Efnafræði rafgass við lágan gasþrýsting

Jón Tómas Guðmundsson

Raunvísindastofnun Háskólans,

Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík

tumi@hi.is

Efnafræði rafgass

- Rafgas er hlut- eða full jónað gas sem inniheldur rafeindir, jónir, hlutlausar frumeindir og sameindir
- Í hlutjónuðu rafgasi eru rafeindir, sameindir og jónir almennt ekki í varmajafnvægi

Rafgasefnafræðin getur verið flókin

Argon rafgas samanstendur af

e, Ar, Ar^+, Ar^*,...

Súrefnisrafgas samanstendur af

e, O, O_2, O_2^+, O^+, O_2^-, O^-, O_2^*, O^*, ...

SF_6 rafgas samanstendur af

e, SF_6, SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+, F^+, F^-, F^*, F_2, F,....

Meðalrúmmálslíkan

Meðalrúmmálslíkanið byggir á:

- Afl jafnvægi
- Agna jafnvægi fyrir allar agnir

Fyrir argon rafgas (einatóma):

Afl jafnvægi

- Gleypt afl = Tapað afl
- $P_{\mathrm{abs}} = e n_0 u_{\mathrm{B}} A_{\mathrm{eff}} \mathcal{E}_{\mathrm{T}}$

Agna jafnvægi

- Agnir tapast á yfirborði = Jónun í bol
- $n_0 u_{\mathrm{B}} A_{\mathrm{eff}} = k_{\mathrm{iz}} n_{\mathrm{g}} n_0 \pi R^2 L$

Orkutap

Heildarorkan sem tapast við hverja jón sem tapast er

$$\mathcal{E}_{\rm T} = \mathcal{E}_{\rm c} + \mathcal{E}_{\rm e} + \mathcal{E}_{\rm i}$$

þar sem

- $\mathcal{E}_{\rm c}$ er árekstraorkan sem tapast við hvert rafeinda - jónapar sem er myndað

$$\mathcal{E}_{\rm c} = \mathcal{E}_{\rm iz} + \sum_{\rm i} \mathcal{E}_{\rm ex,i} \frac{k_{\rm ex,i}}{k_{\rm iz}} + \frac{k_{\rm el}}{k_{\rm iz}} \frac{3m_{\rm e}}{m_{\rm i}} T_{\rm e}$$

- $\mathcal{E}_{\rm e}$ er meðalhreyfiorka hverrar rafeindar sem tapast. Ef gert er ráð fyrir að orka rafeindanna hlíti Maxwell dreifingu þá er $\mathcal{E}_{\rm e} = 2T_{\rm e}$

- $\mathcal{E}_{\rm i}$ er meðalhreyfiorka jóna er þær tapast og ræðst af spennufalli yfir slíðrið

Hraðafastar

Hraðafastar (e. rate constant) eru reiknaðir út frá líkindaþversniðum með því að gera ráð fyrir að orka rafeindanna hlíti dreifingu Maxwell

$$k = \left(\frac{2e}{m_{\mathrm{e}}}\right)^{1/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{1/2} \sigma(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

Kostir og lestir

Kostir

- Mat á helstu kennistærðum rafgass með tiltölulega einföldum reikningum (n_e, T_e, V_{pl}, n_i)
- Tæki til að meta hvaða hvörf eru mikilvæg í tilteknum blöndum

Takmörkun

- Gefur ekki rúmmfræðilega dreifingu stærða
- Orkudreififallið er gefin stærð

Súrefnisrafgas

- Súrefni er tiltölulega einföld tvíatóma sameind
- Súrefnisafhleðsla er veikt rafneikvæð, (neikvæðar jónirnir O^-, O_2^- og O_3^-)
- Neikvæðar jónir hafa talsverð áhrif á afhleðsluna vegna sameiningar í bol

Fyrir rafneikvætt sameindagas þarf að uppfylla:

- Agnajafnvægi
- Nærhlutleysi

$$n_{\mathrm{e}} + \sum_{i}^{N_-} n_{-,i} = \sum_{j}^{N_+} n_{+,j}$$

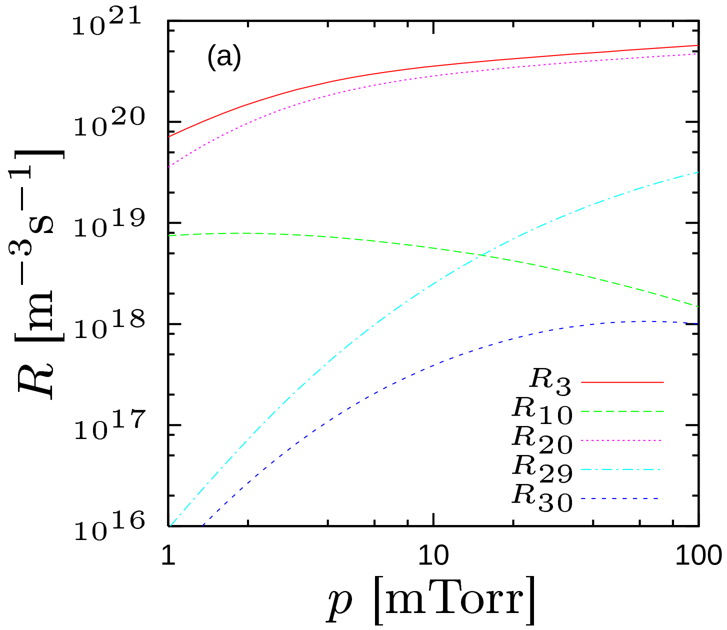
- Afljafnvægi

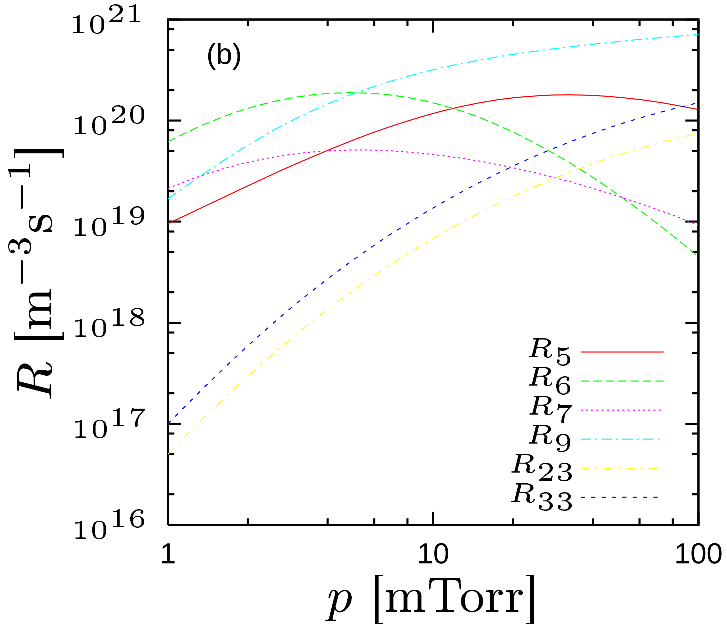
$$\frac{P_{\mathrm{abs}}}{V} = e \sum_{i}^{N_0} \mathcal{E}_{\mathrm{c}}^{(\mathrm{X})} k_{\mathrm{iz}} n_{\mathrm{X}} n_{\mathrm{e}} + e \sum_{i}^{N_+} k_{\mathrm{loss}} (\mathcal{E}_{\mathrm{e},i} + \mathcal{E}_{\mathrm{i},i}) n_{\mathrm{X}^+,j}$$

Table 1. The reaction set for oxygen. The rate coefficients for electron impact collisions were calculated assuming Maxwellian electron energy distribution and fitted over an electron temperature range 1–7 eV.

Reaction	Rate coefficient	Reference
$e + O_2 \longrightarrow O_2^+ + 2e$	$k_1 = 9 \times 10^{-16} T_e^2 \exp(-12.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[23]
$e + O_2^+ \longrightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_2 = 2.2 \times 10^{-13}$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O^-$	$k_3 = 8.8 \times 10^{-17} \exp(-4.4/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O(^3P) \longrightarrow O^+ + 2e$	$k_4 = 9.0 \times 10^{-15} T_e^{0.7} \exp(-13.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$O^- + O_2^+ \longrightarrow O(^3P) + O_2$	$k_5 = 1.5 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[23]
$O^- + O^+ \longrightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$k_6 = 2.7 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O^- \longrightarrow O(^3P) + 2e$	$k_7 = 1.1 \times 10^{-13} \exp(-3.58/T_e)$ m^3 s^{-1}	[47]
$e + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O(^3P) + e$	$k_8 = 7.1 \times 10^{-15} \exp(-8.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[11]
$O(^3P) + O^- \longrightarrow O_2 + e$	$k_9 = 3.0 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2 \longrightarrow O^- + O^+ + e$	$k_{10} = 7.1 \times 10^{-17} T_e^{0.5} \exp(-17/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O^+ + 2e$	$k_{11} = 5.3 \times 10^{-16} T_e^{0.9} \exp(-20/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$O^+ + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2^+$	$k_{12} = 2 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O(^1D) + e$	$k_{13} = 1.8 \times 10^{-13} \exp(-18.33/T_e)$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O(^3P) \longrightarrow O(^1D) + e$	$k_{14} = 4.5 \times 10^{-15} \exp(-2.29/T_e)$ m^3 s^{-1}	[23]
$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2$	$k_{15} = 3.0 \times 10^{-17}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O(^1D) + O(^3P) \longrightarrow 2O(^3P)$	$k_{16} = 8.1 \times 10^{-18}$ m^3 s^{-1}	[23]
$e + O(^1D) \longrightarrow O^+ + 2e$	$k_{17} = 9 \times 10^{-15} T_e^{0.7} \exp(-11.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[23]
$e + O_2 \longrightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e$	$k_{18} = 1.7 \times 10^{-15} \exp(-3.1/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2^+ + 2e$	$k_{19} = 9.0 \times 10^{-16} T_e^2 \exp(-11.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O^- + O$	$k_{20} = 2.28 \times 10^{-16} \exp(-2.29/T_e)$ m^3 s^{-1}	[30]
$e + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2 + e$	$k_{21} = 5.6 \times 10^{-15} \exp(-2.2/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow 2O + e$	$k_{22} = 4.2 \times 10^{-15} \exp(-4.6/T_e)$ m^3 s^{-1}	[46]
$O^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2^- + O(^3P)$	$k_{23} = 1.1 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[41]
$O_2^- + O_2^+ \longrightarrow O_2$	$k_{24} = 2.0 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[46]
$O_2^- + O^+ \longrightarrow O_2 + O(^3P)$	$k_{25} = 2.0 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[46]
$e + O_2 + O_2 \longrightarrow O_2^- + O_2$	$k_{26} = 2.26 \times 10^{-42} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[48]
$O^- + O^+ \longrightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$k_{27} = 4.9 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[43]
$O_2^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow 2O_2 + e$	$k_{28} = 2.7 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[41]
$O_2^- + O(^3P) \longrightarrow O^- + O_2$	$k_{29} = 3.31 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O_3 \longrightarrow O^- + O_2$	$k_{30} = 9.3 \times 10^{-16} / T_e^{0.62}$ m^3 s^{-1}	[45]
$e + O_3 \longrightarrow O + O_2^-$	$k_{31} = 2.0 \times 10^{-16}$ m^3 s^{-1}	[45]
$O^- + O_2 \longrightarrow O_3 + e$	$k_{32} = 5.0 \times 10^{-21} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[12]
$O^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_3 + e$	$k_{33} = 2.2 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[41]
$O^+ + O_3 \longrightarrow O_2^+ + O_2$	$k_{34} = 1.0 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[46]
$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$	$k_{35} = 2.0 \times 10^{-17} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[46]
$O^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + O$	$k_{36} = 5.3 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O_3^- + O(^3P) \longrightarrow O_2^- + O_2$	$k_{37} = 3.2 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[12]
$O_3^- + O(^3P) \longrightarrow 2O_2 + e$	$k_{38} = 3.0 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[12]
$O_3^- + O_2^+ \longrightarrow O_2 + O_3$	$k_{39} = 2 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O_3^- + O_2^+ \longrightarrow 2O + O_3$	$k_{40} = 1.01 \times 10^{-13} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O_2^- + O_3 \longrightarrow O_2 + O_3^-$	$k_{41} = 4 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O_2^- + O(^3P) \longrightarrow O_3 + e$	$k_{42} = 3.01 \times 10^{-16} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$e + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2 + e$	$k_{43} = 1 \times 10^{-14} (300/T_g)^{1/2}$ m^3 s^{-1}	[11]
$2O_2 + O(^3P) \longrightarrow O_3 + O_2$	$k_{44} = 6.9 \times 10^{-40} (300/T_g)^{-1.25}$ [O$_2$] m^3 s^{-1}	[11]
$O_2^- + 2O(^3P) \longrightarrow O_3 + O(^3P)$	$k_{45} = 3.82 \times 10^{-40}$ [O] m^3 s^{-1}	[11]
$e + O(^3P) + O_2 \longrightarrow O_2^- + O(^3P)$	$k_{46} = 1 \times 10^{-43}$ m^6 s^{-1}	[11]
$e + O(^3P) + O_2 \longrightarrow O^- + O_2$	$k_{47} = 1 \times 10^{-43}$ m^6 s^{-1}	[11]
$e + O_2^+ \longrightarrow O(^1D) + O(^3P)$	$k_{48} = 2.11 \times 10^{-13} (300/T_g)^{0.7}$ m^3 s^{-1}	[11]
$O_2^+ + O(^1D) \longrightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P)$	$k_{49} = 1.0 \times 10^{-18} (300/T_g)^{0.5}$ m^3 s^{-1}	[11]
T_g (K) T_e (eV)		

Myndun og eyðing O^-





Myndun og eyðing O^-

- Myndun neikvæðu jónarinnar O^- er um

$$e + O_2(^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O(^3P) + O^- \qquad \text{hvarf 3}$$

og

$$e + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O(^3P) + O^- \qquad \text{hvarf 20}$$

á þrýsingsbilinu 1 – 100 mTorr

- Eyðing er fyrst um

$$O^- + O^+ \longrightarrow O(^3P) + O(^3P) \qquad \text{hvarf 6}$$

við lágan þrýsting ($<$ 10 mTorr) og

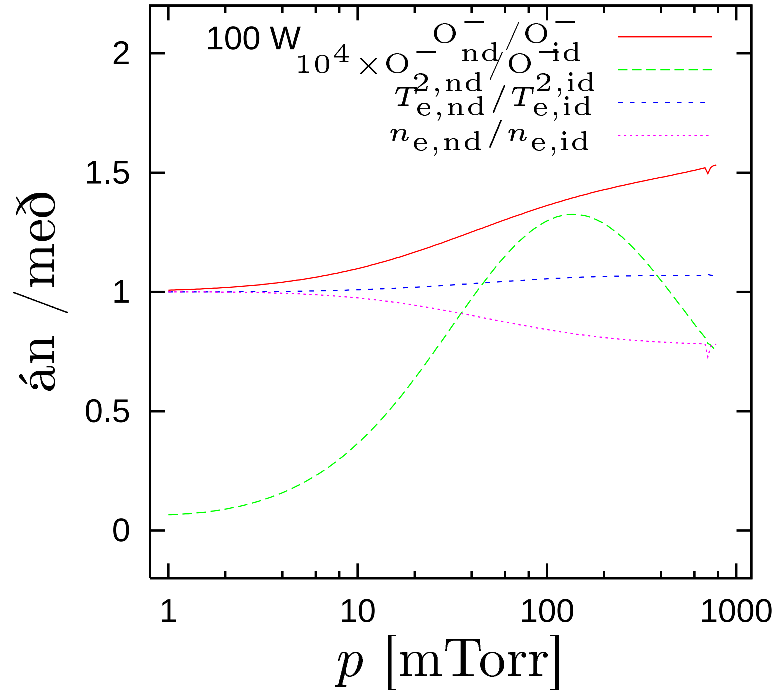
$$O(^3P) + O^- \longrightarrow e + O_2(^3\Sigma_g^-) \qquad \text{hvarf 9}$$

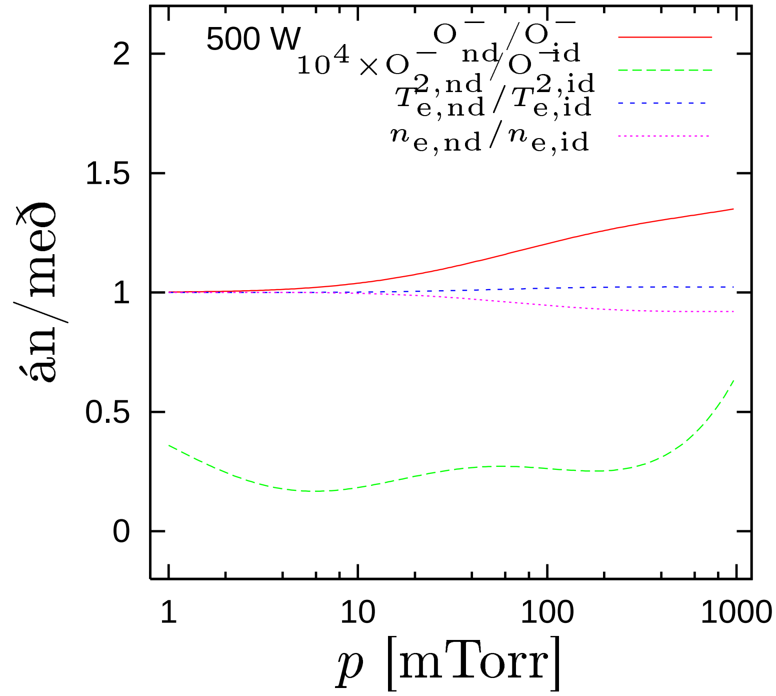
og

$$O^- + O_2^+ \longrightarrow O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-) \qquad \text{hvarf 5}$$

við hærri þrýsting 10 – 100 mTorr

Hálfstöðuga ástandið $O_2(a^1\Delta_g)$





Hálfstöðuga ástandið $O_2(a^1\Delta_g)$

- Líkaninu var beitt til að skoða áhrif hálfstöðuga ástandsins $O_2(a^1\Delta_g)$ á afhleðsluna
- Áhrif þess að sleppa hvörfunum

$$O^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2^- + O \qquad \text{hvarf 23}$$

$$O^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_3 + e \qquad \text{hvarf 33}$$

$$O_2^- + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow 2O_2 + e \qquad \text{hvarf 28}$$

  á helstu kennistærðir eru sýnd á myndunum hér til vinstri

- Sjá má að áhrifin eru óveruleg við lágan gasþrýsting en aukast við hækkandi gasþrýsting

Samantekt

- Kynnt var meðalrúmmálslíkan til að skoða efnafræði rafgass
- Því var beitt á súrefnisafhleðslu:
  - Skoðuð myndun og eyðing neikvæðu jónarinnar O^-
  - Skoðuð áhrif hálfstöðugu sameindarinnar $O_2(a^1\Delta_g)$ á kennistærðir rafgassins

Heimildir

[1] M. A. Lieberman and R. A. Gottscho, in *Physics of Thin Films, vol. 18*, edited by M. Francombe and J. Vossen (Academic Press, New York, 1994), pp. 1 – 119.

[2] J. T. Gudmundsson, A. M. Marakhtanov, K. K. Patel, V. P. Gopinath, and M. A. Lieberman, Journal of Physics D: Applied Physics **33**, 3010 (2000).

[3] J. T. Gudmundsson, I. G. Kouznetsov, K. K. Patel, and M. A. Lieberman, Journal of Physics D: Applied Physics **34**, 1100 (2001).