

在CW CO₂激光作用下 SiH₄ 的分解

吴振球

刘洪庆

徐积仁

(河北大学物理系)

(河北省计量所)

(中国科学院物理所)

提 要

研究了低浓度 SiH₄ 在 CW CO₂ 激光作用下的分解, 对分解机理进行了分析。理论结果与实验较好地符合。

一、引 言

我们曾用 CW CO₂ 激光照射放置在用 H₂ 稀释的 SiH₄ 气体中的单晶硅和石英基片, 在基片上得到了硅薄膜^[1]。并提出得到薄膜的机理是激光的共振激发、分子之间的 V-V 转移和基片的加热作用的结果。Basov 也曾报导 CW CO₂ 激光可以使 SiH₄ 分解为 Si 和 H₂^[2], 但没有给出实验的详细情况。为了进一步研究这些结果, 探讨激光在半导体工业中的实用价值, 我们考查了低浓度 SiH₄ 在 CW CO₂ 激光作用下的分解。显然, 本工作对研究连续激光与其它分子的相互作用也是十分有意义的。

二、实验与结果

浓度为 2.5% 的工业 SiH₄/H₂ 气体通过化学气相沉积法制取硅薄膜。将基片置于有上述气体流过的高频炉内加热, 当温度升高到 700°C 以上时, SiH₄ 迅速分解, 基片上出现硅外延膜。如果 CW CO₂ 激光能使 SiH₄ 分解, 那么先用激光照射气体, 气体中 SiH₄ 的浓度应因分解而降低, 用这样的气体做外延实验, 在其它条件相同的情况下, 比未经激光照射的气体获得硅薄膜的量应当减少。为了证实这一想法, 我们做了如图 1 所示的模拟硅膜外延的实验。反应室 3 由 φ25×250 mm 石英管制成, 两端加 NaCl 窗 4, 中间接有活塞 5。为了使基片受热均匀, 在管壁上热加工一个平台, 在平台处放置一个经过抛光和净化处理的 10×10×1 mm 透明石英片 6。将反应室抽空到 1×10⁻³ torr 以下后, 通入 SiH₄ 浓度为 2.5% 的 SiH₄/H₂ 气体, 用酒精喷灯 7 在平台处加热至 770°C, 稳定 4 分钟, 在石英片上即得到硅薄膜。重复上述实验步骤, 但加热前先由 CW CO₂ 激光 1 经 Ge 透镜 2 从

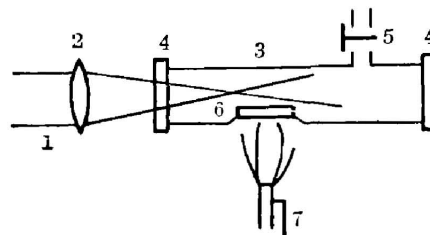


图 1 模拟硅膜外延的实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental simulation for Si-film epitaxy

NaCl 窗口处辐照气体,或者激光辐照与加热同时进行。用上述三种方法制取硅薄膜的条件和结果见表 1。实验时用延时继电器控制一个遮光板来控制激光照射时间,后两种实验都是照射 20 次,每次 5 秒,间隔 5 秒。加热温度由铂铑热电偶监视。硅薄膜厚度的测量与我们曾报导过的方法相同^[1]。

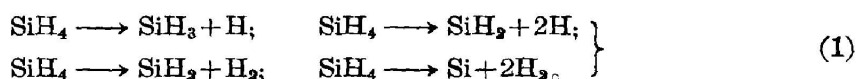
表 1 制取硅薄膜的实验条件和结果

Table 1 Experimental conditions used for silicon film deposition and experimental results

气 压 (torr)	激光功率密度 (W/cm ²)	照射时间 (sec)	加热温度 (°C)	加热时间 (min)	硅膜厚度 (μm)	备 注
332	0	0	770	4	4.7	只加热
332	16000	20×5	770	4	2.8	先加激光后加热
332	16000	20×5	770	4	3.3	激光与加热同时

根据表 1,我们认为加激光后得到的硅薄膜的变薄说明气体中 SiH₄ 的浓度降低了,即 CW CO₂ 激光使 SiH₄ 分子分解了。激光分解是在空间进行的,硅原子团悬浮在气体中,落到基片上的量很少,因此在基片上得到的硅薄膜变薄了。

SiH₄ 在激光作用下分解,下述方式都是可能的^[3,4]:



但 SiH₂ 和 SiH₃ 不能稳定存在,在激光的作用下它们可能与氢重新复合或发生聚合反应生成大分子。这些大分子往往是固态物质,所以前三种方式在反应后气压不会升高。第四种方式 1 mol SiH₄ 变成 2 mol H₂, 反应后气压会升高。因此根据激光照射前后反应室中气压的改变情况可以初步判断 SiH₄ 的分解方式。为此我们做了激光照射后气压改变的实验。

反应室通过活塞与压力计相连。为了尽量减少温度变化的影响,激光照射间断进行,每次照 0.4 秒,间隔 4.6 秒,共照 5 次,照过之后,经 10 分钟以上冷却再读数。使激光功率密度保持在 47 kW/cm², 当混和气压为 150 torr 时,照过之后气压增加 1 torr, 混和气压为 250 torr 时,照过之后气压增加 1.5 torr, 经多次实验后反应室管壁出现微黄色,这是无定形硅的颜色^[1,5]。另外,在反应剩余气体的红外吸收光谱中,除 SiH₄ 外没有发现其它物质的吸收峰。因此,不考虑中间过程,可以认为 SiH₄ 在 CW CO₂ 激光作用下分解的主要产物是 Si 和 H₂, 也可能存在少量固态(Si_xH_y)化合物。

为了给出 SiH₄ 在激光作用下的分解量和分解速度,将激光照射前后的反应室放在 P-E 577 红外光谱仪上进行定量分析,以确定气体中 SiH₄ 浓度的改变。光谱分析采用面积计算法^[6],为了提高分析的精度,用吸收较弱的 ν₃ 带 Q 支进行计算,并取整个 ν₃ 带和 ν₄ 带进行比较验证,结果相符。分析的结果表示在图 2 (混合气压 150 torr) 和图 3 (激光功率密度 47000 W/cm²) 中。

图中纵坐标表示 SiH₄ 的分解速度,它等于单位体积内分解量的克分子数除以激光照射的时间,即

$$r' = \frac{1}{V} \cdot \frac{T^*}{T} \cdot \frac{4p}{p} \cdot \frac{1}{t} \quad \text{mol/sec}, \quad (2)$$

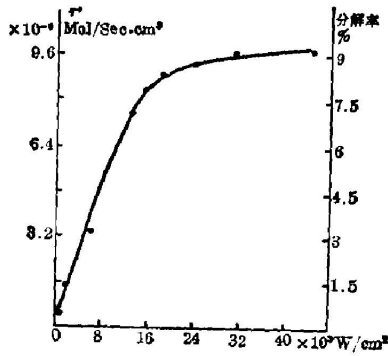


图2 SiH_4 的分解速度与激光功率密度的关系
Fig. 2 Dependence of dissociation rate of SiH_4 on laser power density

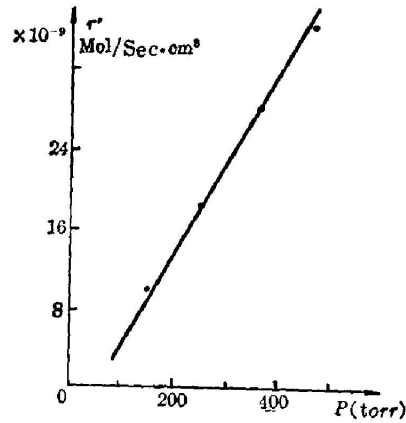


图3 SiH_4 的分解速度与气压的关系
Fig. 3 Dependence of dissociation rate of SiH_4 on gas pressure

式中 $V = 22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3$ 是克分子体积, $T^* = 273^\circ \text{ K}$, $T = 290^\circ \text{ K}$ 是环境温度, $p = 760 \text{ torr}$, Δp 是 SiH_4 分压的减少量, 即分解量, 它由光谱分析来确定, $t = 5 \times 0.4 \text{ sec}$ 是激光照射时间。

从图2和图3可以看出, SiH_4 的分解速度随气压的升高而线性地增加, 并随激光功率密度的增大而增大。对给定的气压, 存在一个激光功率密度的饱和值 q_{max} , 与它对应的分解速度用 r_{max} 表示, 当 $q \rightarrow q_{\text{max}}$ 时, r_{max} 趋于常数。实验还发现, 随着激光照射时间的延长, SiH_4 的分解速度减小。这显然是在照射过程中 SiH_4 的浓度越来越低的缘故。

三、讨 论

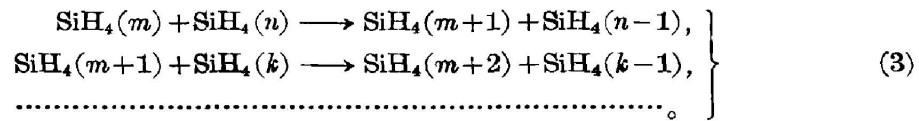
1. 分解机制

SiH_4 分子有四个简正振动模, 其振转谱带的中心分别是 $\nu_1 = 2187.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 974.6 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 2190.6 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 914.2 \text{ cm}^{-1}$ [7]。在 ν_4 带的 R 支中, 有一条波数为 944.213 cm^{-1} 的吸收线 [8], CO_2 激光的 $P(20)$ 线 (944.18 cm^{-1}) 正好与它接近共振。因此处于 ν_4 模的 SiH_4 分子能很容易的共振吸收一个光子跃迁到第一振动激发态。处于第一振动激发态的 SiH_4 分子通过耦合和碰撞进行一系列的能量转移, 包括同模和异模间的 $V-V$ 转移、 $V-T$ 转移等, 建立按能量的稳定分布。若设在 SiH_4 分子之间建立振动能平衡用的时间为 τ_{VV} , 建立振动能和平移能, 平衡用的时间为 τ_{VT}^s , 则在一般情况下有 [9~10]

$$\tau_{VV} \ll \tau_{VT}^s.$$

在 SiH_4 与 H_2 分子之间建立能量平衡的过程是不清楚的, 存在着各种能量转移过程的可能性, 如 $V-R-T$ 转移, $V-T-T$ 转移等。设这个过程需要的时间为 τ_{VT}^d , 我们假定它与 τ_{VT}^s 具有相同的量级。

根据以上的讨论可以认为 SiH_4 分子在 CW CO_2 激光作用下的分解机制是: 处于 ν_4 模的分子与激光场在 0-1 振动能级之间发生共振, 吸收光子上升到第一振动激发态, 然后通过如下的碰撞过程



积累能量,首先实现所有分子按振动能的平衡布居。式中 m, n, k 是振动量子数。振动能超过离解能的 SiH₄ 分子会发生分解,在 $V-V$ 弛豫时间内虽经多次碰撞仍不能分解的分子要将它们的振动能变为平动能使体系温度升高,本身又回到基态重新吸收光子。

2. 速率方程

根据上述机制,处于 k 模 m 能级的分子数密度 N_m^k 将因激光场对基态分子的激发和向该能级的 $V-V$ 转移而增加,因离开该能级的辐射跃迁、 $V-V$ 转移、 $V-T$ 转移和从该能级的直接分解而减少。忽略其它次要过程,描述上述过程的粒子数变化率方程为

$$\frac{\partial N_m^k}{\partial t} = u(m-1) \left(\frac{\partial N_m^k}{\partial t} \right)_q + \sum_j \left(\frac{\partial N_m^k}{\partial t} \right)_{V-V}^{kj} + \left(\frac{\partial N_m^k}{\partial t} \right)_{V-T} + \left(\frac{\partial N_m^k}{\partial t} \right)_d, \quad (4)$$

式中各项依次表示激光场的共振激发和辐射跃迁、 $V-V$ 转移、 $V-T$ 转移、分解对 k 模 m 能级粒子数变化的贡献。 $u(m-1)$ 是一个辅助函数,当 $m=1$ 时它等于 1,当 $m \neq 1$ 时它等于 0,即表示分子与激光场的相互作用只发生在 0-1 振动能级之间。

根据 Basov 提出的方法^[9],上述速率方程可以变换成一个微分方程求解。我们考虑了缓冲气体 H₂ 的存在,假设 $V-V$ 转移只发生在 SiH₄ 分子之间(H₂ 没有振动能级),而 $V-T$ 转移则发生在包括 SiH₄ 和 H₂ 在内的所有分子之间,并假设 SiH₄ 分子在 $V-V$ 转移过程中模式不可区分^[10](即分子内模之间的转移时间可以忽略),由此得到了与 Basov 形式相同的结果^[9]。SiH₄ 分解速度的表达式为

$$r = \frac{1}{\tau_{VV}} \frac{\varepsilon^*}{\theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{\theta}\right), \quad \frac{\chi \left(\frac{h\nu}{\theta}\right)^2}{1 + (\chi/\theta)} \approx \tau_{VV}/\tau, \quad (5)$$

式中 ε^* 为 SiH₄ 分子的激活能, θ 表示处在激光场中的 SiH₄ 分子的平均振动能, $\chi = q\sigma\tau_{VV}$, q 为激光功率密度, σ 为 SiH₄ 分子的基态激发截面, τ_{VV} 为 $V-V$ 过程建立平衡的时间, τ 为 $V-T$ 过程建立平衡的时间。设 SiH₄ 分子间 $V-T$ 过程的时间为 τ_{VT}^S , SiH₄ 与 H₂ 分子间 $V-T$ 过程的时间为 τ_{VT}^H ,则 $1/\tau = (1/\tau_{VT}^S) + (1/\tau_{VT}^H)$ 。式中 $h\nu$ 为一个激光光子的能量。 r 定义为 SiH₄ 分子的分解速度,它在数值上等于受激光辐照的分子减少到原来的 $1/e$ 所用时间的倒数。

令 $\chi = q\sigma\tau_{VV} \rightarrow \infty$, 可得到 θ 和 r 的极大值

$$\theta_{\max} = h\nu \sqrt{\tau/\tau_{VV}}, \quad r_{\max} = (1/\tau_{VV}) (\varepsilon^*/\theta_{\max}) \exp(-\varepsilon^*/\theta_{\max}). \quad (6)$$

3. 对实验结果的分析

通过分析可知,由(5)式定义的 r 与由(2)式定义的分解速度 r' 是不同的。 r' 是在激光照射过程中反应室单位体积内 SiH₄ 分子的平均分解速率,而 r 只考虑了被照体积。为使二者可以比较,我们定义被激光照射的体积内 SiH₄ 分子数减少到原来的 $1/e$ 所用的时间为分解时间,则与 r' 定义相同的理论分解速度应为 $r^* = (M_0/v) [1 - (1/e)] (1/t) = (M_0/v) [1 - (1/e)] r$ 。式中 $v = 62.7 \text{ cm}^3$ 是反应室体积, M 为被照体积内 SiH₄ 的克分子数。在本实验中,被照反应体积估计为 0.25 cm^3 ,代入 150 torr 混和气压和 290° K 环境温度的数据,可求得

$$r^* \approx 0.052 \times 10^{-6} r \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{sec} \quad (7)$$

用以上关系式可以较好的解释本实验结果。由于 τ_{rr} 主要取决于分子之间的能量转移, 所以它与分子的碰撞频率成反比。令 n, d, m 分别表示 SiH_4 分子的密度、碰撞截面直径和质量, $p = nkT$ 。表示 SiH_4 的分压, 碰撞频率公式为^[11]

$$\theta = 4nd^2 \sqrt{\pi kT_0/m} = 4pd^2 \sqrt{\pi/mkT_0} \propto 1/\tau_{rr} \quad (8)$$

结合(8)式可以看出, SiH_4 的分解速度与它的分压成正比, 这与从实验得到的结果是一致的(如图3所示)。由(5)式可知, θ 随 q 的增大而增大, 在 $\theta < \varepsilon^*$ 的条件下, r 随 θ 的增大而升高, 可见分解速度 r^* 也随激光功率密度 q 的增大而增大, 这与实验结果也是一致的(见图2), 分解速度存在极大值也可由(6)式表现出来。

定量的计算取决于有关常数的精确测定, 这一工作我们没有做。参考 BCl_3 和 SF_6 的数据^[12, 13], 我们设 $\tau_{rr} \sim 10^{-7} \text{ sec}$, $\tau \sim 10^{-6} \text{ sec}$, $\sigma \sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ ^[9], 取 $\varepsilon^* = 76 \text{ kcal/mol}$ ^[10], $h\nu = 1.875 \times 10^{-13} \text{ erg}$ (944.18 cm^{-1}), 代入(5)~(7)式, 求得的 $q \sim r^*$ 曲线见图4(混合气压 150 torr)。

比较图2和图4可以看出, 二者定性地相符, 数值差不大于一个数量级。

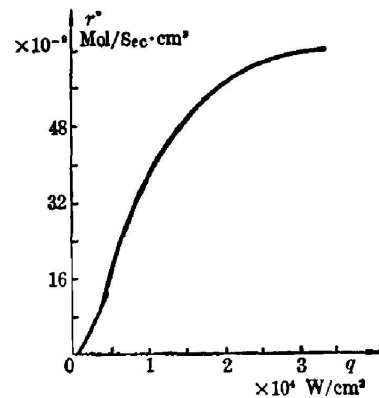


图4 SiH_4 的分解速度与激光功率密度的关系

Fig. 4 Dependence of dissociation rate of SiH_4 on laser power density.

四、结 束 语

通过上面的实验和讨论可以看出, 连续激光作用于某些共振吸收系统, 可以导致物质的分解, 这对研究激光与物质的相互作用是有意义的。按照我们提出的分解机制, SiH_4 的分解应伴随有荧光发生, 但在实验中并未观察到, 估计这是 SiH_4 的浓度太低所致, H_2 的存在也许起了淬灭作用。所以, 为了研究 SiH_4 在激光作用下的动力学过程, 进一步研究高浓度 SiH_4 的激光分解是有意义的。

参 考 文 献

- [1] 吴振球, 刘洪庆等; 《物理》, 1981, 10, No. 9 (Sep), 553.
- [2] H. P. Basov, Э. Н. Маркин; Письмо в ЖЭТФ, 1971, 14, No. 4 (20 Авг) 251.
- [3] H. Niki, G. J. Mains; J. Phys. Chem., 1964, 68, No. 2 (Feb), 304.
- [4] I. M. T. Daudson; «Specialist Periodical Report» (The Chemical Society, London, 1975), 232.
- [5] M. Hanabusa, A. Narniki et al.; Appl. Phys. Lett., 1979, 35, No. 8 (15 Oct), 626.
- [6] 游效曾; 《结构分析导论》, (科学出版社, 1980), 287.
- [7] C. H. Tindal, J. W. Straley et al.; Phys. Rev., 1942, 62, No. 3 (Aug), 151.
- [8] J. W. C. Johns, W. A. Kreiner et al.; J. Mol. Spectrosc., 1976, 60, No. 3 (Mar), 400.
- [9] N. G. Basov, E. M. Belenov et al.; «Fundamental and Applied Laser Physics» (Proceedings) (Wiley, N. Y., 1973), 239.
- [10] V. S. Letokhov; Phys. Today, 1980, 33, No. 11 (Nov), 34.
- [11] 王竹溪; 《统计物理学导论》, (人民教育出版社).
- [12] P. L. Houston, A. V. Nowak et al.; J. Chem. Phys., 1973, 58, No. 8 (15 Apr), 3373.
- [13] J. I. Steinfeld, I. Burak et al.; J. Chem. Phys., 1970, 52, No. 10 (15 May), 5421.

Dissociation of SiH₄ with CW CO₂ laser excitation

WU ZHENQIU

LIU HANGQING

(Department of Physics, Hebei University, Shijiazhuang) (Hebei Institute of Metrology, Shijiazhuang)

XU JIREN

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

(Received 31 August 1981, revised 19 April 1982)

Abstract

The dissociation of lower concentration silane diluted with hydrogen has been investigated by CW CO₂ laser excitation, and its mechanism is analysed. The equation of dissociation rate and relationship between the rate and the laser power density is deduced. The experimental results are in accordance with theoretical analysis.

第六届全国晶体生长与材料会议

第六届全国晶体生长与材料会议于 1982 年 10 月 11~17 日在北京举行。会议由中国硅酸盐学会主办,硅酸盐学会晶体生长与材料专业委员会主任吴乾章主持。出席会议的代表 227 人,论文近 300 篇,论文摘要刊登在 1982 年第 2~3 期《人工晶体》杂志上。其中 108 篇在分组会议上作了报告。内容涉及晶体生长学科及生长工艺研究的各个领域,研究对象包括激光及光学材料、非线性材料、压电、声光、热释电、声表面波材料、超硬材料、X-光分光晶体材料等。报告及展品展出显示了近三年来不但对实用晶体如 YAP、YAG、多晶金刚石、TeO₂、PbMoO₄、NdP₅O₁₄ 等的质量有所提高,在应用研究中有不同程度的突破,而且在新晶体如 BeAl₂O₄:Cr³⁺、MgF₂:Ni²⁺、MgF₂:Co²⁺、LiF:Mg²⁺、YLF、脉、砷酸二氘铯、L-精氨酸磷酸盐、β-BaB₂O₄ 等晶体进行了开拓性研究,其中对 β-BaB₂O₄ 的研究为国际首创。报告内容不仅显示了生长工艺研究取得了较大的进展,新工艺、新方法、新设备大量应用,并且对基础研究如晶体生长形态、包裹体形成机理、双晶形成机理、生长界面结构与生长动力学、生长过程中质量与热量传输、相图与相变研究等也进行了相应的工作,展示了晶体生长研究正在向纵深发展。其他如关于晶体生长难度划分标准及实验探索的研究也受到了与会代表的普遍注意。

第七届会议定于 1985 年秋在山东省烟台市举行。

(马笑山)