# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

#### ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

# КАФЕДРА АТОМНОЙ ФИЗИКИ, ФИЗИКИ ПЛАЗМЫ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Курсовая работа

«Фотолюминесценция нанопористых OSG-пленок, легированных европием.»

Выполнил студент 206 группы Брюшков Михаил Максимович

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Лопаев Дмитрий Викторович

# Оглавление

Введение	į
1. Общие сведения	Ş
2. Актуальнность работы	ć
3. Цель работы	4
4. Теоретические сведения	4
4.1. Кислородная плазма	4
4.2. Фотоотлипание	6
4.3. Резонансный СВЧ зонд	7
4.4. Взаимодействвие с поверхностью	Ć
Эксперимент	12
1. Экспериментальная установка	12
2. Схема эксперимента	13
2.1. Проверка зависимости доли фотоотлипших электронов .	13
2.2. Измерения с разными материалами стенок камеры	13
3. Результаты эксперимента	13
2.1. Проверка зависимости доли фотоотлипших электронов .	13
2.2. Измерения с разными материалами стенок камеры	17
Выводы	22
Заключение	23
Список использованных источников	24

#### Введение

#### 1. Общие сведения

Плазма - агрегатное состояние материи, впервые описанное химиком Ирвингом Ленгмюром в 1920-х годах. Под плазмой понимается квазинейтральный ионизированный газ, проявляющий коллективные свойства.

Плазму можно встретить в природе: в верхних слоях атмосферы, в звездах или в форме молнии. Кислородсодержащая плазма нашла широкое применение во многих областях, включая обработку и окисление поверхностей, очистку камер, травление материалов, и плазменной стерилизации медицинских изделий. Плазма играет важную роль в производстве микроэлектроники: разряд используется для удаления фоточувствительных полимерных слоев при обработке интегральных схем[1]. Атомы кислорода важны для анизотропного травления кремния в плазме  $\mathrm{CF_4/O_2}$ , так как добавка кислорода увеличивает селективность травления кремния. Также атомы используются для окисления, например, для создания слоев  $\mathrm{SiO_2}$  на кремниевой подложке.

Многие промышленные процессы используют кислородную плазму низкого давления (От  $\sim 100$  Торр до  $\sim 10$  мТорр). Основные активные частицы, атомы кислорода, создаются в процессе диссоциации молекул кислорода электронным ударом. Теряются же активные частицы в основном в результате рекомбинации на поверхности или из - за прилипания электронов в объеме реактора с образованием ионов, поскольку объемная рекомбинация невелика при низком давлении (<10 Торр) из-за малой константы скорости трехтельной реакции. Поэтому промышленная плазма является неравновесной: электроны имеют высокую температуру (порядка  $10^5$  K), в то время как тяжелые частицы, такие как ионы, метастабильные и нейтральные, имеют комнатную температуру.

# 2. Актуальность работы

Кислородная плазма имеет обширное прикладное применение. Важнейшую роль в промышленных процессах играют отрицательные ионы, взаимодействующие с пленкой фоторезиста и разрушающие его

молекулы, обеспечивая удаление слоя. Поверхностные процессы способны влиять на концентрацию ионов и ионный состав плазмы. Поэтому важно исследовать влияние материалов стенок плазменного реактора (или любых других поверхностей, находящихся в реакторе), на характеристики кислородной плазмы, в частности на концентрацию отрицательных ионов.

#### 3. Цель работы

Целью данной работы является изучение влияния материала стенок камеры реактора на характеристики кислородной плазмы в импульсном ВЧ разряде. В частности на концентрацию ионов, электроотрицательность и ионный состав плазмы.

обнаружения отрицательных измерения ионов, электроотрицательности и динамики плазмы в данной работе был выбран лазерного фотоотлипания. Суть этого метода состоит использовании мощного импульса лазерного излучения ДЛЯ фотоионизации отрицательных ионов с последующей регистрацией фотоэлектронов. Притом фотоэлектроны регистрируются при помощи Резонансного СВЧ зонда.

#### 4. Теоретические сведения

#### 4.1. Кислородная плазма

В этой работе рассматривается газовый ВЧ разряд в кислороде, кислородная плазма является наиболее изученной электроотрицательной плазмой (плазмой, содержащей отрицательны ионы): собран большой объем данных (сечения, константы скорости важных реакций) В результате прошлых экспериментальных теоретических исследований кислородсодержащей значительно облегчает исследования. Притом все ее основные процессы с отрицательных ионов применимы И другим электроотрицательным разрядам.

Электроотрицательность  $\alpha$  определяется как отношение:

$$\alpha = \frac{n^-}{n_e} \tag{1}$$

где  $n^-$  и  $n_e$  — концентрации отрицательных ионов и электронов соответственно. Электроотрицательная плазма содержит отрицательные

ионы, электроны различные нейтральные ионы, положительные И метастабильные частицы, такие как И реактивные радикалы. Отрицательные ионы могут образовываться из-за значительного сродства к электрону некоторых газов. Например, в случае кислородной плазмы, атомы кислорода (O) и молекулы  $(O_2, O_3)$  могут превращаться в отрицательные ионы, такие как  $O^-$ ,  $O_2^-$  и  $O_3^-$  при присоединении свободного электрона из плазмы. В кислородной плазме пониженного давления (<10 Тор) основные реакции образования отрицательных ионов  $O^-$  и  $O_2^-$ :

$$e + O_2 \longrightarrow O^- + O \tag{2}$$

$$O^{-} + O_2(a) \longrightarrow O_2^{-} + O \tag{3}$$

В зависимости от экспериментальной конфигурации и параметров быть разряда плотность электронов может мала вследствие прилипания. Поэтому образование диссоциативного электронов вследствие разрушения отрицательных ионов и константы скорости этих процессов считаются наиболее важными ДЛЯ описания электроотрицательной плазмы. Атомарные отрицательные ионы могут разрушаться в объеме плазмы путем ассоциативного отрыва с атомами метастабильными в основном состоянии и молекулами синглетного кислорода,  $O_2(a)$ :

$$O^{-} + O \longrightarrow O_2(X) + e \tag{4}$$

$$O^- + O_2(a) \to O_3 + e$$
 (5)

А молекулярные ионы разрушаются в основном следующих реакциях:

$$O_2^- + O_2 \longrightarrow 2O_2(X) + e \tag{6}$$

$$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$$
  $O_2^- + O_2(a) \rightarrow 2O_2 + e$  (7)

Когда концентрация отрицательных ионов в плазме превышает концентрацию электронов, реакции ассоциативного отлипания отрицательных разрушением ионов могут оказывать существенное параметры такие зарядовый влияние на плазмы, как состав. электрическое поле, функция распределение электронов по энергии (ФРЭЭ) и на результат плазменного процесса. Поэтому возникает необходимость изучения реакций ассоциативного определения соответствующих констант скорости реакции:

Важное метастабильное состояние в кислородной плазме  $O_2(^1\Delta_g)$   $(O_2(a))$  имеет высокую константу скорости реакции возбуждения и низкую вероятность тушения на большинстве поверхностей. Поскольку вероятность тушения на поверхности мала, а метастабильное состояние легко возбудить, плотность метастабильного состояния может быть высокой. Потери отрицательных ионов за счет ассоциативного отлипания с  $O_2(a)$  (3) (5) могут превышать потери из-за положительно-отрицательной ионной рекомбинации ионов при довольно низком давлении ( $\sim$ Topp).

#### 4.2. Фотоотлипание

Метод фотоотлипания — это подход, используемый для обнаружения отрицательных ионов через регистрацию фотоэлектронов. В этом методе отрицательные ионы фотоионизируются при поглощении лазерных фотонов с достаточной энергией:

$$O_2^- + h\nu \longrightarrow O_2 + e$$
 (8)

$$O^- + h\nu \longrightarrow O + e$$
 (9)

Для измерения изменения концентрации отрицательных ионов кислорода применялся метод фотоотлипания - количество отрицательных ионов определялось через регистрацию фотоэлектронов, осуществляемую Резонансным СВЧ зондом.

Зависимость, определяющая долю разрушенных при лазерном импульсе ионов  $\delta n/n^-$ , имеет вид:

$$\delta n/n^{-} = 1 - exp(-\frac{E}{S}\frac{\sigma_{pd}}{h\nu}) \tag{10}$$

Где E - энергия импульса лазера, S - площадь пятна лазера,  $\sigma_{pd}$  - сечение реакции фотоотлипания, а  $\nu$  - частота излучения лазера.

В работе используется лазер LS-2147N/3 , имеющий несколько гармоник. В эксперименте использовались две из них:  $\lambda_2$ =532 нм и  $\lambda_1$ =1064 нм. С энергиями соответственно  $E_2$ =2.33 эВ и  $E_1$ =1.17 эВ. Энергия сродства для отрицательных ионов кислорода равна 1.46 эВ для  $O^-$  и 0.44 эВ для  $O_2^-$ . Поэтому на второй гармонике лазера фотоотлипание наблюдается для обоих типов ионов, а на первой гармонике лишь для  $O_2^-$ .  $\sigma_{pd}$  для  $O_2^-$  и  $O^-$  равны соответственно  $1.7*10^{-18}$  см² и  $6.5*10^{-18}$  см² при  $\lambda_2$ , при  $\lambda_1$   $\sigma_{pd}$  для  $O_2^-$  равно  $1.7*10^{-18}$  см² [2].

## 4.3. Резонансный СВЧ зонд

Плазма имеет ряд собственных мод колебаний, наиболее фундаментальной из которых является частота электронов в плазме  $\omega_{pe}$ . Также есть собственные частоты ионов -  $\omega_{pi}$ , однако в то время как частота осцилляций электронов из-за их малой массы находится в диапазоне  $\Gamma\Gamma$ ц, частоты ионов находятся в диапазоне  $M\Gamma$ ц. Потому можно с высокой точностью считать, что частота плазмы равна  $\omega_{pe}$ . Аналитическое выражение для частоты электронов в плазме:

$$\omega_{pe}^2 = \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e} \tag{11}$$

где е - заряд электрона,  $n_e$  - концентрация электронов,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $m_e$  - масса электрона[4][5].

Для измерения плотности электронов в данной работе применяется резонансный СВЧ зонд. Его принцип работы основан на измерении диэлектрической проницаемости холодной плазмы, зависимость которой от частоты приложенного поля имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \tag{12}$$

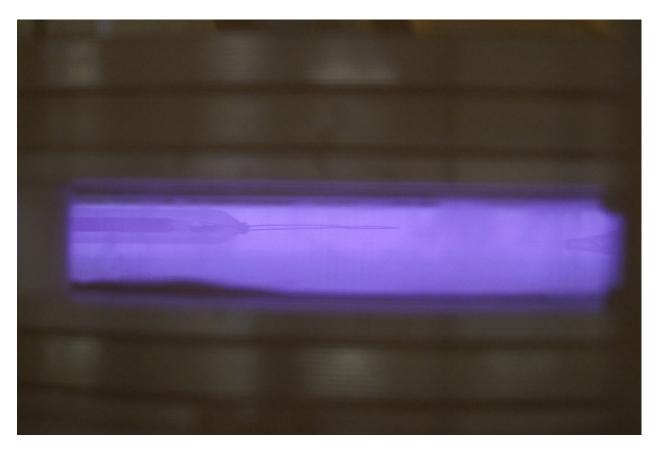


Рисунок 1: Резонансный СВЧ зонд в разряде кислородной плазмы

Резонансный СВЧ зонд представляет из себя вставленную в плазму структуру из двух параллельных проводов, конец одного из которых закорочен, а другого открыт.

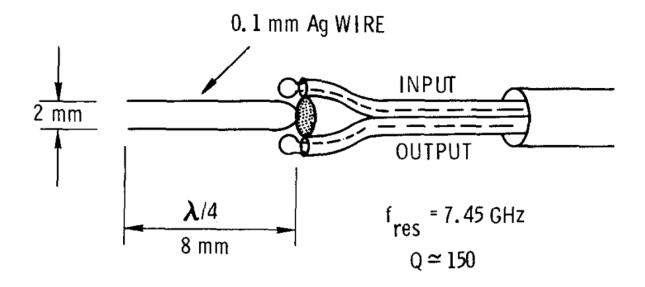


Рисунок 1: Схема резонансного СВЧ зонда.

Для такой конструкции резонансная частота выражается следующей формулой:

$$\omega_{res} = \frac{\pi}{2} \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \tag{13}$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость плазмы. Таким образом получается, что сдвиг резонансной частоты зависит от частоты плазмы  $\omega_{pe}[4][5]$ , а следовательно от концентрации электронов следующим образом:

$$\omega_{res}^2 = \omega_{res0}^2 + \omega_{pe}^2 \tag{14}$$

В слабозамагниченной плазме сдвиг резонансной частоты не зависит от магнитного поля и, следовательно, не зависит от ориентации резонатора относительно  $\overrightarrow{B}$ -поля. Если выбрать расстояние между проводами большее по сравнению с толщиной оболочки, то влияние оболочки на резонансную частоту становится ничтожным. Следовательно, измерение плотности практически не зависит от электронной температуры и флуктуации потенциала плазмы, что делает резонансный СВЧ зонд крайне удобным прибором для данного эксперимента.

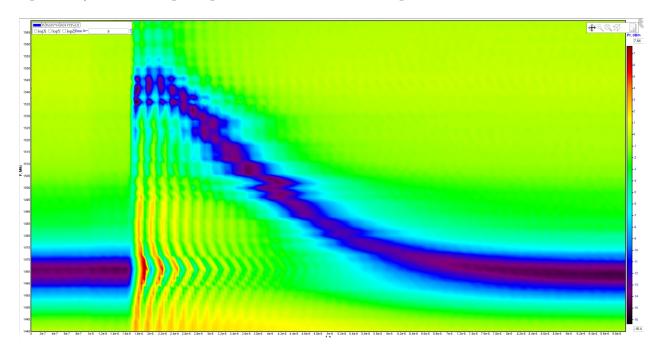


Рисунок 3: Типичный вид сигнала, выдаваемого резонансным СВЧ зондом после импульса лазера

#### 4.4. Взаимодействие с поверхностью

В нашем эксперименте кислородная плазма неравновесная. Электроны из-за своей малой массы хорошо разгоняются во внешнем поле, получая

температуру  $\sim 10$  эВ, в то время как тяжелые частицы, такие как ионы, метастабильные и нейтральные частицы, имеют комнатную (или близкую к ней) температуру. Из - за большой подвижности электронов на стенках реактора образуется отрицательный заряд, отталкивающий отрицательные ионы. Поэтому отрицательные ионы сосредоточены в объеме камеры и почти не испытывают гибель на стенке реактора. Метастабильные и нейтральные частицы активно взаимодействуют со стенкой, притом вероятность их гибели зависит от материала поверхности стенок реактора[3].

K частицам, испытывающим гибель на поверхности, относятся метастабильный синглетный кислород  $O_2(a)$  (тушение), а также атомарный кислород O (рекомбинация).

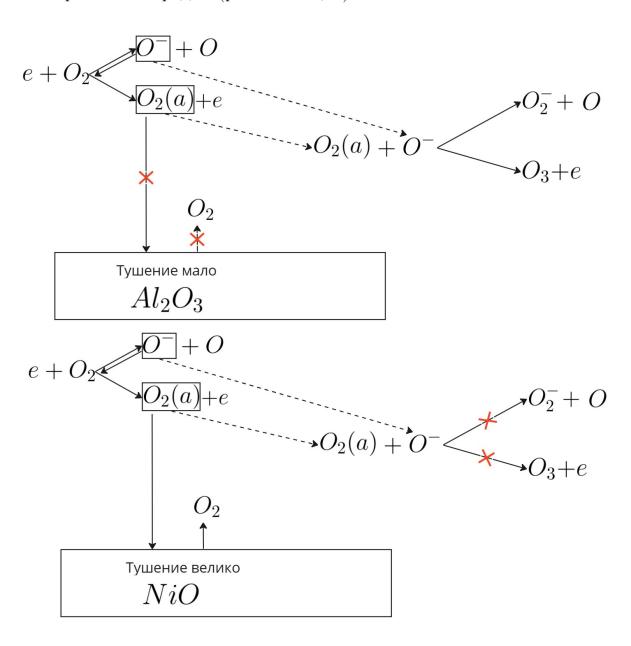


Рисунок 4: Процессы в кислородной плазме

В данной работе использовались следующие материалы поверхности стенок реактора: алюминий (оксид  $Al_2O_3$ ) и никель (оксид никеля NiO). В случае алюминия, оксид алюминия  $Al_2O_3$  образует толстый слой, полностью покрывающий поверхность электрода, не позволяющий кислороду рекомбинируют. В результате гибель происходит лишь в местах дефектов поверхности (активных "сайтах"), и потому мала. В случае никеля оксидный слой тонкий и покрывает электрод не полностью (есть места оксидной локализации), потому кислород легко вступает в реакция с атомами никеля или кислорода на поверхности, рекомбинируя в  $O_2$ .

Механизм тушения синглетного кислорода на поверхности достоверно не известен, однако, предполагается, что возбуждение снимается в результате взаимодействия свободного электрона из материала поверхности и молекулы  $O_2(a)$ . Из-за наличия толстой оксидной пленки на поверхности алюминия, на ней мало свободных электронов, потому тушение на поверхности алюминия мало. В никеле свободных электронов на поверхности значительно больше, что приводит к большей вероятности тушения.

#### Эксперимент

#### 1. Экспериментальная установка

Схема рисунке 2. В установки приведена на цилиндрически симметричной "блиновидной" камере создается низкое давление (от  $\sim 0.2$ до  $\sim 2$  Торр). Затем в камеру закачивается газ (в нашем случае чистый кислород). Поток газа контролируется расходомером. На электроды подается напряжение частотой 80  $M\Gamma$ ц, ионизирующее поддерживающее разряд. Лазерный луч диаметром 8 мм светит между "усиками" СВЧ зонда. Установка также включает в себя DAQ плату, датчик давления и компьютер, на котором выставляются параметры и обрабатываются результаты.

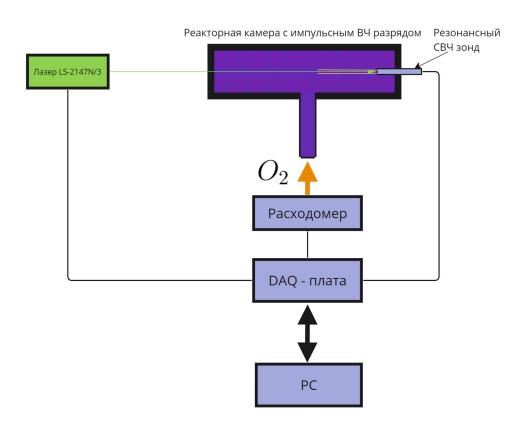


Рисунок 5: Схема установки

#### 2. Схема эксперимента

Данные о концентрации электронов в импульсном разряде снимаются в разные моменты времени после начала разряда для снятия зависимости кинетики отрицательных ионов.

#### 2.1 Проверка зависимости доли фотоотлипших электронов

Для проверки правильности совместной работы зонда и лазера производятся измерения доли фотоотлипших электронов в зависимости от энергии лазерного пучка, после чего полученная зависимость сравнивается с теоретической (формула 10). При совпавдении или близости экспериментальной и теоретической зависимостей можно констатировать, что доля фотоотлипших электронов определяется в эксперименте верно. Также из полученной зависимости находятся коэффициенты пропорциональности между изменением концентрации электронов  $\delta n_e$  и концентрацией ионов.

#### 2.2 Измерения с разными материалами стенок камеры

В первой части эксперимента динамика отрицательных ионов изучается в камере с алюминиевыми электродами (электроды занимают большую часть внутренней поверхности камеры). То есть материалом поверхности является оксид алюминия  $Al_2O_3$ . На такой поверхности тушение синглетного кислорода  $O_2(a)$  и рекомбинация атомарного кислорода малы и ожидается большая концентрация ионов кислорода с относительно медленным изменением во времени.

Во втором случае в камеру вставляют никелевые электроды, и появляется поверхность с материалом NiO, тушение на которой велико. Потому ожидается меньшая концентрация ионов.

### 3. Результаты эксперимента

# 3.1 Проверка зависимости доли фотоотлипших электронов

Полученная зависимость при длине волны лазерного импульса 532 нм представлена на рисунке 6. Для расчета коэффициента пропорциональности достаточно поделить значение полученной функции в точке с выбранной энергией лазера на предельное значение:

$$K_1^{532} = \frac{\delta n_e}{n_e^{max}} = \frac{\delta n_e/n_e}{n_e^{max}/n_e} = 0.734$$
 (15)

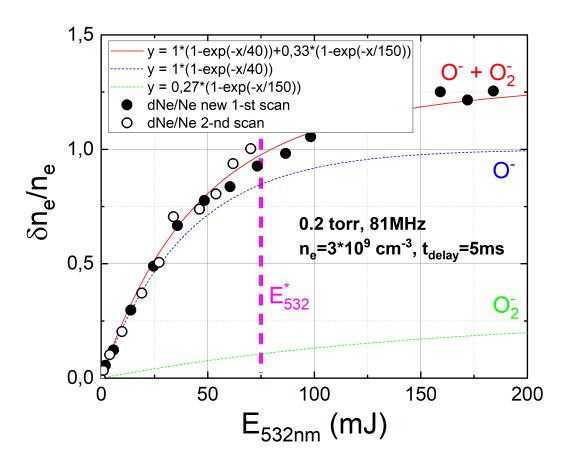


Рисунок 6: Зависимость  $\delta n_e/n_e$  от энергии лазерного импульса при длине волны 532 нм. Розовой линией выделена энергия, при которой производились все остальные измерения.

Аналогично рассчитывается коэффициент пропорциональности при длине волны лазера 1064 нм (рисунок 7).

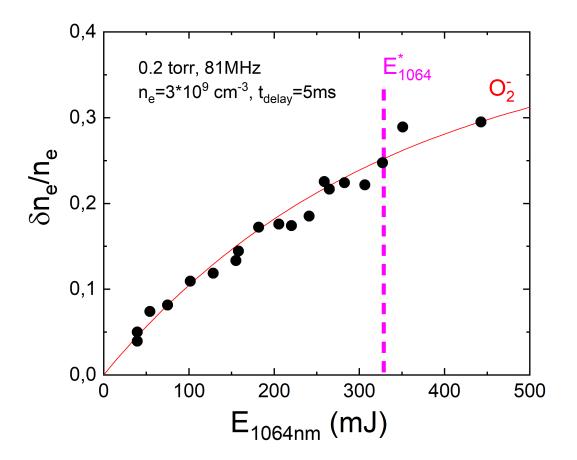


Рисунок 7: Зависимость  $\delta n_e/n_e$  от энергии лазерного импульса при длине волны 1064 нм. Розовой линией выделена энергия, при которой производились все остальные измерения.

$$K_1^{1064} = \frac{\delta n_e}{n_e^{max}} = \frac{\delta n_e/n_e}{n_e^{max}/n_e} = 0.632$$
 (16)

Однако помимо зависимости от энергии лазера, существует также зависимость доли отлипших ионов от площади засветки лазером области вокруг зонда. Она представлена на рисунке 9

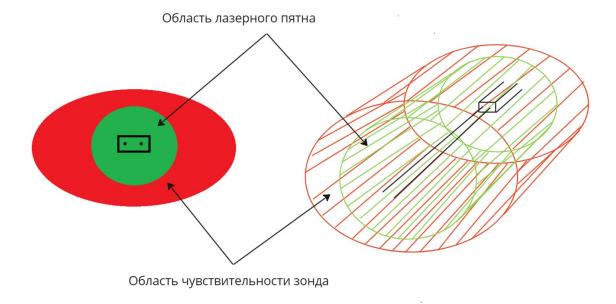


Рисунок 8: Иллюстрация зависимости доли разрушенных ионов от площади пятна лазера.

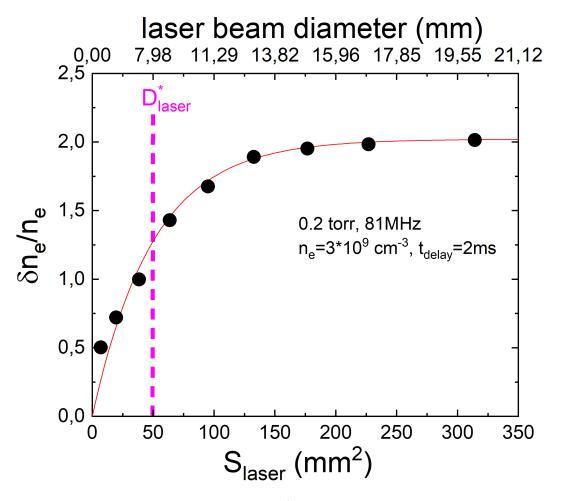


Рисунок 9: Зависимость  $\delta n_e/n_e$  от площади пучка лазера, засвечивающего область вокруг резонансного СВЧ зонда.

Для использованного в измерениях размера пятна лазера получаем:

$$K_2 = \frac{\delta n_e}{n_e^{max}} = \frac{\delta n_e/n_e}{n_e^{max}/n_e} = 0.632$$
 (17)

Таким образом, с использованием коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  можно из изменения концентрации электронов в плазме найти концентрацию ионов.

#### 3.2 Измерения с разными материалами стенок камеры

Были произведены измерения зависимости плотности электронов после импульса лазера от задержки после включения импульсного ВЧ разряда для двух материалов: Оксид алюминия  $Al_2O_3$  и оксид никеля NiO. Измерения проводились для 4 различных значений давления в камере: 1,5; 1,0; 0,5 и 0,2 Торр. Результаты измерений для длины волны лазера 532 нм представлены на рисунке 10.

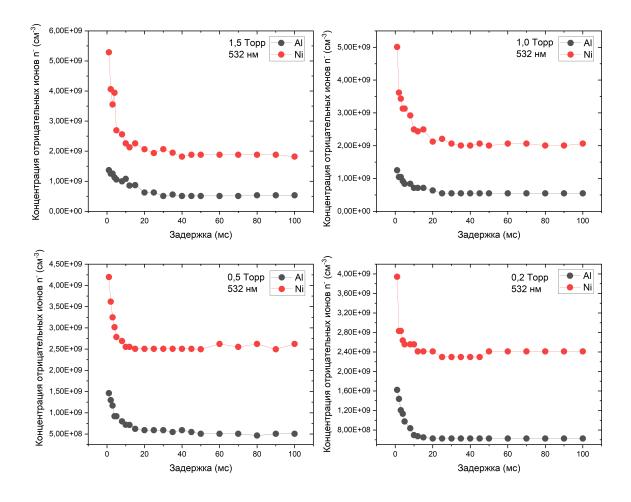


Рисунок 10: Зависимость концентрации ионов кислорода от задержки между зажиганием разряда и импульсом лазера для четырех значений давления при длине волны 532 нм.

Отчетливо видно, что в равновесном состоянии концентрация ионов кислорода значительно больше, когда в камеру вставлены никелевые электроды, что и предсказывалось теоретически. Из - за тушения синглетного кислорода на стенке, а также гибели атомарного кислорода реакции с гибелью ионов идут менее интенсивно, что и увеличивает их равновесную концентрацию. В этом случае учитывались как атомарные, так и молекулярные ионы кислорода.

Помимо состояния равновесия, стоит также рассмотреть динамику отрицательных ионов после включения разряда (начальные, константные части графиков). В случае алюминия скорость изменения концентрации ионов уменьшается с увеличением давления. Это связано с тем, что с увеличением давления увеличивается объемная рекомбинация атомарных ионов кислорода (реакция 4). Однако гибель ионов из-за кислородом (формула 5), остается синглетным реакции с неизменной. В случае никеля гибель происходит крайне быстро. Это связано с почти мгновенным тушением синглетного кислорода на стенках (характерное время порядка 1 мс). В результате, изменение концентрации почти полностью зависит от объемной рекомбинации с атомарным кислородом.

При использовании длины волны 1064 нм фотоионизируются лишь молекулярные ионы кислорода. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 11

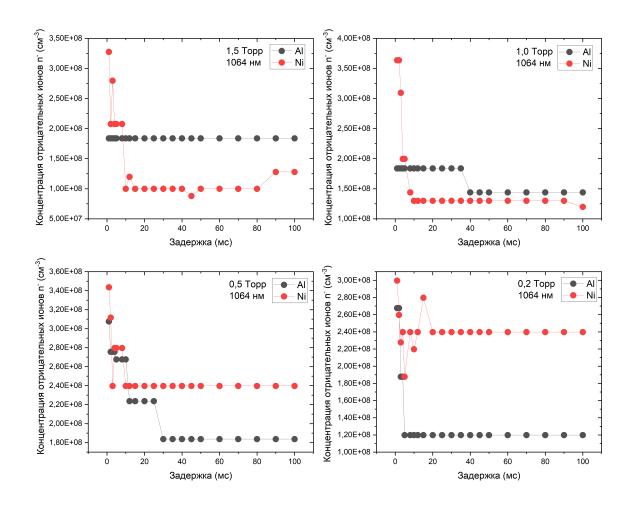


Рисунок 11: Зависимость концентрации ионов кислорода от задержки между зажиганием разряда и импульсом лазера для четырех значений давления при длине волны 1064 нм.

Заметно, что в равновесном состоянии лишь при низком давлении концентрация молекулярных ионов кислорода больше при использовании никелевых электродов. Это вновь связано со скоростью гибели атомарного кислорода. При низком давлении концентрация О велика, притом на алюминии скорость его гибели меньше, поэтому при низком давлении молекулярных ионов в камере с алюминиевыми электродами оказалось меньше, чем в камере с никелевыми.

Динамика электроотрицательности кислородной плазмы представлена на рисунках 12 и 13.

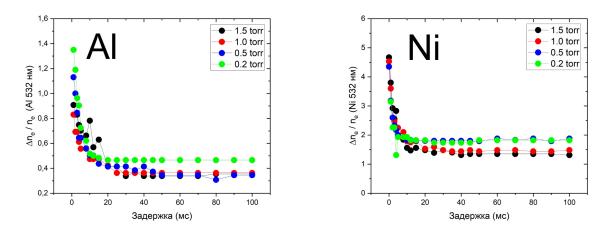


Рисунок 12: Динамика электроотрицательности плазмы в импульсном ВЧ разряде. Длина волны лазерного импульса 532 нм.

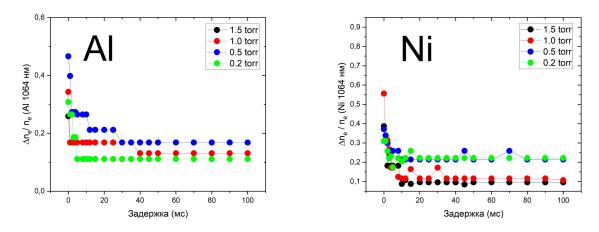


Рисунок 13: Динамика электроотрицательности плазмы в импульсном ВЧ разряде. Длина волны лазерного импульса 1064 нм.

Также на рисунке 14 изображены зависимости отношения концентраций атомарных и молекулярных ионов кислорода. Во всех случаях атомарные ионы преобладают над молекулярными, однако в случае никеля их доля значительно больше. Это позволяет сделать вывод о том, что материал поверхности способен влиять не только на концентрацию частиц, но и на состав плазмы.

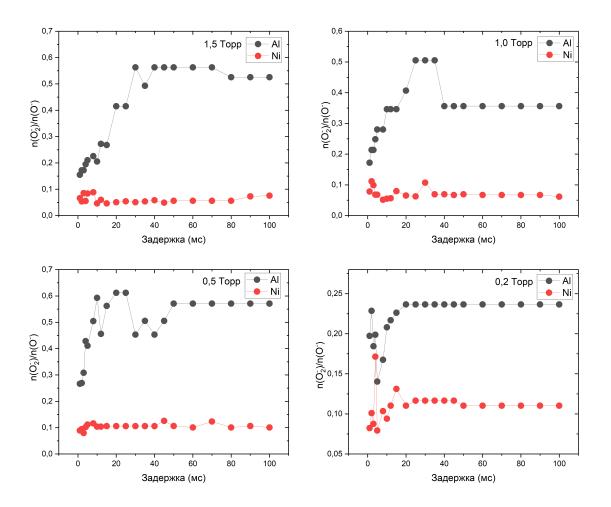


Рисунок 14: Отношение концентраций  $n_{O_2^-}/n_{O^-}$ 

#### Выводы

С помощью метода лазерного фотоотлипания было изучено влияние материала стенок камеры реактора на характеристики кислородной плазмы в импульсном в ВЧ разряде, при использовании симметричной реакторной камеры. Получены следующие результаты:

- 1) Поверхностные реакции способны оказывать значимое влияние на концентрацию ионов кислорода в кислородной плазме. Получены зависимости концентрации как молекулярных, так и атомарных ионов кислорода и зависимости электроотрицательности плазмы для 4 значений давления от задержки между включением разряда и лазерным импульсом.
- 2) Поверхностные реакции способны оказывать влияние на динамику частиц в плазме ускорять или замедлять переходные процессы.
- 3) Поверхностные реакции способны изменять состав плазмы, в частности изменять отношение концентраций молекулярных и атомарных ионов кислорода в кислородной плазме.
- 4) При использовании никелевых электродов равновесная концентрация ионов кислорода в зависимости от давления в 5-10 раз больше, чем при использовании никелевых электродов.

#### Заключение

В результате проведенного эксперимента проверено влияние поверхностных процессов кислородную плазму. Согласно на Экспериментальным данным, материал стенок способен существенно влиять на концентрацию ионов в плазме, изменяя ее в разы. Также показано, что различие в материале стенок реактора способно привести к различию в ионном составе плазмы. Это означает, что одни и те же расчеты не всегда применены к геометрически идентичным плазменным реакторам, а также, что добавление в камеру какого-либо материала (например "вэйферов"или приспособлений для их удержания) также способно может изменить параметры разряда, ОТР помешать производственному процессу.

Благодаря использованию симметричной (блиновидной) реакторной камеры, полученные данные применимы для расчетов теоретических моделей, абсолютное большинство из которых предполагает применение именно симметричных камер.

#### Литература

- 1. Mikhail R. Baklanov, Paul S. Ho and Ehrenfried Zschech: Advanced Interconnects for USLI Technology
- 2. J.R. LEGORRETA et al. Laser induced photo-detachment of  $O_2$  in DC discharge // 2018 Plasma Sci. Technol. 20 075401
- 3. K.S. Klopovskiy, D.V. Lopaev, N.A. Popov, A.T. Rakhimov and T.V. Rakhimova. Heterogeneous quenching of  $O_2(^1\Delta_g)$  molecules in  $H_2:O_2$  mixtures // J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 3004–3012
- 4. Gurusharan Singh Gogna. Study of Resonance Hairpin Probe for Electron Density Measurements in Low Temperature Plasmas // A thesis for the degree of philosophiae doctor
- 5. R.L. Stenzel. Microwave resonator probe for localized density measurements in weakly magnetized plasmas // Rev. Sci. Instrum. 47, 603–607 (1976)