

МОНИТОРИНГ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИЛАНА В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ С НЕЛОКАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

А.И. Сайфутдинов, Д.Д. Гуцин

Казанский национальный исследовательский технический университет
имени А.Н. Туполева – КАИ
Российская федерация 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

Аннотация. В работе представлен анализ возможности регистрации продуктов конверсии малых примесей силана в гелии в плазме с нелокальными характеристиками с помощью метода плазменной электронной спектроскопии, основанного на технике зондовой диагностики. Показано формирование пиков на высокоэнергетической части вторых производных зондовых вольт-амперных характеристик. Пики соответствуют различным группам быстрых электронов, образованных в результате реакций пеннингговской ионизации примесных молекул силана SiH_4 и продуктов его конверсии в динамике Si , SiH , SiH_2 , SiH_3 . Зарегистрировано формирование отрицательных ионов в динамике в виде растущего пика вблизи потенциала плазмы на вторых производных зондовых вольт-амперных характеристик.

Ключевые слова: газовый разряд, низкотемпературная плазма, конверсия, силан, кремний, диагностика плазмы.

1. Введение

Плазмохимические и плазменно-пучковые методы представляют собой технологическую основу для ключевых процессов современной микроэлектроники, таких как осаждение тонких пленок, синтез полупроводниковых наноструктур и прецизионное травление элементов микросхем [1-11]. Их фундаментальное преимущество перед традиционными термическими подходами заключается в возможности управления процессами на атомарном и наноуровне. Использование неравновесной низкотемпературной плазмы позволяет инициировать высокоскоростные химические реакции в газовой фазе и на поверхности без значительного нагрева субстрата [6,7]. Это минимизирует риск деградации предварительно сформированных слоев и возникновения дефектов, что является критически важным для повышения выхода годных изделий [12, 13].

В связи с этим, селективное управление кинетикой реакций для оптимизации выхода целевых продуктов является центральной задачей плазмохимии в контексте микроэлектроники. Однако сложность этих систем, обусловленная многоканальностью трансформации энергии и большим числом параллельных реакций, делает экспериментальную диагностику их химического состава крайне трудной задачей [14, 15]. Математическое моделирование служит незаменимым инструментом для расчета ключевых параметров плазмы и оптимизации технологий [16, 17]. Несмотря на наличие готовых программных кодов [18-20], разработка моделей для химически активных молекулярных газов остается актуальной, поскольку специфика новых технологических задач часто требует учета факторов, не охваченных существующими решениями [16, 21]. Ярким примером служит плазма на основе силана, широко используемая для осаждения гидрогенизированного аморфного и микрокристаллического кремния для тонкопленочных транзисторов и фотоэлектрических преобразователей [22-25], которая обладает многими чертами сложной химически активной среды.

Любая модель требует тщательной валидации, для чего необходимы надежные диагностические методы. Хотя зондовые измерения позволяют определять базовые параметры плазмы (концентрация и температура электронов, концентрация ионов) [26-33], а оптическая диагностика и актинометрия дают информацию о продуктах конверсии по линиям излучения [34,35], для задач микроэлектроники сохраняется острая потребность в новых инструментах, обеспечивающих точный качественный и количественный анализ состава плазмы в режиме реального времени. Перспективным методом в этой области является плазменная электронная спектроскопия (ПЛЭС), изначально использовавшаяся для изучения пеннинговской ионизации и заселенностей возбужденных состояний [36]. В дальнейшем ПЛЭС продемонстрировала эффективность для анализа состава газовых смесей [37-45]. Эмпирические исследования подтвердили применимость метода для детекции широкого спектра примесей при низком давлении, включая газы (Ar, Kr, N₂, O₂) [37-38, 40], органические (C₂H₅OH) и неорганические (CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, NH₃) соединения [41-43], а также пары твердых веществ (Pt, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, AgNO₃, AgCl) [44, 45].

Напомним, что эта методика основана на измерении энергетических спектров электронов, образованных в результате реакций пеннинговской ионизации примесных атомов и молекул X метастабильными атомами A* буферного инертного газа [36]



Для каждого вещества X ионизация возбужденным атомом в реакции пеннинговской ионизации приводит к образованию электрона с кинетической энергией, определяемой следующим соотношением:

$$\varepsilon_x = E_m - E_x. \quad (2)$$

В данном уравнении E_m обозначает энергию метастабильного атома гелия, а E_x представляет потенциал ионизации атома или молекулы примеси, причем обе величины являются атомными или молекулярными константами. Энергетический спектр электронов, образующихся в реакции (1), содержит ряд характеристических пиков, каждый из которых соответствует энергии электронов, участвующих в процессе.

Для физической реализации этого метода необходимо выполнение двух важных условий:

1) При генерации плазмы должен обеспечиваться нелокальный характер формирования функции распределения электронов, то есть должно выполняться требование [36-45]

$$\lambda_e \geq L. \quad (3)$$

Здесь λ_e есть длина энергетической релаксации электрона. В области энергий, где доминируют упругие столкновения $\varepsilon < E_m$, длина энергетической релаксации электронов для атомарных газов определяется как $\lambda_e = \delta^{-1/2} \lambda > 100\lambda$, где λ – длина свободного пробега электрона, $\delta = 2m_e / M$ – удвоенное отношение массы электрона m_e к массе атома M . L – характерный размер плазмы. В такой плазме быстрые электроны в режиме свободной диффузии достигают границ разрядного объема, не успевая потерять энергию в объеме, при этом различные группы электронов ведут себя независимо друг от друга [36-45].

2) Температура основной группы электронов, которые обеспечивают квазинейтральность плазмы должна быть достаточно низкой и составлять десятки доли электронвольт [37-45]. Такие условия могут реализоваться либо в плазме послесвечения импульсного режима газового разряда, либо в случае, когда источник ионизации является нелокальным, что характерно для плазмы отрицательного свечения тлеющих разрядов, разрядов с полым катодом, а также плазменно-пучковых образований.

Необходимо отметить, что современные установки по плазмохимическому синтезу [3-13, 22-25], по осаждению тонких пленок и травлению, в которых в качестве рабочего буферного газа используется инертный газ – аргон или гелий, как правило, удовлетворяют или близки к этим требованиям. Причем отметим, что именно буферный газ гелий будет предпочтительным для реализации метода ПЛЭС для анализа продуктов конверсии в условиях плазмохимического синтеза. Связано это с тем, что гелий имеет энергию возбуждения 19.8 эВ, что превосходит энергию ионизации любого атома или молекулы кроме неона.

Для аппаратной реализации метода ПЛЭС используется техника зондовой диагностики [26-33]. На измерительный электрод – зонд подается задерживающий потенциал и снимается зондовая вольт-амперная характеристика. Для регистрации энергетических спектров проводится анализ ионной части. Для этого определяются ее первые и вторые производные [37-45]. На этих характеристиках при выполнении условия нелокального характера формирования ФРЭЭ и низкой температуры основной группы электронов наблюдаются характерные пики – спектры быстрых электронов, образовавшихся в результате реакций пеннинговской ионизации.

Таким образом, развитие теоретических и экспериментальных инструментов для анализа плазмохимических процессов позволит не только прогнозировать получение наноматериалов, осаждение покрытий и модификации поверхностей, но и разработать способы «мягкой» корректировки и «тонкого» управления параметрами плазмы в условиях технологического процесса.

В связи с вышесказанным представленная работа направлена на проведение экспериментальных исследований по анализу динамики плазмохимической конверсии силана методом ПЛЭС на примере плазмы отрицательного свечения короткого тлеющего разряда.

2. Описание экспериментальной установки

Экспериментальные исследования проводились в плазмохимическом реакторе на основе короткого тлеющего разряда, который генерировался в стеклянной трубке с кольцевыми (полыми) электродами. Диаметр трубки составлял 1.5 см, диаметр электродов составлял 1.3 см, а их длина – 1.2 см. Расстояние между электродами могло варьироваться в пределах от 0.5 см до 1.5 см. Давление газовой смеси в трубке варьировалось от 2 до 7 Торр. При таких условиях вблизи электродов образовывались катодный и анодный слой пространственного заряда, а всю основную часть разрядной трубки занимала прикатодная плазма, включающая область отрицательного свечения и фарадеева темного пространства. Положительный столб не формировался. Цилиндрический зонд был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.05 мм и длиной 2 мм. Диаметр изолятора зонда составлял 0.3 мм. Зонд был подвижным. В экспериментальных исследованиях он помещался в наиболее яркую область отрицательного свечения.

Рассматриваемая конструкция разрядной камеры позволяла проводить экспериментальные исследования как в закрытом плазмохимическом реакторе, так и в условиях непрерывной прокачки газовой смеси, так, что образовавшиеся в результате конверсии продукты непрерывно выводились из разрядной области. Такие условия характерны для современных плазмохимических реакторов по синтезу и травлению.

При проведении экспериментальных исследований разрядная трубка откачивалась с помощью двухступенчатой системы вакуумной откачки, включающей спиральный форвакуумный насос и турбомолекулярный насос. В случае, когда экспериментальные исследования проводились в условиях непрерывной откачки, использовался только спиральный форвакуумный насос. Буферная плазмообразующая смесь напускалась с двух баллонов с помощью игольчатых натекателей, в одном из которых был чистый гелий, а в другом гелий с 0.1% примеси силана. Такой способ подачи буферной смеси позволял уменьшать концентрацию примеси силана вплоть до 0.001%, что соответствует (10 ppm).

Зондовые измерения проводились с использованием коммерческой зондовой системы MFPA [46]. Блок-схема экспериментального стенда представлена на рисунке 1.

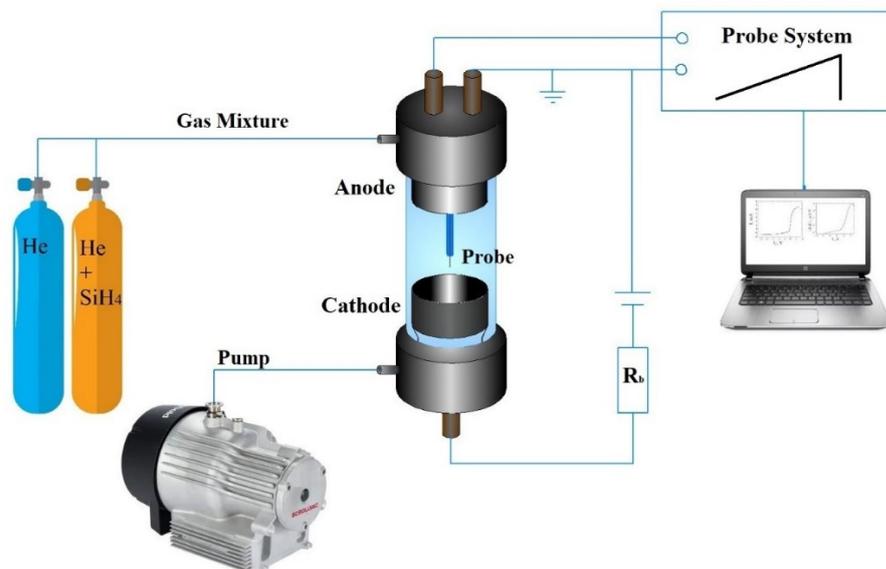


Рисунок 1. Блок-схема экспериментальной установки

3. Результаты экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования были проведены в диапазоне токов от 1 до 10 мА, при этом напряжение на разряде варьировалось от 220В до 350В. Необходимо отметить, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) разряда имели растущий вид, что характерно для разрядов с полым катодом и тлеющих разрядов в аномальном режиме. Перейдем к результатам экспериментальных исследований. На рисунке 2 представлены зондовые вольт-амперные характеристики (ВАХ) для разряда при токе 4 мА, давлении буферного газа 2 Торр и межэлектродном расстоянии 1 см. Видно, что они имеют классический вид. Наблюдается ионная часть, переходная область и электронная часть зондовых ВАХ. При этом видно, что с течением времени вид зондовых ВАХ изменяется, что свидетельствует об изменении параметров плазмы с течением времени.

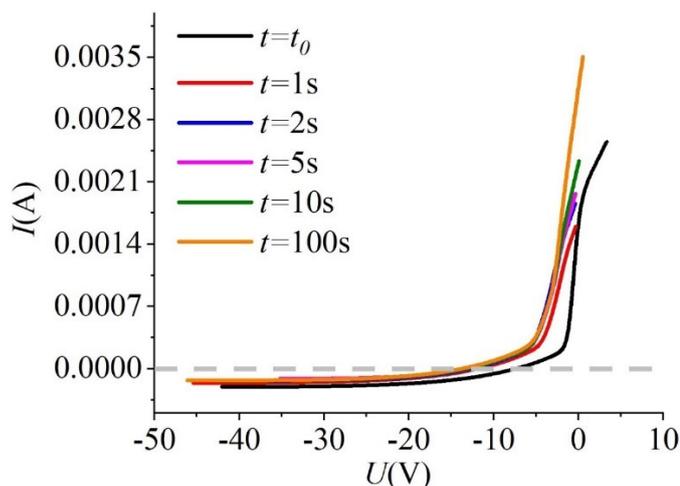


Рисунок 2. Зондовые вольт-амперные характеристики в плазме короткого тлеющего разряда при разрядном токе 4 мА, давлении газовой смеси He+0.1%SiH₄ 2 Торр и межэлектродном расстоянии 1 см

На рисунке 3 представлены первые и вторые производные зондовых характеристик по задерживающему потенциалу в различные моменты времени после напуска примесного газа в трубку в смеси He + 0.1% SiH₄.

Видно, что через 1 секунду после напуска примеси наблюдаются искажения первой и второй производной зондовой ВАХ. В частности, в низкоэнергетической части первой и второй производной зондовой ВАХ вблизи потенциала плазмы образуется дополнительный максимум, который с одной стороны может свидетельствовать об образовании пленки на поверхности зонда и тем самым об искажении ВАХ [29], а с другой о формировании отрицательных ионов и их вкладе в зондовый ток [47,48]. Отметим, что в экспериментах мы производили очистку зонда электронным и ионным током, подавая на зонд положительный до 70В и отрицательный до 90В потенциалы, соответственно, после каждого сканирования. Это обеспечивало очистку от возможного формирования пленки.

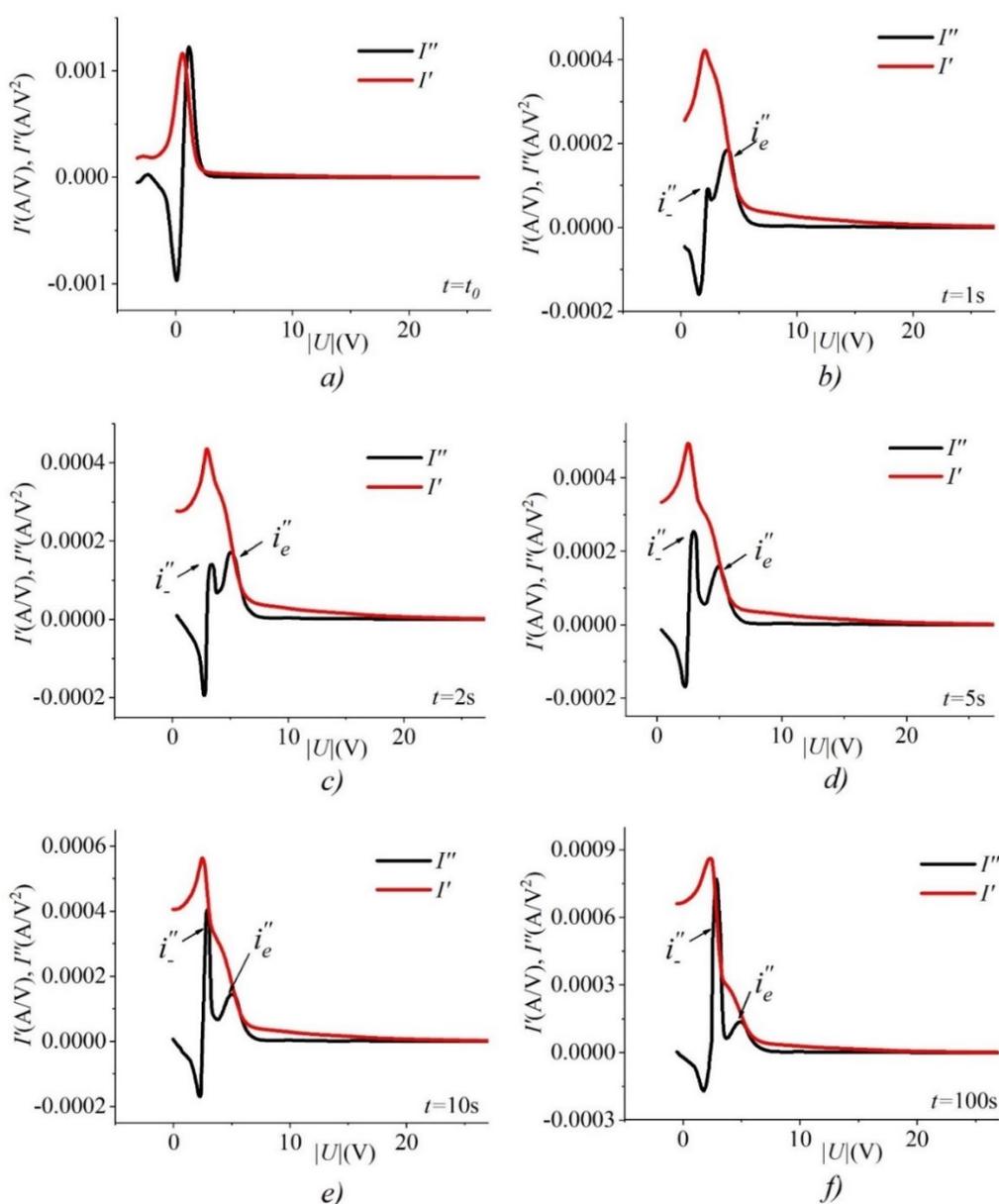


Рисунок 3. Первые и вторые производные зондовых ВАХ в плазме короткого тлеющего разряда при разрядном токе 4 мА, давления газовой смеси He+0.1%SiH₄ 2 Торр и межэлектродном расстоянии 1 см в моменты времени а) $t=0$ с, б) $t=1$ с, в) $t=2$ с, г) $t=5$ с, д) $t=10$ с, е) $t=100$ с после напуска примеси силана

Кроме того, отметим, что после откачки смеси и напуска чистого гелия, пик от отрицательных ионов пропал. Если бы пленка или ее часть осталась после очистки электронным и ионным током, то пик вблизи потенциала плазмы сохранился бы. Однако в нашем случае он пропал. Поэтому можно утверждать, что образование пика вблизи потенциала плазмы связано формированием отрицательных ионов. Более того, основными каналами образования отрицательных ионов в силансодержащих газах являются прилипание и диссоциативное прилипание [49].

Необходимо отметить, что в случае организации непрерывного потока газа через разрядную трубку характер зондовых ВАХ и их первых и вторых производных в различные моменты времени был схожим со случаем без организации потока газа.

Проанализируем полученные результаты и проведем оценку параметров плазмы. Как известно, электрический зонд, помещенный в плазму, измеряет суммарный ток электронной и ионных компонент $I = I_e + I_n + I_p$, где I_e , I_n и I_p – токи электронов, отрицательных и положительных ионов соответственно. В связи с этим, при определении параметров заряженных частиц, может возникнуть проблема выделения соответствующих компонент и более того определения быстрой части функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

Поскольку из зондовых ВАХ видно, что искажение медленной части происходит не мгновенно, а с течением времени, то для оценки параметров плазмы воспользуемся классическим подходом в трактовании параметров плазмы. Температуру электронов T_e и отрицательных ионов T_- можно определить по наклону $\log(i_e'')$ и $\log(i_-''')$, соответственно, относительно приложенного потенциала U (см. рисунок 4). Так, температура электронов для смеси He + 0.1% SiH₄ изменялась от 0.23 эВ до 0.6 эВ.

По ионному току насыщения, были определены концентрации положительных ионов в различные моменты времени с помощью формулы:

$$i_+ = n_+ e S \left(\frac{k_B T_e}{2\pi M_+} \right)^{1/2} \left(\frac{eU_p}{k_B T_e} \right)^k, \quad (4)$$

где M_+ – масса основного иона (в нашем случае атомарного иона гелия); k определяется экспериментальным путем. Для тонкого зонда и бесстолкновительного слоя $k = 0.5$. В наших экспериментах в случае закрытого реактора, концентрация положительных ионов для смеси He + 0.1% SiH₄ изменялась от $9.3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ до $1.7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

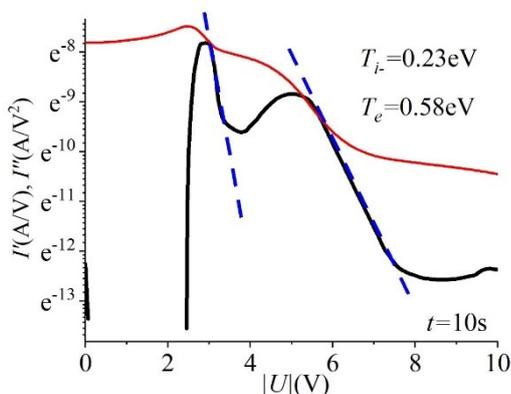


Рисунок 4. Низкоэнергетические части первой и второй производных зондового тока по потенциалу в момент времени $t = 10\text{с}$, представленные в виде для определения температуры электронов и температуры отрицательных ионов

Концентрацию отрицательных ионов n_- можно оценить из следующих соображений по методике, предложенной в работе [47]. В случае максвелловского распределения по энергии с концентрацией n_- и температурой T_- ток отрицательных ионов на зонд i_- , определяется по формуле для цилиндрического зонда:

$$i_- = n_- e S \left(\frac{k_B T_-}{2\pi N M_-} \right)^{1/2} \Phi(U_p), U_p \geq U_s, \quad (5)$$

где e – заряда электрона, M_- – масса отрицательного иона, U_p, U_s – потенциал зонда и потенциал плазмы, соответственно.

Изгиб i_- при $U_p = U_s$ закругляется из-за воздействия зонда на плазму, краевого эффекта и недостатка низкоэнергетической составляющей. Вторая производная от $d^2 i_- / dU_p^2 = i_-''$ может быть записана в виде:

$$i_-'' = \begin{cases} n_- e S \left(\frac{e}{k_B T_-} \right)^2 \left(\frac{k_B T_-}{2\pi N M_-} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{e(U_s - U_p)}{k_B T_-}\right), & U_p < U_s \\ n_- e S \left(\frac{k_B T_-}{2\pi N M_-} \right)^{1/2} \frac{d^2 \Phi(U_p)}{dU_p^2}, & U_p \geq U_s, \end{cases} \quad (6)$$

где Φ является функцией размера слоя. В случае орбитального ограниченного движения, для цилиндрического зонда $\Phi(U_p) = 2\pi L r_c \left(1 + e(U_p - U_s) / k_B T_-\right)^{1/2}$, где r_c – размер (радиус) призондового слоя, а L – длина цилиндра.

Из первого уравнения (6) и аналогичного уравнения для электронов следует, что высоты пиков i_-'' и i_e'' (i_{-m}'' и i_{em}'') связаны с T_e / T_- и m / M_- следующим образом.

$$i_{-m}'' / i_{em}'' = \beta \left(\frac{T_e}{T_-} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{M_-} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где $\beta = n_- / n_e$. Это прямой метод определения n_- независимо от i_+ . Обозначая предел обнаружения i_{-m}'' / i_{em}'' как δ , мы получаем определяемое отношение плотностей:

$$\beta' \equiv \delta (T_- / T_e)^{3/2} (M_- / m)^{1/2}.$$

Ток насыщения при положительном смещении, i_{es} определяется как:

$$i_{es} = e S n_e \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m} \right)^{1/2} \left(1 + \beta \left(\frac{m}{M_-} \right) \left(\frac{T_e}{T_-} \right)^{1/2} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

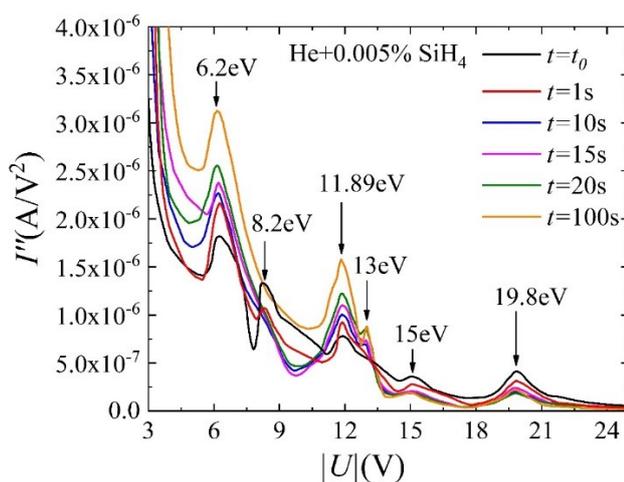
Следовательно, n_- и n_e могут быть определены из измеренных значений i_{-m}'' / i_{em}'' , T_e / T_- , и i_{es} с помощью уравнений (6) и (8). В расчетах мы брали M_- для иона SiH_4^- . Так, концентрация отрицательных ионов для смеси $\text{He} + 0.1\% \text{SiH}_4$ изменялась от $4.2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

Поскольку разрядные условия были такими, что плазма формировалась с нелокальными характеристиками, другими словами, выполнялось условие нелокального характера

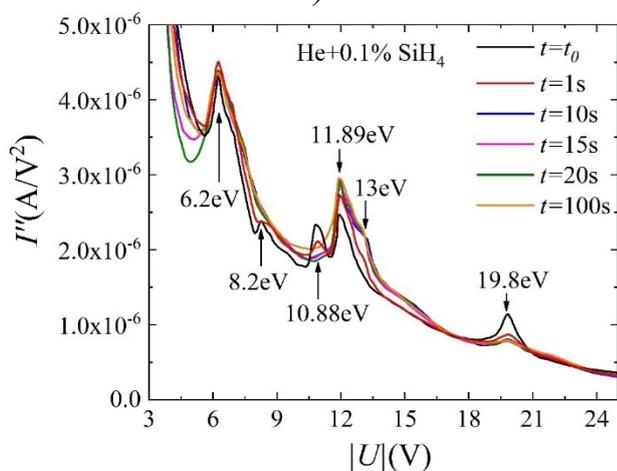
формирования функции распределения электронов, а разряд поддерживался благодаря не-локальному источнику ионизации, и, как следствие, температура электронов была низкой, то представляет интерес более детальный анализ высокоэнергетических частей вторых производных зондовых ВАХ.

На рисунке 5 представлены высокоэнергетические части вторых производных зондовых вольт-амперных характеристик, измеренные в различные моменты времени после начала подачи газовой гелия He с примесью SiH₄. Из рисунка 3 а в начальный момент времени t_0 после открытия редуктора на баллоне и напуска примеси силана, мы видим, что наблюдаются следующие пики на высокоэнергетической части зондовой вольт-амперной характеристики:

1) Пик в области 19.8 эВ от электронов, образованных в сверхупругих столкновениях и слабый пик в области ~15 эВ от электронов, образованных в реакциях пеннинговской ионизации двух метастабильных атомов гелия:



a)



b)

Рисунок 5. Высокоэнергетические части вторых производных зондовых ВАХ в смеси а) He + 0.005% SiH₄ и б) He + 0.1% SiH₄ при плотности тока 4 мА, давлении газовой смеси He+0.1%SiH₄ 2 Торр и межэлектродном расстоянии 1 см

2) Пик в области 8.2 eV, который соответствует электронам, образованным в результате реакций пеннинговской ионизации молекул силана SiH₄ (энергия ионизации $\varepsilon_{ion} = 11.6\text{эВ}$) возбужденными атомами гелия:



3) Кроме того, наблюдаются дополнительные пики в области 6.2 эВ и 11.89 эВ, которые могут соответствовать продуктам конверсии силана, в частности, атомарному водороду H ($\varepsilon_{ion} = 13.6\text{эВ}$) и радикалу SiH ($\varepsilon_{ion} = 7.91\text{eV}$):



Эти продукты могут образовываться в результате реакций диссоциации силана электронным ударом. Как видно из рисунка 5, измеренные высокоэнергетические части в последующие моменты времени 1 с, 10 с, 15 с, 520 с и 100 с приводят к исчезновению пика в области 8.2 эВ и увеличению пиков в области 6.2 эВ и 11.89 эВ. Это связано со снижением концентрации силана и увеличением концентрации продуктов его конверсии, в частности, атомарного водорода и радикала SiH в закрытом плазменном реакторе. Отметим, что радикал SiH – это ключевой прекурсор для осаждения гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) или нанокристаллического кремния (nc-Si:H) [50]. Именно эти частицы, диффундируя к поверхности подложки, встраиваются в растущую пленку. Атомарный водород (H) играет несколько критически важных ролей:

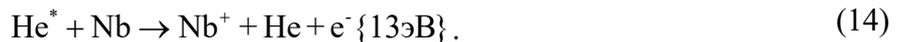
1) травление: H активно взаимодействует с слабыми и "дефектными" связями в растущей пленке, "выравнивая" ее структуру. Он выбивает атомы водорода из поверхностных групп Si-H₂ и Si-H₃, превращая их в более стабильные мостики Si-H и Si-Si.

2) В определенных условиях (высокая концентрация H) он может способствовать образованию нанокристаллов кремния в аморфной матрице, то есть росту nc-Si:H [50].

Кроме того, с течением времени наблюдается снижение пика в области 15 эВ, что связано с уменьшением метастабильных атомов гелия в результате реакций пеннинговской ионизации с примесными молекулами.

Отметим также, что с течением времени (начиная с 10 с) на быстрой части образуется пик в области 13 эВ. Он, по-видимому, связан с распылением металлического электрода, который состоял из молибдена ($\varepsilon_{ion} = 7.09\text{эВ}$) и примесей ниобия ($\varepsilon_{ion} = 6.75\text{эВ}$).

Последующий элементный состав тонкой пленки, образованной на поверхности стеклянной трубки, показал, что она состоит из кремния и ниобия. Поэтому мы связываем пик на высокоэнергетической части второй производной зондовой ВАХ с электронами, образованным в результате реакции пеннинговской ионизацией атомов ниобия:



При увеличении концентрации примеси силана до 0.1% (рисунок 3b) наблюдается качественно схожая картина в рассматриваемом диапазоне времени, при этом не регистрируется пик на 15 эВ, однако появляется дополнительный пик на 10.88 эВ, который с течением времени уменьшается и пропадает. Пик на 10.88 эВ может быть связан с образованием радикала SiH₂ ($\varepsilon_{ion} = 8.92\text{эВ}$) и последующей его пеннинговской ионизацией метастабильными атомами гелия:



Пик от быстрых электронов, образованных в результате реакций пеннинговской ионизации молекул силана в области 8.2 эВ менее выражен и к первой секунде начинает проявляться в виде ступеньки, а к 10 секунде пропадает несмотря на то, что концентрация примеси увеличилась. Быстрые электроны в области 13 эВ проявляются в виде ступеньки начиная с 10 с.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в условиях нелокального характера формирования ФРЭЭ и при низкой температуре основной группы электронов с помощью зондовой диагностики и плазменной электронной спектроскопии возможно контролировать основные продукты конверсии малых примесей силана.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведены исследования возможности регистрации примесей силана и продуктов его конверсии в плазме с нелокальными характеристиками на примере короткого тлеющего разряда в условиях закрытого реактора и реактора с непрерывной прокачкой. Показано, что на высокоэнергетических частях вторых производных зондовых ВАХ наблюдается формирование пиков от быстрых электронов, образованных в реакциях пеннинговской ионизации примеси силана и продуктов его конверсии: радикалов, атомарного кремния и водорода, что чрезвычайно важно с точки зрения задач по синтезу гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H) или нанокристаллического кремния (nc-Si:H).

Необходимо отметить, что зондовые измерения позволяют контролировать образование этих продуктов в динамике до выхода на стационарные значения.

Кроме того, в результате зондовых измерений показано формирование пика на низкоэнергетической части второй производной зондовой ВАХ вблизи потенциала плазмы. Этот факт позволяет определять концентрацию отрицательных ионов, которые могут образовываться в плазме с примесью электроотрицательных газов.

Полученные результаты открывают новые возможности по диагностике плазмохимических реакторов, использующих смеси инертных и реакционных газов в задачах синтеза различных типов наноструктур и плазмохимического травления.

Работа поддержана грантом РФФ, проект 24-22-20091.

Список литературы

1. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology / I. Adamovich et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – №. 32. – P. 323001.
2. The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology / I. Adamovich et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2022. – V. 55. – №. 37. – P. 373001.
3. Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings / R. Snyders et al. // Plasma Sources Science and Technology. – 2023. – V. 32. – №. 7. – P. 074001.
4. Gudmundsson J. T. Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance / J. T. Gudmundsson, A. Anders, A. Von Keudell // Plasma Sources Science and Technology. – 2022. – V. 31. – №. 8. – P. 083001.
5. Foundations of plasma surface functionalization of polymers for industrial and biological applications / J. P. Booth et al. // Plasma Sources Science and Technology. – 2022. – V. 31. – №. 10. – P. 103001.
6. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited / D. Hegemann et al. // Plasma Processes and Polymers. – 2021. – V. 18. – №. 2. – P. 2000176.
7. Plasma deposition of fluoropolymer films in different glow discharge regimes / P. Favia et al. // Plasma Polymer Films. – 2004. – V. 25. – P. 25.

8. Where physics meets chemistry: Thin film deposition from reactive plasmas / A. Michelmore et al. // *Frontiers of chemical science and engineering*. – 2016. – V. 10. – №. 4. – P. 441-458.
9. Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition / H. Knoops et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2019. – V. 37. – №. 3. – P. 030902.
10. Kortshagen U. Plasma synthesis of nanomaterials and nanostructured materials / U. Kortshagen, P. Favia // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50. – P. 323001.
11. Evidence for anti-synergism between ion-assisted etching and in-plasma photoassisted etching of silicon in a high-density chlorine plasma / E. W. Hirsch et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2020. – V. 38. – №. 2. – P. 023009.
12. Almufti Ali M. Optimizing Photonic Modulation: High-Performance LiNbO₃-Silicon Mach-Zehnder Modulators for Superior Ultra-High Bandwidth Efficiency / Ali M. Almufti, O.G. Morozov // *T-Comm*. – 2024. – V. 18. – №. 5. – P. 21-28.
13. Six-core geo₂-doped silica microstructured optical fiber with induced chirality / A. V. Bourdine et al. // *Fibers*. – 2023. – V. 11. – №. 3. – P. 28.
14. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review / D. Thiry et al. // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 606. – P. 19-44.
15. Comparative experimental analysis of the aC: H deposition processes using CH₄ and C₂H₂ as precursors / S. Peter et al. // *Journal of applied physics*. – 2007. – V. 102. – №. 5. – P. 053304.
16. Graves D. B. Influence of modeling and simulation on the maturation of plasma technology: Feature evolution and reactor design / D. B. Graves, M. J. Kushner // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – V. 21. – №. 5. – P. S152-S156.
17. Lieberman M. A. Principles of plasma discharges and materials processing / M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg // *MRS Bulletin*. – 1994. – V. 30. – №. 12. – P. 899-901.
18. COMSOL: офиц. сайт. URL: <http://www.comsol.ru/plasma-module> (дата обращения: 21.10.2025).
19. PLASIMO: official site. URL: <https://plasma-matters.nl> (дата обращения: 21.10.2025).
20. Electrical Engineering and Computer Science: official site. URL: <https://cpseg.eecs.umich.edu/index.html> (дата обращения: 21.10.2025).
21. Kushner M. J. Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design / M. J. Kushner // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – V. 42. – №. 19. – P. 194013.
22. High deposition rate nanocrystalline and amorphous silicon thin film production via surface wave plasma source / J. A. Peck et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 325. – P. 370-376.
23. Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: a strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells / i Cabarrocas P. R. et al. // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 2008. – V. 50. – №. 12. – P. 124037.
24. Synthesis of silicon nanocrystals in silane plasmas for nanoelectronics and large area electronic devices / i Cabarrocas P. R. et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – V. 40. – №. 8. – P. 2258.
25. Ouaras K. Nanoparticles synthesis in microwave plasmas: peculiarities and comprehensive insight / K. Ouaras, G. Lombardi, K. Hassouni // *Scientific Reports*. – 2024. – V. 14. – №. 1. – P. 4653.
26. Godyak V. A. Comparative analyses of plasma probe diagnostics techniques / V. A. Godyak, B. M. Alexandrovich // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 118. – №. 23. – P. 233302.

27. Chen F. F. Langmuir probe analysis for high density plasmas / F. F. Chen // *Physics of Plasmas*. – 2001. – V. 8. – №. 6. – P. 3029-3041.
28. Godyak V. A. Probe measurements of electron-energy distributions in plasmas: what can we measure and how can we achieve reliable results? / V. A. Godyak, V. I. Demidov // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – V. 44. – №. 23. – P. 233001.
29. Stamate E., Ohe K. Influence of surface condition in Langmuir probe measurements / E. Stamate, K. Ohe // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2002. – V. 20. – №. 3. – P. 661-666.
30. Stamate E. Test function for the determination of plasma parameters by electric probes / E. Stamate, G. Popa, K. Ohe // *Review of scientific instruments*. – 1999. – V. 70. – №. 1. – P. 58-62.
31. Stamate E. Status and challenges in electrical diagnostics of processing plasmas / E. Stamate // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 260. – P. 401-410.
32. Saifutdinov A. I. Development of a probe system for measuring the plasma parameters and the high-energy part of the electron-energy distribution function / A. I. Saifutdinov, S. S. Sysoev // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2022. – V. 65. – №. 1. – P. 75-79.
33. Saifutdinov A. I. Development of a probe system for measuring plasma parameters under conditions of plasma polymerization and synthesis of nanostructures / A. I. Saifutdinov, S. S. Sysoev, D. D. Gushchin // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V. 57. – №. Suppl 1. – P. S172-S177.
34. Experimental investigation of SF₆–O₂ plasma for advancement of the anisotropic Si etch process / K. A. Alshaltami et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2017. – V. 35. – №. 3. – P. 031307.
35. Zhu X. M. et al. A novel state-resolved actinometry method to determine the nitrogen atom number density in the ground state and intra-shell excited states in low-pressure electron cyclotron resonance plasmas / Zhu X. M. et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2024. – V. 33. – №. 5. – P. 055006.
36. Kolokolov N. B. Interaction processes with creation of fast electrons in the low temperature plasma / N. B. Kolokolov, A. A. Kudryavtsev, A. B. Blagoev // *Physica Scripta*. – 1994. – V. 50. – №. 4. – P. 371.
37. Registration of gas impurities in nonlocal plasma of helium microdischarge by an additional electrode—sensor / Kudryavtsev A. et al. // *Journal of Instrumentation*. – 2012. – V. 7. – №. 07. – P. P07002.
38. Kudryavtsev A. A. Use of nonlocal helium microplasma for gas impurities detection by the collisional electron spectroscopy method / A. A. Kudryavtsev, M. S. Stefanova, P. M. Pramatarov // *Physics of Plasmas*. – 2015. – V. 22. – №. 10. – P. 103513.
39. Suprathermal electron energy spectrum and nonlocally affected plasma-wall interaction in helium/air micro-plasma at atmospheric pressure / V. I. Demidov et al. // *Physics of Plasmas*. – 2016. – V. 23. – №. 10. – P. 103508.
40. Saifutdinov A. I. Diagnostics and comparative analyzes of plasma parameters in micro hollow cathode discharges with an open and covered external surface of cathode in helium using an additional electrode / A. I. Saifutdinov, S. S. Sysoev // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2021. – V. 30. – №. 1. – P. 017001.
41. Use of plasma electron spectroscopy method to detect hydrocarbons, alcohols, and ammonia in nonlocal plasma of short glow discharge / C. Zhou et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2021. – V. 30. – №. 11. – P. 117001.
42. Determination of organic impurities by plasma electron spectroscopy in nonlocal plasma at intermediate and high pressures / C. Zhou et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2022. – V. 31. – №. 10. – P. 107001.

43. Saifutdinov A. I. Numerical simulation and experimental diagnostics of fast electron kinetics and plasma parameters in a microhollow cathode discharges in helium / A. I. Saifutdinov, S. S. Sysoev // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2023. – V. 32. – №. 11. – P. 114001.
44. Kudryavtsev A. A. Use of dc Ar microdischarge with nonlocal plasma for identification of metal samples / A. A. Kudryavtsev, M. S. Stefanova, P. M. Pramatarov // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – №. 13. – P. 133303.
45. Plasma electron spectroscopy in short glow discharge for registration of vapors and decomposition products of crystalline salts / C. Zhou et al. // *Physics of Plasmas*. – 2024. – V. 31. – №. 5. – P. 053510
46. PLASMA SENSORS, MFPA, <http://www.plasmasensors.com/products.html> (дата обращения: 21.10.2025).
47. Amemiya H. Plasmas with negative ions-probe measurements and charge equilibrium / H. Amemiya // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1990. – V. 23. – №. 8. – P. 999.
48. Aanesland A. A review on ion-ion plasmas created in weakly magnetized electronegative plasmas / A. Aanesland, J. Bredin, P. Chabert // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2014. – V. 23. – №. 4. – P. 044003.
49. Kushner M. J. A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon / M. J. Kushner // *Journal of applied physics*. – 1988. – V. 63. – №. 8. – P. 2532-2551.
50. Miakonkikh A. Formation of Black Silicon in a Process of Plasma Etching with Passivation in a SF₆/O₂ Gas Mixture / A. Miakonkikh, V. Kuzmenko // *Nanomaterials*. – 2024. – V. 14. – №. 11. – P. 945.

MONITORING OF PLASMA-CHEMICAL DECOMPOSITION OF SILANE IN GAS-DISCHARGE PLASMA WITH NON-LOCAL CHARACTERISTICS

A.I. Saifutdinov, D.D. Gushchin

Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI
10, K. Marx str., Kazan, 420111, Russian Federation

Abstract. The paper presents an analysis of the possibility of registering the conversion products of small silane impurities in helium in a plasma with non-local characteristics using the method of plasma electron spectroscopy based on the probe diagnostics technique.

The formation of peaks on the high-energy part of the second derivatives of the probe volt-ampere characteristics is shown. The peaks correspond to different groups of fast electrons formed as a result of the Penning ionization reactions of the silane impurity molecules SiH₄ and its conversion products in the dynamics of Si, SiH, SiH₂, and SiH₃. The formation of negative ions in dynamics was recorded as a growing peak near the plasma potential on the second derivatives of the probe waves.

Key words: gas discharge, low-temperature plasma, conversion, silane, silicon, plasma diagnostics.

Статья представлена в редакцию 30 сентября 2025г.