

# OPTIČNI EMISIJSKI SPEKTRI RF-KISIKOVE PLAZME

## OPTICAL EMISSION SPECTRA OF RF OXYGEN PLASMA

Nikša Krstulović<sup>1</sup>, Irena Labazan<sup>1</sup>, Slobodan Milošević<sup>1</sup>, Uroš Cvelbar<sup>2</sup>,  
Alenka Vesel<sup>2</sup>, Miran Mozetič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvatska  
<sup>2</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija  
alenka.vesel@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2003-06-08; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-09-22

Opazovali smo sevanje kisikove plazme v optičnem območju. Plazmo smo vzbujali z induktivno vezanim RF-generatorjem (RIZ SW-amp.) s frekvenco 13,56 MHz in izstopno močjo 120 W v stekleni cevi z notranjim premerom 36 mm. Cev smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko/Rootsovo črpalko. Delovni tlak kisika je bil 20 Pa. Spekter, ki ga seva plazma pri tem, smo merili s 60 cm optičnim emisijskim spektrometrom MDR23-Lomo. V optičnem delu spektra (med 400 nm in 800 nm) smo opazili visoko vzbujena molekulska in atomska stanja z vzbuditveno energijo okrog 15 eV. Najizrazitejša črta je bila pri valovni dolžini 777,4 nm, ki ustreza prehodu atomov iz stanja  $3p^5P$  v  $3s^5S$ , torej znotraj 2. vzbujenega stanja atomov. V spektru so bili opazni tudi molekularni prehodi v prvem negativnem sistemu ioniziranih kisikovih molekul. Ker je energijska porazdelitev elektronov v plazmi približno maxwellska s povprečno energijo komaj okoli 5 eV, je direktna vzbuditev pri trku elektrona z molekulo v osnovnem stanju malo verjetna. Opažene spektre smo zato razložili z večstopenjskim vzbujanjem.

Ključne besede: plazma, kisik, optična emisijska spektroskopija

Optical emission from an inductively coupled RF oxygen plasma has been measured with an MDR23-Lomo 60-cm optical emission spectrometer. Plasma was generated within a glass tube (internal diameter of 36mm) with an RF generator at a frequency of 13.56 MHz and an output power of 120 W. The tube was pumped with a roots/rotational pump. At a pressure of 20 Pa the optical spectrum (400-800nm) consisted of several lines that are characteristic for highly excited molecular and atomic states with potential energies around 15 eV. The highest peak at 777.4 nm corresponds to the atomic transition  $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ . Molecular spectra corresponding to transitions in the first negative system of  $O_2^+$  ions were also found. Since the electron distribution function was quasi-Maxwellian with an electron temperature of 5 eV, a direct excitation of the observed radiative states was hardly possible. The spectra were interpreted with multistage processes.

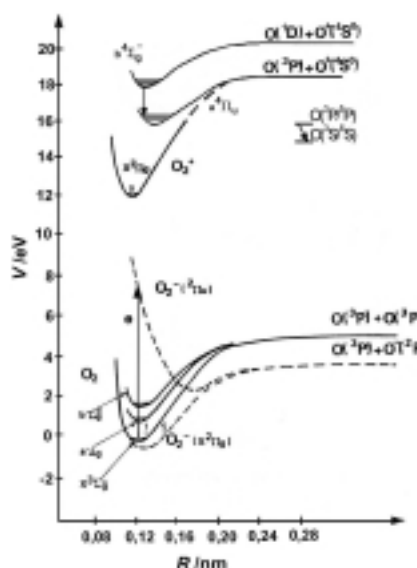
Keywords: plasma, oxygen, optical emission spectroscopy

### 1 UVOD

Kisikova plazma se uporablja v tehnoloških postopkih plazemskega čiščenja, usmerjenega plazemskega jedkanja, selektivnega plazemskega jedkanja, plazemske aktivacije polimernih in kompozitnih materialov, plazemske oksidacije kovin in hladnega upepeljevanja <sup>1-13</sup>. Plazmo lahko ustvarimo z različnimi razelektrivami. Zaradi specifičnosti kisikove plazme se najbolje obnesejo visokofrekvenčne razelektritve, na primer radiofrekvenčna (RF) in mikrovalovna (MW) razelektritev. Lastnosti plazme so odvisne od razelektrivnih parametrov (velikost in oblika plazemske posode, električna napetost in frekvenca, razelektrivni tok, gostota magnetnega polja, vrsta in tlak plina) in od značilnosti materialov, ki jih obdelujemo. Ker še ni na voljo enoten model, ki bi izračunal plazemske parametre na osnovi znanih razelektrivnih parametrov, je treba značilnosti plazme izmeriti. V te namene se uporabljajo različne tehnike <sup>14-22</sup>, ki so navedene v **tabeli 1**.

Kisikova plazma je termodinamsko neravnovesno stanje plina z značilno notranjo energijo delcev velikostnega reda eV. Zaradi tega se del delcev nahaja v visokih vzbujenih stanjih, ki lahko razpadajo v nižja stanja z elektromagnetnim sevanjem. Plazma seva v širokem območju od mikrovalov do ultravijolične svetlobe. Ker gre za prehode med diskretnimi stanji, spekter izsevane

svetlobe ni zvezen, ampak se pojavljajo spektralne črte. Določena spektralna črta ustreza prehodu med dvema stanjema v kisikovi molekuli ali atomu. Nekatera kisikova stanja so prikazana na **sliki 1**. Opazimo lahko, da



Slika 1: Nekatera vzbujena stanja kisikovih molekul in atomov  
Figure 1: Some excited states of an oxygen molecule

**Tabela 1:** Pregled metod za karakterizaciju kisikove plazme

**Table 1:** Methods for plasma characterization

Parameter plazme	Metoda za merjenje	Značilna natančnost meritve
Gostota elektronov	Langmuirjeve sonde mikrovalovna resonanca	30 % 20 %
Plazemski potencial	Langmuirjeve sonde Emisijska sonda	40 % 10 %
Temperatura elektronov	Langmuirjeve sonde	Faktor 2
Gostota ionov	Langmuirjeve sonde Masni spektrometer	Faktor 2 Faktor 3
Gostota nevtralnih atomov	titracija NO Masni spetrometer Emisijska optična spektroskopija Absorpcijska spektroskopija Katalitične sonde	Faktor 2 Velikostni red Velikostni red Faktor 2 30 %
Vibacijska temperatura	Emisijska optična spektroskopija Absorpcijska spektroskopija Masni spektrometer	Velikostni red Faktor 2 Velikostni red
Koncentracija primesi	Absorpcijska spektroskopija	Faktor 3

ima nevtralna molekula 3 stanja: osnovno stanje s potencialno energijo 0 (po definiciji) in dve enoelektronsko vzbujeni stanji z energijama okoli 1 eV in 2 eV. Vzbujeni stanji sta metastabilni s sevalnim razpadnim časom 4 s in 14 s, ker izbirna pravila ne dovoljujejo prehoda z dipolnim sevanjem <sup>2</sup>. Znotraj vseh treh enoelektronskih stanj imamo tudi vibracijska stanja v energijskih razmikih nekaj stotink elektronvolta in rotacijska stanja z energijskimi razmiki okoli tisočinke elektronvolta. Disociacijska energija molekule kisika je okoli 4,5 eV za molekule v osnovnem enoelektronskem stanju, 3,5 eV za molekule v 1. vzbujenem stanju in 2,5 eV za molekule v 2. vzbujenem enoelektronskem stanju. Če se molekule nahajajo še v vibracijskih vzbujenih stanjih, je disociacijska energija ustrezno nižja.

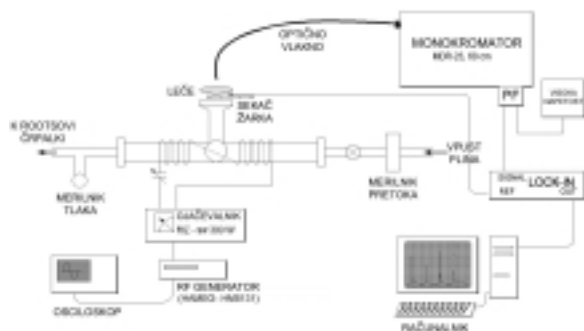
Negativno ionizirane kisikove molekule se lahko nahajajo v osnovnem stanju, ki je stabilno in ima disociacijsko energijo okoli 4 eV in v vzbujenem stanju z disociacijsko energijo komaj 1 eV.

Ionizacijska energija za pozitivne ione je 12 eV. Poleg osnovnega stanja pozitivnega molekulskega iona

sta na **sliki 1** prikazani še dve vzbujeni stanji ionov s potencialno energijo okoli 16 in 18 eV.

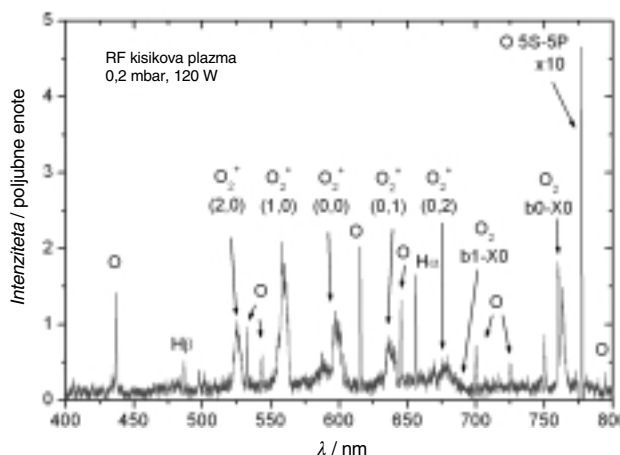
## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Sevalne spektre kisikove plazme v vidnem območju smo opazovali v eksperimentalnem sistemu, ki je shematično prikazan na **sliki 2**. Plazmo smo ustvarili v stekleni razelektritveni cevi z zunanjim premerom 4 cm. Vzbujali smo jo z visokofrekvenčnim generatorjem nastavljive frekvence, katerega izhodno moč spremenjamo z ojačevalnikom. Največja izhodna moč je okoli 130 W. Optične emisijske spektre smo merili s 60 cm spektrometrom MDR23-Lomo.



**Slika 2:** Shematični prikaz eksperimentalne naprave

**Figure 2:** Schematic of the experimental setup



**Slika 3:** Optični emisijski spekter kisikove plazme pri moči RF-generatorja 120 W in tlaku 20 Pa

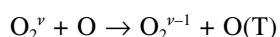
**Figure 3:** Optical emission spectrum from oxygen plasma at an RF power of 120 W and a pressure of 20 Pa

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Značilni spekter, ki ga seva kisikova plazma v optičnem delu (med 400 nm in 800 nm), je prikazan na **sliki 3**. Najizrazitejša je ostra črta pri valovni dolžini 777,4 nm, poleg nje pa opazimo še več posameznih črt in nizov.

V sevalnem spektru kisikove plazme opazimo več ostrih črt, ki ustrezajo prehodom med različnimi vzbujenimi stanji atomov. Ker je prvo enoelektronsko vzbujeno stanje atomov kisika pri energiji 5,8 eV, v optičnem spektru ne opazimo prehodov iz prvega vzbujenega stanja v osnovno. Izsevana svetloba namreč "leži" v ultravijoličnem delu spektra, ki ga z našim spektrometrom ne zaznamo. Pač pa lahko opazimo črte, ki ustrezajo prehodom znotraj drugega vzbujenega stanja in med višjimi vzbujenimi stanji. Intenziteta črt je primerljiva z intenziteto molekulskih črt, kar je kvalitativen podatek o tem, da je kisikova plazma v našem eksperimentalnem sistemu visoko disociirana.

Posebno pozornost zasluži dejstvo, da pri prehodih med molekulskimi stanji ne opazimo bogatih spektralnih črt, ki ustrezajo prehodom med danim parom enoelektronskih stanj in različnimi vibracijskimi stanji. Osnovnemu prehodu v prvem negativnem stanju kisikovega pozitivnega iona pripadajo še dva satelitska prehoda, ki ustrezata prvemu in drugemu vibracijskemu stanju. Ker je elektronska temperatura v plazmi nekaj eV, bi pričakovali bogato porazdelitev molekul po vibracijskih stanjih, saj lahko molekula ob neprožnem trku z elektronom preide v poljubno visoko vibracijsko stanje. Pomanjkanje spektralnih črt, ki bi ustrezale prehodom med vibracijskimi stanji v prvem negativnem sistemu, pripišemo veliki verjetnosti za superelastične trke vibracijsko vzbujenih molekul z nevtralnimi kisikovimi atomi. Ricard <sup>2</sup> je pokazal, da je verjetnost za superelastični trk molekul z atomi blizu 1:



kjer je  $O_2^{\nu}$  kisikova molekula v  $\nu$ -tem vzbujenem stanju, O kisikov atom,  $O_2^{\nu-1}$  kisikova molekula v  $\nu-1$ -tem vzbujenem stanju, O(T) pa translacijsko vzbujen atom kisika, ki ima translacijsko energijo povečano za energijsko razliko med  $\nu$ -tem in  $(\nu-1)$ -tem vzbujenem stanju.

Ocenimo pogostost superelastičnih trkov! Pri tlaku 20 Pa je povprečna prosta pot molekul kisika okoli 0,5 mm. Povprečna hitrost termičnega gibanja molekul kisika pri sobni temperaturi je okoli 500 m/s. Predpostavimo, da je gostota atomov v plazmi velika, kar pomeni, da se molekula trka predvsem z atomi. V tem primeru je čas, ki ga preživi molekula v izbranem vibracijskem stanju  $t = s/v$ , kjer je  $s$  povprečna prosta pot,  $v$  pa povprečna hitrost. Ob upoštevanju zgornjih podatkov dobimo za čas med dvema zaporednima trkoma  $t = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} / 5 \cdot 10^2 \text{ m/s} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ . Molekula kisika torej ob superelastičnem trku z atomom v visoko disociirani plazmi preide v nižje vibracijsko stanje v času ene mikrosekunde. Ker je značilna sevalna razpolovna

doba pri molekulah kisika za prehod iz izbranega vibracijskega vzbujenega stanja v nižje vibracijsko vzbujeno stanje velikostnega reda sekunde (prehodi z dipolnim sevanjem niso mogoči), je jasno, da je prehod iz visokega v nižje vzbujeno stanje pri superelastičnem trku precej verjetnejši od sevalnega prehoda. S tem razmislekom lahko razložimo razmeroma reven spekter prehodov v prvem negativnem stanju molekul kisika: molekule ob neprožnih trkih z elektroni sicer prehajajo v visoka vibracijsko vzbujena stanja, vendar pa ta stanja v naših eksperimentalnih razmerah razpadajo po superelastičnih trkih z atomi. Posledica teh trkov je seveda ogrevanje plina. Atomi kisika pridobijo energijo, ki je večja od termične, in pri elastičnih trkih prenašajo svojo kinetično energijo tudi na molekule. Kinetična temperatura plina se poveča, zato je treba razelektrivno posodo, v kateri se nahaja kisikova plazma, hladiti.

Zanimivo je, da smo opazili optične prehode iz visokih vzbuditvenih nivojev. Potencialna energija drugega enoelektronsko vzbujenega stanja pozitivnega iona je okoli 18 eV. Visokoenergijski rep maxwellske porazdelitve je eksponenten. Za vzbujanje tega stanja je na voljo le tisti del elektronov, ki ima večjo energijo od 18 eV. Takšnih elektronov je pri temperaturi 5 eV le  $e^{-E/kT} = 2,7 \%$ . Močno sevanje v prvem negativnem sistemu pozitivno ioniziranih kisikovih molekul zato pripišemo večstopenjskemu vzbujanju. Domala vsi elektroni imajo zadostno energijo za vzbujanje enoelektronskih stanj nevtralne molekule. Ti dve stanji sta metastabilni, kar pomeni, da je razpadni čas tako velik, da lahko počakata na naslednji trk z energijskim elektronom, ki s precejšnjo verjetnostjo povzroči ionizacijo molekule. Delež elektronov, ki imajo zadostno energijo za takšno vzbuditev, je okoli 14 %. Tudi osnovno stanje molekulskega iona je metastabilno, zaradi česar lahko takšen ion počaka na naslednji trk z elektronom, ki vodi k vzbujanju v drugo enoelektronsko vzbujeno stanje molekulskega iona. Energijska razlika med stanjema je namreč le 6 eV, kar pomeni, da je domala tretjina elektronov v plazmi sposobna povzročiti ta prehod.

### 4 SKLEPI

Opazovali smo emisijske optične spektre kisikove plazme. Ugotovili smo, da kisikova plazma v optičnem območju seva pri prehodih, ki ustrezajo veliki potencialni energiji. Prehodov med enoelektronskimi stanji nevtralne molekule nismo opazili, ker so stanja metastabilna in je intenziteta izsevane svetlobe manjša od občutljivosti spektrometra. Največjo intenziteto sevalnih črt smo zaznali pri prehodih nevtralnih atomov znotraj drugega vzbujenega stanja, iz česar smo sklepali, da je stopnja disociiranosti kisikovih molekul velika. Opazili smo tudi prehode v pozitivno ioniziranih molekulah v prvem negativnem sistemu, kjer smo poleg prehodov iz osnovnega vibracijskega stanja in v njega opazili le še prehoda pri 1. in 2. vibracijskem vzbujenem

stanju. Pomanjkanje vibracijskih črt v spektru smo razložili s superelastičnimi trki med vibracijsko vzbujenimi molekulami in atomi kisika.

## 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> Wertheimer M. R., Martinu L. and Liston E. M., *Plasma sources for polymer surface treatment*, Handbook of thin film process technology, ed. by Glocker D. A. and Shah S. I., Bristol, Inst. of Physics Publishing, Bristol, 1998
- <sup>2</sup> Ricard A., *Reactive plasmas*, Societe Francaise du Vide, Paris, 1996
- <sup>3</sup> Agarwal N., Ponoth S., Plawski J., Persans P. D., *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001), 2294
- <sup>4</sup> Hofrichter A., Bulkin P., Drevillon B., *J. Vac. Sci. Technol.*, A20 (2002), 245
- <sup>5</sup> Montes-Moran M. A., Martinez-Alonso M., Tascon J. M. D., Young R. J., *Composites A*, 32 (2001), 36
- <sup>6</sup> Lu X. K., Huang H., Nemchuk N., Ruoff R. S., *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999), 193
- <sup>7</sup> Figler B., Sahle W., Krantz S., Ulfvarson U., *Sci. Tot. Envir.*, 20 (1996), 77
- <sup>8</sup> Schmeling M., Klockow D., *Anal. Chim. Acta*, 30 (1997), 121
- <sup>9</sup> Pagnon D., Amorim J., Nahorny J., Touzeau M., Vialle M., *J. Phys.*, D28 (1995), 1856
- <sup>10</sup> Czerwec T., Gavillet J., Belmonte T., Michel H., Ricard A., *Surf. Coat. Tech.*, 98 (1998), 1411
- <sup>11</sup> Magne L., Coitout H., Cernogora G., Gousset G., *J. Phys.*, III3 (1993), 1871
- <sup>12</sup> Gaillard M., Rainaud P., Ricard A., *Plasma Polym.*, 4 (1999), 241
- <sup>13</sup> Gaillard M., Sarrette J. P., Ricard A., *proc. ISPC*, (1999)
- <sup>14</sup> Ricard A., Gaillard M., Monna V., Vesel A., Mozetič M., *Surf. Coat. Tech.*, 142–144 (2001), 333
- <sup>15</sup> Wise H. and Wood B. J., *Gas and surface reaction collisions, advances in atomic and molecular chemistry.*, ed. by Bates D. R. and Estermann I., Academic Press, New York, 1967
- <sup>16</sup> Mozetič M., *Inform. Midem* 28 (1998), 175
- <sup>17</sup> Šorli I., Ročak R. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, A18 (2000), 338
- <sup>18</sup> Vesel A., Mozetič M., *Vacuum*, 61 (2001), 373
- <sup>19</sup> Babič D., Poberaj I., Mozetič M., *Rev. Sci. Instr.*, 72 (2001), 4110
- <sup>20</sup> Mozetič M., Vesel A., Guillard M., Ricard A., *Plasmas and Polymers*, 6 (2001), 41
- <sup>21</sup> Poberaj I., Babič D., Mozetič M., *J. Vac. Sci. Technol.*, A20 (2002), 189
- <sup>22</sup> Mozetič M., Ricard A., Babič D., Poberaj I., Levaton J., Monna V., Cvelbar U., *J. Vac. Sci. Technol.*, A21(2) (2003), 369