

04:07

Диагностика индуктивной плазмы методом диодной лазерной спектроскопии поглощения

© А.А. Большаков,¹ Б.А. Круден²

¹ Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,
Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

² NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA
e-mail: alexandb@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2007 г.)

Диодный лазер с вертикальным резонатором (VCSEL) использовался как источник перестраиваемого излучения для измерений усредненной по радиусу температуры газа в индуктивном плазменном реакторе. Сканировалось доплеровское уширение поглощения метастабильных атомов Ag на линии 763.51 nm в аргоновой и аргоно-азотной плазме (3, 45 и 90% N₂ в Ar) при давлении 0.5–70 Pa и мощности 100 и 300 W. Результаты были сопоставлены с вращательной температурой азота N₂. Разница в усредненных вращательной и доплеровской температурах связана с неоднородным распределением как температуры, так и термометрических частиц (Ag* и N₂*) в пространстве. Расчет этих распределений произведен в рамках неравновесной гидродинамической модели плазмы. Целью работы являлась разработка методики бесконтактных измерений температуры и концентраций различных частиц в реакторе при помощи миниатюрного сенсора.

PACS: 52.70.Kz, 52.65.-y

Введение

В микроэлектронной промышленности используются разнообразные технологические плазменные процессы, например, плазменное травление, ионная имплантация, плазмохимическое выращивание слоев, удаление слоев путем их распыления, плазменная чистка поверхностей и другие. При этом применяются различные газовые смеси и различные типы реакторов. Плазменное травление обычно производится при давлении 0.1–10 Pa, но для изотропного удаления слоев или очистки внутренних поверхностей реактора часто требуется увеличение давления до ~ 1000 Pa. Многие процессы чрезвычайно чувствительны к температуре газа в плазме, которая, в свою очередь, сама зависит от условий процесса. В настоящее время для косвенной оценки температуры плазмы используются показания встроенных в стенку реактора термпар, которые при своей весьма малой точности реагируют с большим временем запаздывания и интегрирования.

При изготовлении микроэлектроники вероятность брака из-за неожиданного внесения загрязнений или малых отступлений от стандартного технологического процесса возрастает с увеличением функциональной плотности интегральных схем. Поэтому в современных технологиях производства необходимы как непрерывный мониторинг кинетики реакций, локальных значений температуры и других физических параметров плазмы, так и измерение концентраций различных частиц в плазме в реальном времени, что, в свою очередь, способствует лучшему пониманию механизмов загрязнения и предоставляет возможность оптимизации технологических операций.

Диагностика методом поглощения с источниками на основе диодных лазеров является идеальным способом ненарушающего контроля локальных параметров в плазме и может достигаться путем измерения интенсивностей поглощения и профилей доплеровского уширения спектральных линий частиц в газоразрядной плазме. Регистрировать сигнал можно непосредственно фотодиодом без использования дисперсионных оптических приборов (монокроматоров, спектрометров). При этом высокая разрешающая способность определяется узостью спектральной линии лазера.

В литературе имеется множество оригинальных публикаций, где описаны различные экспериментальные применения диодных лазеров как источников перестраиваемого излучения для детектирования поглощения атомами: уже более двадцати элементов: Al, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Gd, Hg, I, In, K, La, Li, Mn, Pb, Rb, Sm, U, Y, Zr (см. краткий обзор в [1,2]). Примерно в два раза больше элементов, в принципе, можно определять при использовании удвоенной частоты генерации диодных лазеров [3,4]. Диодные лазеры можно модулировать на частотах до 100 MHz, что в сочетании с синхронным детектированием на основной или более высоких гармониках позволяет отсекайть низкочастотные составляющие шумов и влияние дрейфов. Кроме того, спектральное разрешение диодных лазеров достаточно для прямой селекции изотопов легких (Li) и тяжелых (U) элементов. Одновременное определение нескольких компонентов можно осуществлять в мультиплексорных схемах с несколькими диодными лазерами.

Диодные лазеры также активно применялись для определения концентраций метастабильных и излучающих атомов и ионов аргона, криптона и ксенона [5–12],

измерения температуры газа в плазме инертных газов [6–14] для определения концентраций возбужденных атомов хлора, фтора, кислорода и водорода [15–17]. Большинство предыдущих работ было выполнено с использованием телекоммуникационных диодных лазеров, которые в одномодовом режиме генерируют узкую линию (не более 10^{-4} nm), ширина которой определяется резонатором Фабри–Перо, образованным боковыми гранями полупроводникового кристалла. Такие лазеры капризны и часто претерпевают неконтролируемые скачки с одной оптической моды на другую, а диапазон их плавной перестройки в пределах одной моды обычно составляет всего лишь от ~ 0.03 до ~ 0.3 nm.

Диодные лазеры с вертикальным резонатором (VCSEL) в одномодовом режиме можно плавно перестраивать в диапазоне от одного до нескольких нанометров. Поэтому они быстро получили признание [18–23] как наиболее удобные для спектроскопии вследствие их широкого диапазона перестройки по длине волны, линейности и быстроты отклика.

Вся совокупность элементарных процессов, происходящих в плазменных реакторах при производстве микроэлектроники, полностью еще не исследована даже в простейшем случае аргоновой плазмы. При давлении от 10 Па до 10 кПа метастабильные атомы играют важную роль в процессах ступенчатого возбуждения и ионизации [24,25], но при более высоких и более низких давлениях часто преобладает прямая ионизация [13,26]. Определяющие механизмы изменяются в зависимости от условий и режимов эксплуатации плазменных реакторов.

Целью настоящей работы являлась разработка методики, которую можно было бы применять в реальном времени для бесконтактного измерения температуры и концентраций различных частиц в реакторе при помощи миниатюрного сенсора. В нашей работе исследованы возможности применения диодного лазера с вертикальным резонатором для „ненарушающей“ диагностики плазмы [27] в реакторе с индуктивной связью, аналогичном тем, которые используются в современной полупроводниковой промышленности.

Эксперименты проводились во время командировки одного из авторов в исследовательский центр НАСА им. Дж.С. Эймса (Ames Research Center) в Калифорнии.

1. Экспериментальная часть и методика

Для сканирования профиля линии поглощения аргона 763.51 nm использовался миниатюрный диодный лазер с вертикальным резонатором (Specdilas V-770). Результаты оптических измерений, выполненных вдоль горизонтальной (в середине вертикальной) оси реактора, стали значения температуры газа, усредненные по радиусу реактора. Использовался плазменный реактор [28] низкого давления с плоской спиралевидной катушкой индуктивности (вверху реактора) и заземленным нижним электродом. Индуктивно-связанная плазма (ИСП)

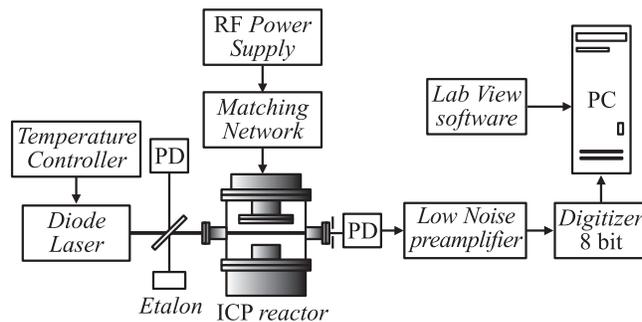


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментальной установки.

зажигались в аргоне и аргон-азотных смесях. Отношение потоков газов для приготовления смесей измерялось в объемных процентах. Скорость прокачки рабочего газа составляла $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. Давление варьировалось от 0.5 до 67 Па. Подаваемая на катушку мощность от высокочастотного генератора (13.65 MHz) составляла 100 или 300 W, при этом отраженная мощность не превышала 1%.

Лазерное излучение проходило через центр кварцевых окон реактора (рис. 1). В качестве детектора вместо простого фотодиода использовался компактный щелевой спектрометр, снабженный приемником с зарядовой связью (ПЗС). Таким образом можно было одновременно детектировать спектры абсорбции и эмиссии. При регистрации эмиссии ширина входной щели спектрометра устанавливалась размером $50 \mu\text{m}$, а при регистрации абсорбции щель широко открывалась до 0.5 mm.

Спектрометр с камерой ПЗС применялся для того, чтобы иметь возможность разрешить эмиссионные спектры в целях данного исследования. Однако для диагностирования технологических процессов в плазменном реакторе спектрометр не является необходимым. Фотодиод с оптическим фильтром был бы достаточен для абсорбционных измерений, поскольку спектральное разрешение в данном случае определяется спектральной шириной лазерного излучения. Использувавшийся в настоящих экспериментах диодный лазер с вертикальным резонатором имел ширину линии излучения $1 \cdot 10^{-5}$ nm.

Длина волны диодного лазера периодически сканировалась через линию поглощения аргона 763.51 nm путем изменения температуры его корпуса от 29 до 23°C при стабилизированном анодном токе 4.9 mA. Мощность лазерного излучения составляла примерно 0.4 mW. Пространственная плотность мощности излучения находилась в пределах $0.3\text{--}5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ и менялась вдоль лазерного луча из-за его расходимости при прохождении через плазменный объем. Регистрировалась только центральная часть поперечного сечения лазерного пучка, размеры которой были ограничены 2–10 рядами пикселей ПЗС-камеры (0.05–0.24 mm) по вертикали и шириной входной щели по горизонтали (0.5 mm). Пространственного сканирования луча поперек плазменного реактора ни в вертикальной, ни в горизонтальной

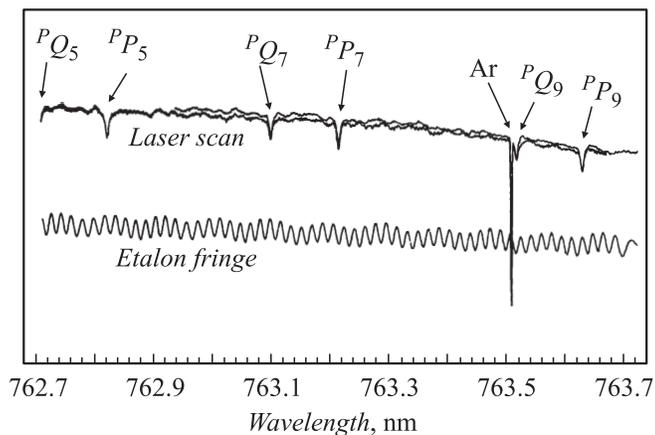


Рис. 2. Поглощение плазмой в аргоне и молекулярным кислородом атмосферного воздуха (вверху); интерференционный сигнал с эталона Фабри–Перо низкой добротности (внизу).

плоскости не предпринималось. С целью рутинной калибровки перестраиваемой длины волны лазера в оптическую схему установки были включены дополнительная кварцевая пластина-делитель пучка и кварцевое „окошко“ толщиной 11 mm, которое выполняло роль эталона Фабри–Перо низкой добротности. Периодические изменения интенсивности (см. рис. 2), отраженной от этого эталона части пучка во время сканирования лазера по длине волны (вследствие эффекта интерференции), регистрировались кремниевым фотодиодом.

При каждом сканировании лазера по спектру производилась одновременная калибровка длины волны лазера в зависимости от времени при помощи интерференционного сигнала с эталона. Цифровые данные по максимумам и минимумам интенсивности отражения от эталона аппроксимировались квадратичной функцией, и таким образом точно определялись моменты экстремумов на шкале времени. В свою очередь, по зависимости достижения этих экстремумов от времени воссоздавалась зависимость перестройки длины волны лазера от времени. Правильность такой упрощенной процедуры калибровки проверялась двумя независимыми способами: путем сравнения с известными длинами волн вращательных линий молекулярного кислорода из атмосферного воздуха (рис. 2) и сравнения с показаниями спектрометра, отградуированного по спектру аргон-ртутной лампы. Неопределенность относительной калибровки длины волны лазера по упрощенной процедуре составляла $< 4\%$, что было меньше общей погрешности измерений.

Профиль линии поглощения аргона аппроксимировался гауссовским контуром с квадратичной коррекцией фона, в которой учитывалось плавное изменение интенсивности лазерного излучения вблизи линии поглощения. В наших экспериментах при давлении < 100 Па и относительно низкой концентрации электронов ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) столкновительное уширение спектральных линий было незначительным. Поэтому

аппроксимация уширения фойхтовским контуром содержала пренебрежимо малую лоренцевскую компоненту и приводила практически к тем же результатам, что и аппроксимация простым доплеровским контуром. Таким образом, температура газа в плазме определялась на практике по ширине доплеровского контура. Окончательные значения температуры усреднялись за 4–8 последовательных циклов сканирования лазера. Стандартное отклонение вследствие случайных погрешностей составляет от 15 до 60 К в зависимости от условий эксперимента. Однако стандартное отклонение, определяемое лишь процедурой аппроксимации, не превышает нескольких градусов Кельвина и, следовательно, воспроизводимость измерений может быть улучшена.

Вращательная температура определялась из эмиссионных спектров молекулы азота ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$), соответствующих переходам с колебательными $\nu = 0-4$ и вращательными $J = 0-81$ квантовыми числами. Факторы Хёнля–Лондона вычислялись для оптически разрешенных переходов $\Delta J = -1, 0, 1$ и затем рассчитывались вероятности этих переходов. Интенсивности эмиссионных спектров вычислялись с учетом факторов Франка–Кондона для каждого колебательного уровня, а также больцмановских факторов для верхних уровней. При этом использовались спектроскопические константы [29], а процедура аппроксимации молекулярных спектров была сходной с описанной ранее в [27,30]. В синтезированный спектр N_2 добавлялись линии аргона и вводилась аппаратная функция спектрометра, затем полученный спектр сравнивался с экспериментальным. После процедуры оптимизации с вращательной и колебательной температурами в качестве подгоночных параметров их значения определялись из условия минимизации суммы квадратов разницы между синтезированным и наблюдаемым спектрами.

В большинстве случаев соответствие синтезированного и наблюдаемого спектров было хорошим, что указывало на больцмановское равновесие во вращательных уровнях состояния $N_2C^3\Pi_u$. Полосы в излучении азота были сплошными, т.е. не разрешенными на отдельные вращательные линии (при этом в расчетах спектров полос основной вес вносили низкие наиболее заселенные вращательные уровни). Отступления формы экспериментальных спектров от соответствующих расчетов по больцмановскому распределению вращательных заселенностей имели место лишь при переходе разряда из индуктивного режима в емкостной, когда в заселение состояния $C^3\Pi_u$ вносили вклады несколько конкурирующих процессов, но термализация вращательных уровней не достигалась.

Для того чтобы определяемая по спектрам излучения азота вращательная температура была близка к температуре газа в плазме, должны выполняться определенные условия [31]. Здесь считается, что температуры поступательного движения молекул и больцмановского распределения по вращательным уровням в основном состоянии $N_2X^1\Sigma_g^+$ совпадают. Предполагается, что до-

минирующим процессом заселения излучающего состояния $N_2C^3P_u$ является прямой электронный удар, и при этом выполняется приближение Франка–Кондона. Другие каналы заселения (каскадные и ступенчатые переходы, неупругие столкновения, рекомбинация, химические реакции), а также чисто вращательное возбуждение молекул электронами считаются несущественными. В таких условиях, если спонтанное излучение является основным каналом гибели состояния C^3P_u , и время жизни вращательных уровней не зависит от вращательного квантового числа, то (следуя Б.П. Лаврову [31,32]) реализуется соотношение

$$T_{\text{rot}} = \frac{B_C}{B_X} T_{\text{gas}}, \quad (1)$$

где T_{rot} и T_{gas} — определяемая вращательная температура и температура газа, а B_C и B_X — спектроскопические вращательные постоянные состояний C^3P_u и $X^1\Sigma_g^+$ азота соответственно. Поскольку отношение постоянных B_C и B_X близко к единице, то вращательная и газовая температуры приблизительно равны. Нами использовались результаты гидродинамической модели плазмы для оценки влияния побочных процессов возбуждения азота на вращательную температуру, и авторы пришли к выводу, что в большинстве случаев в данных условиях этим влиянием можно пренебречь (см. ниже).

2. Калибровка длины волны диодного лазера

Очень близко к линии аргона 763.51 nm находится линия PQ_9 молекулярного кислорода 763.52 nm, соответствующая переходу (0,0) второй положительной системы $O_2b^1\Sigma_g - X^3\Sigma_g$. Поэтому было удобно для проверки калибровки длины волны рестраиваемого лазера использовать вращательную структуру окружающего реактор (внешнего) атмосферного кислорода. Поглощение кислорода было практически незаметным в большинстве экспериментов, когда входная щель спектрометра располагалась в непосредственной близости от выходного окна плазменного реактора.

Две записи спектров поглощения, представленных на рис. 2, были сделаны при увеличенной длине оптического пути лазерного луча в воздухе (весь путь — 4 m). Оба спектра хорошо согласуются между собой, хотя снимались при разных скоростях сканирования. При более быстром сканировании удается прописать пять линий кислорода, начиная с больших длин волн ($PQ_9, PQ_9, PP_7, PQ_7, PP_5$), а также крыло линии PQ_5 на коротковолновом конце спектра. Длина волн и волновые числа этих линий вместе с используемой нами линией аргона указаны в таблице (данные по кислороду взяты из [33]).

На рис. 2 показан интерференционный сигнал, поступающий во время сканирования с эталона Фабри–Перо низкой добротности. Данный сигнал использовался для

Линии молекулярного кислорода [33] и линия аргона, сканируемые диодным лазером

Линия	Длина волны, nm	Волновое число, cm^{-1}
$O_2 P_9$	763.63	13091.71
$O_2 Q_9$	763.52	13093.65
Ar	763.51	13093.79
$O_2 P_7$	763.22	13098.85
$O_2 Q_7$	763.10	13100.82
$O_2 P_5$	762.82	13105.82
$O_2 Q_5$	762.70	13107.63

калибровки длины волны диодного лазера и представлял одну из высших поперечных мод, образующихся в оптическом плече между эталоном, делителем пучка и кремниевым фотодиодом (рис. 1). Высшая мода использовалась для того, чтобы избавиться от нежелательной модуляции основной оптической моды TEM_{00} из-за дополнительных интерференций с отражением от входного окна реактора. При этом свободный спектральный интервал эталона (т.е. период интерференционного сигнала на рис. 2) на более высоких поперечных модах получается меньше, чем на основной. Влияние отражения от входного окна реактора приводило к некоторой (слабой, но заметной на рис. 2) модуляции интерференционного сигнала с более долгим периодом даже и на рабочей высшей поперечной моде. Интенсивность лазерного излучения несколько возрастала во время сканирования по мере охлаждения корпуса диодного лазера с помощью термоэлектрических элементов Пельтье.

3. Определение концентраций метастабильных атомов аргона

Усредненные вдоль оси наблюдения значения концентраций метастабильных атомов аргона $3p^54s^3P_2$, измеренные по поглощению излучения диодного лазера на линии 763.51 nm, представлены на рис. 3 в зависимости от давления 100%-ного аргона или азот-аргоновых смесей. При подсчете концентраций метастабильных атомов длина пути поглощения в плазме предполагалась равной внутреннему диаметру реактора (25 cm). Между тем область свечения плазмы с высокой концентрацией электронов и большой скоростью возбуждения атомов была ограничена, грубо говоря, диаметром индукционной катушки (10 cm). Но концентрация метастабильных атомов обусловлена преимущественно балансом между их возбуждением и дезактивацией при столкновениях с электронами и, следовательно, не следует ожидать резкого уменьшения их концентрации в темных областях реактора. Метастабильные атомы могут диффундировать из центральных областей плазмы, значительным образом перераспределяться по всему реактору и лишь в самой непосредственной близости к стенкам реактора быстро убывать в своей концентрации. Они могут также

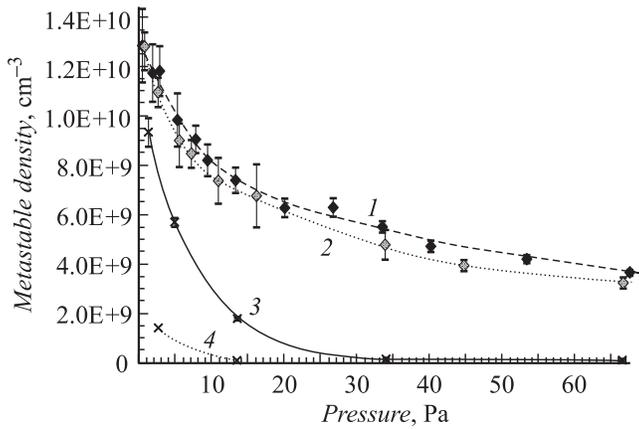


Рис. 3. Экспериментальные значения концентраций метастабильных атомов аргона в зависимости от давления, измеренные при мощности питания плазмы 100 W в аргоне (1) и 3% N₂-Ar (2); то же при мощности 300 W в смесях с 45 (3) и 90% N₂-Ar (4).

частично проникать и внутрь объема патрубков окон реактора (см. рис. 1), что добавляет еще по 12.5 см оптического пути с каждой стороны реактора. Однако эти возможные добавки не учитывались при подсчете концентраций метастабильных атомов. Все когерентные эффекты, стимулированное излучение и лазерная флуоресценция также считались пренебрежимо малыми.

При более низких давлениях не было обнаружено в пределах случайных погрешностей никакой существенной разницы между концентрациями метастабильных атомов в чистом аргоне и в 3%-ой смеси азота с аргонem. При более высоких давлениях концентрации метастабильных атомов немного уменьшаются, если добавляется азот. Это связано со снижением концентрации электронов из-за введения азота (плазмохимические процессы с азотом включают быстрый канал диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов N₂⁺ с константой скорости около $0.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$). Более того, скорость тушения метастабильных атомов $3p^54s^3P_2$ молекулами азота намного больше, чем самим аргонem (константа скорости тушения азотом — $3.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [34], а аргонem — $2.1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [35]). Значит, при низких давлениях доминирует дезактивация метастабильных атомов электронами. С повышением давления относительное влияние электронов уменьшается, а влияние молекулярного азота увеличивается. На шкале давлений прохождения концентрации метастабильных атомов через максимум, чего можно было бы ожидать, здесь не наблюдалось, поскольку давления ниже 0.5 Pa в данной работе не исследовались.

Основываясь на результатах, представленных на рис. 3, можно заключить, что добавки азота в аргон при низких давлениях имеют эффект простого разбавления. Так, концентрация метастабильных атомов аргона в смеси 45% N₂-55% Ar при давлении 2.7 Pa была оценена как $7.8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, что точно в 5.5 раза больше, чем $1.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, измеряемых в смеси 90% N₂-10% Ar

при тех же значениях давления и мощности (рис. 3). Однако при сравнении результатов измерений в смесях 45% N₂-55% Ar и 90% N₂-10% Ar при 13.6 Pa оказывается, что концентрация метастабильного аргона более чем в три раза ниже концентрации, которая определялась бы фактором разбавления. Это происходит по двум причинам: тушение метастабильных атомов аргона молекулами азота становится более интенсивным с возрастанием давления и возрастает газофазная диссоциативная рекомбинация N₂⁺, тем самым уменьшая концентрацию электронов в азотсодержащих смесях относительно 100%-ой аргоновой плазмы, которая в основном рекомбинирует только на стенках и других поверхностях.

4. Определение температуры газа в плазме

Результаты определения температуры газа по доплеровскому уширению линии поглощения аргона и по вращательным спектрам излучения молекул азота представлены на рис. 4. Здесь предполагается, что по отношению к кинетическим энергиям любых нейтральных частиц плазма находится в равновесном состоянии, характери-

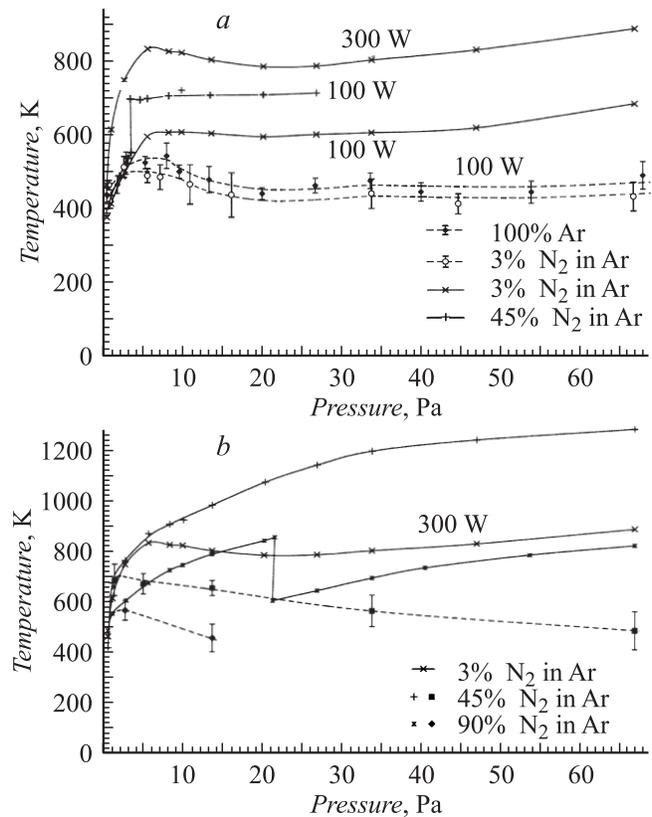


Рис. 4. Температура газа, измеренная при мощности 100 (a) и 300 W (b). Сплошные кривые — вращательная температура N₂; пунктир — доплеровская температура Ar. Одни и те же данные по вращательной температуре смеси 3% N₂-Ar (300 W) представлены на рисунках (a) и (b) для сравнения.

зуюмом общей температурой газа. Экспериментально полученные значения доплеровской и вращательной температур являлись эффективными (интегральными) величинами, усредненными вдоль оси наблюдения с весом по нескольким факторам, включающим пространственное распределение концентраций термометрических частиц. Эти распределения различаются для разных частиц. Излучающие молекулы азота могут существовать лишь в центральной, светящейся части плазмы, поскольку их радиационное время жизни является очень коротким (40 ns для $C^3\Pi_u$ [36]). Но эффективное время жизни метастабильных атомов аргона значительно больше ($\sim 1-1000 \mu s$) и, следовательно, они формируют более широкое распределение, заполняя темную периферию ближе к стенкам реактора. Таким образом, вращательная температура характеризует температуру газа только в центральной части реактора, куда непосредственно закачивается энергия от высокочастотного источника питания, а измерения по доплеровскому уширению приводят к эффективной температуре газа, усредненной по большому объему внутри плазменного реактора.

Градиенты концентраций и температуры, существующие внутри реактора, оказывают значительное влияние на определение усредненной вдоль оси наблюдения формы линии поглощения и получаемой в результате эффективной температуры. В случае доплеровского уширения спектральной линии интенсивность поглощения должна быть проинтегрирована вдоль всего пути лазерного луча через реактор

$$I_{\text{Doppler}}(\lambda) \sim \int_{-R}^R \frac{n_{\text{Ar}^*}(r)}{\sqrt{T_{\text{gas}}(r)}} \exp\left(-\frac{c^2 m_{\text{Ar}}}{2kT_{\text{gas}}(r)} \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda}\right)^2\right) dr, \quad (2)$$

где λ — длина волны лазера, а λ_0 — длина волны центра линии поглощения аргона. Функции n_{Ar^*} и T_{gas} (концентрация метастабильных атомов аргона и температура газа соответственно) зависят от положения в пространстве и должны интегрироваться вдоль всего радиуса реактора R . Данное выражение содержит также константу Больцмана k , скорость света c и массу атома аргона m_{Ar} . Из выражения (2) следует, что области с наибольшей концентрацией метастабильных атомов вносят наибольший вес в интенсивность поглощения. Однако это не просто взвешенное по концентрациям усреднение, а более сложное, поскольку сюда входит еще нормирующий фактор $(T_{\text{gas}})^{-1/2}$ и вес экспоненциального члена, который зависит от температуры и длины волны. Тем не менее при таком взвешенном усреднении интегральный контур линии поглощения остается гауссовским и соответствует единственной усредненной по оси наблюдения температуре газа.

Чтобы показать разницу в температурах, получаемых при разных способах усреднения мы использовали результаты расчета (см. ниже) пространственных распределений n_{Ar^*} и T_{gas} . Для 27 Pa и 300 W расчетный максимум температуры в центре реактора ($r = 0$) соста-

вил 629 K, а взвешенное по концентрациям усреднение вдоль оптической оси имело результатом 522 K. При этих условиях точно определенная по уравнению (2) усредненная температура составила 509 K (значительно меньше, чем в центральном максимуме, но лишь немного меньше, чем полученная простым взвешиванием по концентрациям n_{Ar^*}). Эта разница уменьшается при более низких температурах.

Экспериментально полученные доплеровские температуры в 100%-ом аргоне и в смеси 3% N_2 —Ar были близки (рис. 4, *a*), но температура в смеси 3% N_2 —Ar на графике кажется чуть меньшей, хотя различия находятся в пределах погрешности измерений. Из трех исследованных азот-аргоновых смесей наибольшая температура газа (1285 K при мощности 300 W) получалась при содержании 45% N_2 в аргоне (рис. 4, *b*). Возможно, это объясняется нагревом газа за счет диссоциации молекул [37].

При давлении ниже 4 Pa все значения температур, измеренных при мощности 100 W в чистом аргоне и азот-аргоновых смесях вплоть до 45% N_2 , хорошо согласуются друг с другом внутри погрешностей эксперимента (рис. 4, *a*). Подобное согласие наблюдается также при мощности 300 W и давлении менее 2 Pa (рис. 4, *b*). Аналогичные результаты были получены в [38], где добавки азота в аргоновую плазму (до 50% N_2) при 1.3 Pa не приводили к изменению температуры газа. Равенство вращательной и доплеровской температур означает либо отсутствие температурных градиентов по объему из-за быстрой диффузии, либо подобие пространственных распределений обеих термометрических частиц (Ar^* и N_2^*) при низких давлениях. Оба фактора могут действовать одновременно.

Однако при более высоком давлении значения вращательной и доплеровской температур отличались друг от друга. Этот факт указывает на более выраженные градиенты в пространственных распределениях температуры и термометрических частиц. Например, при 67 Pa в смеси 45% N_2 —Ar измеряемая доплеровская температура была на 800 K ниже, чем соответствующая вращательная температура (рис. 4, *b*). Такое различие связано с разницей в распределениях термометрических частиц по объему реактора и, следовательно, с разницей в эффективной длине пути, по которому температура усреднялась в эксперименте. Если бы никаких изменений в профилях концентраций по радиусу не было, то температура газа поднималась бы монотонно с увеличением давления, поскольку при этом частота упругих столкновений и скорость передачи энергии от ионов к нейтральным частицам возрастают, а диффузия замедляется.

Как следует из наблюдений, вращательная температура азота возрастала с повышением давления и мощности. Подобное увеличение температуры газа в индуктивной плазме было ожидаемым, поскольку механизмы разогрева газа пропорциональны частоте столкновений электронов и ионов с нейтральными частицами, в то время

как главные процессы остывания лишь слабо зависят от давления [39]. Однако при большом содержании азота (45 и 90%) наблюдались резкие скачки температуры при 3.5 Па (100 W, 45% N₂) и 21 Па (300 W, 90% N₂), связанные со скачкообразной сменой режима связи в плазме от индуктивного к емкостному (см. рис. 4). Переход режима плазмы к емкостному хорошо заметен визуально, поскольку происходит явное ослабление интенсивности излучения, что связано с резким уменьшением (на порядок величины) концентрации электронов [40,41]. Уменьшение концентрации заряженных частиц вызывает снижение частоты столкновений электронов и ионов с нейтральными частицами и, как следствие, падение температуры газа.

В случае смеси 45% N₂–Ar при мощности 100 W вращательная температура азота неожиданно увеличилась при переходе в емкостной режим и оставалась постоянной при дальнейшем увеличении давления. Видимо, в данном случае измеряемая вращательная температура не находится в равновесии со средней температурой газа в плазме. Отступление от равновесия может быть связано с неупругой передачей энергии от метастабильных атомов аргона к молекулам азота [40]. Вполне возможно, что, когда азот является малым компонентом в преимущественно аргоновой плазме, это и приводит к росту вращательного возбуждения молекул N₂ в состояниях C³Π_u [42]. Значит, чтобы определить, являются ли корректными измерения вращательной температуры в индуктивной плазме, следует сравнить вклады двух различных процессов заселения излучающего состояния N₂C³Π_u, один из которых не изменяет максвелловского распределения по вращательным уровням азота (электронный удар), а второй — изменяет (передача возбуждения от метастабильного аргона).

Скорость прямого возбуждения N₂C³Π_u из основного состояния N₂X¹Σ_g⁺ при столкновении с электронами может быть параметризована [43] в виде

$$Q_1 = 1.36 \cdot 10^{-8} T_e^{-0.138} e^{-\frac{11.03}{T_e}} n_e n_{N_2}, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

где размерность T_e задается в электрон-вольтах, а размерность концентраций частиц — в см⁻³. Скорость передачи возбуждения молекуле азота от метастабильных атомов Ar(3p⁵4s) можно оценить, используя известное сечение этой передачи [42]

$$Q_2 = 2.9 \cdot 10^{-14} \sqrt{\frac{T_{\text{gas}}}{300}} n_{\text{Ar}^*} n_{N_2}, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad (4)$$

где размерность T_{gas} задается в кельвинах. Согласно нашим расчетам (см. ниже), Q_1 всегда остается на 2–6 порядков больше, чем Q_2 в исследуемых нами условиях индуктивного разряда. Следовательно, в режиме индуктивной связи вклад передачи возбуждения от метастабильного аргона можно считать пренебрежимо малым. Однако такая передача бывает существенной при других условиях, например, в работе [42] в плазме послесвечения аргона с 2% N₂, где температура и кон-

центрация электронов были весьма низкими. В наших экспериментах в режиме емкостной связи при 100 W процесс передачи возбуждения мог быть достаточно эффективным, чтобы служить помехой для измерения вращательной температуры.

Процессы ступенчатого возбуждения состояния C³Π_u также могут приводить к искажению распределения вращательных заселенностей. Например, если бы среди механизмов заселения C³Π_u доминировал вклад переходов из метастабильного состояния азота A³Σ_u⁺, то коэффициент пропорциональности между газовой и вращательной температурами в выражении (1) следовало бы заменить на отношение $B_C/B_A = 1.25$, где B_A — вращательная постоянная состояния A³Σ_u⁺. По нашим оценкам, в индуктивном режиме доля метастабильных молекул N₂ может достигать ~ 10% от общего содержания азота. Поэтому было проведено примерное сравнение эффективностей прямого и ступенчатого каналов возбуждения с использованием нашей модели плазмы и данными [43,44]. Для оценочных вычислений скорость процесса ступенчатого заселения состояния C³Π_u через состояние A³Σ_u⁺ была нами параметризована в виде

$$Q_3 = 7.3 \cdot 10^{-9} T_e^{-1.18} e^{-\frac{7.95}{T_e}} n_e \sqrt{n_e n_{N_2}}, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad (5)$$

где размерность T_e задается в электрон-вольтах, а размерность концентраций частиц — в см⁻³. Скорость прямого возбуждения Q_1 определялась из выражения (3).

Представленные на рис. 5 результаты этих оценочных вычислений показывают, что канал ступенчатого возбуждения может играть существенную роль лишь при низкой температуре электронов. В наших экспериментах температура электронов находилась в диапазоне 1.5–3.5 eV и, следовательно, вклад ступенчатого

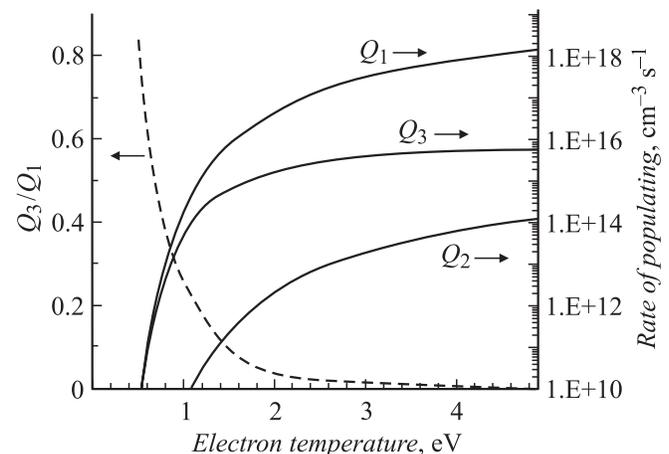


Рис. 5. Иллюстрация зависимостей от температуры электронов скоростей заселения состояния N₂C³Π_u (сплошные кривые в логарифмическом масштабе): Q_1 — прямого возбуждения электронами из основного состояния N₂X¹Σ_g⁺, Q_2 — передачи возбуждения от метастабильного аргона, Q_3 — ступенчатого возбуждения электронами через метастабильное состояние N₂A³Σ_u⁺. Пунктир — отношение скоростей ступенчатого и прямого заселения электронным ударом.

заселения S^3P_u не превышал 8%. Эти 8% способны вызвать лишь очень слабое перераспределение заселенностей вращательных уровней по сравнению с больцмановским распределением, формируемым прямым электронным ударом. В результате возможное изменение вращательной температуры за счет ступенчатого возбуждения в наших условиях не превышало 2%. Увеличение температуры электронов (например, за счет уменьшения давления при постоянной мощности) приводит к дальнейшему уменьшению относительного вклада ступенчатых процессов.

Стандартные отклонения для измерений температуры по доплеровскому уширению приведены на рис. 4, в то время как стандартные отклонения для вращательной температуры опущены. Случайные флуктуации определяемых величин вращательной температуры в большинстве случаев находились в пределах 1–2%, но были максимальными (до ± 50 K) при низких давлениях в 3%-ой смеси N_2 –Ar. Оценка общей погрешности определения вращательной температуры в индуктивном режиме (включая систематические ошибки) составила ± 50 K и ее значение уменьшалось с увеличением давления.

Поглощение аргона, регистрируемое в данных экспериментах, изменялось в пределах от 4.5 до 98%. Наиболее слабым оно было в смеси 90% N_2 –10% Ar, а наиболее сильным — в 100%-ой аргоновой плазме. Поскольку можно надежно регистрировать существенно более слабые сигналы поглощения, то малые концентрации аргона, в принципе, можно добавлять в любую плазму, не нарушая ее параметров и физического состояния, но получая возможность измерять уширение линий аргона. Таким образом, возбужденные атомы аргона могут быть использованы как термометрические частицы в широком круге задач.

5. Расчет параметров плазмы в гидродинамической модели

Доказательства существенных изменений пространственного распределения метастабильных атомов при изменении давления в реакторе также были получены с помощью компьютерных расчетов параметров плазмы чистого аргона в цилиндрических координатах. Для этого использовалась гидродинамическая модель, которая включала прямую ионизацию и возбуждение электронным ударом, упругие столкновения, обмен зарядами при столкновении ионов с нейтральными частицами, амбиполярную диффузию, ступенчатую ионизацию, пеннинговскую ионизацию при столкновении метастабильных атомов между собой, тушение электронами и атомами. Моделируемые процессы в плазме и их константы скорости были аналогичны используемым в работе [45]. Распределение по энергиям электронов, ионов и нейтральных частиц предполагалось максвелловским, но каждое со своей индивидуальной температурой T_e, T_i, T_{gas} . Самопоглощение излучения и

конвективные потоки внутри реактора не учитывались. Время нахождения атомов в реакторе определялось как функция их положения в пространстве таким образом, чтобы масса сохранялась, а скорость потока газа ($8 \text{ cm}^3/\text{min}$) и давление оставались постоянными по всему объему.

Расчитанные по данной модели (в вертикальном сечении реактора) пространственные распределения плотности поглощаемой плазмой мощности, концентрации n_e и температуры T_e электронов оказались весьма похожими на аналогичные контуры, полученные ранее в расчетах [46,47]. Моделирование распределения метастабильных атомов показывает, что максимум их концентрации при низких давлениях находится в центре реактора, но при увеличении давления сдвигается вверх и расходится из центра в стороны, формируя тороидальную структуру, примыкающую к индукционной катушке [27]. Тороидальное распределение является результатом внеосевой заправки высокочастотной энергии, характерной для индуктивных разрядов (из-за полой формы магнитного поля, формирующего плазму). При низких давлениях быстрая диффузия ограничивает образование высоких градиентов, в результате чего заряженные частицы и возбужденные атомы концентрируются в центре и образуют профили с медленным спадом концентрации на перифериях. При давлении около 5 Pa и выше формируются тороидальные распределения метастабильных атомов, что уже было ранее показано в нескольких работах [45,47–51], исследовавших подобные реакторы.

На рис. 6 показаны результаты расчета радиальных распределений температуры газа, температуры электронов и концентрации электронов при двух разных условиях в плазме. Радиальные распределения метастабильных атомов аргона для нескольких значений давления и мощности разряда представлены на рис. 7.

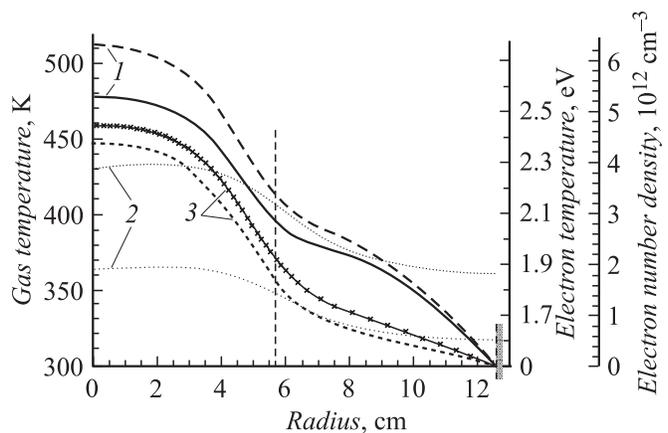


Рис. 6. Расчет радиальных распределений температуры газа T_{gas} (1), температуры электронов T_e (2) и концентрации электронов n_e (3) в аргоновой плазме. Условия: 13 Pa, 300 W (сплошные кривые); 27 Pa, 100 W (пунктир). Вертикальная пунктирная линия обозначает положение внутреннего края верхнего прижимного кольца реактора ($r = 5.7 \text{ cm}$).

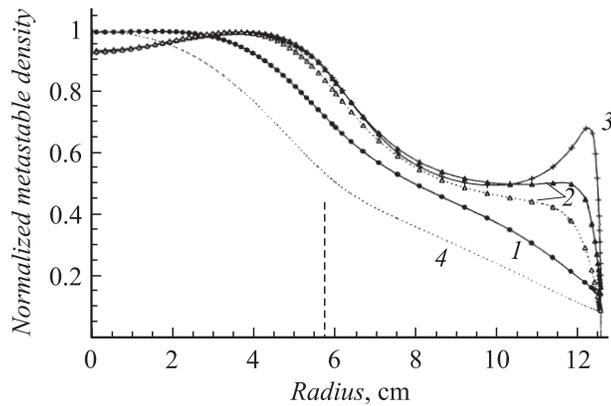


Рис. 7. Расчет радиальных распределений концентрации метастабильных атомов аргона при 300 W (сплошные кривые) и 100 W (пунктир). Значения нормированы на максимум каждого из радиальных профилей. Вертикальная пунктирная линия обозначает положение внутреннего края верхнего прижимного кольца реактора ($r = 5.7$ cm). 1 — 1.3, 2 — 13, 3 — 40, 4 — 1.1 Pa.

Расчетные кривые на рис. 6 и 7 иллюстрируют изменение параметров плазмы вдоль оптической оси реактора, проходящей через центр его кварцевых окон (см. рис. 1). Вертикальными пунктирными линиями на рис. 6 и 7 обозначено положение ($r = 5.7$ cm) внешнего края индукционной катушки, где одновременно находился внутренний край стального кольца, удерживающего кварцевый диск, которым закрыта индукционная катушка с целью отделить ее от плазмы. Хотя это прижимное кольцо несколько нагревается плазмой, степень нагрева неизвестна и поэтому температура кольца в расчете полагалась равной 300 K. Влияние холодного кольца на профиль температуры газа в реакторе хорошо заметно на рис. 6.

Благодаря высокой подвижности заряженных частиц в плазме расчетный максимум концентрации электронов всегда находился в центре реактора. Уменьшение концентрации электронов от центра к стенкам в аргоновой плазме происходит достаточно плавно как результат диффузии заряженных частиц через темные периферийные области по направлению к стенкам реактора, на которых они в конце концов рекомбинируют. При этом пространственное распределение электронов определяется амбиполярной диффузией ионов, которая происходит значительно быстрее диффузии нейтральных частиц. В разряде мощностью 100 W экспериментальные значения концентрации электронов составляли $2 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ при давлениях 1.3 и 6.7 Pa соответственно [28]. Рассчитанные в данной модели величины концентраций для этих же условий были $0.7 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Измеренная при 100 W и 6.7 Pa температура электронов в эксперименте оказалась равной 3.2 eV [28]. В расчете при этих условиях было получено значение температуры электронов в центре реактора 2.6 eV (2.8 eV — во внеосевом максимуме).

Расчетные профили температуры газа в пределах рассматриваемых условий (1–40 Pa; 100–300 W; 100% Ar) всегда оставались подобными друг другу, но отличались по величине. Однако эти профили при низких давлениях могли бы получиться несколько другими, если бы использовались скользящие граничные условия вместо жесткой привязки — 300 K на всех границах. В работе [45] показано, что при давлении 0.4 Pa скачок температуры на стенках реактора, т.е. отрыв температуры газа от температуры холодной стенки, может составлять 100–148 K, в результате чего радиальные профили температуры газа в реакторе оказываются почти плоскими. При увеличении давления этот скачок (эффект отрыва) температур уменьшается. Таким образом, в нашем расчете температура газа при самых низких давлениях оказалась занижена. В принципе, профили температуры газа должны изменяться от почти плоского однородного распределения при очень низком давлении до колоколообразного распределения при более высоком давлении (наш случай) и далее до торообразного профиля при еще более высоких (здесь не рассматриваемых) давлениях.

Расчет концентрации метастабильных атомов показал, что при давлениях около 1 Pa максимум их концентрации достигается в центре реактора. Но с увеличением давления и мощности возрастает температура газа, что вызывает значительное уменьшение плотности газа в центре реактора. В результате часть метастабильных атомов вытесняется из горячего центра как в стороны, так и вверх и вниз по направлению к холодным поверхностям реактора (боковые стенки, верхний кварцевый диск со стальным прижимным кольцом и нижний электрод). Нагрев газа в центре приводит к образованию локальных максимумов концентрации метастабильных атомов, формируемых около всех холодных поверхностей, если давление достаточно для установления соответствующих градиентов плотности. Наибольший из этих максимумов находится сверху в тороидальной зоне, где также располагаются максимумы закачки (поглощения) электромагнитной мощности и соответственно температуры электронов. Эффективное время жизни метастабильных атомов аргона составляло от $0.5 \mu\text{s}$ в горячей плазме при 27 Pa и 300 W до примерно 1 ms в наиболее холодных областях около стенок при 1 Pa и 100 W.

При давлении ~ 1 Pa пространственные распределения обоих видов термометрических частиц (метастабильные атомы аргона и возбужденные молекулы азота) характеризуются сходными колоколообразными профилями и, следовательно, результаты измерения температуры газа с их помощью хорошо согласуются между собой. При более высоких давлениях возбужденные молекулы азота концентрируются лишь в области светящейся плазмы, в то время как метастабильные атомы аргона перераспределяются по всему объему реактора. В результате при более высоких давлениях измеряемая (усредненная по радиусу) доплеровская температура оказывается ниже вращательной.

Заключение

В данной работе была продемонстрирована возможность создания миниатюрного ненарушающего сенсора, основанного на применении диодного лазера для определения температуры газа внутри индуктивного плазменного реактора в реальном времени. Результаты измерения температур по доплеровскому уширению поглощения аргона сравнивались с вращательными температурами молекул азота. Такое сравнение позволило сделать вывод о видоизменении пространственных распределений частиц и температуры газа в зависимости от условий в плазме. Обсуждены механизмы, ответственные за изменение пространственных распределений при изменении давления газа и мощности питания плазмы.

В качестве термометрических частиц в данной работе использовались метастабильные атомы аргона и молекулы азота. Однако любые частицы, поглощающие в пределах перестройки диодного лазера, могут служить в качестве термометрических. При этом спектроскопия поглощения на основе диодного лазера не требует дисперсионных оптических приборов. Высокое спектральное разрешение определяется шириной линии лазерного излучения ($< 10^{-4}$ nm). Таким образом, в принципе, сенсор для определения температуры газа может состоять из диодного лазера и двух фотодиодов.

В технологическом плазменном реакторе значения температуры газа отражают изменения процессов быстрее, чем вызванные ими изменения температуры поверхностей, поэтому при мониторинге температуры газа можно предсказать и выправить случайные нестабильности технологических процессов, которые могли бы привести к браку продукции. В принципе, можно определять температуру газа в любой точке реактора, если измерять не усредненную по радиусу абсорбцию, а лазерную флуоресценцию. Ранее лазерная флуоресценция, возбуждаемая диодными лазерами, уже использовалась в аналитических целях [52–59].

Чувствительность детектирования методом поглощения можно существенно увеличить, поставив зеркало с высокой отражающей способностью вместо окон реактора и используя так называемую спектроскопию времени затухания резонатора (СВЗР) [1]. Наши оценки показывают, что в этом случае нижний предел определения радикалов C_nH_m составляет $\sim 10^9$ см $^{-3}$, а радикалов CF_x — $\sim 10^{11}$ см $^{-3}$ [60]. Такой чувствительности будет достаточно для диагностики промышленных плазменных реакторов, используемых в технологиях изготовления микроэлектроники.

Список литературы

- [1] *Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М.* // Усп. хим. 2006. Т. 75. С. 322–338; <http://arxiv.org/physics/0607078>.
- [2] *Bol'shakov A.A., Cruden B.A., Sharma S.P.* // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5339. P. 415–426; <http://arxiv.org/physics/0608113>.
- [3] *Zybin A., Koch J., Wizemann H.D., Franzke J., Niemax K.* // Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 1–11.
- [4] *Anklam T.M., Berzins L.V., Braun D.G., Haynam C., Meier T., McClelland M.A.* // Surf. Coat. Technol. 1995. Vol. 76–77. P. 681–686.
- [5] *Tachibana K., Harima H., Urano Y.* // J. Phys. B. 1982. Vol. 15. P. 3169–3178.
- [6] *Baer D.S., Hanson R.K.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1992. Vol. 47. P. 455–475.
- [7] *de Regt J.M., Tas R.D., van der Mullen J.A.M.* // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 2404–2412.
- [8] *Beverini N., Gobbo G.D., Genovesi G.L., Maccarrone F., Strumia F., Paganucci F., Turco A., Andrenucci M.* // IEEE J. Quant. Electron. 1996. Vol. 32. P. 1874–1881.
- [9] *Porokhova I.A., Golubovskii Yu.B., Csambal C., Helbig V., Wilke C., Behnke J.F.* // Phys. Rev. E. 2002. Vol. 65. P. 046401.
- [10] *Suzuki M., Katoh K., Nishimiya N.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. Vol. 58. P. 2519–2531.
- [11] *Uhl R., Franzke J., Haas U.* // Appl. Phys. B. 2001. Vol. 73. P. 71–74.
- [12] *Timmermans E.A.H., van de Sande M.J., van der Mullen J.A.M.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. Vol. 12. P. 324–334.
- [13] *Leonhardt D., Eddy C.R., Shamamian V.A., Fernsler R.F., Butler J.E.* // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 2971–2979.
- [14] *Sadeghi N., van de Grift M., Vender D., Kroesen G.M.W., de Hoog F.J.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 835–837.
- [15] *Miclea M., Kunze K., Musa G., Franzke J., Niemax K.* // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. Vol. 56. P. 37–43.
- [16] *Baer D.S., Chang H.A., Hanson R.K.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1993. Vol. 50. P. 621–633.
- [17] *Aramaki M., Okumura Y., Goto M., Muto S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 44. P. 6759–6763.
- [18] *Zappe H.P., Hess M., Moser M., Hövel R., Gulden K., Gauggel H.-P., di Sopra F.M.* // Appl. Opt. 2000. Vol. 39. P. 2475–2479.
- [19] *Sanders S.T., Wang J., Jeffries J.B., Hanson R.K.* // Appl. Opt. 2001. Vol. 40. P. 4404–4415.
- [20] *Андреев С.Н., Балтаков Д.Ф., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н.* // Тез. Докл. XXIII Съезда по спектроскопии. Звенигород, 2005. С. 57–58.
- [21] *Silver J.A., Kane D.J.* // Meas. Sci. Technol. 1999. Vol. 10. P. 845–852.
- [22] *Vogel P., Ebert V.* // Appl. Phys. B. 2001. Vol. 72. P. 127–135.
- [23] *Schlosser E., Fernholz T., Teichert H., Ebert V.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. Vol. 58. P. 2347–2359.
- [24] *Баранов И.Ю., Демидов В.И., Колоколов Н.Б.* // Опт. и спектроск. 1981. Т. 51. С. 571–574.
- [25] *Ferreira C.M., Loureiro J., Ricard A.* // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 82–90.
- [26] *Boulos M.I., Fauchais P., Pfender E.* Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications. N.Y.: Plenum Press, 1994.
- [27] *Bol'shakov A.A., Cruden B.A., Sharma S.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. Vol. 13. P. 691–700.
- [28] *Kim J.S., Rao M.V.V.S., Cappelli M.A., Sharma S.P., Meyyappan M.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. Vol. 10. P. 191–204.
- [29] *Roux F., Michaud F., Vervloet M.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. Vol. 158. P. 270–277.
- [30] *Cruden B.A., Rao M.V.V.S., Sharma S.P., Meyyappan M.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 8955–8964.
- [31] *Лавров Б.П.* // „Химия плазмы“. Сб. науч. ст. Вып. 11 / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 45–92.

- [32] Драчев А.И., Лавров Б.П. // Теплофиз. выс. темп. 1988. Т. 26. С. 147–154.
- [33] Cheah S.-L., Lee Y.-P., Ogilvie J.F. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2000. Vol. 64. P. 467–482.
- [34] Velazco J.E., Kolts J.H., Setser D.W. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 4357–4373.
- [35] Kolts J.H., Setser D.W. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 4848–4859.
- [36] Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Молякин А.П., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Электронные переходы в двухатомных молекулах. 1. Силы электронных переходов, силы осцилляторов и времена жизни возбужденных состояний. ГСССД 12-80. М.: Изд-во стандартов, 1980.
- [37] Kiehlbauch M.W., Graves D.B. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 2047–2057.
- [38] Hebner G.A. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. P. 2624–2636.
- [39] Cruden B.A., Rao M.V.V.S., Sharma S.P., Meyyappan M. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 990–992.
- [40] Amorin J., Maciel H.S., Sudano J.P. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. Vol. 9. P. 362–365.
- [41] Kortshagen U., Gibson N.D., Lawler J.E. // J. Phys. D. 1996. Vol. 29. P. 1224–1236.
- [42] Бочкова О.П., Чернышева Н.В. // Опт. и спектроск. 1971. Т. 31. С. 677–681.
- [43] Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. N.Y.: Springer-Verlag, 2000.
- [44] Bacri J., Medani A. // Physica B & C. 1982. Vol. 112. P. 101–118.
- [45] Kiehlbauch M.W., Graves D.B. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 3539–3546.
- [46] Hash D.B., Bose D., Rao M.V.V.S., Cruden B.A., Meyyappan M., Sharma S.P. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 2148–2157.
- [47] Ramamurthi B., Economou D.J. // Plasma Sources Sci. Technol. 2002. Vol. 11. P. 324–332.
- [48] Rauf S., Kushner M.J. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 2805–2813.
- [49] McMillin B.K., Zachariah M.R. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 5538–5544.
- [50] Makabe T., Perović Z.L. // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 192. P. 88–114.
- [51] Augustyniak E., Filimonov S., Borysow J. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 4767–4771.
- [52] Walters P.E., Barber T.E., Wensing M.W., Winefordner J.D. // Spectrochim. Acta. Part B. 1991. Vol. 46. P. 1015–1020.
- [53] Zybin A., Schnürer-Patschan C., Niemax K. // Spectrochim. Acta. Part B. 1992. Vol. 47. P. 1519–1524.
- [54] Raab C., Bolle J., Oberst H., Eschner J., Schmidt-Kaler F., Blatt R. // Appl. Phys. B. 1998. Vol. 67. P. 683–688.
- [55] Severn G.D., Edrich D.A., McWilliams R. // Rev. Sci. Instrum. 1998. Vol. 69. P. 10–15.
- [56] Smith B.W., Quentmeier A., Bolshov M., Niemax K. // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. Vol. 54. P. 943–958.
- [57] Marago O.M., Fazio B., Gucciardi P.G., Arimondo E. // Appl. Phys. B. 2003. Vol. 77. P. 809–815.
- [58] Burns I.S., Hult J., Kaminski C.F. // Appl. Phys. B. 2004. Vol. 79. P. 491–495.
- [59] Galbács G., Galbács Z., Axner O., Geretovszky Z. // Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 299–306.
- [60] Bol'shakov A.A., Sharma S.P., Meyyappan M. // ICP Inf. Newslett. 2002. Vol. 27. P. 784–785.