DIFF2D: моделирование плазмохимических процессов в диффузионном приближении

Ляхов Анатолий Александрович

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

Плазмохимические технологии

Плазмохимическое осаждение (PECVD – plasma enhanced chemical vapour deposition)

Основное преимущество

Обеспечение протекания высокоэнергетических процессов при низкой температуре рабочего газа.

Электроразрядный способ активации плазмы очень гибок и технически удобен.

Методы исследования



Решаемые задачи:

- Определение концентраций плазменных частиц вблизи подложки в зависимости от внешних параметров;
- установление основных механизмов плазмохимического процесса (маршруты образования целевых продуктов).
- масштабирование лабораторных систем до промышленных





Статистические методы (молекулярной динамики, Монте-Карло, частиц-в-ячейках и др.) требуют больших вычислительных ресурсов. Недостаток информации об элементарных столкновительных процессах.

Входные данные

Гидродинамические модели: коэффициенты переноса (диффузии, подвижности, теплопроводности и т.д.), константы скоростей химических реакций;

Кинетические: сечения рассеяния частиц, концентрации возбужденных состояний;

Статистические: потенциалы межмолекулярного взаимодействия/дифференциальные сечения рассеяния и др.

Информация о *параметрах взаимодействия частиц с поверхностью*: коэффициенты распыления, прилипания, аккомодации энергии и т.д.



Puc. 1. Структура DIFF2D

Кинетика электронов в плазме

Кинетическое уравнение Больцмана:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{E^2 \nu_m^2}{3m\sqrt{\varepsilon}(\omega^2 + \nu_m^2)} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon^{3/2}}{\nu_m} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) + \mathrm{St}^{\mathsf{yn}} f_0 + \mathrm{St}^{\mathsf{Hy}} f_0, \tag{1}$$

 $f_0(\varepsilon)$ – функция распределения электронов по энергии, St^{yn} , St^{Hy} – интегралы упругих и неупругих столкновений.

(1) решается конечно-разностным методом – счет на установление по неявной схеме Эйлера до выравнивания токов на частицу.

В программе имеется возможность решать задачу о зарядке пылевых частиц микронного размера в неравновесной плазме.

Выходные данные: ФРЭЭ, кинетические коэффициенты $(D_e(E/N), \mu_e(E/N), k_i(E/N))$

Параметры расчета ФРЭЭ

рабочий газ: частота поля: давление: температура: приведенное поле: концентрация ионов: энергия ионов: массовая плотность пыли:

Ar, Ar+5%SiH₄

$$f = 13,56 \text{ MFu}$$

 $\rho = 0,1 \text{ Topp}$
 $T = 300 \text{ K}$
 $E/N = 5 \cdot 10^{-18} - 5 \cdot 10^{-15} \text{ B} \cdot \text{cm}^2$
 $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
 $E_i = 0,025 - 0,1 \text{ sB}$
 $\rho_d = 1 \text{ r/cm}^3$

| а,см | <i>п_d</i> ,см ⁻³ | ξ_d , cm ⁻¹ |
|---------------------|--|----------------------------|
| 10 ⁻⁵ | 10 ⁶ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| $4 \cdot 10^{-6}$ | $3,13\cdot10^7$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 ⁻⁵ | 10 ⁷ | 1 · 10 ^{−3} |
| $1.4 \cdot 10^{-5}$ | 10 ⁷ | 2 · 10 ^{−3} |

пылесодержание:

ФРЭЭ в силановой плазме



Рис. 2. ФРЭЭ в плазме Ar+5%SiH₄

Рис. 3. Константа скорости диссоциации SiH₄

Распределение неупругих потерь



Рис. 4. <u>Аг</u>: 1– возбуждение ${}^{3}P_{0,2}$; 2 – возбуждение; 3 – ионизация. <u>SiH4</u>: 4 – колебательное возбуждение моды v24; 5 – колебательное возбуждение моды v13; 6, 7 – электроннное возбуждение; 8 – ионизация, 9 – прилипание к пыли. а) $\xi_d = 10^{-3}$ см⁻¹ 6) $\xi_d = 5 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹

Диффузионная модель

Диффузия компонентов с учетом химических реакций:

$$\frac{\partial N_k(r,z)}{\partial t} = D_k \nabla_{r,z}^2 N_k + S_k(r,z), \qquad (2)$$

D_k – скалярный коэффициент диффузии частиц сорта *k*. Граничные условия:

$$D_{k} \frac{\partial N_{k}}{\partial q} \bigg|_{r=R,z=0,L} = \frac{s_{k} N_{k} v_{T}}{2(2-s_{k})}, \ q = r, z$$

$$D_{k} \frac{\partial N_{k}}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0$$
(3)

 s_k – коэффициент прилипания, $v_T = \sqrt{8kT/\pi M_k}$ – тепловая скорость

Метод решения системы уравнений переноса

$$\Omega = [0, R] \times [0, L], \ (\omega_{ij}, r_i = r_{i-1} + h_{r,i}, z_j = z_{j-1} + h_{z,j}), i = 0, 1, \dots, (N_R - 1), \ j = 0, 1, \dots, (N_Z - 1)$$



На каждом временном полуслое СЛАУ решаются скалярной прогонкой.

R

Модельная задача

Уравнение диффузии в цилиндре без источников. Решение:

$$u(t,r,z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} e^{-D^2 \left(\frac{(\mu_0^{(n)})^2}{R^2} + \nu_m^2\right)t} \cdot J_0 \left(\frac{\mu_0^{(n)}}{R}r\right) \cdot \sin(\nu_m z + \vartheta_m), \quad (4)$$



Рис. 5. Аналитическое и численное решение модельной задачи. 100% Ar, *p* = 0,1 Торр

Аппроксимационная сходимость





Диффузия Ar, Ar^M в реакторе R=6 см, L=3 см $\rho = 0.1$ Topp, $n_e = 10^9$ см $^{-3}$

Число сеточных узлов N=32,64,128,256. Реакции: $e+Ar \rightarrow e+Ar^++e$ $e+Ar \rightarrow Ar^M+e$ $e+Ar^M \rightarrow e+Ar$ $e+Ar^M \rightarrow e+Ar^++e$ $Ar+Ar^M \rightarrow Ar+Ar$

Состав модели в приложении к плазме Ar+SiH₄

| | | Параметры расчета | | |
|---|---|--------------------------------|---|--|
| | | Содержание моносилана | x = 1 - 10% | |
| 0 | рабочий газ: Ar, SiH4; | Давление: | ho= 0,1 Topp | |
| • | радикалы: SiH _r . (x=1-3). Si: | Температура: | <i>T</i> = 500 K | |
| | | Размеры реактора: | R = 6 см, L = 3 см | |
| | ПОЛИСИЛАНЫ И ИХ РАДИКАЛЫ: Si $U = (y = 2.6)$ Si $U = Si U$ | Интервал моделирования | $T = 10^{-1}$ сек. | |
| | $S_{12}\Pi_y$ (y=2-0), $S_{13}\Pi_7$, $S_{13}\Pi_8$, Si U Si U | Число узлов сетки: | $N_R = N_Z = 32-64$ | |
| | SI4H9, SI4H10, SI5H11, SI5H12; | Шаг интегрирования: | $dt = 10^{-7}$ сек. | |
| 0 | H, H ₂ ; | Населенность Ar ^M : | $n_{\Delta r^{M}}/n_{Ar} = 10^{-7}$ | |
| ٩ | метастабильные состояния | Блок ФРЭЭ: | | |
| | аргона Ar ^M (11,55 эВ, | Концентрация пыли: | $n_d = 10^7 \mathrm{cm}^{-3}$ | |
| | суммарно). | Радиус частиц пыли: | $a = 10^{-5}$ см | |
| | | Приведенное поле: | $E/N = 1 \cdot 10^{-15} \mathrm{B} \cdot \mathrm{cm}^2$ | |
| | | | | |

Около 60 бимолекулярных химических реакций – (Kushner, 1988), (Perrin, 1996), (Leroy, 1998), (Kwon, 2009).

$$Pe = \frac{uL}{D} = 4,03 \frac{LQ}{\rho R^2 D}, \quad [Q] = ctg.cm^3/мин, [\rho] = Topp$$
 (5)

Для Si₅H₁₂ $D \approx 57 \text{ см}^2/\text{с}$ (Ar+5%SiH₄ $\rho = 0,1$ Торр и T = 500 K) и по критерию $\text{Pe} \le 0,1$ допустимый расход газа $Q \le 1,7$ стд.см³/мин. при котором конвективным движением можно пренебречь.

Кинетика роста радикалов



Рис. 6. Относительная концентрация силановых радикалов и водорода. Ar+5%SiH₄, $\rho = 0,1$ Торр

Диффузионный профиль SiH₃ и потоки



Рис. 7. а) Пространственное распределение SiH₃ (относительная концентрация); б) аксиальные плотности потоков частиц на торцевую поверхность разрядной камеры при z = L

Анализ кинетики радикалов

Источниковый член в уравнении диффузии *k*-го компонента:

$$S_{k}(r,z) = \sum_{i=1}^{L_{k}} w_{k,i} K_{i} n_{A(i)} n_{B(i)} - n_{k} \sum_{j=1}^{P_{k}} K'_{j} n_{C(j)}$$
(6)

 $w_{k,i}$ – стехиометрический коэффициент $n_{A(i)}, n_{B(i)}, n_{C(j)}$ – концентрации реагентов сортов A(i), B(i), C(j)K, K' – константы скоростей реакций прибыли и убыли

Для всех реакций *k*-го компонента во время вычислений накапливаются значения соответствующих слагаемых в суммах правой части (6)

Кинетика химических реакций



Рис. 8. Парциальный вклад реакций: а) образование радикала SiH₃; б) диссоциации SiH₄

Заключение

DIFF2D: математическая модель переноса нейтральных компонентов химически активной плазмы в реакторе цилиндрической геометрии.

- расчет кинетических параметров неравновесной электронной подсистемы;
- пространственное распределение концентраций реагентов, диффузионные потоки частиц;
- покомпонентный численный анализ химической кинетики на заданном временном интервале.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Сечения рассеяния электронов на Ar и He



Puc. 9. Morgan database, (LXCAT, 2017)

Сечения рассеяния электронов на SiH₄



Puc. 10. Morgan database, (LXCAT, 2017)

Интегралы столкновений

$$\operatorname{St}^{\operatorname{yn}} f_{0} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{m_{e}}{M} \sqrt{\varepsilon} \nu^{\operatorname{yn}}(\varepsilon) \left(f_{0} + T \frac{\partial f_{0}}{\partial \varepsilon} \right) \right]$$
(7)
$$\operatorname{St}^{\operatorname{Hy}} f_{0} = \sum_{k} \left(\nu_{k}^{\operatorname{Hy}}(\varepsilon + \varepsilon_{k}^{*}) f_{0}(\varepsilon + \varepsilon_{k}^{*}) - \nu_{k}^{\operatorname{Hy}}(\varepsilon) f_{0}(\varepsilon) \right)$$
(8)

Кинетические коэффициенты

Коэффициент диффузии электронов (Голант, 1977) -

$$D_e = \frac{2}{3m_e} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon f_0(\varepsilon)}{\nu_m(\varepsilon)} d\varepsilon, \qquad (9)$$

подвижность электронов -

$$\mu_{e} = \frac{2e}{3m_{e}} \int_{0}^{\infty} \left(\varepsilon \frac{\partial f_{0}}{\partial \varepsilon} - \frac{f_{0}}{2} \right) \frac{d\varepsilon}{\nu_{m}(\varepsilon)}, \tag{10}$$

 $[f_0(\varepsilon)] = \Im B^{-1}$

Приближение локальной энергии

Пространственный профиль кинетических коэффициентов электронов $K(\vec{r})$ через профиль средней энергии электронов по схеме:

$$\varepsilon_{e}(\vec{r})
ightarrow |E/N|(\vec{r})
ightarrow K(\vec{r}).$$

Зависимости $\varepsilon_e(E/N)$, K(E/N) предварительно табулируются с помощью подпрограммы расчета ФРЭЭ.

Коэффициенты диффузии D_k вычислялись по формуле Уилке:

$$D_k = (n - n_k) \left[\sum_{j, j \neq k} n_j / D_{kj} \right]^{-1}$$
(11)

Бинарные коэффициенты D_{kj}

$$D_{jk} = 1.412308 rac{\sqrt{T^3/\mu_{kj}}}{p\sigma_{jk}^2\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} ~\left[rac{cM^2}{c}
ight]$$
 (12)

(Гиршфельдер, 1961), (Perrin, 1996), (Горбачев, 2000)

Коэффициенты диффузии (р=0,1 Тор, Т=500 К)

| Компонент | σ, Α | $\varepsilon/k_{\rm B}T$ | <i>D</i> ,см²/с | s |
|---------------------------------|-------|--------------------------|-----------------|------|
| SiH ₄ | 4,084 | 207,6 | 140,30 | 0,00 |
| Ar | 3,542 | 93,3 | 167,78 | 0,00 |
| SiH ₃ | 3,943 | 170,3 | 150,42 | 0,15 |
| SiH ₂ | 3,803 | 133,1 | 162,10 | 1,00 |
| SiH | 3,662 | 95,8 | 176,18 | 1,00 |
| Si | 2,910 | 3036,0 | 123,41 | 1,00 |
| Н | 2,50 | 30,0 | 1149,40 | 0,20 |
| H ₂ | 2,915 | 59,7 | 677,96 | 0,00 |
| Si ₂ H ₂ | 4,383 | 323,8 | 106,41 | 1,00 |
| Si ₂ H ₃ | 4,494 | 318,2 | 103,40 | 1,00 |
| Si ₂ H ₄ | 4,601 | 312,6 | 100,62 | 1,00 |
| Si ₂ H ₅ | 4,717 | 306,9 | 97,75 | 0,15 |
| Si ₂ H ₆ | 4,828 | 301,3 | 95,12 | 0,00 |
| Si ₃ H ₈ | 5,562 | 331,2 | 74,21 | 0,00 |
| Si ₃ H ₇ | 5,08 | 120,0 | 93,77 | 0,15 |
| Si ₄ H ₉ | 5,80 | 331,2 | 67,91 | 0,15 |
| Si ₄ H ₁₀ | 5,80 | 331,2 | 67,84 | 0,00 |
| Si₅H ₁₁ | 6,50 | 331,2 | 57,35 | 0,15 |
| Si ₅ H ₁₂ | 6,50 | 331,2 | 57,31 | 0,00 |
| Ar ^M | 3,44 | 331,2 | 148,59 | 0,00 |

| N₂ | Реакция | <i>k</i> , см ³ /с | N₂ | Реакция | <i>k</i> , см ³ /с |
|----|---|-------------------------------|----|---|-------------------------------|
| 1 | $e + SiH_4 \to e + SiH_3 + H$ | F | 30 | $Si_2H_4 + H_2 \rightarrow SiH_4 + SiH_2$ | $3.56 \cdot 10^{-9}$ |
| 2 | $e + SiH_4 \rightarrow e + SiH_2 + 2H$ | F | 31 | $Si_2H_5 + H \rightarrow Si_2H_4 + H_2$ | $1.00 \cdot 10^{-10}$ |
| 3 | e + SiH ₄ \rightarrow SiH + H + H ₂ +e | F | 32 | $Si_2H_6 + H \rightarrow SiH_4 + SiH_3$ | $6.70 \cdot 10^{-12}$ |
| 4 | $e + SiH_4 \to SiH_2 + H_2 + e$ | F | 33 | $Si_2H_6 + H \rightarrow Si_2H_5 + H_2$ | $1.30 \cdot 10^{-12}$ |
| 5 | $e + H_2 \rightarrow e + 2H$ | F | 34 | $Si_2H_3 + H_2 \rightarrow Si_2H_5$ | $1.70 \cdot 10^{-12}$ |
| 6 | $e + Si_2H_6 \to e + SiH_4 + SiH_2$ | F | 35 | $Si_3H_8 + H \rightarrow Si_2H_5 + SiH_4$ | $1.97 \cdot 10^{-11}$ |
| 7 | $e + Si_2H_6 \to e + Si_2H_4 + H_2$ | F | 36 | $Ar^{M} + SiH_{4} \rightarrow SiH_{2} + 2H + Ar$ | $2.60 \cdot 10^{-10}$ |
| 8 | $e + Ar \rightarrow e + Ar^M$ | F | 37 | $Ar^{M} + SiH_{4} \rightarrow SiH_{3} + H + Ar$ | $1.40 \cdot 10^{-10}$ |
| 9 | $e + Ar^M \to e + Ar$ | F | 38 | $Ar^{M}+H_{2} \rightarrow 2H + Ar$ | $7.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 10 | $e + Ar^M \rightarrow e + Ar^+ + e$ | F | 39 | $Ar^{M} + SiH_{3} \rightarrow SiH_{2} + H + Ar$ | $1.00 \cdot 10^{-10}$ |
| 11 | $SiH_4 + H \rightarrow SiH_3 + H_2$ | $2.80 \cdot 10^{-11}$ | 40 | $Ar^{M} + SiH_{2} \rightarrow SiH + H + Ar$ | $1.00 \cdot 10^{-10}$ |
| 12 | $SiH_4 + SiH \rightarrow Si_2H_3 + H_2$ | $2.18 \cdot 10^{-11}$ | 41 | Ar^M + SiH \rightarrow Si+H+Ar | $1.00 \cdot 10^{-10}$ |
| 13 | $\rm SiH_4+SiH\rightarrowSi_2H_5$ | $2.50 \cdot 10^{-12}$ | 42 | $Ar^{M} + Si_{2}H_{6} \rightarrow Si_{2}H_{4}$ + 2H+ Ar | $6.60 \cdot 10^{-10}$ |
| 14 | $SiH_3 + H \rightarrow SiH_2 + H_2$ | $5.00 \cdot 10^{-10}$ | 43 | $Ar^{M} + Si_{2}H_{6} \rightarrow Si_{2}H_{2} + 2H + Ar$ | $6.60 \cdot 10^{-10}$ |
| 15 | $SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$ | $7.66 \cdot 10^{-15}$ | 44 | $Ar^{M} + Ar^{M} \rightarrow Ar^{+} + Ar + e$ | $8.00 \cdot 10^{-9}$ |
| 16 | $SiH_2 + H \rightarrow SiH + H_2$ | $2.31 \cdot 10^{-11}$ | 45 | $\rm SiH_2 + Si_2H_6 \rightarrow Si_3H_8$ | $2.03 \cdot 10^{-11}$ |
| 17 | $SiH_2 + SiH \rightarrow Si_2H_3$ | $7.22 \cdot 10^{-13}$ | 46 | $\rm SiH + Si_2H_6 \rightarrow Si_3H_7$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 18 | $SiH_3 + SiH_3 \rightarrow SiH_4 + SiH_2$ | $3.00 \cdot 10^{-11}$ | 47 | $SiH_2 + Si_3H_8 \rightarrow Si_4H_{10}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 19 | $\rm SiH_2+SiH_2\rightarrowSi_2H_2+H_2$ | 1.08 · 10 ⁻⁹ | 48 | $\rm Si_3H_8+SiH_3\rightarrowSi_4H_9+H_2$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 20 | $SiH_3 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_5$ | $3.77 \cdot 10^{-13}$ | 49 | $Si_2H_5 + Si_2H_5 \rightarrow Si_4H_{10}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 21 | $SiH_4 + Si_2H_4 \rightarrow Si_3H_8$ | 1.00 · 10 ⁻¹⁰ | 50 | $Si_2H_4 + Si_2H_6 \rightarrow Si_4H_{10}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 22 | SiH + H \rightarrow Si + H ₂ | 1.70 · 10 ⁻¹⁰ | 51 | $Si_3H_7 + H \rightarrow Si_3H_8$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 23 | $SiH_4 + Si \rightarrow Si_2H_2 + H_2$ | $1.62 \cdot 10^{-13}$ | 52 | $\rm SiH + Si_3H_8 \rightarrow Si_4H_9$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 24 | $SiH_2 + Si \rightarrow Si_2H_2$ | $4.53 \cdot 10^{-13}$ | 53 | $Si_4H_9 + H \rightarrow Si_4H_{10}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 25 | $SiH_4 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_6$ | 1.05 · 10 ⁻¹¹ | 54 | $SiH + Si_4H_{10} \rightarrow Si_5H_{11}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 26 | $Si_2H_2 + H \rightarrow Si_2H_3$ | $4.94 \cdot 10^{-11}$ | 55 | $\rm SiH_2 + Si_4H_{10} \rightarrow Si_5H_{12}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 27 | $Si_2H_2 + H_2 \rightarrow Si_2H_4$ | 1.40 · 10 ⁻¹¹ | 56 | $\mathrm{SiH}_3 + \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10} \rightarrow \mathrm{Si}_5\mathrm{H}_{11} + \mathrm{H}_2$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 28 | $\text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6$ | $5.00 \cdot 10^{-13}$ | 57 | $Si_5H_{11} + H \rightarrow Si_5H_{12}$ | $1.00 \cdot 10^{-11}$ |
| 29 | $\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5$ | $2.76 \cdot 10^{-12}$ | | | |

Ляхов А.А. (ОмГУ)