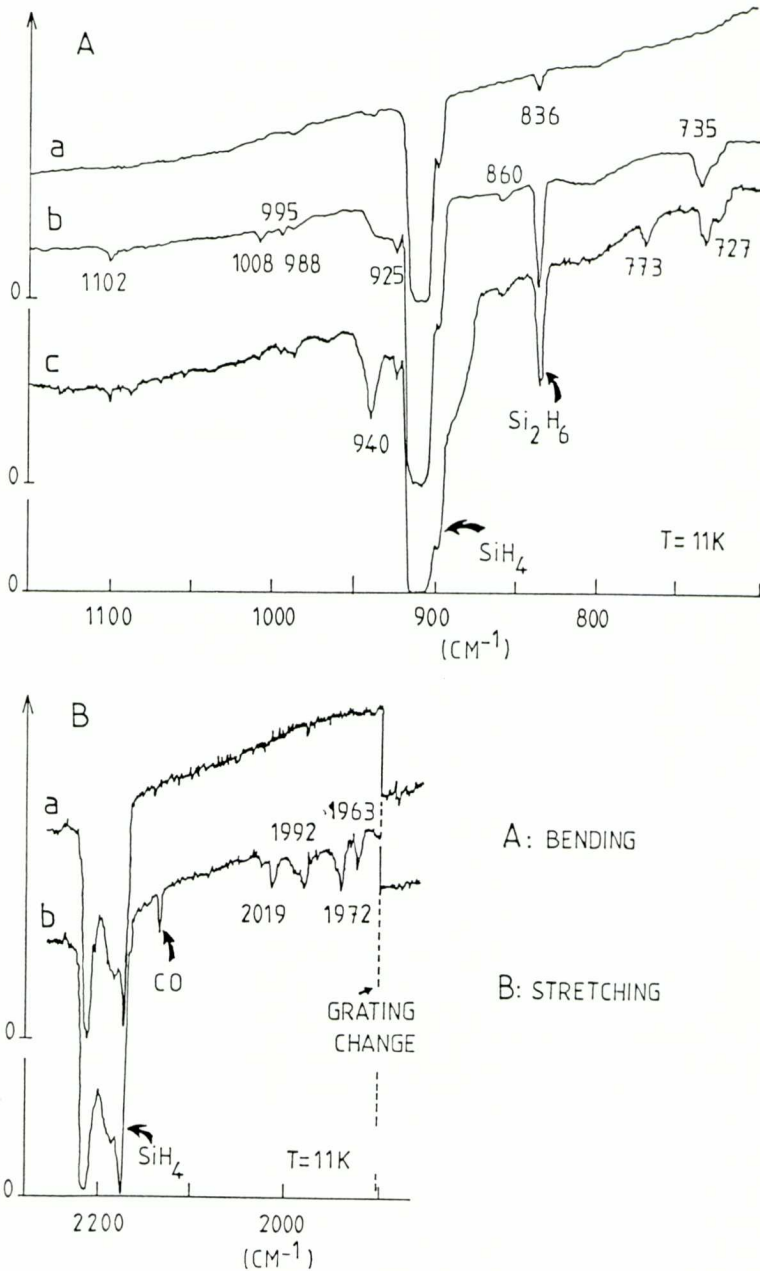


Fig. 2. - Espectres d'absorció IR observats en la matriu d'Ar sòlid. $R = \text{Ar}/\text{SiH}_4 = 300$. Els nombres d'ona estan expressats en cm^{-1} .

- deposició de 3 hores a 17 K sense plasma.
- deposició de 5 hores a 17 K amb un plasma de 0,2 m Torr SiH_4 + 4,8 m Torr Ar; 650 m A; 60 V.
- la mateixa mostra que b), refredada a 11 K després d'una recuita a 30 K durant mitja hora.

plasmes de silà de molt baixa pressió no se sintetitza el disilà,³ les absorcions de disilà observades en matrius exposades al plasma només poden provenir de reaccions efectuades a l'interior de la matriu. Aquest és el fenomen observat en l'espectre b de la figura 2 A: amb un valor de $R = 300$ hi ha una evident quantitat de disilà. Experiències dutes a terme amb $R > 600$ mostren una presència de disilà molt més petita, indicant així un bon aïllament dins la matriu.

La present experiència ha estat completada amb una recuita. Això consisteix a escalfar la matriu sòlida a 30 K durant uns 30 minuts per tal de permetre la difusió de les espècies i afavorir les reaccions radical-molècula. Seguidament, i amb la finalitat d'afinar els pics d'absorció, hom refreda de nou la matriu a 11 K. Amb aquesta operació apareixen resultats particularment interessants (espectre c, figura 2 A). El pic 940 cm^{-1} creix d'una manera espectacular, i un nou pic apareix a 773 cm^{-1} . A part d'aquests, la recuita no presenta altres canvis significatius.

La majoria de les absorcions observades en l'experiència de fotòlisi¹² es troben confirmades en l'estudi present. Hi ha, però, un nombre considerable de noves observacions: els pics a $988, 968, 938, 870, 773, 735, 727, 722\text{ cm}^{-1}$ (figura 2 A) i $2150, 1972, 1963\text{ cm}^{-1}$ (figura 2 B). El pic 773 cm^{-1} que apareix en la recuita pot normalment ésser atribuït al radical Si_2H_n a causa de les reaccions secundàries. Un argument similar permet d'explicar l'aparició del pic 940 cm^{-1} a partir d'una lleugera prominència observada abans de la recuita. Però el fet que, en la recuita, el pic del disilà 837 cm^{-1} no creixi en la mateixa proporció,

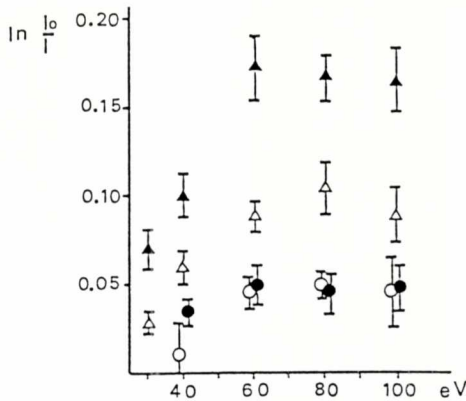


Fig. 3. - $\text{Ln } I_0/I$ en funció de l'energia dels electrons primaris. I_0 és la intensitat IR incident, i I és la intensitat transmesa a l'absorció màxima.

- 1008 cm^{-1} SiH₂ (12)
- ▲ 1972 cm^{-1} SiH + SiH₃ (12), SiH₂ (13)
- △ 2019 cm^{-1} SiH₂ (12)
- 2029 cm^{-1} SiH₂ (12)

fa pensar que el 940 cm^{-1} no pot ésser únicament atribuït al disilà sinó probablement també a un radical Si_2H_n o bé al trisilà.

D'altra banda, L. Fredin *et al.*¹³ creuen que la majoria dels radicals observats en la fotòlisi del silà són SiH_3 . En els nostres experiments, però, la raó d'intensitats del suposat SiH_2 a $994,8\text{ cm}^{-1}$ i del seu altre mode a 1980 cm^{-1} no semblen reproduir les indicades en¹³. Manifestament cal fer altres experiències per a aclarir aquesta qüestió.

2) La forma de l'espectre de fragmentació del silà

Finalment ha estat estudiat el comportament de les intensitats dels pics més significatius en funció de l'energia dels electrons responsables de la creació dels radicals. El desconeixement de les forces d'oscil·lador dels radicals de silà no permet l'obtenció d'aquest comportament normalitzat sinó tan sols la forma de l'espectre de fragmentació dels radicals. Aquests resultats han pogut ésser obtinguts per primera vegada gràcies a la conjunció de dos factors: la utilització d'un plasma de difusió generat per electrons d'energia controlada que permet d'emprar un gas amb règim pràcticament molecular, i l'èxit de la detecció IR en una matriu d'Ar sòlid. La figura 3 ens mostra que, compte tingut dels errors, hi ha un màxim en l'eficiència de producció dels radicals quan els electrons tenen una energia de 60-80 V. Aquest comportament és compatible amb la dependència en energia de la secció eficaç de dissociació del silà.¹⁵

Conclusió

Aquests resultats preliminars posen en evidència les possibilitats per a caracteritzar plasmes que ofereix la tècnica d'empresonament d'espècies actives en una matriu d'argó sòlid. Pel que fa als plasmes de silà, que tanta importància han assolit en la síntesi de materials semiconductors en capes primes, cal continuar treballant la qüestió per tal d'identificar els nous pics d'absorció que hi han estat observats i estudiar el comportament de tots els radicals en el cas de diferents plasmes.

AGRAÏMENT

Cal agrair l'eficaç col·laboració tècnica de B. Montes en la implantació experimental.

15. PERRIN, J.; SCHMITT, J. P. M.; DE ROSNY, G.; DREVILLON, B.; HUC, J. and LLORET, A. Chem. Phys. 73, 383 (1982).