

OSNOVE FIZIKE KISIKOVE PLAZME

Uroš Cvelbar, Miran Mozetič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

POVZETEK

V tem delu predstavljamo teoretične osnove fizike kisikove plazme, ki ni v termodinamskem ravnovesju in jo imenujemo procesna plazma. Opisan je nastanek te plazme, način modeliranja vedenja te plazme v sistemu, reakcije, ki potekajo v tej plazmi, in parametri, s katerimi te reakcije opisujemo. Parametre plazme lahko določamo predvsem z razelektritvijo, v kateri kisikovo plazmo generiramo s kinetično energijo prostih elektronov.

Fundamentals of oxygen plasma physics

ABSTRACT

In this paper the theoretical background of oxygen plasma physics is given. The stress is on thermodynamically non-equilibrium plasma also called processing plasma. The creation of this plasma is described, different approaches to modelling this plasma, reactions inside and parameters that describe these reactions. Plasma parameters can be determined also through different discharge types in which oxygen plasma is generated with appropriated kinetic energy of free electrons.

1 UVOD

V naravi se plin navadno nahaja v termodinamskem ravnovesju. Hitrostna porazdelitev molekul je Maxwell-Boltzmannova. Delež molekul, ki se nahajajo v različnih vzbujenih stanjih, je enolično odvisen od temperature plina in ga izračunamo iz porazdelitve:⁽¹⁾

$$\frac{n_a}{n} = C e^{-\frac{W_A}{kT}} \quad (1)$$

kjer je n_a število delcev v nekem vzbujenem stanju, n število vseh delcev, W_A aktivacijska energija, k Boltzmannova konstanta, T absolutna temperatura in C neka konstanta. Aktivacijska energija je odvisna od vrste vzbujenosti. Če nas na primer zanima delež molekul, ki se nahajajo v 4. vibracijskem vzbujenem stanju, je W_A energijska razlika med osnovnim in 4. vibracijskim vzbujenim stanjem. Če nas zanima delež enkrat ioniziranih molekul, je W_A ionizacijska energija molekule. Pri izračunu stopnje disociacije molekul je W_A disociacijska energija in tako naprej. Značilna vrednost aktivacijske energije za vzbujanje rotacijskih stanj molekul permanentnih plinov je reda velikosti 10^{-3} eV, za vibracijska stanja reda 10^{-1} eV, enoelektronska vzbujena stanja nekaj elektronvoltov, disociacijska energija molekule je prav tako nekaj elektronvoltov, ionizacijska pa okoli 10 eV.⁽²⁾ Za večkratno ionizacijo je potrebna energija reda 100 eV. Pri sobni temperaturi (300 K) je poprečna energija molekul kT iz enačbe (1) 0,026 eV. V ravnovesnem stanju se torej pretežni del molekul nahaja v nekem

rotacijskem vzbujenem stanju, molekul v vibracijskih vzbujenih stanjih je že manj, medtem ko je koncentracija disociiranih, ioniziranih in enoelektronsko vzbujenih stanj zanemarljivo majhna. Z naraščajočo temperaturo deleži različno vzbujenih molekul eksponentno naraščajo, vendar pa je še pri temperaturi 1000 K stopnja disociacije molekul krepko pod 10^{-10} . Stopnjo disociacije okoli 1 % dobimo šele pri plinu s temperaturo 10000 K.

Plazma je stanje plina, v katerem je znatni del molekul disociiran in ioniziran. Najbolj znan primer plazme v naravi je nevihtna strela, ki nastane kot posledica razelektritve med oblaki in zemljo. Umetno različne vrste plazem generiramo v laboratorijih. Prehod plina v stanje plazme lahko dosežemo na dva načina:

- plin segrejemo do tako visoke temperature, da znatni del atomov razpade na pozitivne ione in elektrone, ali
- plin namestimo v močno električno polje, tako da se prosti elektroni, ki so v vsakem primeru v plinu v majhnih gostotah, pospešijo in ob neprožnih trkih z atomi ali molekulami le-te ionizirajo.

Tabela 1: Splošna delitev plazem glede na temperaturo; nizkotemperaturne in visokotemperaturne plazme, kjer primerjamo temperature elektronov T_e , ionov T_i in nevtralnega plina T ⁽⁸⁾

Nizkotemperaturna plazma		Visokotemperaturna plazma
Termična $T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4$ K	Neravnovesna $T_i \approx T \approx 300$ K $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K	$T_i \approx T_e \geq 10^7$ K
oblačne plazme pri normalnem tlaku	nizkotlačne razelektritve	fuzijske plazme

Plazme v splošnem delimo na termično ravnovesne in neravnovesne plazme. Če je ionizacija molekul posledica visoke temperature plina, govorimo o termični plazmi, ker je plin v termodinamskem ravnovesju. Temperatura plina mora biti izredno visoka, če želimo imeti visoko stopnjo ionizacije atomov, molekule pa že pri nižjih temperaturah razpadejo na atome. Termične plazme so se in se še veliko uporabljajo pri procesiranju materialov v metalurgiji,⁽³⁾ kemiji⁽⁴⁾ in pri razgradnji ekološko nevarnih snovi,^(5,6) uporabljajo pa se tudi kot medij za pridobivanje aktivnih delcev pri proizvodnji fullerenov in pri nanosu tankih plasti čvrsto vezanega ogljika.⁽⁷⁾ Neravnovesno plazmo generiramo pri nizkem tlaku z različnimi vrstami razelektritev; tlečo, enosmerno z vročo katodo, visokofrekvenčno – radiofrekvenčno (RF) in

mikrovalovno (MV) ali s kombinirano razelektrivjo. Pri višjih tlakih in atmosferskem tlaku poznamo še druge načine, kot so koronske razelektritve, potencialne dielektrične razelektritve in plazemske bakle. V tem delu bomo obravnavali neravnovesno nizkotlačno plazmo, ki nastane z radiofrekvenčno ali mikrovalovno razelektrivjo.

Za fizikalni opis potrebujemo modele, s katerimi lahko opišemo takšno stanje plina. Delce in njihovo vedenje opisujemo v splošnem s tremi modeli: s trajektorijami delcev, s hidrodinamskim približkom in s kinetično ter statistično teorijo. Model trajektorij uporabimo za simulacije trkov ionov s površino, hidrodinamski približek pa za izračun gibanja plina v reaktorju in ugotavljanje enakomernosti porazdelitve radikalov, predvsem nevtralnih atomov O. Kinetična ter statistična teorija pa nam rabita za splošno opisovanje procesov in parametrov plazme. Za razumevanje plazme in nastanek želenih vrst radikalov je treba poznati vse reakcije, ki tečejo znotraj razelektritve med samimi radikali ali elektroni in radikali. Te imenujemo homogene reakcije med delci. Uporaben tip razelektritve izberemo glede na vrsto radikalov, ki jih želimo imeti v plazmi, s katero obdelujemo površino. Nastanek določene vrste plazme je tesno povezan s plazemskimi parametri. Za enakomerno obdelavo vzorcev je pomembno poznati porazdelitve radikalov v komori, predvsem nevtralnih delcev, in model, ki opisuje njihovo gibanje.

2 TERMODINAMSKO NERAVNOVESNA PLAZMA

Pri nizkotlačnih plazmah je razmeroma visoka stopnja ioniziranosti plina posledica ionizacije molekule ali atoma pri neprožnem trku hitrega elektrona z nevtralnim delcem. Gostota nabitih delcev v plazmi ni odvisna od temperature plina, ampak je mnogo velikostnih redov višja od tiste, ki jo izračunamo ob predpostavki, da je plin v termodinamskem ravnovesju. Takšne plazme imenujemo termodinamsko neravnovesne plazme. Plin se torej nahaja v termodinamskem neravnovesnem stanju, kadar:

- zasedenost različnih stanj molekul oz. delež le-teh (n_a/n) ni enolično odvisen od temperature;
- je temperatura delcev v različnih stanjih različna;
- delci nimajo Maxwell-Boltzmannove porazdelitve, tako da temperatura sploh ni definirana.

Te plazme so kvazinevtralni sistemi delcev v obliki plina ali tekočinam podobnih mešanic prostih elektronov, ionov in nevtralnih delcev (atomov, molekul) s širokim razponom kinetične energije elektronov in/ali vseh drugih komponent plazme (od 0,2 eV pa tudi do 2 MeV na posamezen delec). V takih sistemih imajo velik vpliv na lastnosti delcev tudi nosilci naboja in

njihove elektromagnetne interakcije. Nosilci naboja tvorijo v sistemu dve vrsti interakcije:

- Coulombovo interakcijo med nosilci naboja, ki je posledica Coulombove sile v primeru velikih gostot nosilcev naboja ($n_e \gg 1/\lambda_D^3$, def. λ_D enačba 5), kjer vsak nosilec naboja interagira z vsemi okoliškimi;
- formiranje makroskopskega prostorskega naboja (v okviru kvazinevtralnega sistema delcev) kot posledica notranjih vplivov in sprememb gibanja nosilcev naboja v električnem polju teh prostorskih nabojev.

3 MODELIRANJE STANJA PLAZME

Izhodišče za modeliranje stanja plazme so trije različni osnovni načini za opis sistema z več delci: trajektorije posameznih delcev, kinetična in statistična teorija ter hidrodinamski približek.

Model trajektorij delcev je zasnovan na gibanju posameznih delcev pod vplivom Lorentzove sile. Električna in magnetna polja v plazmah obravnavamo kot dana in ne samo po konsistentnem načinu splošnega gibanja delcev. Z uporabo simulacij Monte Carlo lahko preučujemo tudi posamezne trajektorije delca v sistemu ob upoštevanju trkov. Ta tehnika je alternativa kinetični teoriji, uporabna je predvsem za simulacije interakcij ionov s površinami (SRIM).⁽⁹⁾

Na osnovi kinematike je vsak delec plazme analiziran z upoštevanjem posebnih pogojev in splošne kinetične in statistične teorije nevtralnih plinov. Končni cilj je izračun prostorske in časovne odvisnosti distribucijskih funkcij delcev z reševanjem kinetičnih enačb. Za neravnovesne nizkotemperaturne plazme je najbolj pomembna Boltzmannova enačba za porazdelitev energije ali hitrosti elektronov. Totalni časovni odvod porazdelitvene funkcije je rezultat trkov delcev, vsebovan v tako imenovanem integralu trka, ki v splošnem opisuje različne trke elektronov (prožne, neprožne, deloma prožne, ipd.). Kinetična teorija se zato uporablja za obravnavo v večini primerov plazme, predvsem kadar imamo izredno neravnovesne pogoje ali odmike od maxwellske porazdelitvene funkcije.

Model hidrodinamskega približka pa obravnava plazmo kot kontinuum in določa njene zanimive makroskopske lastnosti (gostoto, tok, tlak ipd.) iz enačbe ravnovesja števila, energije ter gibalne količine posamezne vrste delcev. Enačbe ravnovesja dobimo z integriranjem ustreznih kinetičnih enačb oz. z obravnavanjem Navier-Stokesove enačbe. Hidrodinamski približek se uporablja za opisovanje pretoka delcev v plazemskih sistemih.

4 PROCESI V PLAZMI IN PARAMETRI PLAZME

Prehod plina v neravnovesno stanje dosežemo na več različnih načinov, najpogosteje tako, da pri nizkem tlaku skozenj spustimo električni tok. V normalnih razmerah plini ne prevajajo električnega toka, vendar pa lahko to prevajanje zagotovimo tako, da v plin injektiramo proste elektrone s primerno kinetično energijo. Ti prosti elektroni trkajo z molekulami plina. Trki so lahko prožni (elastični), neprožni (neelastični) ali nadprožni (superelastični).

Pri prožnem trku dveh delcev se ohrani kinetična energija in gibalna količina sistema dveh delcev. Del kinetične energije, ki jo izgubi elektron pri prožnem trku z molekulo, je ^(10,11):

$$\frac{\Delta W_k}{W_k} = 2 \frac{m_e}{M} (1 - \cos \theta) \quad (2)$$

kjer je ΔW_k sprememba kinetične energije elektrona, W_k kinetična energija elektrona pred trkom, m_e masa elektrona, M masa molekule in θ sipalni kot. Sproščeno energijo prevzame molekula kot povečano kinetično energijo. Masa elektrona je vsaj tisočkrat manjša od mase molekule, zato lahko elektron pri prožnem trku z molekulo izgubi kvečjemu tisočinko svoje prvotne kinetične energije.

Pri neprožnem trku se kinetična energija sistema obeh delcev ne ohrani, pač pa se del prvotne kinetične energije elektrona porabi za vzbujanje različnih stanj molekul. Pri tem se lahko število delcev ohrani ali pa ne. število delcev se ohrani pri prehodu molekule v višja rotacijska, vibracijska in enoelektronska stanja, ne ohrani pa se pri disociaciji in ionizaciji molekule.

Pri nadprožnem trku pa se skupna kinetična energija sistema obeh delcev poveča na račun izgube notranje energije vzbujenega atoma, ki se pri tem deekscitira.

Pri vzbujanju molekul in atomov v notranja stanja je izguba kinetične energije elektrona enaka vzbujalni energiji in je odvisna od vrste vzbujenosti ter vrste molekule. Za molekulo kisika so na primer rotacijska stanja pri energiji $W_R = W_{RO}(J(J+1))$, vibracijska pa pri energiji $W_V = W_{VO}(V+1/2) - W_{V1}(V+1/2)^2$. Pri tem je $W_{RO} = 1,79 \cdot 10^{-4}$ eV, $W_{VO} = 0,196$ eV, $W_{V1} = 1,5$ meV.⁽²⁾ Atomi imajo zgolj enoelektronska vzbujena stanja. Sipalni presek za vzbujanje določenih stanj je odvisen od kinetične energije elektrona. Pri energijskem pragu je nič, potem z naraščajočo energijo hitro naraste do največje vrednosti. Pri še večji energiji elektrona pa z naraščajočo energijo počasi upada. Sipalni presek za vzbujanje enoelektronskih stanj je največji pri kinetični energiji elektronov, večji kot 10 eV. Vzbujena stanja razpadejo na nižja vzbujena stanja ali osnovno stanje z električnim dipolnim sevanjem. Karakteri-

stična življenjska doba vzbujenega stanja je odvisna od vrste vzbujenosti in vrste molekule ter je pogosto reda 1 μ s. Vendar izbirna pravila včasih takšen sevalni proces prepovedujejo. V tem primeru je življenjska doba vzbujenega stanja bistveno daljša. Za molekule kisika v prvem in drugem enoelektronsko vzbujenem stanju je kar 4 s oziroma 14 s.⁽¹²⁾ Takšna stanja imenujemo metastabilna.⁽¹³⁾

Iz kinetične teorije za pline lahko definiramo presek za trk σ in prosto pot λ_p v plazmi kot $\sigma = \pi r^2$ in $\lambda_p = (\sigma n)^{-1}$, če predpostavimo, da so delci nevtralnega plina toge krogle z radijem r in gostoto n . Povprečno število trkov na sekundo imenujemo frekvenca trka ν . Povprečna hitrost kisikovih molekul v plinu je odvisna od njegove temperature in je pri maxwellskih plinih povprečna absolutna hitrost, torej:

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \frac{\int v n(v) dv}{\int n(v) dv} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (3)$$

kjer je M masa molekule, k Boltzmannova konstantna, z $n(v)$ pa označimo Maxwell-Boltzmannovo porazdelitev delcev po hitrosti. Če je temperatura plina konstantna, je povprečna prosta pot obratno sorazmerna tlaku p v sistemu:

$$\lambda_p = \frac{kT_p}{4\sqrt{2\pi r^2 p}} = \frac{ct}{p} \quad (4)$$

kjer je ct konstanta, odvisna od plina, in je za molekularni kisik pri sobni T enaka $9,1 \cdot 10^{-3}$ Jm⁻², za atomarni pa $2,88 \cdot 10^{-2}$ Jm⁻².

Če v plazmi ustvarimo električno polje, bodo nabiti delci polje zastrli. Reakcijo nabitih delcev za zmanjšanje tega pojava lokaliziranega polja imenujemo Debyevo senčenje, ki da plazmi kvazinevtralno karakteristiko. To se zgodi, če v plazmo potopimo kovinsko elektrodo in jo nabijemo negativno proti plinu v svoji okolici. V okolici elektrode se ustvari pozitivni prostorski naboj. Rešitev Poissonove enačbe pove, da potencial v okolici elektrode pada eksponentno: $V = V_0 e^{(-r/\lambda_D)}$. Razdalja od elektrode, na kateri pade potencial na $1/e$ prvotne vrednosti, se imenuje Debyeova dolžina. Njeno vrednost izračunamo iz Poissonove enačbe:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_e e^2}} \quad (5)$$

Pri tem je ϵ_0 influenčna konstanta, n_e številčna gostota elektronov v plazmi, e_0 osnovni naboj in k Boltzmannova konstanta. T_e je temperatura elektronov. Če predpostavimo v plazmi pozitivni električni naboj q , bo naboj ustvaril električni potencial:

$$V_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d}$$

kjer je d oddaljenost od naboja. V plazmi je potencial pod vplivom plazme elektronov in ionov, zato dobimo njego vrednost z reševanjem Poissonove enačbe:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (6)$$

kjer je ρ skupna gostota naboja v plazmi podana z enačbo $\rho = e(n_i - n_e) + q\delta(d)$, pri čemer je $\delta(d)$ Diracova funkcija in označuje točkovni naboj q . Značilna vrednost Debyejeve dolžine v nizkotlačni šibkoionizirani hladni plazmi s temperaturo elektronov 1 eV in gostoto 10^{16} m^{-3} je reda 0,1 mm. V enačbi smo torej predpostavili, da je energijska porazdelitev elektronov v plazmi Maxwell-Boltzmannova, $n_e = n \exp(eV/kT)$. To ni nikdar res, vendar pa navadno drži, da je energijska porazdelitev elektronov v plazmi vsaj približno Maxwell-Boltzmannova ali pa ima takšno energijsko porazdelitev večina elektronov. Debyeova dolžina se zmanjša s povečano gostoto elektronov v plazmi.

V plazmi so po definiciji prisotni hitri elektroni in počasni pozitivni ioni (termični ioni). Pri vključitvi razelektritve hitri elektroni hitro difundirajo proti steni posode in pustijo v plinu pozitivne ione. Plazma se torej nabije pozitivno proti steni posode. Po zgornjem razmisleku je debelina plasti, na kateri naraste potencial od potenciala stene posode do potenciala v plinu, reda velikosti Debyejeve dolžine. V stacionarnem stanju je napetost med steno in plinom tolikšna, da je tok elektronov na steno enak toku pozitivnih ionov. V grobem približku je ta napetost enaka:⁽¹⁴⁾

$$V_s - V_f = \frac{kT}{2e_0} \ln \frac{1}{2\pi\chi^2} \frac{M}{n} \quad (7)$$

kjer je V_s potencial v plinu, V_f potencial na steni, χ^2 pa brezdimenzijska konstanta, ki je odvisna od razmerja med povprečno kinetično energijo elektronov in pozitivnih ionov. V limitnem primeru, ko gre razmerje proti neskončno, gre konstanta χ proti vrednosti 0,6. Velikost $V_s - V_f$ imenujemo potencial plazme. Pogosto je stena posode, v kateri je plazma, ozemljena ($V_f = 0$). Značilna vrednost potenciala plazme v nizkotlačni šibkoionizirani plazmi je 10 V.

Za razelektritev plina in nastanek plazme ter njene karakteristike je izjemno pomembna tudi frekvenca, s katero plazmo vzbujamo. Lokalne perturbacije iz nevtralnega stanja se lahko zgodijo tudi v prostorninah, manjših od Debyeve krogle, ki ima radij Debyeve valovne dolžine. Ker imajo elektroni manjšo maso od ionov, se tudi hitreje odzivajo na električne sile, ustvarjene s perturbacijami iz nevtralnega stanja plina. Ta odziv se vidi v obliki oscilacij, kjer frekvenco

elektronskih oscilacij imenujemo plazemska ali Langmuirjeva frekvenca ω_p , ki je podana z enačbo⁽¹⁵⁾:

$$\omega_p^2 / \text{Hz} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} = 18.000\pi\sqrt{n_e} \quad (8)$$

kjer izrazimo n_e v m^{-3} . Za tipično plazmo z gostoto elektronov 10^{16} m^{-3} je frekvenca plazme $9 \cdot 10^8 \text{ Hz}$, kar je mnogo večja frekvenca od 13,56 ali 27,12 MHz, ki vzdržuje RF-plazmo.

Iz enačb (5) in (8) lahko frekvenco plazme zapišemo tudi kot povezavo z Debyevo valovno dolžino oz.:

$$\lambda_D \omega_p = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}} \approx \bar{v}_e \quad (9)$$

kjer je \bar{v}_e povprečna termična hitrost elektronov v plazmi.

Za vzdrževanje plazme v plinu moramo izpolniti vsaj dva osnovna pogoja:

$$\lambda_D \ll L \quad (10)$$

$$n_D \gg 1 \quad (11)$$

kjer je L velikost posode in n_D število delcev v Debyevi krogli oz. $n_D = (4\pi/3)n_e\lambda_D^3$. V hladnih plazmah je velikostni red n_D od 10^4 do 10^7 elektronov v Debyevi krogli. Za nastanek plazme pa moramo zadovoljiti še tretjemu pogoju, povezanem s frekvenco trkov v plazmi. Če nabiti delci trkajo pogosto z nevtralnimi atomi, je njihovo gibanje bolj kontrolirano z navadnimi hidrodinamskimi silami kot z elektromagnetnimi silami. Pod takimi pogoji vedenje plina kot plazme ni zadoščeno. Če je τ povprečni čas med trki nabitih delcev z nevtralnimi atomi, mora biti produkt $\omega\tau$ večji od 1 ($\omega\tau > 1$), da se nevtralni plin vede kot plazma.

5 REAKCIJE V KISIKOVI PLAZMI

V plazmi nastali elektroni delujejo kot glavni posrednik pri prenosu energije iz zunanega električnega polja v plin. Prenos energije poteka preko trkov med elektroni in molekulami plina. Prožni trki elektrona z molekulo povzročijo povišanje kinetične energije molekule. Pri neprožnih trkih se energija prenese v disociacijo in ionizacijo molekul ter v nastanek novih plazemskih vrst delcev, kot so prosti radikali, vzbujene metastabilne molekule in ioni. Vzoredno z nastajanjem novih plazemskih delcev tečejo procesi izgub le-teh. Elektrone izgublamo zaradi difuzije na površine, ione pa še zaradi rekombinacij z elektroni v plinih in na površinah. Nevtralne radikale in atome izgublamo tudi primarno z rekombinacijami preko homogenih reakcij v plazmi ali površinskih reakcij na stenah reaktorja.

Verjetnost za reakcijo med posameznimi vrstami delcev v plazmi je določena kot skupni efektivni presek reakcije oz. trka. Ker so lahko interakcije v plazmi različnih tipov, lahko vsak tip reakcije karakteriziramo s specifičnim presekom. Za reakcijo med delcema tipa a in tipa b je prosta pot za reakcijo λ_{ab} definirana kot povprečna razdalja delca a , ki jo mora prečkati do mesta trka skozi skupino delcev b . To zapišemo kot:

$$\lambda_{ab} = \frac{1}{\sigma_{ab} n_b} \quad (12)$$

kjer je σ_{ab} presek za reakcijo in n_b število delcev tipa b . Delec a , ki se giba s hitrostjo v_a , bo reagiral s skupino delcev b s stopnjo, ki je podana s frekvenco trka $\nu_{ab} = u_a \lambda_{ab} = v_a \sigma_{ab} n_b$. Če je gostota delcev n_a , je stopnja reakcije R_r enaka:

$$R_r = n_a \nu_{ab} = n_a n_b \sigma_{ab} v_a \quad (13)$$

in ima enoto $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ (16), kjer je konstanta stopnje reakcije ali konstanta reakcije $k_r = \sigma_{ab} v_a$.

Osnovni podatek za izračun pribitkov in izgub nastalih delcev v plazmi z elektronskimi trki je torej stopnja reakcije in presek za reakcijo, ki je v poenostavljeni obliki povezan z verjetnostjo za trk P_t delca a z drugim delcem b :

$$P_t = 2r_a n_a \sigma_{ab} = \frac{2r_a}{n_a v_b} R_r = \frac{2r_a n_a}{v_a} k_r \quad (14)$$

kjer je n_a gostota delcev a , r_a radij mirujočega delca (brez gibanja in prekrivanja) ter v_b hitrost, s katero se giblje delec b . Verjetnost za reakcijo oz. trk in vrednost σ sta odvisni od temperature elektronov oz. njihove energije (slika 1 in tabela 3).

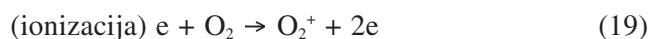
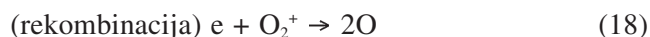
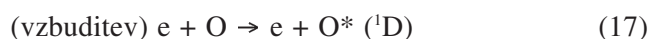
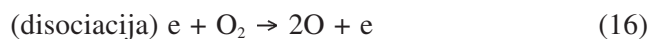
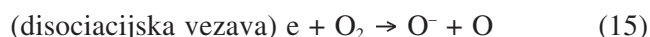
Homogene reakcije med delci v plazmi.

Kemijske reakcije v plazmi delimo na homogene in heterogene reakcije. Homogene reakcije potekajo med delci v plinski fazi kot posledica neprožnih trkov med elektroni in različnimi težkimi delci ali s trki med samimi težkimi delci. Heterogene reakcije pa potekajo med plazemskimi delci in površinami trdih snovi.

Najverjetnejši procesi, ki potekajo v kisikovi plazmi, so vezani na trke elektronov z delci. Elektroni v plazmi dobijo energijo od zunanega elektromagnetnega polja in jo prenesejo v plin. Večina energije elektronov se prenese na težke delce z neprožnimi trki, ki sprožijo vrsto reakcij. Verjetnost, da poteče določena vrsta reakcije z elektronom, je podana s konstanto stopnje reakcije in karakterističnim presekom za trk. Več teh reakcij je zapisanih v tabeli 3. Reakcije elektronov s kisikovimi radikali v plazmi, kot npr. disociacijska vezava, disociacija, vzbuditev in rekombinacije molekularnih ionov so zelo odvisne od energije elektronov. To je pokazano tudi na sliki 1,

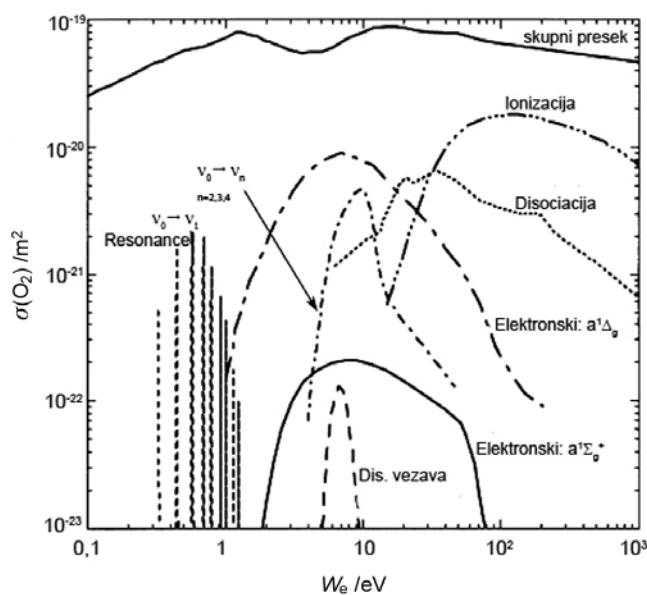
energija elektronov pa je odvisna od moči razelektritve, s katero generiramo plazmo.

Najpogostejše reakcije v kisikovi plazmi z elektroni so:



Te reakcije so odvisne od energije elektronov v plazmi. Za povprečno energijo (temperaturo) elektronov 5 eV so izračunane konstante stopenj reakcij za zgoraj navedene reakcije pri tej energiji; $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ za reakcijo (15), $1,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ za (16), $7,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ za (17), $9,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ za (18) in $2,3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ za (19). Mnogo manjše so verjetnosti za reakcije ionizacije ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + 2e$) s konstanto stopnje reakcije $9,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, vzbuditev molekule O_2^* ($\text{1}\Delta_g$) z $8,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ali disociacijsko vezavo po ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}^+ + e$) z $7,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Za druge, manj pogoste reakcije v kisikovi plazmi lahko razberemo konstante stopenj reakcij za dane reakcije iz tabele 3. (16,18,19)

Na sliki 1 so prikazani izmerjeni preseki za trk posameznih reakcij elektronov v kisikovi plazmi, ki ustrezajo pogostosti trkov oziroma verjetnosti za dano reakcijo. Če se omejimo na disociacijo in ionizacijo, ugotovimo, da je verjetnost za disociacijo pri povprečni energiji 5 eV večja kot za ionizacijo. Če se povprečna energija elektronov poveča, se poveča tudi verjetnost za ionizacijo. Pri energiji 30 eV je delež ionizacijskih in disociacijskih trkov enak. Pri povišani energiji elektronov pa ionizacija prevlada. To je



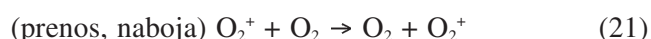
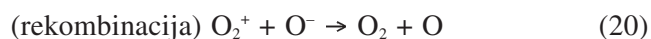
Slika 1: Presek za trk $\sigma(\text{O}_2)$ v odvisnosti od energije elektronov v kisiku O_2 (17)

povezano tudi z energijami, potrebnimi za disociacijo molekule O_2 , ki je 5,13 eV (tabela 2). Za njeno ionizacijo pa potrebujemo 12,2 eV. Če torej želimo imeti višjo stopnjo disociacije kot pa ionizacije, moramo imeti v kisikovi plazmi energije elektronov, nižje od 30 eV. Resonančno vzbujanje molekul kisika v vibracijska stanja je za zagotavljanje dovolj hladne plazme zelo nezaželeno, ker vibracijsko vzbujene molekule z veliko verjetnostjo prenašajo svojo notranjo energijo preko nadprožnih trkov z atomi na translacijsko energijo, kar pomeni dvig temperature plina. Idealna energija elektronov za doseganje plazme z visoko stopnjo disociacije je zato nad disociacijsko in pod ionizacijsko energijo.

Tabela 2: Disociacijska energija W_d nekaterih vezi med atomi (20)

Vež	W_d/eV
O–O	1,47
O=O	5,13
S=O	5,42
C–O	3,72
C=O	8,29
C≡O	11,13
O–H	4,76
H–H	4,48

V plazmi potekajo tudi druge reakcije med delci, pri katerih ne sodelujejo elektroni. Te reakcije med težkimi delci so manj verjetne kot reakcije elektronov s težkimi delci. Pri tem je za te reakcije težje določiti konstante stopenj reakcij in jih opisati z modeli. Navadno za hladne plazme predpostavimo, da imajo težki delci maxwellsko porazdelitev pri sobni temperaturi T . Tu so najpogostejše reakcije med delci O , O_2 , O_2^+ in O^- . Med najverjetnejše spada proces rekombinacije in prenosa naboja:



V tabeli 3 so navedene še druge reakcije s pripadajočimi konstantami stopenj reakcij od $10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ naprej. Vse prikazane reakcije potekajo v sistemu trkov dveh teles. Poznamo pa tudi reakcije v sistemu treh teles, ki pa so zapletene in mnogo manj verjetne. Njihove konstante stopenj reakcij imajo velikosti, nižje od $10^{-25} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. (16)

Pogostost posamezne reakcije je odvisna od vrste plina in razelektritve, v kateri reakcija poteka, in je odvisna od minimalne energije za to reakcijo. Za zagotovitev hladne kisikove plazme torej potrebujemo neravnovesno termodinamsko stanje, kjer prenos kinetične energije med posameznimi delci in elektroni v plazmi ni pogost. Plazma nastaja v nizkotlačnih razelektrivah, kjer termodinamskega ravnovesja med elektroni in težkimi delci ni mogoče doseči niti na

lokaliziranem območju. Elektroni pri prožnih trkih predajajo težjim delcem le manjši del svoje energije (enačba 2). Temperatura elektronov (10^4 – 10^6 K oz. 1–100 eV) je zato mnogo večja od temperature težjih delcev in velja $T_e \gg T_i \gg T_p$. V plazmah lahko dobimo želene reakcije med delci s spreminjanjem načina generiranja plazme, frekvence, tlaka in razelektrivne moči ter zgradbe reaktorske komore.

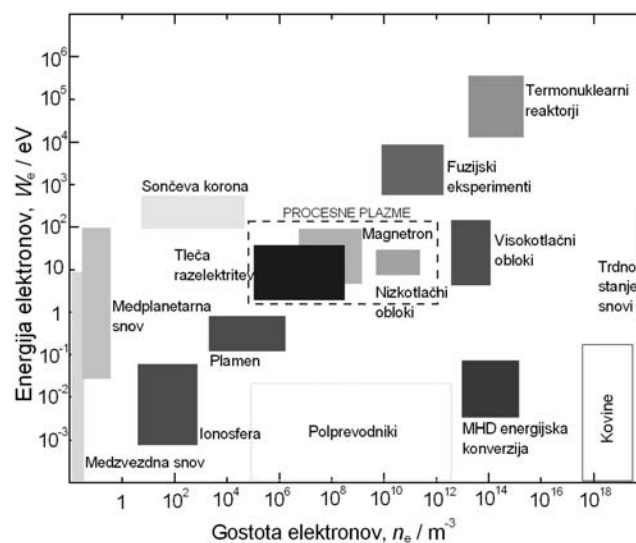
6 GENERIRANJE KISIKOVE PLAZME

Neravnovesno plazmo ustvarimo tako, da vpuščamo plin v vakuumski sistem, katerega sestavni del je reaktorska komora, ki se nahaja v električnem polju. Pri tem uporabimo enosmerno ali visokofrekvenčno napetost. Za doseganje visokih stopenj ioniziranosti plazme pogosto uporabimo še magnetno polje, v katerem trajektorije delcev ukrivljamo in preprečujemo difuzijo v smeri, pravokotno na smer magnetnega polja. V industrijskih procesih in laboratorijih največkrat uporabljamo t. i. procesno plazmo (slika 2), ki jo odlikuje gostota elektronov med 10^{12} m^{-3} in 10^{18} m^{-3} in temperatura med 10^4 K in 10^6 K (med 1 eV in 100 eV).

Neravnovesne plazme generiramo v različnih razelektrivah. Oglejmo si nekatere najpogostejše metode za generiranje procesne plazme, ki so predstavljene na sliki 2, in njihove najpomembnejše lastnosti. (22)

6.1 Tleča razelektritev

Tleča razelektritev je ena najstarejših vrst razelektritev, ki jo ustvarjamo v plinu med dvema kovinskima elektrodama pri znižanem tlaku. Elektrodi navadno vežemo na enosmerno napetost velikosti



Slika 2: Prikaz različnih vrst plazem v odvisnosti od temperature in gostote elektronov v njih (18)

Tabela 3: Najpogostejše reakcije v hladni kisikovi plazmi, konstante stopnje reakcije (k_r) in največji preseki za trk (σ_{maks}).

Reakcija	$k_r / (\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	$\sigma_{maks} / \text{m}^2$
e+O ₂ , prenos gibalne količine	$4,7 \cdot 10^{-14} T_e^{0,5} (21)$	
Ionizacija		
1. e + O ₂ → O ₂ ⁺ + 2e	$2,34 \cdot 10^{-15} T_e^{1,03} e^{-12,29/T_e} (16)$	$2,72 \cdot 10^{-20} (18)$
2. e + O → O ⁺ + 2e	$9,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,7} e^{-13,6/T_e} (16)$	$1,54 \cdot 10^{-22} (18)$
Disociacijska ionizacija		
3. e + O ₂ → O ⁺ + O + 2e	$1,88 \cdot 10^{-16} T_e^{1,699} e^{-16,81/T_e} (16)$	$1,0 \cdot 10^{-20} (18)$
Disociacijska vezava		
4. e + O ₂ → O ⁻ + O	$1,07 \cdot 10^{-15} T_e^{1,391} e^{-6,26/T_e} (16)$	$1,41 \cdot 10^{-22} (18)$
5. e + O ₂ → O ⁻ + O ⁺ + e	$7,1 \cdot 10^{-17} T_e^{0,5} e^{-17/T_e} (16)$	$4,85 \cdot 10^{-20} (18)$
6. e + O ₃ → O ₂ ⁻ + O	$10^{-17} (16)$	
Disociacija		
7. e + O ₂ → 2O + e	$6,86 \cdot 10^{-15} e^{-6,29/T_e} (16)$	$2,25 \cdot 10^{-22} (18)$
8. e + O ₂ ⁺ → 2O	$2,2 \cdot 10^{-14} T_e^{0,5} (16)$	
Nastanek metastabilnega delca		
9. e + O ₂ → O ₂ [*] (¹ Δ _g) + e	$1,37 \cdot 10^{-15} e^{-2,14/T_e} (16)$	$3,0 \cdot 10^{-24} (18)$
10. e + O → O [*] (¹ D) + e	$4,54 \cdot 10^{-15} e^{-2,36/T_e} (16)$	
Ostale reakcije z e		
11. e + O ⁻ → O + 2e	$5,47 \cdot 10^{-14} T_e^{0,324} e^{-2,98/T_e} (16)$	
12. e + O ₂ [*] (¹ Δ _g) → e + O ₂	$2,06 \cdot 10^{-15} e^{-1,165/T_e} (16)$	
13. e + O ₂ [*] (¹ Δ _g) → O + O ⁻	$4,19 \cdot 10^{-15} T_e^{-1,376} e^{-5,19/T_e} (16)$	
14. e + O [*] (¹ D) → e + O	$8,17 \cdot 10^{-15} e^{-0,4/T_e} (16)$	
15. e + O [*] (¹ D) → O ⁺ + 2e	$9,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,7} e^{-11,6/T_e} (16)$	
Prenos naboja		
16. O ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O	$2 \cdot 10^{-17} (300/T)^{0,5} (16)$	
17. O ₂ ⁺ + O ⁻ → O + O ₂	$2,6 \cdot 10^{-14} (300/T)^{0,44} (16)$	$8 \cdot 10^{-20} (18)$
18. O ₂ ⁺ + O ₂ → O ₃ ⁺ + O		$1 \cdot 10^{-20} (18)$
19. O ₂ ⁺ + 2O ₂ → O ₄ ⁺ + O ₂	$2,5 \cdot 10^{-20} (18)$	
20. O ⁻ + O ₂ → O ₂ ⁻ + O	$3,4 \cdot 10^{-18} (18)$	
21. O ⁻ + O ₃ → O ₃ ⁻ + O	$5,3 \cdot 10^{-16} (18)$	
22. O ₂ ⁻ + O → O ⁻ + O ₂	$5 \cdot 10^{-16} (18)$	
23. O ₂ ⁻ + O ₂ → O ₃ ⁻ + O		$< 10^{-22} (18)$
24. O ₂ ⁻ + O ₃ → O ₃ ⁻ + O ₂	$4 \cdot 10^{-16} (18)$	
25. O ₃ ⁻ + O ₂ → O ₂ ⁻ + O ₃		$4 \cdot 10^{-21} (18)$
26. O ₄ ⁻ + O → O ₃ ⁻ + O ₂	$4 \cdot 10^{-16} (18)$	
27. O ₄ ⁻ + O ₂ → O ₂ ⁻ + 2O ₂	$6 \cdot 10^{-16} (18)$	
Ločitev		
28. O ⁻ + O → O ₂ + e	$(1,9; 3; 5) \cdot 10^{-16} (18, 16)$	
29. O ⁻ + O ₂ → O + O ₂ + e		$7 \cdot 10^{-20} (18)$
30. O ⁻ + O ₂ [*] (¹ Δ _g) → O ₃ + e	$2,2 \cdot 10^{-17} (16)$	
31. O ₂ ⁻ + O → O ₃ + e	$5 \cdot 10^{-16} (18)$	
32. O ₂ ⁻ + O ₂ → 2O ₃ + e		$7 \cdot 10^{-20} (18)$
33. O ₂ ⁻ + O ₂ (¹ Δ _g) → 2O ₂ + e	$\approx 2 \cdot 10^{-16} (18)$	
Deekscitacija		
34. O ₂ [*] (¹ Δ _g) + O ₂ → 2O ₂	$2,2 \cdot 10^{-24} (300/T)^{0,8} (16)$	
35. O ₂ [*] (¹ Δ _g) + O → O ₂ + O	$(1; 7) \cdot 10^{-22} (16)$	
36. O [*] (¹ D) + O → 2O	$8,0 \cdot 10^{-18} (16)$	
37. O [*] (¹ D) + O ₂ → O ₂ + O	$(6,4; 7) \cdot 10^{-18} e^{-67/T} (16)$	
Rekombinacija elektron-ion		
38. e + $\begin{matrix} \text{O}^+ & \text{O} \\ \text{O}_2^+ & \text{2O} \\ \text{O}_3^+ & \text{O} + \text{O}_2 \\ \text{O}_4^+ & \text{2O}_2 \end{matrix}$ →		$< 10^{-13}$
Rekombinacija ion-ion		
39. $\begin{bmatrix} \text{O}^- \\ \text{O}_2^- \\ \text{O}_3^- \\ \text{O}_4^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{O}^+ \\ \text{O}_2^+ \\ \text{O}_3^+ \\ \text{O}_4^+ \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \text{O} \\ \text{O}_2 \end{bmatrix}$		$< 10^{-13}$
Rekombinacija atomov		
40. 2O + O ₂ → 2O ₂		
41. 3O → O + O ₂		
42. O + O ₃ → 2O ₂	$1,8 \cdot 10^{-17} e^{-2300/T} (16)$	
43. O → _{stena} O ₂	γ_{material}	

okoli 10^3 V, zaporedno s plazmo pa vežemo upor za omejitev toka. Glavni vir primarnih elektronov, ki ustvarijo plazmo, je katodna elektronska emisija. Ta nastane kot posledica izbijanja elektronov iz katode zaradi bombardiranja površine katode z energijski ioni. Nastali elektroni se v močnem električnem polju ob katodi pospešijo in pomnožijo ob trkih z nevtralnimi molekulami in atomi plina. Razelektritev je stabilna, če je produkcija prostih elektronov ob katodi enaka izgubi elektronov na anodi, na stenah komore in v plazmi, torej imamo rekombinacijo nabitih delcev v plinu in na stenah reaktorske posode. Slabost takih razelektritev je erozija katode, ki jo povzroča razprševanje s pozitivnimi ioni.

6.2 Enosmerna razelektritev z vročo katodo

Enosmerna razelektritev z vročo katodo se v primerjavi s tlečo razelektritvijo odlikuje predvsem po stabilnosti razelektritve in relativno nizki napetosti, ki je potrebna za vzdrževanje plazme. Plazmo pogosto generiramo v vakuumski posodi, ki je narejena iz nerjavečega jekla in pomeni ozemljeno anodo, namesto katode imamo vrsto tankih žic iz volframa s torijem ali podobnega materiala z visoko termično emisivnostjo elektronov. Napetost med anodo in katodo je reda velikosti nekaj 10 V, kar je 100-krat manj kot pri tleči razelektritvi. Izvir primarnih elektronov ob katodi je termična emisija, za katero je potrebna visoka temperatura. Tovrstni način generiranja plazme je primeren le za inertne in redukativne pline, kot so žlahtni plini Ar, Xe, He, Ne ter dušik in vodik. Oksidativni plini, kot so kisik ali mešanice plinov, ki vsebujejo kisik, na površini katode kemijsko reagirajo z volframom in tvorijo volframov oksid, ki odpari v vakuumski sistem že pri temperaturi 800 K.

6.3 Radiofrekvenčna razelektritev

Pomanjkljivost enosmernih razelektritev je v tem, da za vzdrževanje plazme zahtevajo ob katodi primarni vir prostih elektronov. Zahtevi po primarnih elektronih se izognemo z uporabo visokofrekvenčnih (VF) generatorjev za vzbujanje plazme. Če imamo frekvenco nihanja električnega polja večjo od 1 MHz, v razelektritveni komori sploh ne potrebujemo elektrod. Radiofrekvenčni (RF) generator priključimo kapacitivno ali induktivno na reakcijsko vakuumsko komoro. Pri kapacitivni sklopitvi se nabiti delci pri znižanem tlaku pospešujejo v električnem polju med ploščama kondenzatorja, pri induktivni pa v induciranjem polju v tuljavi. Vsi VF-generatorji delujejo v območju od 1 MHz do nekaj gigahertzov (GHz), RF-generatorji pa tipično delujejo s frekvenco 13,56 MHz ali 27,12 MHz, ki sta mednarodno predpisani industrijski frekvenci za RF-območje.

Teorija vzbujanja plazme z električnim poljem temelji na gibanju delcev v tem polju. Če imamo električno polje z amplitudo E_0 in frekvenco ω , je jakost električnega polja enaka:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (22)$$

Enačba gibanja za nabiti delec, ki se giblje v smeri električnega polja, je:

$$m\ddot{x} = eE_0 \cos \omega t \quad (23)$$

kjer je m masa in e naboj delca. Hitrost in amplitudo delca izračunamo z zaporednim integriranjem enačbe (23):

$$\dot{x} = \frac{eE_0}{m\omega} \sin \omega t \quad (24)$$

$$x = -\frac{eE_0}{m\omega^2} \cos \omega t \quad (25)$$

Kinetično energijo delca izračunamo iz zgornjih enačb kot $(1/2)m\dot{x}^2$. Izračuna za največjo hitrost in energijo elektronov ter ioniziranih atomov ugotovimo, da pozitivni ioni kisika praktično ne čutijo vpliva električnega polja. To velja za različne jakosti RF-polja s frekvenco 27,12 MHz. Amplituda nihanja ionov je precej manjša od njihove povprečne proste poti (tabela 4). Njihova hitrost je manjša od povprečne hitrosti termičnega gibanja, zato je tudi njihova kinetična energija manjša od povprečne energije termičnega gibanja. Ta pri sobni temperaturi znaša 1/25 eV (slika 3). Če so energije delcev manjše od termične energije gibanja molekul pri sobni temperaturi, njihovo pospeševanje zanemarimo. Plazma, ki nastaja pri RF-razelektritvi, je tako zelo ugodna za nastanek atomarnih in vzbujenih vrst delcev, saj pri frekvenci 27,12 MHz dobimo zelo močno pospešene elektrone, medtem ko se ioni skoraj ne pospešujejo.

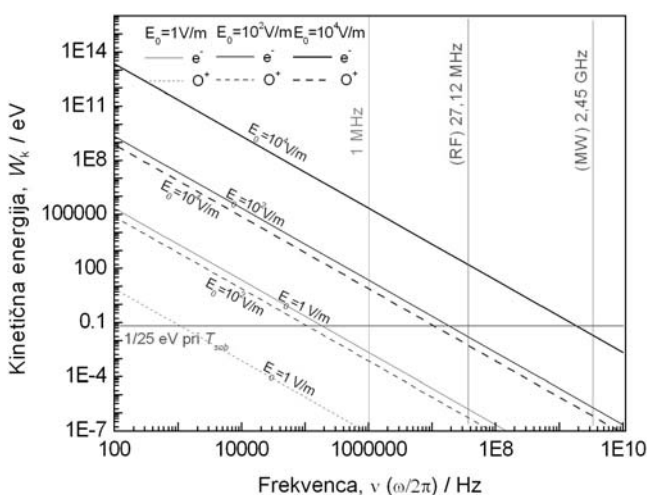
Tabela 4: Primerjava izračunanih karakteristik nihanja elektronov in pozitivno nabitih atomov v RF kiskovi plazmi.

E_0	x/m	$\dot{x}/(m s^{-1})$	$W_{k,maks}/eV$
Elektroni			
10	$6,06 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^{-4}$
10^2	$6,06 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^5$	$3,02 \cdot 10^{-2}$
10^3	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^6$	3,02
10^4	$6,06 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^7$	$3,02 \cdot 10^2$
Kisikovi ioni O^+ , O^-			
10	$2,03 \cdot 10^{-9}$	0,345	$1,04 \cdot 10^{-8}$
10^2	$2,03 \cdot 10^{-8}$	3,45	$1,04 \cdot 10^{-6}$
10^3	$2,03 \cdot 10^{-7}$	34,5	$1,04 \cdot 10^{-4}$
10^4	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^2$	$1,04 \cdot 10^{-3}$

V nizkotlačnih RF-plazmah pozitivni ioni ustvarijo oblak pozitivnega naboja. Ta s svojim potencialom preprečuje difuzijo elektronov proti stenam razelektritvene cevi in s tem izdatno rekombinacijo na površinah sten. Prav zaradi tega so plazme, ki jih generiramo v RF-razelektritvah, stabilnejše od plazem

Tabela 5: Povzetek in primerjava značilnosti posameznih plazem za različne vrste razelektritev ⁽¹⁶⁾

Razelektritev	DC	RF	MV	MV/ECR
Frekvenca		27,12 MHz	2,45 GHz	2,45 GHz
Tlak /mbar	0,1–10	0,1–2	0,1–2	10 ⁻⁴ –0,1
Gostota ionov /m ⁻³	10 ¹¹ –10 ¹⁵	10 ¹⁵ –10 ¹⁷	10 ¹⁶ –10 ¹⁸	10 ¹⁶ –10 ¹⁹
Stopnja ioniziranosti	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ –0,01	10 ⁻⁴ –0,1	10 ⁻² –0,9
Energija elektrona /eV	100	≈1	≈5	≈5
Velikost disociacije	nizka	velika	velika	velika
Plazemski potencial /V	> 100	1–300	<< 20	< 20

**Slika 3:** Prikaz kinetične energije v odvisnosti od frekvence $\nu = \omega/2\pi$, s katero vzbujamo elektrone e ali kisikove ione O^+ pri treh različnih jakostih električnega polja E_0 (1, 100 in 10^4) V/m.

v enosmernih razelektritvah. Difuzija pozitivnih ionov na stene razelektritivne komore je zaradi majhne kinetične energije počasen proces, zato lahko z VF-poljem vzbujamo plazmo tudi pri nizkih tlakih, kjer je prosta pot elektronov istega velikostnega reda kot dimenzije razelektritivne komore.

6.4 Mikrovalovna razelektritev

S povečanjem frekvence elektromagnetnega polja, s katerim vzbujamo plin oz. plazmo, do področja gigahertzov (GHz), postane amplituda nihanja elektronov vse manjša (25), kar velja tudi za hitrost elektronov (24). Prosti elektron, ki niha v električnem polju v vakuumu, ne more akumulirati energije, saj je fazni premik med frekvenco polja in elektrona $\pi/2$. Elektron lahko v polju pridobi dovolj energije le v primeru, ko se pri več zaporednih prožnih trkih s težkimi delci zaporedoma spreminja njegova smer gibanja, tako da kar najbolje izkoristi električno polje. Tak primer je mogoč le pri razmeroma visokih tlakih, ko je povprečna prosta pot elektronov približno enaka amplitudi nihanja v električnem polju. Pri frekvenci polja 1 GHz je amplituda nihanja elektronov reda velikosti 0,1 mm. Ker je pri tlaku 10^3 Pa prosta pot elektronov prav tako 0,1 mm, je pri tej frekvenci to optimalni tlak za vzbujanje plazme. Pri teh pogojih je

difuzija nabitih delcev na stene razelektritivne komore zaradi visokega tlaka počasen proces. Mikrovalovne (MV) razelektritve zato pogosto uporabljamo v primerih, ko želimo v majhnem volumnu generirati gosto plazmo pri razmeroma visokem tlaku.

6.5 Razelektritev v elektronsko-ciklotronski resonanci (ECR)

Razelektritev v elektronsko-ciklotronski resonanci ali ECR omogoča generiranje plazme pri nižjih tlakih kakor z RF-razelektritvijo, plazma pa ima tudi večjo gostoto elektronov ter primerno večjo stopnjo ioniziranosti. Pri teh plazmah dodamo visokofrekvenčnemu električnemu polju magnetno polje, kjer nabite delce izpostavimo vijačenju okoli magnetnih silnic z Larmorjevimi radijem

$$r_L = mv_{\perp} / eB = \frac{1}{eB} \sqrt{\frac{2W_{\perp}}{m}}$$

kjer je m masa nabitega delca in v_{\perp} hitrostna komponenta delca pravokotna na magnetno polje in njena pripadajoča energija W_{\perp} . Karakteristični parameter takega sistema je ciklotronska frekvenca ali t. i. Larmorjeva frekvenca $\omega_c = eB/m$. Ta frekvenca elektronov, definirana z $m = m_e$, je v magnetnem polju 0,0875 T enaka 2,45 GHz in če za vzbujanje uporabljamo mikrovalove s frekvenco 2,45 GHz, dosežemo resonanco, ki lahko vzdržuje ECR-plazmo pri nizkem tlaku ($p \ll 200$ Pa). Prednost take plazme je povečana ionizacija plina z magnetnim ujetjem, zato ECR-izvire uporabljamo na širokem nizkotlačnem območju (tabela 5). Z magnetnim poljem torej predvsem povečamo gostoto elektronov v plazmi.

6.6 Kombinirane razelektritve

Pogosto se pri plazmah, ki se uporabljajo v industrijske namene, uporabljajo kombinacije zgoraj opisanih razelektritev. Vsaka razelektritev ima namreč svoje prednosti in pomanjkljivosti. Pogosto se v mikroelektroniki za jedkanje fotorezistov^(17,23) uporabljata kombinacija visokofrekvenčne in enosmerne razelektritve. Z visokofrekvenčno razelektritvijo ustvarimo plazme izbrane gostote, z enosmerno napetostjo pa poskrbimo za primerno velik padec

napetosti tik ob podlagi in s tem za ravno pravo kinetično energijo pozitivnih ionov, s katerimi jedkamo površino.

V tabeli 5 so prikazane nekatere osnovne značilnosti prej omenjenih plazem in nekateri njihovi parametri, ki prikazujejo razliko med posameznimi tipi razelektritve, s katerimi to plazmo generiramo. Navedene so DC-razelektritev v območju katode, induktivna RF-, MV- s surfatronom in ECR-razelektritev. Parametri se med seboj zelo razlikujejo tudi glede dodatnih razelektritvenih načinov, kot so sklopitev, ozemljitev, vložena energija ipd.

7 SKLEP

Nastanek termodinamsko neravnovesnih procesnih plazem je večinoma posledica močnega električnega polja, v katerem se prosti elektroni v plinu pospešijo in ob neprožnih trkih z atomi ali molekulami ionizirajo.

Plazmo v splošnem opisujemo s tremi tipi modelov: s trajektorijami delcev, kinetično ali statistično teorijo ali na osnovi hidrodinamskega približka plina. Pomembni parametri, s katerimi opišemo plazmo, so gostota in energija delcev v plazmi, povprečna prosta pot, Debyeova dolžina in potencial plazme. Reakcije v plazmi določajo predvsem nastali elektroni, ki delujejo kot posrednik pri prenosu energije iz zunanega polja v plin. Pri neprožnih trkih nastajajo nove vrste plazemskih delcev. Nastanki novih vrst plazemskih delcev pa so določeni z energijami elektronov in delcev ter z verjetnostjo za trk teh delcev, določeno s presekom za trk ali konstantami stopnje reakcije. Prenos energije v plin zagotovimo s primernim električnim in/ali magnetnim poljem. To ustvarimo s tlečo razelektritvijo, enosmerno razelektritvijo z vročo katodo, RF-, MV- in ECR-razelektritvijo ter drugimi kombiniranimi razelektritvami. Najbolj reaktivno kisikovo plazmo, včasih imenovano tudi nizkotemperaturna kisikova plazma, ki se največkrat uporablja v proizvodnjih procesih, generiramo z RF- ali MV-razelektritvijo.

Literatura

- ¹J. Strnad. Fizika 3 – Posebna teorija relativnosti, kvantna fizika in atomi, vol. 3. Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije, Ljubljana, 1992
- ²K. P. Huber and G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, volume IV Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1979
- ³J. Szekeley and D. Apelian. Plasma Processing and Synthesis of Materials. North Holland, New York, 1984
- ⁴M. Morvova, I. Morva, M. Janda, F. Hanic and P. Lukae. Combustion and carbonisation exhaust utilisation in electric discharge and its relation to prebiotic chemistry. International Journal of Mass Spectroscopy, 223(1-3):613–625, 2003
- ⁵A.B. Murphy and T. McAllister. Modeling of the physics and chemistry of thermal plasma waste destruction. Physics of Plasmas, 8(5):2565–2571, 2001
- ⁶T. Watanabe and S. Shimbara. Halogenated hydrocarbon decomposition by steam thermal plasmas. High Temperature Material Processes, 7(4):455–474, 2003
- ⁷D. Kolman, J. Heberlein, and E. Pfender. A three-dimensional two-phase model for thermal plasma chemical vapor deposition with liquid feedstock injection. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18(1):73–89, 1998
- ⁸R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, and K.H. Schoenbach. Low temperature plasma physics, Fundamental aspects and applications. Wiley-VCH, Berlin, 2001
- ⁹J. Ziegler. Srim – the stopping and range of ions in matter, 2003. Koda-Program
- ¹⁰I. Čadež, R.I. Hall, M. Landau, F. Pichou, and C. Schermann. The influence of a thin gold film on vibrational excitation of hydrogen molecules. Journal of Chemical Physics, 106:4745–4755, 1997
- ¹¹M. Kurepa and B. Čobič. Fizika i tehnika vakuuma. Naučna knjiga, Beograd, 1988
- ¹²A. Ricard. Reactive plasmas. Societe Francaise du Vide, Paris, 1996
- ¹³M. Mozetič. Vakuumska znanost in tehnika. Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2004
- ¹⁴J.D. Swift and M.J.R. Schwar. Electrical probes for plasma diagnostic. Iliffe Gooks, London, 1969
- ¹⁵I.B. Chapman. Glow discharge processes – Sputtering and plasma etching. John Wiley and Sons, New York, 1980
- ¹⁶M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing. Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, ZDA, 2 edition, 2005
- ¹⁷E. Meeks and P. Ho. Modeling plasma chemistry for microelectronic manufacturing. Thin Solid Films, 365:334–347, 2000
- ¹⁸A. Grill. Cold Plasma in Material Fabrication. IEEE Press, Piscataway, NJ, 1993
- ¹⁹E. Stoffels, W.W. Stoffels, and G.M.W. Kroesen. Plasma chemistry and surface processes of negative ions. Plasma Sources Science Technology, 10:311–317, 2001
- ²⁰Bond energies and bond lengths, 2004
- ²¹A.V. Phelps. Tabulation of cross section and calculated transport and reaction coefficients for electron collisions with O₂. Technical report, University of Colorado, Boulder, ZDA, 1985
- ²²Miran Mozetič. Interakcije vodikove plazme s površinami trdih snovi. Doktorska disertacija, Univerza v Mariboru, Ljubljana, 1997
- ²³Demetre J. Economou. Modeling and simulation of plasma etching reactors for microelectronics. Thin Solid Films, 365:348–367, 2000