

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Волынец Андрей Владимирович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АТОМОВ В N₂/O₂ ПЛАЗМЕ
ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Специальность 01.04.15 – Физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобелева Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Рахимов Александр Турсунович

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Лебедев Юрий Анатольевич

доктор физико-математических наук

ИНХС РАН им. А. В. Топчиева

и. о. зав. лабораторией «Плазмохимия и физикохимия импульсных процессов»

главный научный сотрудник

Акишев Юрий Семёнович

доктор физико-математических наук, профессор

АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»,

начальник лаборатории кинетики слабоионизованной плазмы

Медведев Вячеслав Валерьевич

кандидат физико-математических наук

ИСАН, отдел атомной спектроскопии

старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится “___” _____ 2019 г. в _____ — на заседании диссертационного совета МГУ.01.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 19-й корпус МГУ, аудитория 2-15, Ленинские горы, д 1, стр. 5, 119991, Москва.

E-mail: nav19iv@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС “ИСТИНА”:

<https://istina.msu.ru/dissertations/239753659/>

Автореферат разослан “___” октября 2019 года

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.01.05,

к.ф.-м.н.



Н. А. Власова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Одной из основных прикладных задач физики низкотемпературной плазмы является её применение в современной микроэлектронике [1]. В этой области плазма играет важнейшую роль для технологий осаждения и травления тонких плёнок – технологиях, известных как ALD и ALE (atomic layer deposition\etching), необходимых для развития технологий с топологическим размером 20 нм и ниже [2]. Применение плазмы в данных технологиях даёт целый ряд преимуществ: в скорости протекания химических процессов, в уменьшении требуемых температур подложки и газа, а также в возможности добиться высокой анизотропии и селективности [3]. Наряду с ионами, излучением, электронно-возбужденными молекулами, атомы (такие как атомы O и N) являются ключевым реактивными частицами (радикалами) при взаимодействии плазмы с поверхностью в микротехнологии, определяя как протекание необходимых поверхностных реакций, так и вызывая нежелательные повреждения современных наноструктурных материалов микроэлектроники (таких как low-k диэлектрики) на различных технологических этапах [4]. Для точного управления реакциями на поверхности и минимизации повреждений, необходимо контролировать плотность атомов в плазме, для чего необходимо разработать подходы к измерению плотности атомов, которые могут быть воспроизведены в условиях промышленных реакторов. Поэтому применение верифицированных оптических методов является важной задачей. Это необходимо для экспериментального изучения кинетики атомов O и N в плазме и их взаимодействия с поверхностью разрядной камеры. Естественно, что наилучшие методы диагностики плазмы – это те, которые позволяют проводить исследования *in situ*, не искажая её свойства. Поэтому сегодня широко распространены методы оптической эмиссионной спектроскопии, наиболее известным из которых является метод актинометрии, который обычно используется для определения относительных концентраций частиц (например, атомов) в плазме. Однако, для определения абсолютных концентраций этим методом требуется знание соответствующих сечений возбуждения электронным ударом изучаемых частиц. Такие данные достоверно известны лишь для немногих атомов, встречающихся в микротехнологии. Так, например, сечения, необходимые для актинометрии атомов N и F, получены только теоретически (с помощью квантово-механического расчёта) и никак не верифицированы экспериментально. Поэтому, точность этих данных может быть низкой, а значит, и метода актинометрии.

Большинство фундаментальных исследований, посвящённых кинетике атомов в плазме чистых газов, проводились в диапазоне низких давлений (<10 Торр). С ростом давления становится значительно сложнее поддерживать стационарный стабильный неравновесный разряд. Кроме того, диагностика методом зонда Ленгмюра перестаёт работать при таких давлениях. Поэтому, в этом случае такие исследования в основном опираются на оптические диагностики и моделирование разряда. Количество исследований, проведённых в промежуточном диапазоне давлений (~10-100 Торр) чрезвычайно мало. Между тем, работа в промежуточном диапазоне давлений позволяет изучать кинетику атомов при относительно низких значениях приведённого поля E/N , а также наблюдать переход к режимам, когда объёмные процессы начинают играть важную роль. Изучение этих вопросов важно для активно развивающейся технологии Plasma-

Enhanced ALD (PE-ALD), позволяющей выращивать однородные и конформные плёнки в необходимых для микроэлектроники трёхмерных структурах сложных форм и высоким отношением глубины к ширине (аспектным отношением). Как правило, в этой технологии используются либо низкие давления (менее 1 Торр), либо близкие к атмосферному [5]. Заполнение ниши промежуточных давлений представляет интерес в связи с развитием уже существующих подходов и решения возникающих проблем, а также для возможных будущих приложений. В работе [6] отмечается, что использование PE-ALD при средних давлениях (~4-6 Торр) позволяет добиться большей концентрации радикалов, а значит и их потоков. Благодаря этому повышается скорость процесса роста плёнок, а также, удаётся обеспечить рост однородной плёнки даже в удалённых от поверхности подложки зонах вытравленных 3-D микроструктур – например, на дне канавок подложки (trenches) с высоким аспектным отношением. При этом, конечно, происходит конкуренция между увеличением плотности радикалов и их гибелью на стенках микроструктур. Поэтому, важно также исследовать вопросы о взаимодействии радикалов с поверхностью материала подложки – данные о скорости соответствующих потерь радикалов на поверхности представляют большую ценность.

Вторая часть данной диссертации (главы 2 и 3) как раз посвящена экспериментальному изучению кинетики атомов N и O в плазме чистых газов N_2 и O_2 в слабоизученной области промежуточных давлений с помощью оптических диагностик и теоретического моделирования плазменных процессов. В данном случае оптические диагностики включают в себя пространственно- и время-разрешённую актинометрию, определение газовой температуры по спектру свечения разряда, спектроскопию поглощения. Теоретическая часть включает в себя аналитическое моделирование поверхностных и объёмных потерь атомов, а также самосогласованное моделирование всего разряда (для атомов N). Отметим также, что изложенное здесь исследование кинетики атомов O является комплементарным независимой работе [7], посвящённой той же задаче, однако для диапазона низких давлений (0.2-10 Торр), более высоких значений E/N и относительно слабого разогрева газа. Причём, ряд используемых диагностик являются общими для обеих работ, а процессы поверхностных и объёмных потерь изучаются с помощью одной и той же комбинированной аналитической модели. Кроме того, в работе [7] применяется самосогласованная одномерная модель, включающая наиболее полную кинетическую схему процессов в O_2 плазме (такую модель следует рассматривать, как независимый численный эксперимент). Всё это позволит создать непротиворечивую и полную картину процессов образования и потерь атомарного кислорода в плазме в широком диапазоне условий, а также косвенно верифицировать использованные подходы (диагностики и модели).

Цели работы

Таким образом, кратко основные цели данной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Верификация метода актинометрии для измерения плотности атомов O и N.
2. Исследование процессов, определяющих плотность атомов O и N в стационарной плазме соответствующих чистых газов O_2 и N_2 промежуточного диапазона давлений.

Задачи, необходимые для достижения поставленных целей

1. Верификация метода актинометрии для измерения плотности атомов O и N

- Получение (функции распределения электронов по энергии) ФРЭЭ в плазме во всех рассматриваемых условиях при помощи зондовой диагностики (зонд Ленгмюра) в выделенной области разряда.
- Проведение измерений относительных концентраций атомов O и N методами масс-спектрометрии и актинометрии в той же области разряда. Валидация актинометрического сечения возбуждения атомов N.
- Получение набора актинометрических коэффициентов в широком диапазоне разрядных условий и сравнение с литературными данными. Изучение влияния формы ФРЭЭ на коэффициенты (а значит, и на результаты актинометрии). Изучение поведения актинометрических коэффициентов в случаях различного соотношения между энергиями излучающих актинометрических состояний атома и актинометра и температуры электронов (их средней энергии в не-максвелловских случаях).

2. Исследование процессов, определяющих плотность атомов N в стационарной плазме N₂ промежуточного диапазона давлений

- Определение ключевых характеристик разряда *in situ*: газовой температуры, приведённого поля, относительной концентрации атомов.
- Определение вероятности рекомбинации атомов N на стенке разрядной камеры в зависимости от разрядных условий (методом пространственно-разрешённой актинометрии).
- Создание аналитической модели процессов на поверхности кварцевой разрядной камеры и анализ с помощью этой модели полученных данных по вероятности рекомбинации атомов азота на поверхности стенки.
- Определение интегральной константы скорости диссоциации в зависимости от разрядных условий на основе всей совокупности полученных экспериментальных данных. Анализ этих данных с помощью независимого самосогласованного 1-D моделирования разряда.

3. Исследование процессов, определяющих плотность атомов O в стационарной плазме O₂ промежуточного диапазона давлений

- Определение ключевых характеристик разряда *in situ*: газовой температуры, приведённого поля, концентрации озона, концентрации атомов в различных точках разряда.
- Определение полной скорости потерь атомов кислорода в плазме в зависимости от разрядных условий несколькими независимыми методами: с помощью пространственно- и время-разрешённой актинометрии, а также с помощью независимой комбинированной аналитической модели поверхностных и объёмных потерь. Анализ экспериментальных результатов для полной скорости потерь атомов O с помощью этой модели.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования главы 1 является метод актинометрии в приложении для измерения концентрации радикалов в плазме. В качестве предмета исследования является актинометрия атомов О и N, что включает в себя, в первую очередь, верификацию сечения возбуждения состояния $N(3p\ ^4P^o)$, необходимое в актинометрии атомов азота. Во-вторых, изучается влияние неопределённости в знании ФРЭЭ на результаты актинометрии – то есть, исследуется вопрос о том, насколько меняется величина актинометрического коэффициента при изменении формы ФРЭЭ. Источником информации о ФРЭЭ в данной работе является зондовая диагностика Ленгмюра, позволившая наблюдать ФРЭЭ различных типов в плазме рассмотренных газов (O_2 , N_2 и SF_6).

В исследованиях, изложенных в главах 2 и 3, объектом исследования является кинетика атомов азота и кислорода в плазме чистых газов (N_2 и O_2 , соответственно) в промежуточном диапазоне давлений (~10-100 Торр). То есть, изучаются процессы образования (диссоциации) и потерь (рекомбинации) атомов – определяются скорости этих процессов в зависимости от разрядных условий и изучаются их механизмы. В случае атомов азота (глава 2) предметом исследования являются процессы образования и гибели атомов N в плазме положительного столба (ПС) тлеющего разряда постоянного тока при давлениях 5-40 Торр. В случае атомов кислорода (глава 3) предметом исследования являются процессы образования и гибели атомов О в плазме ВЧ емкостного разряда при давлениях 10-100 Торр. В обоих случаях (N и O), разрядные установки были специально спроектированы таким образом, чтобы эффективно применять различные оптические диагностики – методы спектроскопии излучения и поглощения. Материал стенок разрядной камеры являлся диэлектрическим (кварцевое стекло). Цилиндрическая геометрия разрядов и их симметрия позволили упростить моделирование процессов, происходящих в объёме разряда и на поверхности разрядной камеры.

Научная новизна

1. Разработан метод экспериментальной верификации теоретических атомных сечений возбуждения, используемых в актинометрии. Метод опирается на одновременное применение локально в одной и той же области плазмы трёх независимых диагностик: актинометрии, масс-спектрометрии и зонда Ленгмюра. Применение разработанной методики на практике позволило впервые экспериментально верифицировать актинометрические сечения для атомов N и F – то есть, были впервые получены поправочные коэффициенты для амплитуды этих теоретических сечений. Проанализирована степень влияния неопределённости формы ФРЭЭ на точность актинометрии.

2. Важной особенностью исследования кинетики атомов N, изложенного здесь, является то, что, в отличие от других работ на эту тему, степень диссоциации, скорость гибели атомов азота и газовая температура определяются непосредственно в разряде (т.е. *in situ*) с помощью оптических диагностик. По этим данным можно достоверно получить интегральную по всем возможным каналам (т.н. «эффективную») константу скорости диссоциации молекул N_2 в плазме промежуточного диапазона давлений в зависимости от разрядных условий (что и было сделано). Отметим, что этот диапазон давлений сам по себе изучен слабо – как правило исследования проводятся или для малых давлений (<1 Торр), или давлений порядка атмосферного и даже выше.

Не менее важная особенность данной работы заключается в том, что параллельно исследование велось с помощью самосогласованной одномерной модели разряда, которая может рассматриваться как независимый численный эксперимент. Кинетическая схема модели включает в себя наиболее актуальный на сегодняшний день набор плазмохимических процессов и данных по скоростям протекания этих процессов, сечений взаимодействий и т.д. При этом обеспечивалась синхронизация обоих подходов: сравнивались результаты для величин ключевых характеристик разряда (поле в плазме, газовая температура, степень диссоциации и константа скорости диссоциации). Примеров подобных исследований данной проблемы в литературе не существует, к нашему сведению. Именно эта синхронизация эксперимента и модели разряда позволила решить вопрос о том как именно протекают ряд ключевых экзотермических процессов с участием колебательно-возбуждённых молекул основного электронного состояния $N_2(X, v)$, молекул и атомов в нижних электронных состояниях – было показано, что энергия преимущественно трансформируется в энергию колебаний $N_2(X, v)$, а не выделяется в виде тепла. Как можно видеть далее в соответствующем разделе, наблюдается очень хорошее согласие эксперимента и предсказаний модели. Но главным итогом этого экспериментально-теоретического подхода стало то, что из многочисленных известных каналов диссоциации молекул N_2 в плазме впервые был выделен основной канал для рассматриваемых условий: диссоциация через возбуждение прямым электронным ударом преддиссоционных состояний N_2^* из колебательно-возбуждённых молекул азота $N_2(X, v)$.

3. Экспериментально исследовались процессы потерь атомов О в стационарной плазме O_2 промежуточного диапазона давлений (10-100 Торр) в условиях высокого разогрева. Этот диапазон давлений практически не изучен, поскольку при таких условиях сложно поддерживать стационарный стабильный неравновесный разряд. Возможные каналы потерь атомов О включают в себя реакции рекомбинации на стенке разрядной камеры и в объёме разряда, и в целом эти реакции известны. Однако, их скорости зависят от величин газовой температуры, концентрации озона и атомов О как таковых в различных точках разряда (т.е. от их пространственного распределения). Кроме того, плазма непрерывно модифицирует свойства поверхности разрядной камеры из-за физической и химической адсорбции атомов О, создания новых сайтов за счёт бомбардировки ионами и фотонами высоких энергий и теплового нагрева – значит, скорость потерь атомов О на поверхности также не постоянна и зависит от разрядных условий. Всё это делает плазму O_2 промежуточного диапазона давлений сложным объектом для изучения. Основным итогом данной работы является выявленный механизм потерь атомов О в плазме O_2 для указанных выше условий, а также полученная величина интегральной скорости таких потерь. Иными словами, показано, какие процессы потерь играют основную роль в объёме и на поверхности. Оказалось, что для объёмных потерь это трёхтельная рекомбинация $O+O+O_2 \rightarrow O_2+O_2$, а на поверхности главным является канал рекомбинации атомов, приходящих из газовой фазы с высокой энергией, с физ-адсорбированными атомами $O+O_{Ph} \rightarrow O_2+Ph$. Особенность проведённого исследования заключается в использовании оптических диагностик для получения *in situ* радиальных распределений основных характеристик плазмы, влияющих на процессы потерь атомов О: (газовой температуры и приведённого поля), а также ключевых участников реакций рекомбинации атомарного кислорода (самых атомов О и озона O_3). Данные по абсолютной концентрации атомов О в сочетании с

полученной интегральной скоростью потерь позволяют определить интегральную константу скорости генерации атомов О (т.е. диссоциации молекул O_2). Это очень важный результат для планирующегося в будущем анализа с помощью самосогласованной модели разряда (аналогичной той, что использовалась при изучении кинетики атомов N), так как позволит верифицировать кинетическую схему модели, а также определить механизм диссоциации O_2 в рассмотренных условиях. При таких давлениях и высоком разогреве могут включаться новые каналы диссоциации. В завершение, отметим, что в ходе исследований был предложен новый метод определения приведённого поля в объёме плазмы на основе модификации метода актинометрии атомов Ag и Kг.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты валидации метода актинометрии (глава 1) представляют большой интерес в первую очередь для приложений – диагностика плазмы в самых разных плазменных реакторах, в том числе, промышленных, применяемых в микротехнологии. Верифицированные актинометрические сечения атомов, а также готовые актинометрические коэффициенты могут непосредственно применяться для актинометрии, если известна ФРЭЭ в плазме. В то же время, показано, что в некоторых ситуациях для успешного применения актинометрии достаточно упрощённого моделирования для получения ФРЭЭ, или даже приблизительной оценки температуры электронов.

Исследование кинетики атомов N (глава 2) в плазме ПС тлеющего разряда промежуточного диапазона давлений в камере с диэлектрическими стенками важно для понимания механизма диссоциации в азотной плазме. Исследование механизмов диссоциации азота в стационарных разрядах в достаточно широком диапазоне давлений позволит оптимизировать источники атомарного азота для различных технологий, связанных с обработкой и функционализацией новых материалов. И использованная кинетическая схема может быть также применена для моделирования разрядов других типов. Экспериментально полученная вероятность рекомбинации атомов N на кварцевой стенке в зависимости от условий разряда важна для моделирования азотной плазмы.

Представленные данные по кинетике атомов О (глава 3) в плазме ёмкостного разряда промежуточного диапазона давлений в камере с диэлектрическими стенками представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Полученные результаты важны для моделирования разрядов такого типа и могут быть применены для создания новых источников радикалов (атомов О) не только в микротехнологии, но также и в целом ряде других приложений – например, при разработке газоразрядных кислородных лазеров, плазменных джетов (plasma jets), активно используемых в биофизике, и ряде других.

Методология диссертационного исследования

В ходе исследований, описанных ниже, использовались как экспериментальный, так и теоретический подходы. К первой категории относятся разнообразные диагностики плазмы, в первую очередь, оптические, позволяющие проводить исследования непосредственно в разряде (*in situ*). Ключевой оптической диагностикой здесь является метод актинометрии, применявшийся для определения концентрации атомов О и N. Модификации этой диагностики (пространственно- и время-разрешённая актинометрия) использовались для определения скоростей потерь атомов О

и N в разряде в зависимости от условий. Ещё одна модификация – актинометрия по двум инертным газам (Ar и Kr) – применялась для определения величины приведённого поля E/N в объёме разряда. Использовались методы оптической эмиссионной спектроскопии определения газовой температуры плазмы по спектру переходов двухатомных молекул (N_2 или O_2). Спектроскопия поглощения УФ излучения применялась для определения концентрации озона в плазме O_2 . Для независимой верификации актинометрии в данной работе использовался метод масс-спектрометрии (Appearance Potential Mass Spectroscopy, APMS). Также использовались зондовая диагностика (зонд Ленгмюра) для получения информации о функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ).

Независимо, ряд вопросов исследовался теоретически. В тех случаях, когда это было допустимо, для нахождения в первом приближении ФРЭЭ в плазме применялся широко известный решатель уравнения Больцмана для случая однородной плазмы – программный пакет BOLSIG+. В первую очередь, для качественного объяснения физики процессов, происходящих на поверхности стенки разрядной камеры и в объёме разряда, применялись аналитические модели. Наконец, при изучении кинетики атомов азота в плазме N_2 , результаты эксперимента анализировались с помощью самосогласованной 1-D модели разряда, которую следует рассматривать как независимый численный эксперимент. При этом, величины ключевых характеристик разряда, полученные экспериментальным путём, сравнивались с предсказаниями модели, обеспечивая таким образом хорошую «синхронизацию» экспериментального и теоретического подходов.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение методов актинометрии, масс-спектрометрии и зонда Ленгмюра позволило впервые экспериментально верифицировать теоретическое сечение возбуждения электронным ударом состояния $N(3p\ ^4P^o)$ атома азота, используемое в методе актинометрии. Показано, что амплитуда теоретического сечения не нуждается в поправке в пределах погрешности экспериментальной верификации.
2. Методы оптической эмиссионной спектроскопии, включая метод актинометрии, позволили экспериментально определить эффективную константу скорости диссоциации азота $k_{\text{diss}}^{\text{eff}}(E/N)$ в плазме чистого N_2 в широком диапазоне значений приведённого электрического поля E/N .
3. Совокупность экспериментальных данных, полученных для плазмы положительного столба тлеющего разряда в азоте, позволила верифицировать кинетическую схему процессов самосогласованной одномерной модели разряда. Анализ механизма диссоциации молекул N_2 в плазме, проведенный на основе данной модели, позволил выделить основной канал диссоциации, реализующийся в плазме промежуточного диапазона давлений – это диссоциация через возбуждение прямым электронным ударом преддиссоционных состояний N_2^* из колебательно-возбуждённых молекул азота $N_2(X, v)$.
4. Методы время- и пространственно-разрешённой актинометрии совместно с аналитическим моделированием поверхностной и объёмной рекомбинации атомов кислорода позволили определить механизм и величину скорости потерь атомов $O(^3P)$ в плазме чистого O_2 промежуточного диапазона давлений (10-100 Торр) при высоких удельных энерговкладах.

Степень достоверности

Результаты актинометрии и масс-спектрометрии атомов кислорода при низких давлениях с использованием верифицированных во многих независимых работах соответствующих сечений возбуждения демонстрируют хорошее согласие, что подтверждает правомерность предложенного здесь подхода для верификации актинометрических сечений возбуждения других атомов (например, N и F), а также позволяет изучить влияние ФРЭЭ на точность актинометрии. Сами актинометрические коэффициенты для атомов фтора, полученные здесь, согласуются с данными из независимых источников [8], что также косвенно подтверждает правомерность этого подхода.

Экспериментальные данные, полученные в рамках изучения кинетики атомов N в плазме N_2 , подтверждаются результатами самосогласованного моделирования, использующего наиболее актуальный на данный момент набор сечений и констант реакций. Результаты аналитических моделей поверхностных процессов в плазме N_2 и O_2 находятся в хорошем согласии литературными данными.

Результаты по кинетике атомов O в плазме O_2 , полученные используя различные независимые подходы (пространственно- и время-разрешённая актинометрия, комбинированное аналитическое моделирование процессов на поверхности и в объёме) согласуются с друг с другом в широком диапазоне разрядных условий.

Личный вклад

Автор принимал активное участие в постановке всех описанных ниже исследований. Экспериментальные результаты, представленные здесь, получены либо самим автором, либо при его активном участии. Для данной работы автор наладил ряд ключевых диагностик плазмы, включая пространственно- и время-разрешённую актинометрию, методы оптической эмиссионной спектроскопии для определения газовой температуры плазмы и метод оптической спектроскопии поглощения для определения концентрации озона в разряде. Автор принимал участие в разработке аналитической модели поверхностных процессов в N_2 плазме, а также использовал эту модель для интерпретации результатов эксперимента. Кроме того, автором была проведена автоматизация применявшихся здесь диагностик плазмы, включающая автоматизацию научного оборудования, измерительного процесса, обработки полученных данных и сохранения их в электронную базу данных лаборатории. Также, автором был создан экспериментальный стенд для изучения плазмы O_2 промежуточного диапазона давлений. Полученные в ходе этой работы материалы были подготовлены автором в виде публикаций, а также представлены на нескольких научных конференциях.

Апробация результатов

Материалы исследований докладывались на десяти международных конференциях:

1. Двадцатая международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». Россия, г. Москва, 2013.
2. XLI Международная конференция по физике плазмы и УТС (управляемого термоядерного синтеза). Россия, г. Звенигород, 2014.
3. Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП – 2014. Россия, г. Казань, 2014.
4. 6-й международный симпозиум и летняя школа по физике плазмы (6th International Workshop and Summer School on Plasma Physics, IWSSPP-6). Болгария, г. Китен, 2014.
5. 67-я ежегодная конференция по газовой электронике (67th Annual Gaseous Electronics Conference). США, штат Северная Каролина, г. Роли, 2014.
6. 69-я ежегодная конференция по газовой электронике (69th Annual Gaseous Electronics Conference). Германия, г. Бохум, 2016.
7. Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП – 2017. Россия, г. Казань, 2017.
8. Международная конференция по физике и химии горения. Россия, г. Самара, 2018.
9. 71-я ежегодная конференция по газовой электронике (71th Annual Gaseous Electronics Conference). США, штат Орегон, г. Портленд.
10. XLVI Международная конференция по физике плазмы и УТС (управляемому термоядерному синтезу). Россия, г. Звенигород, 2019.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в четырёх печатных изданиях в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Список публикаций автора по теме диссертации приведён в конце.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 146 страниц, включая 39 рисунков, 9 таблиц. Список литературы содержит 256 наименований.

Содержание работы

Во **введении** к данной диссертации была определена актуальность рассматриваемой темы. Приведены примеры, в которых встречается плазма газов N_2 и O_2 – как в природе, так и в многочисленных приложениях – в особенности, в микроэлектронике, где плазменные источники радикалов (атомов O и N) активно применяются для функционализации материалов. Проведён обзор степени разработанности рассматриваемой тематики, в котором был сделан акцент на недостатке на сегодняшний день экспериментальных исследований кинетики атомов O и N в плазме, особенно в условиях промежуточного диапазона давлений, и проистекающем отсюда недостаточном уровне понимания. Кратко сформулированы основные цели и задачи исследования. Дано обоснование научной новизны, теоретической и практической значимости работы. Коротко описана методология диссертационного исследования. Обоснована достоверность полученных результатов и описан личный вклад автора в проведённых исследованиях. Сформулированы положения, выносимые на защиту. Приведён перечень конференций, на которых докладывались основные результаты, изложенные в диссертации. Указано общее количество публикаций автора по теме исследования. В конце введения также приведён список аббревиатур и сокращений, использовавшихся в тексте диссертации.

Глава 1 посвящена проблеме верификации метода актинометрии для измерения плотности атомов O и N. Для этой задачи была создана экспериментальная установка, показанная на рисунке **1**. Источником радикалов – атомов O и N служила плазма индукционного разряда (inductively coupled plasma, ICP), позволяющая добиваться высоких концентраций атомов. Ниже, в зоне отделённой от ICP разряда экранами, блокирующими проникновение плазмы и излучения, которая в зарубежной литературе называется «downstream zone», зажигался ёмкостной разряд (capacitively coupled plasma, CCP) малой мощности для «подсвечивания» газа, необходимого для применения актинометрии. Для верификации этой оптической диагностики, в этой же области применялись две независимые диагностики: 1) масс-спектрометрия (Appearance Potential Mass Spectrometry, APMS), и 2) зонд Ленгмюра. Таким образом, все три диагностики были применены локально в одной и той же области плазмы ёмкостного разряда. В ходе экспериментов определялись концентрации атомов методами актинометрии и APMS, зонд Ленгмюра использовался для получения информации о ФРЭЭ в плазме.

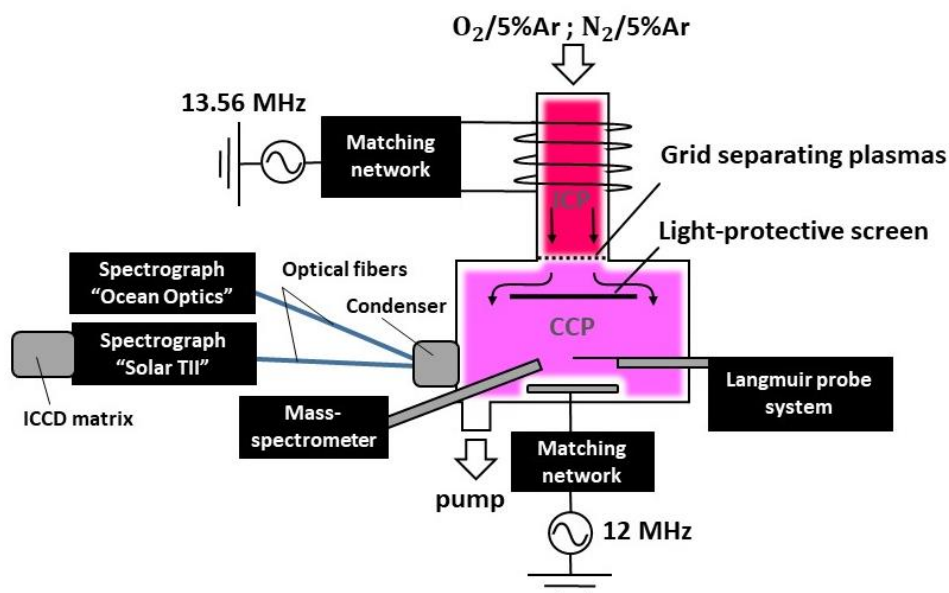


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

Поскольку в литературе существуют достоверные и верифицированные сечения возбуждения атомов кислорода, необходимые для методов актинометрии и масс-спектрометрии, то для кислородной плазмы ожидалось хорошее соответствие результатов актинометрии и метода APMS, что и наблюдалось в данном эксперименте в пределах его погрешности (см. рис. 2(a)). Это соответствие позволило косвенно проверить применимость метода масс-спектрометрии в рассматриваемых экспериментальных условиях.

На следующем этапе была проведена верификация сечения возбуждения электронным ударом состояния $N(3p\ ^4P^o)$, используемого в актинометрии атомов N. При этом форма зависимости данного сечения от энергии электронов, полученная с помощью квантово-механического расчёта [9], принималась верной, и вопрос поэтому заключался в правильном выборе «амплитуды» сечения, при которой результаты актинометрии и масс-спектрометрии давали бы одинаковые результаты для концентрации атомов. Оказалось, что известное теоретическое сечение возбуждения прямым электронным ударом σ_e^{dir} уже может быть непосредственно использовано в актинометрии атомов азота – то есть, результаты APMS и актинометрии уже находятся в хорошем соответствии в пределах погрешности эксперимента (см. рис. 2(б)). Этим же путём были верифицированы и найдены поправочные коэффициенты для теоретических сечений возбуждения двух состояний атома фтора $F(3p\ ^2P^o)$ и $F(3p\ ^4D^o)$, используемых в актинометрии атомов F [A1].

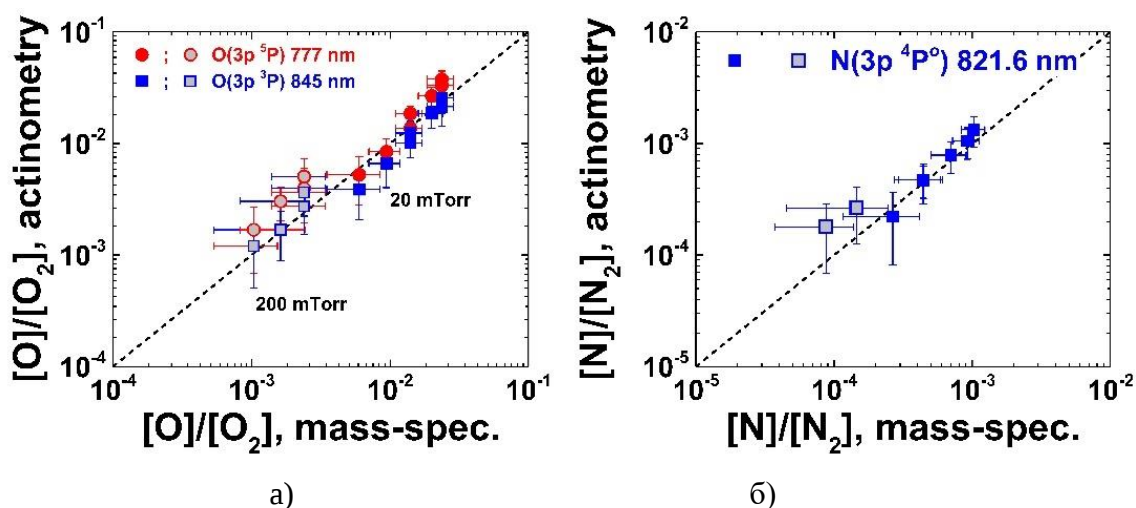


Рисунок 2. Результаты актинометрии, отложенные в зависимости от результатов, полученных с помощью масс-спектрометрии для случаев атомов О (а) и атомов N (б). Сплошные символы – результаты для 20 мТорр, заполненные серым – для 200 мТорр. Пунктиром обозначен случай совпадения результатов.

Далее, было изучено влияние ФРЭЭ на результаты актинометрии. Более конкретно, изучалось поведение в зависимости от типа ФРЭЭ актинометрических коэффициентов (C_Y^X), связывающих отношение интенсивностей спектральных линий (I_X/I_Y) изучаемого атома (X) и актинометра (Y) с отношением их концентраций ($[X]/[Y]$). В эксперименте наблюдались различные типы ФРЭЭ: максвелловская, дровестейновская, би-максвелловская (двухтемпературная). Чтобы понять степень влияния ФРЭЭ, коэффициенты C_Y^X для каждого атома рассчитывались для целого семейства функций распределения электронов по энергии, типичных для разрядной плазмы, встречающейся в различных приложениях. Таким образом, рассматривались перечисленные три типа ФРЭЭ, а также промежуточные формы (см. рис. 3). Как показали расчеты, форма ФРЭЭ слабо влияет на величину C_Y^X для рассмотренных типов форм. Можно даже сказать, что изменение актинометрического коэффициента при изменении типа ФРЭЭ оказалось в пределах погрешности метода актинометрии как такового. Стоит подчеркнуть, что это имеет место лишь для указанных, не «экзотических» типов ФРЭЭ в квазинейтральной области разрядной плазмы. Эти результаты показывают, что измерение ФРЭЭ зондом Ленгмюра не является обязательным для применения метода актинометрии, и во многих случаях достаточно упрощённого нуль-мерного моделирования для получения информации о функции распределения (например, с помощью программы BOLSIG+ [10]). В некоторых случаях вполне достаточно даже приблизительной оценки температуры электронов. Была также исследована связь между формой зависимости актинометрического коэффициента от электронной температуры T_e и соотношением между T_e и энергией излучающих состояний атома и актинометра.

Результаты, описанные в этой главе, опубликованы в работе [A1] и представлены на конференциях [6-7].

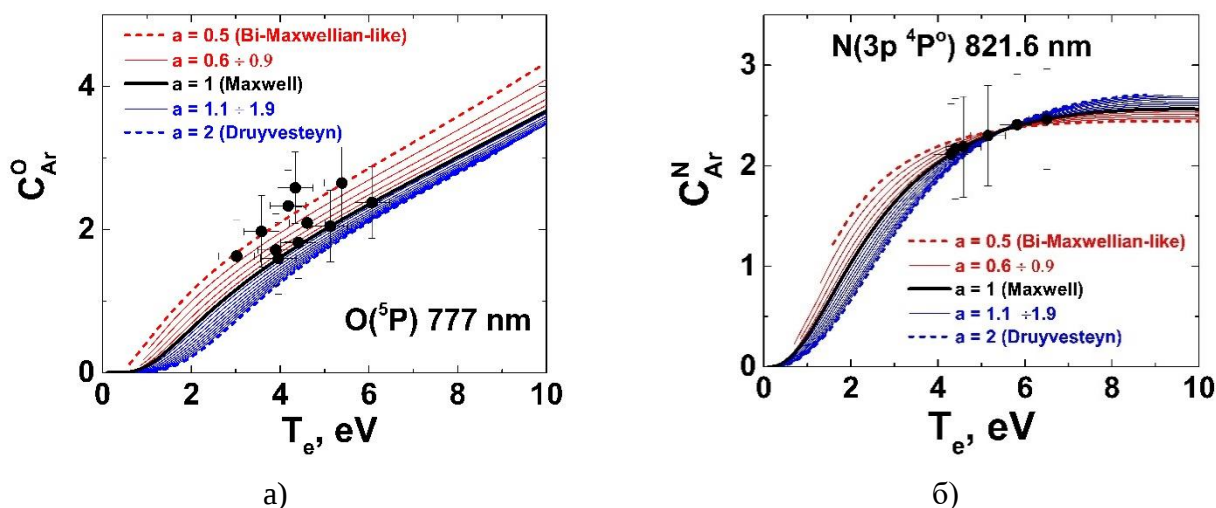


Рисунок 3. Актинометрические коэффициенты для спектральных линий (а) 777 нм атомов кислорода и (б) 821.6 нм атомов азота. Чёрная сплошная кривая соответствует расчётам с максвелловской ФРЭЭ, тогда как красные и синие кривые иллюстрируют случаи близкие би-максвелловскому и дрювестейновскому, соответственно.

Глава 2 посвящена изучению кинетики атомов азота (в основном состоянии, $N(^4S)$) в плазме положительного столба (ПС) тлеющего разряда постоянного тока в чистом N_2 в промежуточном диапазоне давлений (5-40 Торр). Разрядная установка (см. рис. 4) была спроектирована таким образом, чтобы эффективно применять разнообразные методы оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) для изучения плазмы *in situ*.

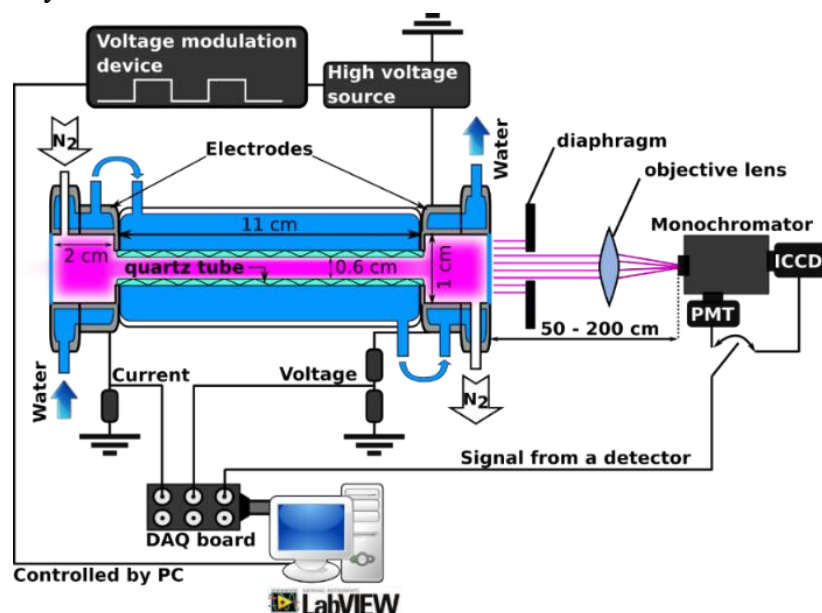


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки.

Экспериментально были определены ключевые характеристики плазмы в рассмотренном диапазоне условий:

- Электрическое поле E в ПС – из измерений приложенного напряжения
- Газовой температуры T_{gas} и приведённого поля E/N – по спектру 2^+ и 1^- систем азота

- Степени диссоциации $[N(^4S)]/[N_2]$ – методом актинометрии по аргону
- Вероятности рекомбинации атомов N на поверхности разрядной камеры (кварцевой трубки) – методом пространственно-разрешённой актинометрии

Также, процессы на внутренней поверхности трубки с участием атомов N были проанализированы с помощью аналитической модели (см. рис. 5(г)). Из сравнения с результатами эксперимента можно сделать вывод, что на поверхности стенки происходит рекомбинация атомов N с физ- и хемо-сорбированными атомами азота, согласно механизму Элея-Ридела [11]. Полученные в результате такого моделирования энергия активации процесса рекомбинации и энергии десорбции атомов и молекул азота подтверждаются результатами других исследований [11], [12].

В итоге, с помощью этого набора полученных экспериментальных данных была определена эффективная (интегральную по всем возможным каналам) константа скорости диссоциации k_{diss}^{eff} в широком диапазоне E/N (от 40 до 120 Тд). Независимо, величина $k_{diss}^{eff}(E/N)$ была получена с помощью самосогласованной одномерной (1-D) модели разряда, которую следует рассматривать как независимый численный эксперимент. Данная модель использует наиболее актуальные сечения процессов, связанных с электронным ударом: диссоциации, ионизации, а также резонансного возбуждения колебательных уровней $N_2(X, v)$ и сверхупругих столкновений. Однако, в многочисленных работах по кинетике азотной плазмы нет единого мнения о механизме протекания ряда процессов тушения возбужденных состояний молекул и атомов азота и перераспределения выделяющейся энергии, которая может идти в тепло или на возбуждение колебаний молекулы азота в основном электронном состоянии $N_2(X, v)$. Поэтому, в моделировании были рассмотрены два крайних сценария. В сценарии «А» предполагалось, что выделяющаяся энергия в ключевых экзотермических реакциях идёт на нагрев газа, тогда как в сценарии «Б» предполагалось, что эта энергия расходуется на возбуждение колебаний $N_2(X, v)$. Сравнение результатов самосогласованного моделирования и эксперимента по E , T_{gas} , $[N(^4S)]/[N_2]$ и k_{diss}^{eff} демонстрирует хорошее согласие в пределах погрешности для случая сценария Б (см. рис. 5(а, в), 6). Это позволяет говорить о верификации кинетической схемы модели, а также о выявлении механизма диссоциации N_2 в азотной плазме промежуточного диапазона давлений – выяснилось, что механизм диссоциации обеспечивается прямым электронным ударом через возбуждение преддиссоционных состояний N_2^* из колебательно-возбуждённых молекул азота $N_2(X, v)$.

Результаты, описанные в этой главе, опубликованы в работах [A2], [A3] и представлены на конференциях [1-5].

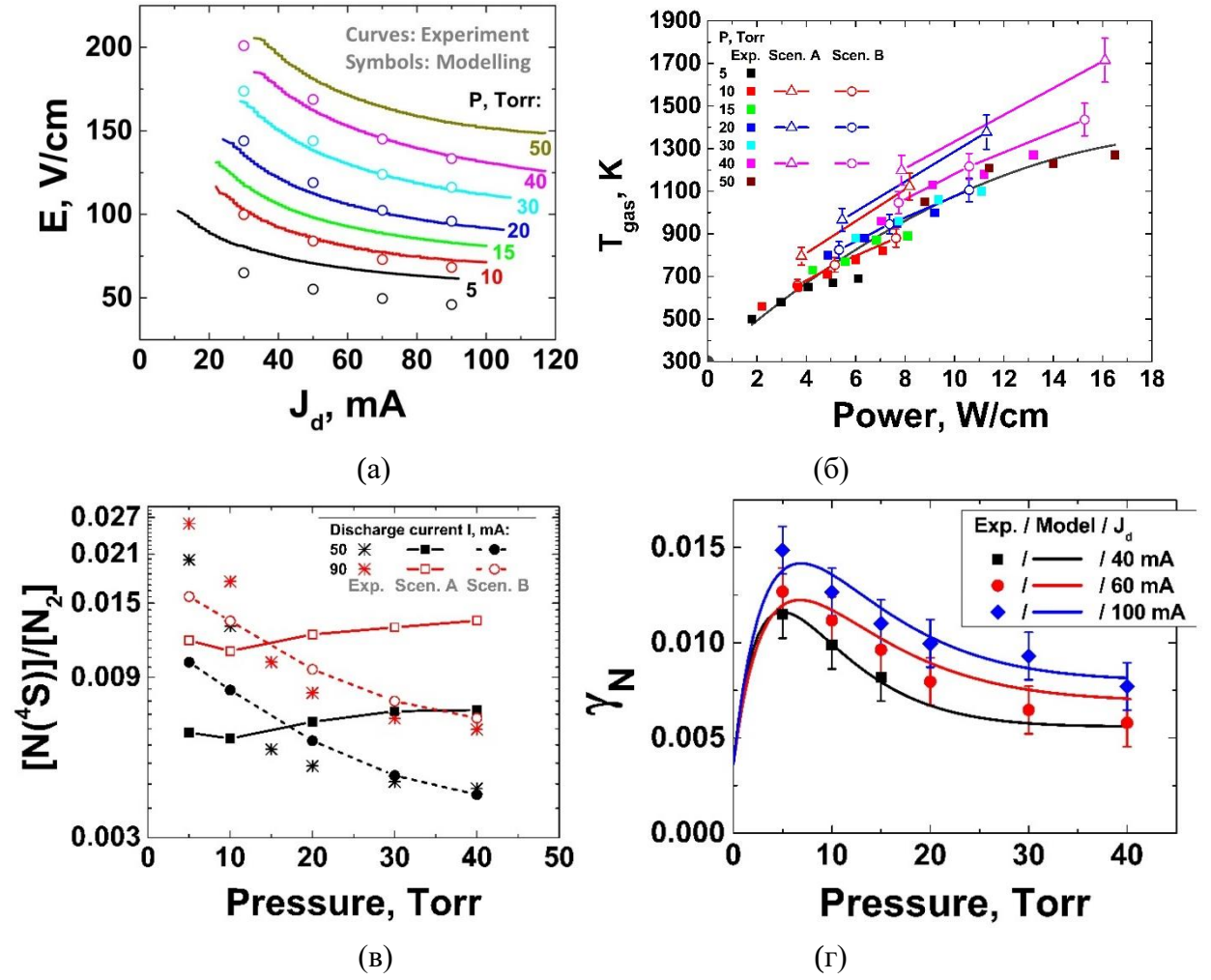


Рисунок 5. (а)-(в) Ключевые характеристики плазмы, полученные в эксперименте и с помощью самосогласованной 1-D модели разряда: (а) электрическое поле, (б) газовая температура, (в) степень диссоциации в приосевой области ПС разряда. На рисунках (а)-(в) во всех случаях указан смысл символов и гладких кривых. Рисунок (г) показывает результаты эксперимента и аналитической модели поверхностных процессов для вероятности рекомбинации атомов N на поверхности стенки кварцевой трубки.

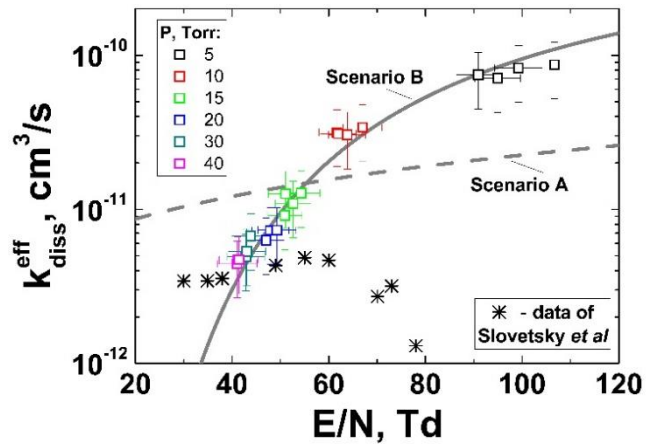
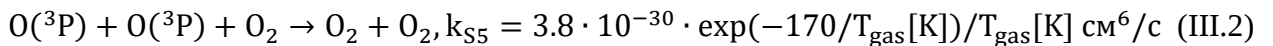
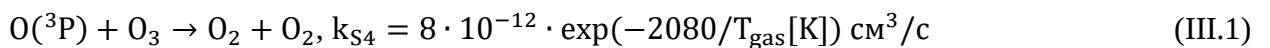


Рисунок 6. Эффективная константа скорости диссоциации в зависимости от приведённого электрического поля и давления. Открытые символы и гладкие кривые – результаты данной работы (эксперимент и самосогласованное 1-D моделирование, соответственно). Результаты [13] (Словецкий и др.) показаны звёздочками.

В **главе 3** было проведено изучение потерь атомов кислорода (в основном состоянии, $O(^3P)$) в плазме ВЧ емкостного разряда чистого O_2 промежуточного диапазона давлений (10-100 Торр). Напомним, здесь под потерями подразумеваются процессы, при которых атомы O переходят в новое химическое состояние, являющееся стабильным (в первую очередь, O_2). В рассмотренном диапазоне давлений уже ожидается переход от преимущественно поверхностных потерь атомов к объёмным – то есть от ситуации, в которой рекомбинация атомов O происходит преимущественно на поверхности, к ситуации, когда объёмная рекомбинация также начинает играть важную роль. В исследовавшемся здесь разряде наблюдался высокий разогрев ($>1000K$) вследствие большой удельной вложенной мощности. При таких высоких температурах единственные реакции в объёме, приводящие к потерям атомов O с образованием стабильного продукта (молекулы O_2), выглядят следующим образом [14], [15]:



Особенностью объекта исследования данной главы является то, что электроды были вынесены наружу разрядной камеры (кварцевой трубки) – таким образом вся внутренняя поверхность разрядной камеры являлась диэлектрической, что позволило достигать высоких степеней диссоциации O_2 , так как вероятность потерь атомарного кислорода на диэлектрической (в данном случае – кварцевой) поверхности обычно намного меньше, чем на металлической. Разрядная установка специально была спроектирована таким образом, чтобы можно было эффективно применять оптические диагностики для изучения плазмы *in situ* (рисунок 2). Для определения вложенной в разряд мощности локально измерялись амплитуда тока разряда и напряжения на электродах, а также сдвига фаз между напряжением и током.

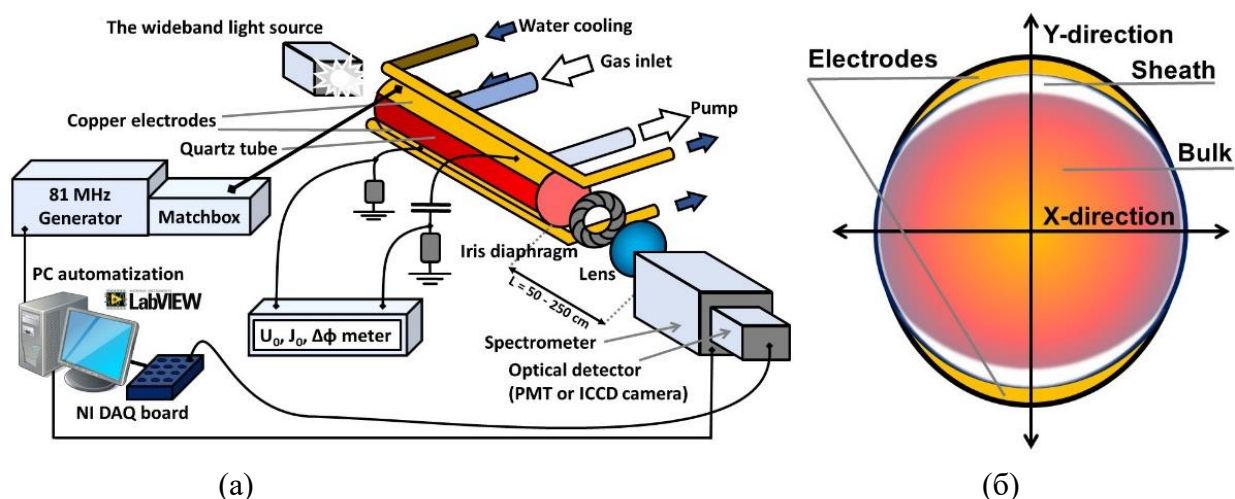


Рисунок 7. (а) Экспериментальная установка; (б) Фронтальный вид разрядной трубки. Направления пространственно-разрешённых оптических диагностик: симметрично вдоль («X-direction») и поперёк («Y-direction») электродов, то есть, в горизонтальном и вертикальном положениях, соответственно. Электроды, излучение из приповерхностных областей (особенно яркое вблизи электродов) и плазменный квази-однородный объём проиллюстрированы на рисунке (б).

Таким образом, с помощью методов оптической эмиссионной спектроскопии и спектроскопии поглощения были получены радиальные распределения (профили):

- газовой температуры – по спектру полосы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$
- приведённого поля E/N – методом актинометрии атомов Ar и Kr
- концентрации атомов O – методом актинометрии по криптону
- концентрации O_3 – методом УФ спектроскопии поглощения

На основе этой совокупности экспериментальных данных был проанализирован вклад поверхностной и объёмной рекомбинации в потери атомов кислорода в рассматриваемых условиях с помощью независимой комбинированной аналитической модели [7]. Аналогично исследованию кинетики атомов N (глава 2), рассматривались процессы поверхностной рекомбинации с участием физ- и хемо-сорбированных атомов. Этот анализ показал большую важность наблюдаемых высоких температур в механизме потерь атомов O. Высокий разогрев приводит к значительному уменьшению скорости потерь атомов кислорода в объёме разряда. Моделирование показало, что из-за высокого разогрева и характерной формы профиля температуры, объёмная рекомбинация происходит в основном в тонком слое относительно холодного газа вблизи поверхности стенки. Полная скорость потерь (объёмная + поверхностная рекомбинация) оказывается довольно низкой и обеспечивает высокую степень диссоциации O_2 , что поддерживает высокий поток атомов O к стенке трубки. Также, высокие значения удельной вложенной мощности приводят к увеличению газовой температуры возле внутренней поверхности стенки трубки, а также температуры самой поверхности. Поэтому, уменьшается скорость объёмных потерь вблизи поверхности стенки. Одновременно, скорость потерь атомов O на поверхности растёт: из-за высокого потока к стенке количество адсорбированных атомов велико, и атомы O из газовой фазы приходят на поверхность с большой энергией – тем самым активация процессов рекомбинации с

адсорбированными атомами О происходит с большей вероятностью. Тем не менее, суммарный эффект заключается в том, что вклад объёмных и поверхностных рекомбинации атомов О важен и должен учитываться, что и было подтверждено в моделировании. Было показано, что при высокой плотности атомов кислорода возле стенки, трёхтельная рекомбинация (III.2) является основным каналом потерь атомов, тогда как рекомбинация с физ-адсорбированными атомами О является основным каналом потерь на поверхности стенки. Эти выводы иллюстрирует рисунок 8, наглядно показывающий радиальное распределение скоростей потерь атомов О в разрядной трубке. Наконец, моделирование позволило получить величины полных скоростей потерь атомов в трубке (рисунок 9).

Полные скорости потерь атомов О определялись также экспериментально, с помощью оптических диагностик – методов время- и пространственно-разрешённой актинометрии. Результаты обеих диагностик представлены на рисунках 9 (а) и (б), соответственно. Видно, что полученные с помощью время-разрешённой актинометрии величины хорошо согласуются результатами модели. Однако, в случае пространственно-разрешённой актинометрии хорошее согласие наблюдается лишь для низких вложенных мощностей и высоких давлений. По всей видимости, это связано с невозможностью полностью устранить искажения радиальных профилей $[O(^3P)]/N$ (N – концентрация нейтралов), возникающих из-за интенсивного излучения из пристеночных областей разряда.

В целом, кинетика атомов $O(^3P)$ в плазме O_2 промежуточного диапазона давлений представляется довольно сложной и требует как-минимум одномерного (1-D) самосогласованного моделирования для корректного описания, в то время как глобальные (нуль-мерные) модели в данном случае могут быть полезны только для простого анализа экспериментальных результатов (в первом приближении).

Результаты, описанные в этой главе, опубликованы в работе [A4] и представлены на конференциях [8-10].

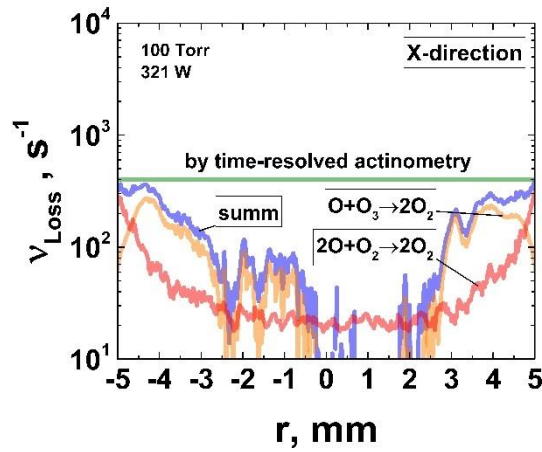


Рисунок 8. Пример радиальных профилей скоростей потерь атомов $O(^3P)$, рассчитанных с помощью экспериментально полученных профилей $T_{\text{gas}}(r)$, $[O(^3P)]/N(r)$ и $[O_3](r)$, для процессов (III.1) и (III.2). Для сравнения показан результат время-разрешённой актинометрии (зелёная горизонтальная линия).

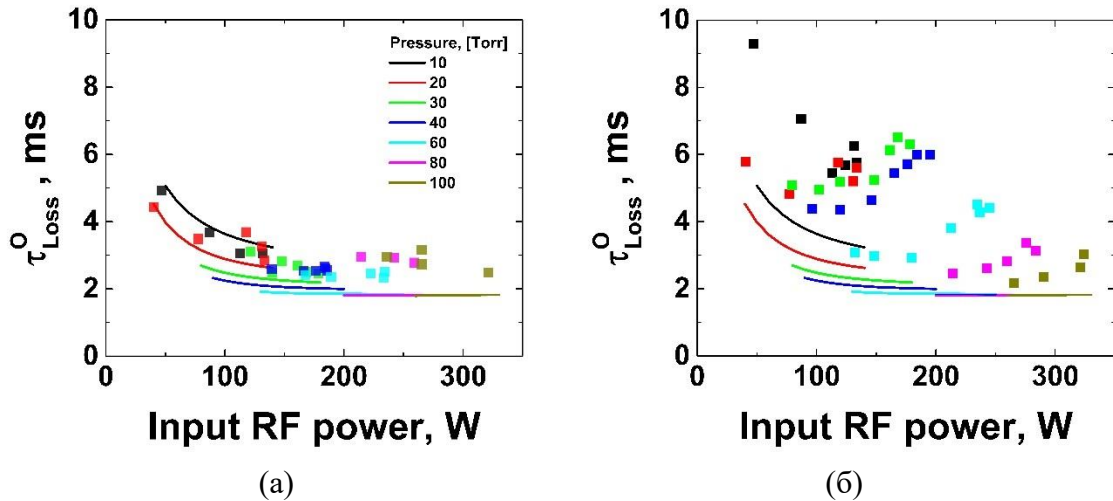


Рисунок 9. Характерные времена потерь атомов кислорода $\tau_{\text{Loss}}^O = (v_{\text{Loss}}^O)^{-1}$, полученные с помощью время-разрешённой (а) и пространственно-разрешённой актинометрии (б) в зависимости от вложенной ВЧ мощности при различных давлениях. В обоих случаях, символы – результаты эксперимента (актинометрии). Сплошные кривые – результаты комбинированного моделирования потерь атомов O на поверхности трубки и в объёме разряда.

В **заключении** кратко сформулированы основные результаты и выводы данной диссертационной работы:

I. Верификация метода актинометрии для измерения плотности атомов O и N

В первой главе был представлен разработанный метод экспериментальной верификации актинометрических сечений возбуждения атомов.

1. С помощью этого подхода удалось экспериментально верифицировать актинометрическое сечение возбуждения состояния атома азота $N(3p\ ^4P^o)$.

2. Было исследовано поведение актинометрических коэффициентов для атомов О и N в зависимости от типа ФРЭЭ. В эксперименте наблюдались различные типы ФРЭЭ: максвелловская, дрювестейновская, би-максвелловская (двухтемпературная). Чтобы понять степень влияния ФРЭЭ, коэффициенты C_Y^X для каждого атома были получены для целого семейства функций распределения электронов по энергии, типичных для разрядной плазмы, встречающейся в различных приложениях: рассматривались перечисленные три типа ФРЭЭ, а также промежуточные формы.
3. Была исследована связь между формой зависимости актинометрического коэффициента от электронной температуры T_e и соотношением между T_e и энергиями излучающих состояний изучаемого атома и актинометра.

II. Исследование процессов, определяющих плотность атомов N в стационарной плазме N₂ промежуточного диапазона давлений

Было проведено экспериментально-теоретическое исследование кинетики атомов азота в плазме чистого N₂ промежуточного диапазона давлений (5-40 Торр) тлеющего разряда постоянного тока в кварцевой трубке с термо-стабилизацией стенки.

1. С помощью оптической диагностики плазмы (где ключевой диагностикой является метод актинометрии) были получены данные для приведённого поля, газовой температуры, степени диссоциации и вероятности рекомбинации атомов N на внутренней поверхности стенки трубки. Было экспериментально продемонстрировано, что вероятность рекомбинации зависит от разрядных условий и не является константой, как утверждается в некоторых работах.
2. Была создана аналитическая модель процессов с участием атомов N на поверхности кварцевой разрядной камеры для анализа полученных в эксперименте данных по вероятности рекомбинации атомов на поверхности.
3. С помощью всей совокупности полученных экспериментальных данных была определена величина эффективной константы скорости диссоциации (т. е. интегральной по всем возможным каналам) в широком диапазоне величины приведённого поля E/N (от 40 до 120 Тд).
4. Также, совокупность полученных экспериментальных данных позволила верифицировать кинетическую схему самосогласованной одномерной модели разряда. В свою очередь, данная верифицированная модель позволила определить механизм диссоциации N₂ в рассматриваемых условиях.

III. Исследование процессов, определяющих плотность атомов О в стационарной плазме О₂ промежуточного диапазона давлений

Было проведено исследование кинетики атомов кислорода в ВЧ плазме чистого О₂ промежуточного диапазона давлений (10-100 Торр) с помощью оптических диагностик плазмы и аналитической модели поверхностных и объёмных потерь атомов кислорода.

1. С помощью методов оптической эмиссионной спектроскопии и спектроскопии поглощения были получены радиальные распределения (профили) ключевых характеристик разряда: газовой температуры, приведённого поля, концентрации атомов О и молекул озона.

2. На основе этой совокупности экспериментальных данных был проанализирован вклад поверхностной и объёмной рекомбинации в потери атомов кислорода в рассматриваемых условиях с помощью независимой комбинированной аналитической модели. Анализ подтвердил важность как поверхностных, так и объёмных процессов потерь. Был выявлен механизм потерь атомов О в плазме О₂ в рассматриваемых условиях, и показано, что высокий разогрев играет важную роль в этом механизме.
3. С помощью аналитической модели была определена величина полной скорости потерь атомов О в зависимости от разрядных условий.
4. Независимо, полная скорость потерь атомов кислорода определялась с помощью методов время- и пространственно-разрешённой актинометрии. В целом, результаты актинометрии хорошо согласуются с результатами аналитической модели. Однако, в случае пространственно-разрешённой актинометрии согласие наблюдается лишь для низких вложенных мощностей и высоких давлений. По всей видимости, это связано с невозможностью полностью устранить искажения наблюдаемых радиальных профилей [O(³P)]/N при других режимах. Эти искажения возникают из-за интенсивного излучения из пристеночных областей разряда.

Публикации автора по теме диссертации в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и Web of Science

A1 Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I. and Rakhimov A. T. 2017 “Actinometry of O, N and F atoms” *Journal of Physics D: Applied Physics (United Kingdom)* **50** 075202. Doi: 10.1088/1361-6463/50/7/075202. **Impact Factor: 2.829.**

A2 Volynets A. V., Lopaev D. V. and Popov N. A. 2016 “Mechanism of N₂ dissociation and kinetics of N(⁴S) atoms in pure nitrogen plasma” *Journal of Physics: Conference Series (United Kingdom)* **768** 012006. Doi: 10.1088/1742-6596/768/1/012006. **Impact Factor: 0.24.**

A3 Volynets A. V., Lopaev D. V., Rakhimova T. V., Chukalovsky A. A., Mankelevich Y. A., Popov N. A., Zotovich A. I. and Rakhimov A. T. 2018 “N₂ dissociation and kinetics of N(⁴S) atoms in nitrogen DC glow discharge” *Journal of Physics D: Applied Physics (United Kingdom)* **51** 364002. Doi: 10.1088/1361-6463/aad1ca. **Impact Factor: 2.829.**

A4 Volynets A. V., Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Bogdanova M. A. and Rakhimov A. T. 2019 “Volume and surface loss of O(³P) atoms in O₂ RF discharge in quartz tube at intermediate pressures (10 - 100 Torr)” *Journal of Physics D: Applied Physics (United Kingdom)* **52** 395203. Doi: 10.1088/1361-6463/ab28dc. **Impact Factor: 2.829.**

Список литературы

- [1] K.-D. Weltmann *et al.*, “The future for plasma science and technology,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 16, no. 1, p. 1800118, Jan. 2019.
- [2] K. J. Kanarik, S. Tan, and R. A. Gottscho, “Atomic Layer Etching: Rethinking the Art of Etch,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 16, pp. 4814–4821, Aug. 2018.
- [3] A. Fukazawa, “Method of plasma-enhanced atomic layer etching.” Google Patents, 19-Jul-2016.
- [4] M. R. Baklanov *et al.*, “Impact of VUV photons on SiO₂ and organosilicate low-k dielectrics:

- General behavior, practical applications, and atomic models,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 1, p. 11301, Feb. 2019.
- [5] V. Cremers, R. L. Puurunen, and J. Dendooven, “Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 2, p. 21302, Apr. 2019.
 - [6] M. Kariniemi *et al.*, “Conformality of remote plasma-enhanced atomic layer deposition processes: An experimental study,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, no. 1, p. 01A115, Nov. 2011.
 - [7] J. P. Booth *et al.*, “Oxygen (3P) atom recombination on a Pyrex surface in an O₂ plasma,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, p. 55005, 2019.
 - [8] Y. Kawai, K. Sasaki, and K. Kadota, “Comparison of the fluorine atom density measured by actinometry and vacuum ultraviolet absorption spectroscopy,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 36, no. 9 A/B, 1997.
 - [9] P. S. Ganas, E. J. Stone, E. C. Zipf, P. S. Ganas, E. J. Stone, and E. C. Zipf, “Excitation of atomic nitrogen by electron impact,” *J. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 10, pp. 5411–5414, 1973.
 - [10] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 14, pp. 722–733, 2005.
 - [11] Y. C. Kim and M. Boudart, “Recombination of O, N and H atoms on silica: kinetics and mechanism,” *Langmuir*, vol. 7, no. 37, pp. 2999–3005, 1991.
 - [12] D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, and S. M. Zyryanov, “Surface recombination of oxygen atoms in O₂ plasma at increased pressure: I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 1, p. 015201, 2011.
 - [13] D.I. Slovetsky, *Mechanisms of Chemical Reactions in Nonequilibrium Plasmas (in Russian)*. Moscow: Nauka, 1980.
 - [14] R. A. Young and G. Black, “Excited-State Formation and Destruction in Mixtures of Atomic Oxygen and Nitrogen,” *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 10, pp. 3741–3751, May 1966.
 - [15] R. Atkinson *et al.*, “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 6, pp. 1461–1738, 2004.