

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

«АКТИНОМЕТРИЯ РАДИКАЛОВ CF<sub>2</sub> В ФТОРУГЛЕРОДНОЙ  
ПЛАЗМЕ»

«ACTINOMETRY OF CF<sub>2</sub> RADICALS IN FLUOROCARBON PLASMA»

Выполнил студент  
211 группы  
Зайцев Юрий Дмитриевич

---

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

---

Допущены к защите  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА

2024

# Оглавление

Введение . . . . .	3
Постановка задачи . . . . .	4
Актуальность темы . . . . .	5
Метод актинометрии . . . . .	6
Лазерно-индуцированная флуорисценция . . . . .	7
Экспериментальная установка . . . . .	9
Заключение . . . . .	11
Литература . . . . .	13

# Введение

Плазма – это квазинейтральный газ заряженных частиц. Квазинейтральностью называют приближенное равенство плотности электронов  $n_e$  и ионов  $n_i$ , поэтому можно сказать, что плазма в целом электрически нейтральна. В более общем случае, когда атомы ионизованы многократно, в среднем  $Z$  раз каждый, квазинейтральность означает, что

$$n_e \approx Z n_i \quad (1)$$

В наиболее распространённом случае плазма состоит из электронов и положительно заряженных ионов. В плазме могут присутствовать также нейтральные атомы. Если их доля значительна ( $n_i/n_0 \ll 1$ ), плазму называют слабоионизированной. Если доля нейтральных атомов пренебрежимо мала ( $n_i/n_0 \rightarrow 1$ ), то говорят о полностью ионизированной плазме. Существует также понятие простой плазмы, применяемое при построении теоретических моделей. Так называют плазму, состоящую из электронов и ионов, произведённых из атомов одного химического элемента, которые потеряли по одному атомарному электрону ( $Z = 1$ ). Плазму с многократно ионизованными ионами (потерявшими много электронов,  $(Z \gg 1)$  называют лоренцевой. [1]

Плазма является крайне ярким и интересным природным явлением. Всем известное проявление плазмы это – молния (рис. 1) или более редкое проявление плазмы – атмосферные транзиентные явления (молния в верхних слоях атмосферы) (рис. 2). В молнии происходит образование озона и окисление молекул азота. Плазма образуется на фюзеляжах самолетов, на корпусах космических аппаратов при входе в атмосферу.



Рисунок 1: Молния.



Рисунок 2: Атмосферные транзиентные явления.

Активно изучается космическая плазма – например, ударные волны сверхновых звезд, которые являются источниками частиц крайне высоких энергий и верхние слои звездной атмосферы. Также плазму люди встречают каждый день в лампах дневного света (рис. 3). [2]



Рисунок 3: Лампы дневного света.

## Постановка задачи

Данная работа рассматривает следующие вопросы:

- Описание метода актинометрии в вопросах экспериментального исследования поверхностных явлений.
- Описание метода, позволяющего откалибровать актинометрический коэффициент в зависимости от параметров плазмы для дальнейшего наиболее точного использования метода актинометрии.

## Актуальность темы

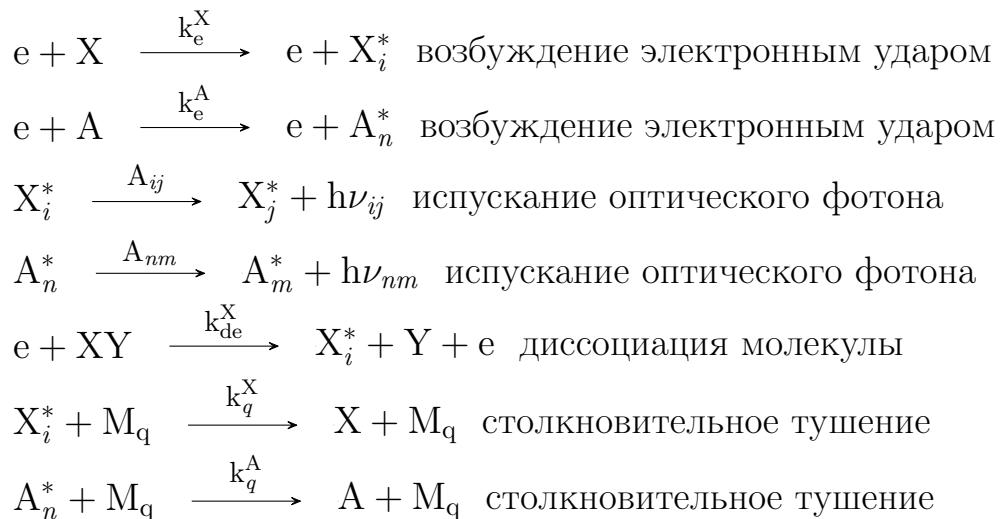
Плазма на основе газовых смесей, содержащих фторуглероды используются для различных процессов обработки материалов, включая травление тонких пленок, нанесение фторированных полимеров и очистку стенок камеры после нанесения тонких пленок. Такие радикалы как  $\text{CF}_2$ , играют важную роль в определении скорости травления, селективности и анизотропии процессов плазменного травления. Наиболее примечательно, что фторуглеродная плазма широко используется для травления рисунков на диэлектрических пленках, что требуется для изготовления интегральных схем на кремниевых пластинках. Возможность точного измерения концентрации  $\text{CF}_2$  в плазме является ценным инструментом для понимания важнейших механизмов плазменного травления и расширения возможностей технологии травления. [3]

Метод актинометрии, который рассматривается в этой работе, позволяет определить ту самую концентрацию атомов  $\text{CF}_2$  в плазме. Точное знание потока атомов позволяет с большой точностью регулировать его на обрабатываемый образец и, таким образом, контролировать технологический процесс. Одним из преимуществ этого метода является то, что он позволяет проводить большое количество измерений за разумное время, что повышает точность получившихся значений. [4]

Также для еще большего повышения точности и эффективности метода актинометрии в данной работе рассматривается метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ).

## Метод актинометрии

В данной работе используется метод актинометрии для измерения концентрации частиц в плазме и оценки вероятности гибели атомов на поверхности. Этот метод основан на сравнении интенсивностей линий излучения исследуемого атома, например, радикала и актинометра, некоторой вспомогательной примеси, которая является химически стабильной в данных условиях (чаще всего используют благородный газ), он не распадается и не участвует в химических реакциях с другими частицами газового разряда. Процент актинометра в разряде должен быть маленьким (меньше 5%) и известен наперед. Метод актинометрии позволяет сделать большое количество измерений за разумное время. Основные процессы, которые определяют населенность возбужденных состояний атомов X и актинометра A, и таким образом интенсивности их излучения, представлены ниже:



Из выше приведенных реакций следует что, концентрация радикалов

связана с отношением интенсивностей линий излучения радикалов и актинометра следующим образом:

$$\frac{[X]}{[A]} = C_A^X \frac{I_X}{I_A} - \frac{\alpha}{\xi} \quad (2)$$

$$C_A^X = \frac{\sum_k A_{ik}}{\sum_k A'_{nk}} \cdot \frac{\lambda_{ij}^X A'_{nm}}{\lambda_{nm}^A A'_{nm}} \cdot \frac{k_e^A}{k_e^X} \quad (3)$$

где  $I_X$  и  $I_A$  - интенсивности линий излучения радикалов и атомов актинометра соответственно;  $[A]$  и  $[X]$  – концентрации актинометра и радикалов соответственно.  $C_A^X$  называют актинометрическим коэффициентом.

Как видно, актинометрический сигнал – отношение интенсивностей линий  $\frac{I_X}{I_A}$  – будет следить за динамикой концентрации радикалов только в случае, если в течение времени изменения  $[X]$  коэффициент  $C_A^X$  и отношение  $\frac{\alpha}{\xi}$  будут оставаться постоянными. Отношение констант возбуждения очень слабо меняется в широком диапазоне приведенных электрических полей и почти не зависит от эффектов нелокальности энергетического спектра электронов. Поэтому при небольшом изменении электрического поля в плазме это отношение остается постоянным с точностью не хуже  $\sim 0.1\%$ . В разрядной плазме степень диссоциации газа  $\ll 1$ . Таким образом актинометрический сигнал определяет концентрацию радикалов. [5]

## Лазерно-индукционная флуоресценция

Метод актинометрии, описанный выше, довольно удобен, но у него есть две проблемы. Во-первых актинометрический коэффициент, который мы рассчитываем теоретически получается с большой ошибкой. Из-за этого

получившееся значение концентрации радикалов получается неточным. Во-вторых актинометрический коэффициент постоянен тогда, когда сечения возбуждения радикала и актинометра совпадают. Но когда эти сечения расходятся друг между другом  $C_A^X$  перестает быть постоянным, так как это разные участки функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). С радикалом  $\text{CF}_2$  как раз именно такой случай, поскольку его сечение равно примерно 6 эВ, а сечение возбуждения, к примеру, аргона – около 12 эВ. Поэтому нам необходимо выяснить как зависит актинометрический коэффициент  $C_A^X$  от параметров плазмы.

Рассмотрим метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). Он относится к методам лазерной молекулярной спектроскопии и эффективно используется в различных областях науки и техники. В частности, он позволяет измерять с высоким временным и пространственным разрешением концентрации химических компонентов и температуру газа или пламени.

На рисунке 4, как пример, представлена схема лазерного флуориметра. Флуоресценция образца, возбужденная в оптической кювете 3, через фильтр 4 проходит во входную щель полихроматора 5. Полихроматор раскладывает это излучение в спектр и строит изображение спектра на оптоволоконном входе усилителя яркости. Усиленное изображение спектра с выходного экрана усилителя яркости переносится объективом 9 на ПЗС-матрицу (сокр. от «прибор с зарядовой связью») приёмной камеры 10, а далее через АЦП – в память ЭВМ 11.

Воздействие лазерного излучения определенной длины волны, настроенной на конкретные переходы, вызывает вынужденные переходы молекул с отдельного колебательно-вращательного уровня нижнего

электронного состояния на определенный колебательно-вращательный уровень верхнего.



Рисунок 4: Оптическая схема установки ЛИФ.

Флуоресценция возникает при обратных переходах на уровни нижнего электронного состояния и может существовать в течение времени жизни активных молекул после лазерного импульса. Перестраивая длину волны возбуждающего излучения, регистрируют интенсивность ЛИФ и получают спектр, который отражает распределение населенностей исходных колебательно-вращательных уровней, форма спектра – температуру, высота линий – концентрацию химического компонента. [6]

Таким образом, сравнив актинометрию с лазерно-индукционной флуоресценции мы можем выяснить зависимость актинометрического коэффициента  $C_A^X$  от параметров плазмы.

## Экспериментальная установка

Схема установки приведена на рисунке 5. В цилиндрическую кварцевую трубку с длиной 68 см, с внутренним радиусом 1 см накачивают газ (в нашем случае чистый кислород). К электродам подключен блок управления, который состоит из блока питания и схемы модуляции. Трубка

термостабилизируется при температуре 50°C проточной водой, которая течет между внутренней и внешней стенками. Электроды вынесены в специальные отростки, чтобы уменьшить эффекты прианодных и прикатодных слоев. Расстояние между ними – 560 мм. Динамика отрицательных ионов изучается при низких давлениях: от 0.2-2 Торр. Лазерный луч диаметром 8 мм светил вдоль оси разряда. Установка также включает в себя собирающую линзу, монохроматор, ФЭУ, DAQ плату, датчик давления, расходомеры, осциллограф и компьютер, на котором выставляются параметры и обрабатываются результаты.

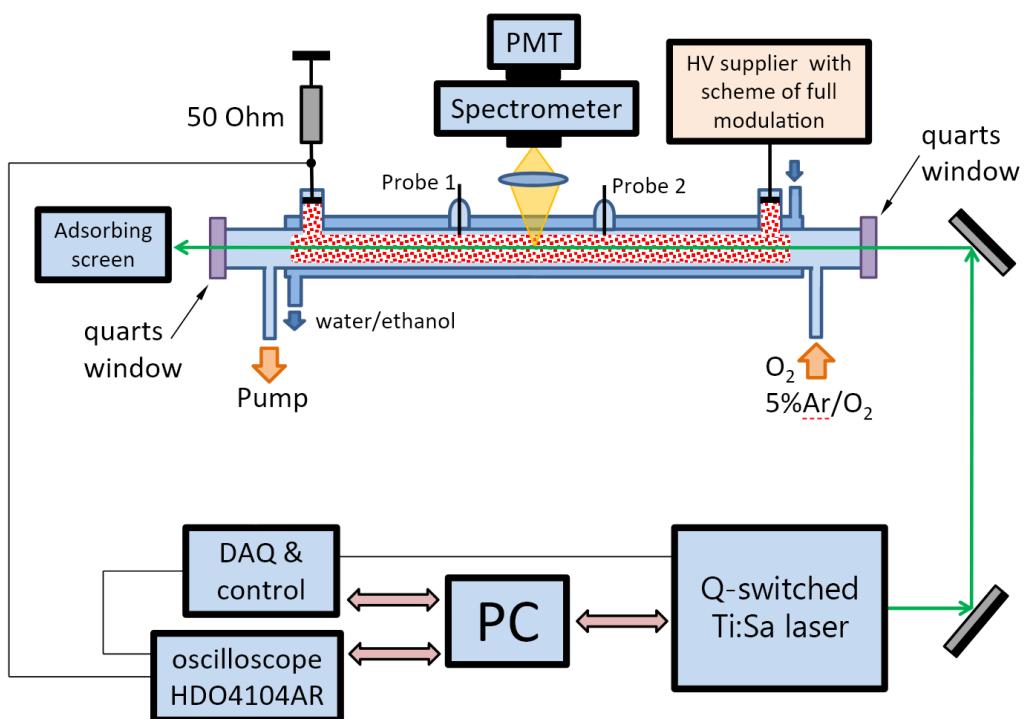


Рисунок 5: Схема экспериментальной установки.

Принцип работы установки: из баллонов в трубку подается газ, поток которого контролируется расходомерами (10 sccm для всех давлений). На электроды подается напряжение до 7 киловольт, вследствие которого происходит пробой разрядного промежутка, ионизируется газ и поддерживается плазма. Вокруг трубы сделан кожух из кварцевой трубы,

внутри которого течет дистиллированная вода при температуре +50°C, которая поддерживается автоматическим нагревателем с точностью 0.1°C. Эксперименты проводились в чистом кислороде при полной модуляции разрядного тока. Q-switch Ti:Sa лазер светил вдоль оси либо на длине волны 532нм (2-ая гармоника), либо с 1064нм (1-ая гармоника). Электрическое поле в плазме измерялось по разнице потенциалов зондов probe 1 и probe 2, которые подключены к DAQ плате.

В методе актинометрии излучение атомов O на длине волны 777нм и 844нм и атомов Ar на длине волны 750нм, собранное из центра разряда конденсором, регистрировалось с помощью монохроматора SOLAR TII и ФЭУ НАМАМАТСУ R13456. Сигналы от зондов, тока разряда, ФЭУ и ИК фотодиода поступали на DAQ плату, и далее в компьютер. Модуляция разряда задавалась программным образом через DAQ плату, импульсы модуляции с которой подавались на схему модуляции разряда. Тем самым обеспечивалась временная синхронизация измерений с модуляцией разряда.

## Заключение

В данной работе был продемонстрирован метод актинометрии, используемый для измерения концентраций радикалов CF<sub>2</sub> в фторуглеродной плазме, который является простым в реализации. Этот метод позволяет получить большой массив данных в течение разумного времени проведения эксперимента. Также был описан метод лазерно-индукционной флуоресценции, с помощью которого калибруется зависимость актинометрического коэффициента от параметров плазмы.

Благодаря этой калибровке появляется возможность более точного использования метода актинометрии.

## Литература

- [1] И.А. Котельников. Лекции по физике плазмы. Том 1. Основы физики плазмы: учебное пособие для вузов. 3-е изд., испр. и доп. ЛАНЬ, Санкт-Петербург, 2021.
- [2] И.И. Зиганшин. Актинометрия атомов азота по атомам криптона в разряде постоянного тока с частичной модуляцией. Бакалаварская работа, Москва, 2020.
- [3] N. Bulcourt, J-P. Booth, E.A. Hudson, J. Luque, Daniel K.W. Mok, E.P. Lee, Foo-Tim Chau, J.M. Dyke. Use of the ultrafiolet absorption spectrum of CF<sub>2</sub> to determine the spatially resolved absolute CF<sub>2</sub> density, rotational temperature, and vibrational distribution in a plasma etching reactor. Journal of chemical physics, 120(20): 9499-9500, 2004.
- [4] А.П. Денисова. Кинетика атомов на поверхности пирекса в условиях тлеющего разряда методом актинометрии. Курсовая работа, Москва 2021.
- [5] Д.В. Лопаев, А.В. Смирнов. Использование метода времязадерженной актинометрии для диагностики гетерогенных процессов с участием радикалов. НИИЯФ МГУ, 2004.
- [6] Ю.В. Коростелева, А.А. Диценко. Физические основы метода лазерно-индукционной флуоресценции и его применение для диагностики

процессов горения. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва, г. Самара