

Kapitola 4

Přehled procesů

4.1 Vakuové napařování

4.1.1 Zopakování vztahů

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$f(V) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right). \quad (4.1)$$

Předpokládáme, že $\mathbf{u} = 0$ nebo se pozorovatel pohybuje střední rychlostí plynu $\Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{V}$:

$$f(v)d^3v = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) d^3v. \quad (4.2)$$

Protože M.-B. rozdělení je izotropní, můžeme definovat rozdělení *velikosti rychlosti* $v \equiv |\vec{v}|$.
Přejdeme do sférických souřadnic

$$d^3v = v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv. \quad (4.3)$$

Rozdělovací funkce velikosti rychlosti $F(v)$

$$F(v)dv = \int_{\theta} \int_{\phi} f(v)v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv \quad (4.4)$$

a tedy

$$F(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (4.5)$$

Střední hodnota velikosti rychlosti

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int_v f v d^3v = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v)v dv \quad (4.6)$$

a po výpočtu

$$\langle v \rangle = (8/\pi)^{1/2} (kT/m)^{1/2}. \quad (4.7)$$

Tok částic

$$\Gamma_n = n \langle v_n \rangle = \int_v f \mathbf{v} \cdot \vec{n} d^3v \quad (4.8)$$

je pro náhodný pohyb částic roven nule. Jaký je tok na jednu stranu myšlené plochy?

$$\Gamma = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle . \quad (4.9)$$

Stavová rovnice

$$\frac{pV}{T} = Nk_B \rightarrow \frac{p}{T} = nk_B \quad (4.10)$$

Z této rovnice dosadíme za n v (4.9) a dostáváme

$$\Gamma = p(2\pi k_B T m)^{-1/2} . \quad (4.11)$$

4.1.2 Procesy spojené s vakuovým napařováním

Vysokoteplotní, nebo vakuové napařování (čistě fyzikální proces) se skládá z několika po sobě jdoucích kroků:

1. Získání par vypařováním nebo sublimací kapalných nebo pevných materiálů \Rightarrow nutno zahřívát na dostatečně vysokou teplotu.
2. Transport par od zdroje k substrátu.
3. Kondenzace par v podobě tenké vrstvy na chlazeném substrátu.

Vytváření tenké vrstvy uhlíku napařováním bylo pravděpodobně poprvé pozorováno Edisonem. První nanášení tenkých vrstev roztavením drátu velkým proudem je historicky přisuzováno Faradayovi. První využití vakua pak Nahrwoldovi, Pohlovi a Pringsheimovi.

Kvůli srážkám se zbytkovým plynem dochází k rozptýlení části par. Se vzrůstající vzdáleností d tak dochází k postupné randomizaci směru pohybu částic. Závislost toku částic, u kterých nedošlo ke srážce, na vzdálenosti od zdroje d lze zapsat jako

$$\Gamma(d) = \Gamma_0 \exp(-d/\lambda). \quad (4.12)$$

Zde λ je střední volná dráha. Pro molekuly vzduchu při teplotě 25 °C a tlacích 10^{-2} a 10^{-4} Pa činí přibližně 60 a 6000 cm. *Tlak nižší než 10^{-3} Pa je nutný, aby byla zaručena přímá dráha* pro velkou většinu částic plynu v aparatuře se vzdáleností substrátu od zdroje v rozmezí 10 až 60 cm.

Rychlost vypařování z čistého povrchu v jednotkách $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ je popsána **Langmuirovým vztahem**:

$$\Gamma_{\text{evap}} = p_{\text{ev}} (2\pi k_{\text{B}} T_{\text{ev}} m_{\text{ev}})^{-1/2}, \quad (4.13)$$

kde p_{ev} je rovnovážný tlak plynu, T_{ev} je teplota vypařovaného materiálu, m_{ev} hmotnost molekul vypařovaného materiálu a k_{B} je Boltzmannova konstanta. Jde o stejnou rovnici jako pro tok částic (4.11), neboť tok se musí zachovávat.

Rychlost vypařování může být alternativně vyjádřena v jednotkách $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\Gamma'_{\text{evap}} = p_{\text{ev}} \left(\frac{m_{\text{ev}}}{2\pi k_{\text{B}} T_{\text{ev}}} \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Rychlost depozice z *bodového zdroje* na rovinnou plochu se mění s parametrem $\cos \theta/r^2$ (Knudsenův kosinový zákon), kde r je vzdálenost zdroje od plochy a θ je úhel mezi kolmicí k ploše a spojnicí zdroje s vyšetřovaným bodem. Jestliže t_0 je tloušťka vrstvy přímo pod zdrojem, který je ve vzdálenosti h od plochy a t je tloušťka vrstvy ve vzdálenosti x od kolmice, pak tloušťkové rozložení (za předpokladu stejného kondenzačního koeficientu) lze vyjádřit jako

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^{3/2}}. \quad (4.15)$$

Při vypařování z malé oblasti na paralelní plochu je depoziční rychlost úměrná $\cos^2 \theta/r^2$ a rozložení tloušťky je dáno vztahem

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^2}. \quad (4.16)$$

V obou případech klesne tloušťka vrstvy o přibližně 10% ve vzdálenosti $x = h/4$.

Důležitým parametrem pro porozumění vlivu zbytkového plynu na vlastnosti vrstvy je rychlost adsorpce atomů či molekul. Lze ho určit z toku na jednotkovou plochu substrátu na základě kinetické teorie plynů a za předpokladu rovnovážných podmínek (4.11)

$$\Gamma_g = p_g(2\pi k_B T_g m_g)^{-1/2}. \quad (4.17)$$

Zde index g odkazuje na parametry par za rovnovážných podmínek.

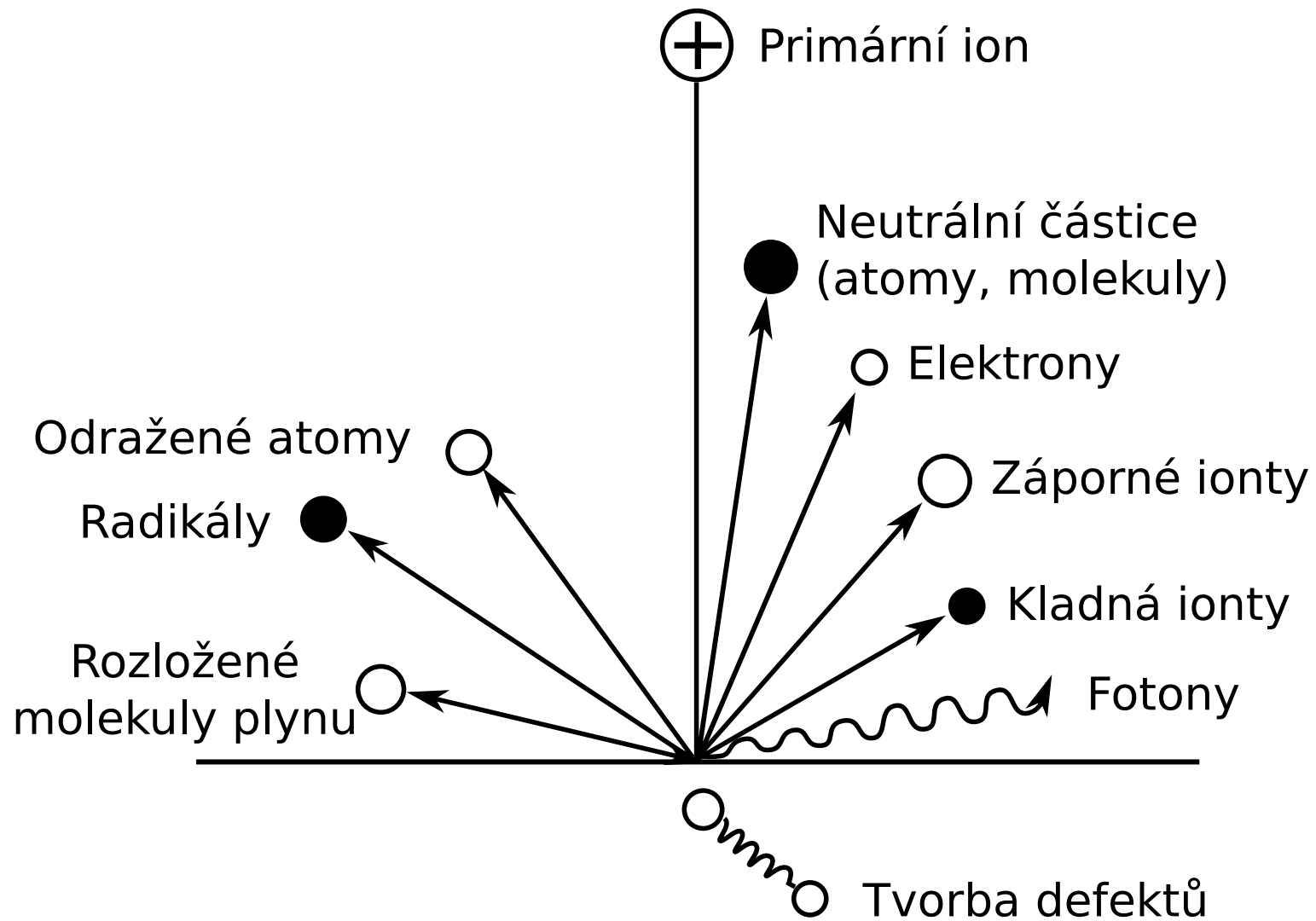
Tabulka 4.1 ukazuje střední volnou dráhu, rychlost růstu monovrstvy a další důležité parametry molekul vzduchu za různého tlaku. Za konstantního tlaku a teploty vypařování je zřejmé, že podíl toků $\Gamma_g/\Gamma_{\text{evap}}$ odpovídá přibližně p_g/p_{evap} . Tabulka 4.1 naznačuje, že za obvyklých experimentálních podmínek ($\sim 10^{-3}$) a depoziční rychlosti ($\sim 1 \text{ \AA}/\text{s}$) je adsorpce atomů zbytkového plynu poměrně velká. Pokud není koeficient ulpění atomů zanedbatelně malý, může docházet k vázání poměrně velkého množství molekul zbytkového plynu.

Tabulka 4.1: Střední volná dráha, frekvence dopadu na substrát a rychlost růstu monovrstvy pro různé tlaky. Rychlost růstu je počítána za předpokladu jednotkového kondenzačního koeficientu.

Tlak [Pa]	Střední volná dráha [m]	Srážková frekvence [s ⁻¹]	Frekvence dopadu na substrát [cm ⁻² s ⁻¹]	Rychlost růstu vrstvy [s ⁻¹]
$1,3 \cdot 10^5$	0,005	$9 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{18}$	4400
$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,51	$9 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^{16}$	44
$1,3 \cdot 10^{-3}$	5,1	$9 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^{15}$	4,4
$1,3 \cdot 10^{-5}$	510	$9 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$1,3 \cdot 10^{-7}$	51000	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

4.2 Interakce iontů s povrchem pevných látek

Interakce iontů a atomů s pevnými látkami je základem mnoha technologických procesů materiálového inženýrství, protože může vyústit ve strukturní změny materiálu, implantaci dopadající částice, či k rozprášení pevné látky. Také mnoho metod charakterizace povrchu materiálů je založeno na detekci odražených nebo emitovaných částic při iontovém bombardu. Emitované částice mohou být atomy či ionty pevného materiálu, elektrony, fotony, nebo produkty jaderných reakcí. Všechny procesy způsobené dopadem atomu či iontu na pevný materiál jsou schematicky naznačeny na obrázku Fig. 4.1.



Obrázek 4.1: Důsledky iontového bombardování.

Který proces nastane po dopadu atomu či iontu na povrch závisí na mnoha faktorech, jako je energie dopadající částice (E_0), úhel dopadu, tok dopadajících částic (γ_i), hmotnost a atomové číslo dopadající částice (M_1 respektive Z_1), hmotnost a atomové číslo atomů terče (M_2 respektive Z_2) a náboj dopadajících částic a částic terče. Za podmínek obvyklých pro opracovávání materiálů lze interakci projektilu a terče rozdělit na dva odlišné mechanismy

- Jaderné srážky, například elastické srážky atomů
- Elektronické srážky, při nichž jsou excitovány, nebo emitovány elektrony z materiálu.

Za vyšších energií je nutné uvažovat i nukleární srážky.

4.2.1 Kinematika dvojných srážek

V případě jaderných srážek jsou hmotnosti interagujících částic poměrně blízké. V případě elastické srážky tak může docházet k velké ztrátě kinetické energie dopadající částice, velkému rozptylu dopadající částice a vzniku energetických zpětně odražených atomů. $E_{i,1}$ a E_t jsou dány vztahy

$$\begin{aligned} E_1 &= K E_0 \\ E_2 &= (1 - K) E_0 \end{aligned} \tag{4.18}$$

kde K je kinetický faktor daný poměrem hmotností M_1/M_2 a úhlem rozptylu v laboratorní soustavě θ . Pokud je hmotnost dopadajícího atomu větší, než hmotnost zasaženého atomu, $M_1/M_2 > 1$, je kinetický faktor daný vztahem:

$$K = \left[\frac{\cos \theta \pm \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta}{\frac{M_2}{M_1} + 1} \right]^{1/2}^2. \quad (4.19)$$

Pokud $M_1/M_2 \leq 1$ výraz se zjednoduší na tvar

$$K = \left[\frac{\cos \theta + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta}{\frac{M_2}{M_1} + 1} \right]^{1/2}^2. \quad (4.20)$$

Energie předaná zasaženému atomu lze vyjádřit zjednodušením rovnice (4.19) jako

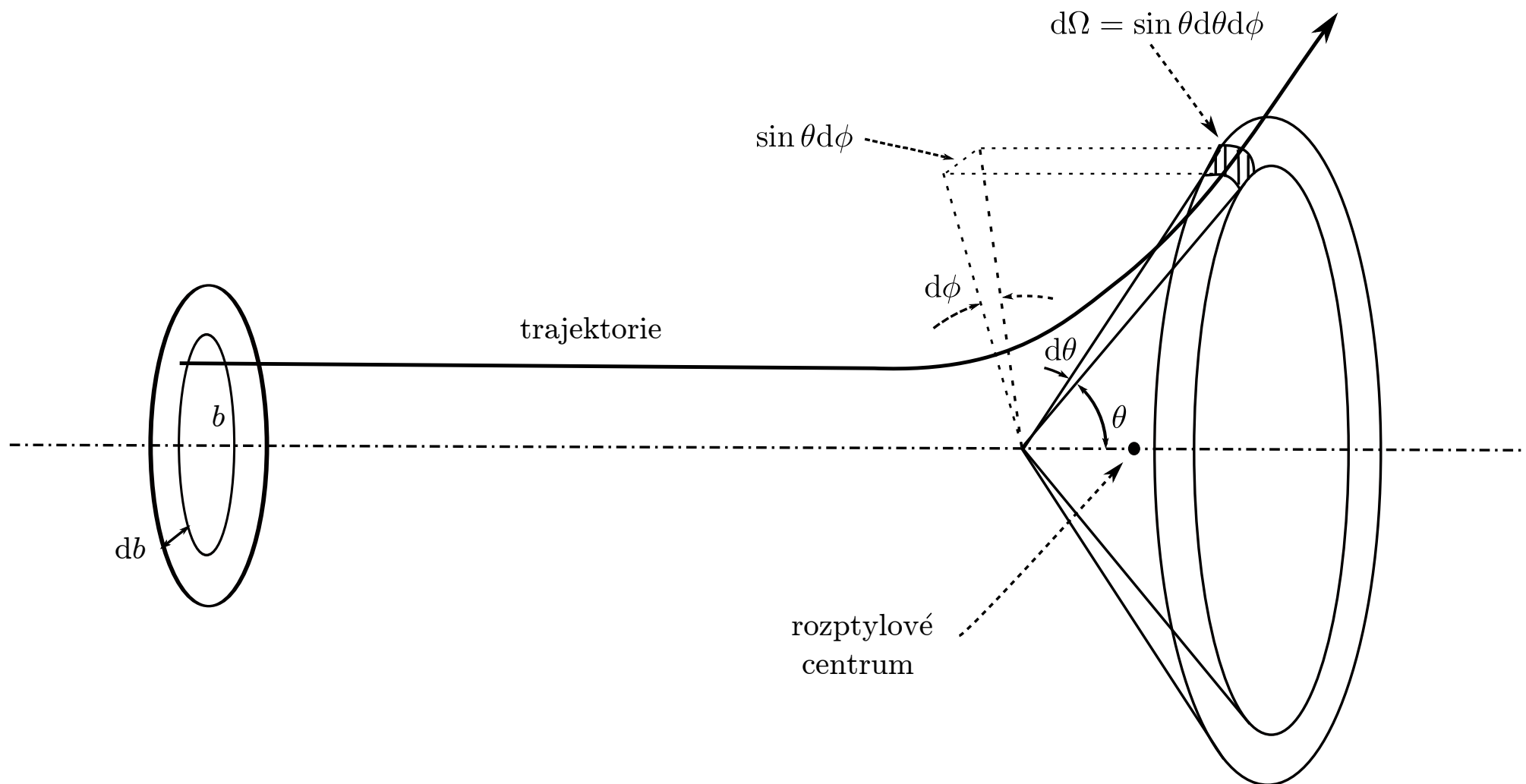
$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta_c}{2} E_0, \quad (4.21)$$

kde θ_c je rozptylový úhel v těžišťové soustavě.

4.2.2 Účinný průřez

Vystavení materiálu proudu atomů, či iontů vede k vzájemné interakci velkého množství částic. Proto je obvyklé popisovat tento děj pomocí pravděpodobnostních veličin, založených na

pravděpodobnosti rozptylu částic. Uvažujme částici mířící do bodu ve vzdálenosti b od středu jiné částice. Schéma odklonění této částice je na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Schéma rozptylu lehké částice

Veličina b je jeden ze srážkových parametrů, tzv. záměrná vzdálenost. Tok částic bude značen Γ . Částice vstupující do srážky z diferenciální oblasti $b db d\phi_i$ opouštějí s určitou pravděpodobností srážku skrze diferenciální prostorový úhel Ω definovaný pomocí rozptylového úhlu θ_i a orientace roviny srážky ϕ_i jako

$$d\Omega = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i. \quad (4.22)$$

Konstantou úměrnosti je diferenciální účinný průřez $\sigma(\theta_i, \phi_i)$:

$$\Gamma b db d\phi = \sigma(\theta_i, \phi_i) \Gamma d\Omega. \quad (4.23)$$

Protože obě strany rovnice (4.23) odpovídají množství částic rozptýlených za jednotku času, tedy výrazu dN/dt , lze diferenciální účinný průřez považovat za množství částic rozptýlených za jednotku času a vstupního úhlu do prostorového úhlu $d\Omega$:

$$\sigma(\theta_i, \phi_i) = \frac{dN}{dt \Gamma d\Omega} \quad (4.24)$$

Diferenciální účinný průřez lze vyjádřit z rovnic (4.22) a (4.23) jako

$$\sigma(\theta_i, \phi_i) = \frac{b}{\sin \theta_i} \left| \frac{db}{d\theta_i} \right|. \quad (4.25)$$

Velikost $db/d\theta$ je určena interakční silou, která vyvolává rozptyl. Absolutní hodnota je použita, protože θ obvykle klesá se vzrůstajícím b a $\sigma(\theta_i a \phi_i)$ jsou kladné veličiny.

Celkový účinný průřez σ_t lze vypočítat integrací σ přes celý prostor

$$\sigma_t = \int_{\Omega} \sigma(\theta_i, \phi_i) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma(\theta_i, \phi_i) d\theta d\phi. \quad (4.26)$$

Veličiny $\sigma(\theta_i, \phi_i)$ a σ_t závisí na velikosti vzájemné rychlosti částic. V případě centrálně působící síly závisí vzájemný interakční potenciál pouze na vzájemné vzdálenosti částic r . Takový potenciál je izotropní, takže výsledný diferenciální účinný průřez nezávisí na ϕ :

$$\sigma_t = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\theta_i) d\theta. \quad (4.27)$$

Například Coulombova síla splňuje toto kritérium.

Uvažujme nepohybující se částice rozmístěné s hustotou n_t . Pokud ke srážkám s dopadajícím svazkem částic dochází poměrně zřídka, lze počet částic, které projdou srážkou během průletu oblastí dx lze vyjádřit jako

$$dn = -\sigma_{\text{tot}} n n_t dx. \quad (4.28)$$

Při studiu zastavení iontů v materiálu bývá užitečné znát pravděpodobnost, že projektil s energií $E_{i,0}$ předá zasaženému atomu množství energie v rozmezí E_t a $E_t + dE_t$. Tato pravděpodobnostní

funkce definuje účinný průřez pro přenos energie $\sigma_E(E_t)$, který je ve vztahu s účinným průřezem $\sigma(\theta_i, \phi_i)$ jako

$$\sigma_E(E_t)dE_t = \sigma(\theta_i, \phi_i)d\theta_id\phi_i. \quad (4.29)$$

4.2.3 Dynamika elastické srážky

Aby bylo možno určit diferenciální účinný průřez z rovnice (4.25) je nutné najít závislost mezi parametrem rozptylu b a úhlem rozptylu θ_i . Závislost lze stanovit i bez konkrétní znalosti přesné závislosti interakční síly působící mezi částicemi. Za předpoklady centrálně působící síly $\mathbf{F}(r) = F(r)\hat{\mathbf{r}}$ lze využít potenciální energie $U(r)$ díky vztahu

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla U(r) = -\frac{dU(r)}{dr}\hat{\mathbf{r}}. \quad (4.30)$$

Úhel rozptylu θ_i pak lze zapsat ve tvaru

$$\theta_i(b, v) = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b}{r^2} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2U(r)}{\mu v^2} \right]^{-1/2} dr \quad (4.31)$$

kde v je relativní rychlost částic a r_{\min} je nejmenší vzájemná vzdálenost, která je dána vztahem

$$r_{\min} = b \left[1 - \frac{2U(r_{\min})}{\mu v^2} \right]^{-1/2}. \quad (4.32)$$

4.2.4 Meziatomový potenciál

Stínící potenciál

Interakce dvou atomových jader je dána coulombovskou potenciální energií

$$U_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_t e^2}{r}. \quad (4.33)$$

Interakce dvou atomů je však složitější, neboť zahrnuje i vliv elektronového obalu a jeho závislost na vzdálenosti. Existují dvě užitečné veličiny, které ohraničují problém a to Bohrov poloměr a_0

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad (4.34)$$

a meziatomová vzdálenosti v krystalu r_0 . Bohrov poloměr $a_0 = 0.053$ nm, označuje dosah elektronové slupky atomu. Meziatomová vzdálenost, typicky $r_0 = 0.25$ nm, je vzdálenost mezi dvěma vázanými atomy daná minimem potenciální energie krystalu. Náboj jádra je na vzdálenost $r \gg r_0$ velmi dobře odstíněn elektrony z elektronového obalu. Jak se atomy k sobě přibližují, začnou se elektronové obaly překrývat a může dojít k přitahování atomů a vzniku vazby. V extrémním případě $r \ll a_0$ se jádra stanou vzájemně nejbližšími položenými nabitými částicemi v systému. V takovém případě jejich Coulombovská interakce dominuje a potenciální energie je velmi dobře popsána rovnicí (4.33).

Ve střední vzdálenosti $a_0 < r \leq r_0$, má kladná interakční energie, vedoucí na odpudivou sílu, dvě složky (i) elektrostatická odpudivá interakce mezi dvěma jádry (ii) zvýšení energie na základě Pauliho vylučovacího principu.

Ačkoliv přesný popis meziatomové interakce zahrnuje komplikované efekty elektronového obalu, předchozí diskuze ukazuje, že stačí uvažovat rovnici (4.33) upravenou vhodnou limitující funkcí. Ve výsledku je stíněný Coulombovský potenciál popisován tvarem

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_t e^2}{r} \chi(r) \quad (4.35)$$

kde χ je stínící funkce. Za ideálních podmínek by $\chi(r)$ mělo jít k nule pro velké vzdálenosti a k jedničce pro malé vzdálenosti.

V podstatě existují dva způsoby vyjádření stínící funkce, (i) jednoduchý statistický a (ii) kvantově-mechanický Hartee-Fockův atomový model.

Thomas-Fermiho statistický model

Statistický Thomas-Fermi (TF) popis předpokládá, že se elektrony chovají jako ideální plyn složený z částic o energii E . Elektrony podléhají Fermi-Diracově statistice a vyplňují potenciálovou jámu v okolí pozitivně nabitého jádra. Tento model evidentně nebere v potaz různé

elektronové hladiny.

Přesné řešení TF modelu stínící funkce je obvykle získáno numericky. Avšak pro mnoho aplikací je výhodné mít k dispozici analytické řešení, které přibližně odpovídá TF rovnici. Nejstarší a nejznámější je Sommerfeldův asymptotický výraz:

$$\chi(x) = \left[1 + \left(\frac{x}{a} \right)^\lambda \right]^{-c} \quad (4.36)$$

kde konstanty a , λ a c jsou voleny následujícím způsobem: $a = 12^{2/3}$ a $c\lambda = 3$. Normalizovaná meziatomová vzdálenost $x = r/a_{\text{TF}}$ je následně modifikována pomocí TF stínícím poloměrem pro srážky mezi atomy

$$a_{\text{TF}} = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{a_0}{Z_{\text{eff}}^{1/3}} \quad (4.37)$$

kde Z_{eff} je efektivní náboj při interakci dvou rozdílných atomů

$$Z_{\text{eff}} = (Z_{\text{i}}^{1/2} + Z_{\text{t}}^{1/2})^2. \quad (4.38)$$

Sommerfield zjistil, že pro velké x jsou přibližné hodnoty λ a $c\lambda = 0.772$ a $c = 3.886$. Tím dává konečný tvar rovnice (4.39) jako

$$\chi(x) = \left[1 + \frac{x}{12^{2/3}} \right]^{-3.886} \quad (4.39)$$

Další častou používanou aproximací stínící funkce je tvar odvozený Molierem ve formě tří exponenciál:

$$\chi(x) = 7p \exp(-qx) + 11p \exp(-4qx) + 2p \exp(20qx) \quad (4.40)$$

kde $p = 0.05$ a $q = 0.3$. Matematicky jednoduché analytické řešení stínící funkce lze vytvořit při využití inverzní $x = r/a_{\text{TF}}$ s exponentem pro různé rozsahy r/a_{TF} :

$$\chi(r) = \frac{k_s}{s} \left(\frac{a_{\text{TF}}}{r} \right)^{s-1} \quad (4.41)$$

kde $s = 1, 2 \dots$ a k_s je numerická konstanta.

Univerzální meziatomový potenciál - kvantově mechanické odvození

Stínící funkce odvozená za použití kvantové mechaniky vytváří tvar, který je obvykle nazýván jako *univerzální meziatomový potenciál*. Díky práci Zieglera, Biersacka a Littmarka byla odvozena stínící funkce ve tvaru:

$$\chi_{\text{U}} = 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.2016x) \quad (4.42)$$

kde je redukovaná délka x dána jako

$$x = \frac{r}{a_{\text{U}}} \quad (4.43)$$

a a_U , univerzální stínící délka, je definována jako

$$a_U = \frac{0.8854a_0}{Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23}}. \quad (4.44)$$

Aplikujeme-li meziatomový potenciál se stínící funkcí Eq. (4.41) na rozptylový proces, získáme diferenciální účinný průřez pro rozptyl ve tvaru

$$\sigma_E(E_i) = \frac{C_m}{E_i^m E_t^{1+m}}, \quad (4.45)$$

kde $m = 1/s$ v rovnici (4.41) a konstanta C_m je dána jako

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a_{TF}^2 \left(\frac{Z_i Z_t e^2}{2\pi \epsilon_0 a_{TF}} \right)^{2m} \frac{M_1^2}{M_2}, \quad (4.46)$$

kde λ_m je definováno

$$\lambda_{1/3} = 1.309 \quad \lambda_{1/2} = 0.327 \quad \lambda_{0.5} = 0.5. \quad (4.47)$$

4.2.5 Brždění iontů

Jak bylo uvedeno dříve, projektil pronikající pevnou látkou je bržděn díky interakci s elektrony a atomy materiálu. Ztráta energie při průniku o vzdálenost dx

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (4.48)$$

se nazývá brzdná síla, nebo, méně často, specifická ztráta energie. Účinný průřez pro brždění je definován jako

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{n} \frac{dE}{dx} \quad (4.49)$$

nebo

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (4.50)$$

kde n je objemová hustota v atomech/cm³ a ρ je hustota v kg/cm³. Veličina \mathcal{S} se občas také nazývá brzdná síla.

Obecně lze celkovou ztrátu energie projektilu pohybujícího se v materiálu získat jako součet atomového a elektronového příspěvku:

$$S = S_n + S_e. \quad (4.51)$$

Pohybuje-li se projektil počáteční rychlostí $v_{i,0}$, která je podstatně menší, než Bohrova rychlost elektronů (v_0), je projektil schopen si nést svoje elektrony s sebou. Jedná-li se o iont bývá poměrně brzy neutralizován záchytem elektronu. Za těchto rychlostí tak převládají elastické srážky s jádry terče. Když je rychlost větší, začne být důležitější vliv elektronů v materiálu terče a tím i neelastické brždění pomocí elektronů. termín neelastické brždění je použit proto, že srážka může vyústit jak v excitaci vázaných elektronů materiálu. tak v excitaci elektronového obalu iontu.

Jaderné brzdění

Průměrná ztráta energie částice při pohybu o vzdálenost dx lze získat pomocí diferenciálního účinného průřezu pro přenos energie σ_E . Ten je definován z rovnice (4.29) jako

$$\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = n \int_{E_{t,\min}}^{E_{t,\max}} E_t \sigma_E dE_t, \quad (4.52)$$

kde $E_{t,\min}$ a $E_{t,\max}$ jsou minimální, respektive maximální energie předané zasaženému atomu.

Aplikujeme-li diferenciální účinný průřez ze vztahu (4.45), bude účinný průřez pro nukleární zastavování dán

$$S_n(E) = \frac{C_m E^{1-2m}}{1-m} \left[\frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \right]^{1-m}, \quad (4.53)$$

kde C_m je definováno v rovnici (4.46).

Účinný průřez pro jaderné brzdění roste pro nízké hodnoty energie a dosahuje maxima pro jednotky keV pro lehké ionty a stovky keV pro těžké ionty. Lze ho spočítat pro iont s energií E na základě vztahu odvozeného Zieglerem a kolektivem jako

$$S_n = \frac{8.462 Z_i Z_t S_n(E_r)}{(M_i + M_t) + (Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23})} \text{eVcm}^2 / 10^{15} \text{atomů}, \quad (4.54)$$

kde E_r je redukovaná energie vyjádřená jako

$$E_r = \frac{32.53 M_t E}{Z_i Z_t (M_i + M_t) Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23}} \quad (4.55)$$

a $S_n(E_r)$ je redukované nukleární brzdění definované jako

$$S_n(E_r) = \frac{\ln(1 + 1.1383 E_r)}{2(E_r + 0.01321 E_r^{0.21226} + 0.19593 E_r^{0.5})} \quad \text{pro} \quad E_r \leq 30 \text{ keV} \quad (4.56)$$

nebo

$$S_n(E_r) = \frac{\ln E_r}{2 E_r} \quad \text{pro} \quad E_r > 30 \text{ keV}. \quad (4.57)$$

Nad 200 keV/amu je příspěvek nukleárního brzdění malý, typicky pod 1 % elektronového brzdění.

Elektronové brzdění

Množství srážek s elektrony, které podstoupí iont při průletu pevnou látkou je obrovské. Zároveň může velmi často docházet ke změně náboje iontu. Je proto velice obtížné popsat všechny možné interakce pro všechny možné stavy iontu. Místo toho se brzdění obvykle vyjadřuje jako průměrná ztráta energie pro různé stavy iontu. Tímto přístupem lze teoreticky určit výsledek s

chybou odpovídající několika málo procentům při energiích kolem stovky keV. Nejpřesnější je Betheho formule:

$$S = \frac{4\pi}{m_e c^2} \frac{nz^2}{\beta^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[\ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 \right], \quad (4.58)$$

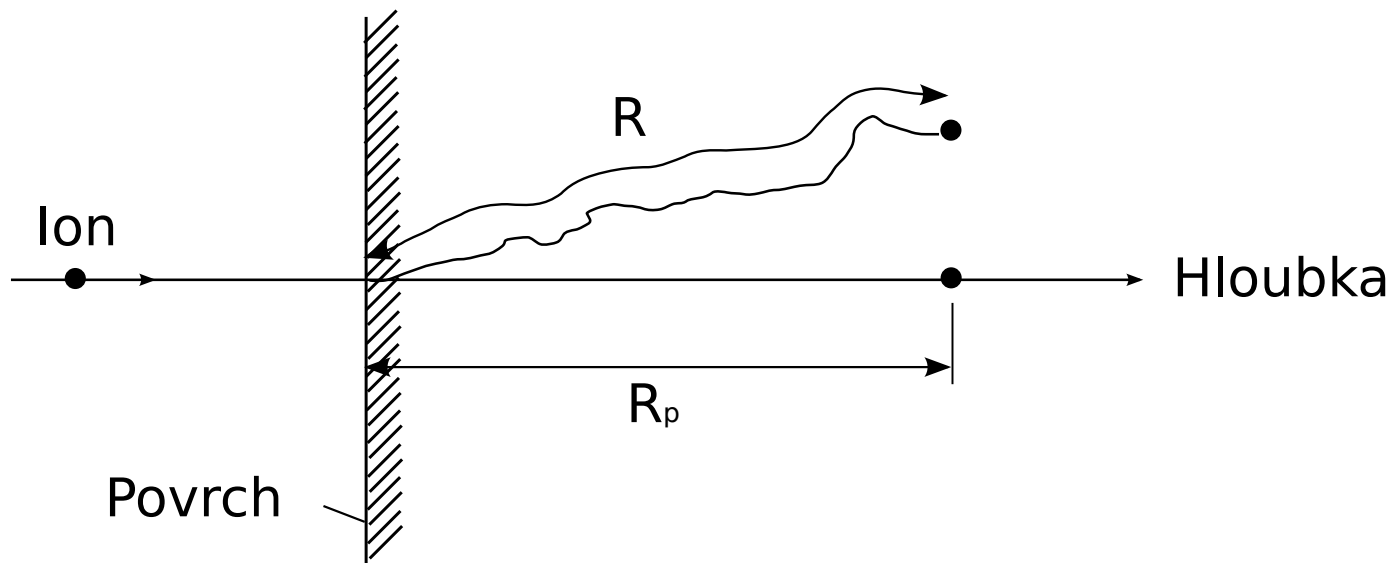
kde v rychlost iontu, c je rychlost světla, $\beta = v/c$, ze je náboj iontu, m_e je klidová hmotnost elektronu, $n = N_A Z\rho/A$ je elektronová hustota terče a I excitační potenciál terče.

Pro nižší energie pod přibližně 100 keV na nukleon, bývá obtížnější určit brzdny účinek z teorie

Pro rychlosti iontu v rozsahu $\approx 0.1v_0$ to $Z_i^{2/3}v_0$ je ztráta energie díky elektronům přibližně úměrná $E^{1/2}$, jak odvodil Lindhard a kolektiv. Při vyšších rychlostech $v_{i,0} \gg v_0$ dochází k postupné ztrátě elektronů z obalu iontu až je nakonec zcela ztratí. V takovém případě je ztráta energie úměrná druhé mocnině náboje iontu.

4.2.6 Dolet iontů

Jeden z nejdůležitějších parametrů jakékoliv interakce mezi ionty a pevnou látkou je rozložení hloubky (vzdálenosti), ve které se ionty zastaví. Obvyklé rozložení v amorfní látce iontů majících stejnou energii je přibližně gaussovské. Může proto být obvykle charakterizováno projekcí dráhy R_p a šířkou rozptylu ΔR_p kolem této střední hodnoty, jak je zobrazeno na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Ion dopadající na pevnou látku se v ní pohybuje po dráze R , která vytváří projekci dráhy R_p do původního směru přilétajícího atomu.

4.2.7 Radiační poškození

Přilétající ion s energií odpovídající 100 keV, se v pevné látce zastaví za čas řádově 10^{-13} s díky elektronovému a nukleárnímu brzdění. Během své dráhy v pevné látce vykoná dopadající iont mnoho srážek s atomy pevné látky. Když se jedná o krystalickou látku, může být energie předaná při srážce dostatečná k vyražení atomu z jeho polohy v mřížce.

Takto primárně vyražený atom může následně vyrážet další atomy (sekundární, terciární), čímž vytvoří kaskády atomových srážek. Takovéto srážky vedou k vytvoření prázdných míst,

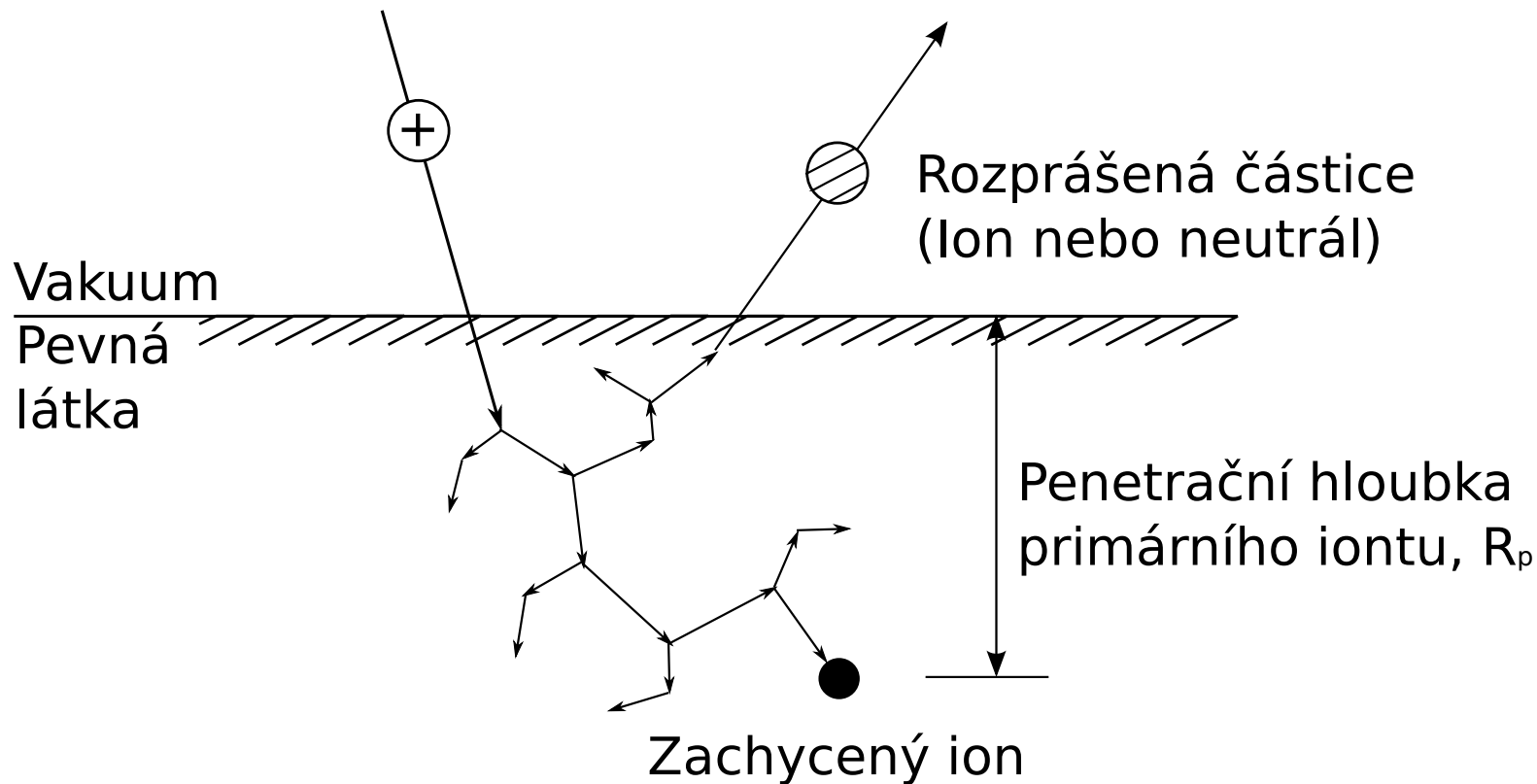
uvěznění atomu mimo mřížku a dalším typům krystalových poruch podél dráhy dopadajícího iontu. Tato sekvence mnoha srážek je obvykle nazývána srážkovou kaskádou.

Teorie popisující radiační poškození v pevných látkách je založena na předpokladu, že atom vyražený ze svého místa v krystalu buď iontem, nebo jiným odskočeným atomem musí během srážky získat určitou minimální energii. Dislokační energie E_d je energie kterou musí atom získat, aby byl vyražen z mřížky.

4.2.8 Termální ohřev

Během srážkové kaskády postupně nastane situace, kdy vyražené atomy vyšších řádů již nebudou mít dostatek energie, aby vyrazily další atomy z jejich poloh v mřížce. Další srážky s atomy pevné látky tak pouze způsobí rozvibrování zasažených atomů s velkou amplitudou výchylky. Tyto vibrace se postupně přenáší na další atomy a energie je rozložena do vibrace mřížky, tedy tepla.

Po přibližně 10^{-12} s je dosažen stav termodynamické rovnováhy, kdy se rozdělení vibračních energie začne blížit Maxwell-Boltzmanově rozdělení. Tato fáze srážkové kaskády se nazývá termální ohřev a může trvat i několik pikosekund, než dojde k poklesu na původní teplotu.



Obrázek 4.4: Rozprašování

4.2.9 Rozprašování

Výtěžnost Y popisuje, kolik atomů je vyraženo během rozprašovací události. Celková výtěžnost je pak definována jako průměrný počet rozprášených atomů připadající na jeden dopadající atom.

Celkové chování atomů terče po dopadu částice lze rozdělit do pěti rozdílných skupin podle E_i , Z_i a M_i , Z_t a M_t . V lineární kaskádní teorii předává počáteční iont energii atomům v mřížce, které jsou v klidu. Produkuje tak velké množství rychlých atomů, které následně produkují další pomalejší atomy. Vzniká tak izotropická kaskáda. Přibližně za $1-5 \times 10^{13}$ s po dopadu iontu již energie na hranici kaskády klesne pod limitní energii nutnou k vyražení dalšího atomu (přibližně 10 eV). Kaskáda tak zanikne rozptýlením energie do vibrací mřížky. Použijeme-li tuto teorii, lze výtěžnost spočítat pomocí analytického vztahu.

$$Y(E_i, \theta_i) = \frac{K_{it}}{U_0} S_n(E_i/E_{it}) f(\theta_i), \quad (4.59)$$

kde U_0 je velikost potenciálového valu na povrchu (v eV), K_{it} a E_{it} jsou škálovací konstanty závislé na chemickém složení terče a dopadajícím iontu, $S_n(E_i/E_{it})$ je redukovaný účinný průřez pro jaderné brzdění, ($\epsilon = E_i/E_{it}$ je redukovaná energie) a $f(\theta_i)$ je funkce popisující sklon, pod nímž došlo k nárazu.

4.3 Chemické reakce

Chemické reakce mohou zahrnovat reakce mezi plyny, kapalinami nebo pevnými látkami. Reakce se nazývá homogenní, pokud jsou reaktanty ve stejném skupenství a heterogenní pokud jsou reaktanty z dvou nebo více různých skupenství. Reakce probíhající na povrchu katalyzátoru jsou také považovány za heterogenní. Tudíž reakce mezi dvěma tekutinami je homogenní, zatímco reakce mezi plynem a pevnou látkou je heterogenní.

4.3.1 Reakční rychlost

Budeme uvažovat izolovanou část reaktoru, která obsahuje pouze jednu látku (plynnou či kapalnou). V této části je uniformní rozložení složení a teploty. Pokud je celkový objem reaktoru prostorově uniformní pak zvolenou část můžeme uvažovat jako reprezentativní. Pokud tomu tak není, musíme uvažovat diferenciální element objemu. Rychlost homogenní reakce je dána složením reakční směsi, teplotou a tlakem. Tlak lze určit ze stavové rovnice spolu s teplotou a složením reakční směsi. Dále se budeme soustředit na teplotu a složení reakční směsi.

Uvažujme reakci



Lze napsat, že A a B reagují rychlostí

$$r'_A = -\frac{dN_A}{dt} \quad r'_B = -\frac{dN_B}{dt} \quad (4.61)$$

a Q a S se vytvářejí rychlostí

$$r'_S = \frac{dN_S}{dt} \quad r'_Q = \frac{dN_Q}{dt}, \quad (4.62)$$

kde N_j reprezentuje molární množství reakční složky (v kilomolech) a t je čas. Mezi reakčními rychlostmi existují tyto vztahy

$$-\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dN_Q}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dN_S}{dt}. \quad (4.63)$$

Přičemž každou část této rovnice lze považovat za reakční rychlost. Toto lze zobecnit na případ N chemických látek, které se účastní M nezávislých chemických reakcí.

$$\alpha_{i1}A_1 + \alpha_{i2}A_2 + \dots + \alpha_{iN}A_N = 0 \quad (4.64)$$

nebo

$$0 = \sum_{j=1}^N \alpha_{ij}A_j \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (4.65)$$

Používáme konvenci, že stechiometrické koeficienty α_{ij} bereme jako kladné pro produkty a jako záporné pro reaktanty. Reakční rychlost je obecně vztažena k nějakému množství, například objemu, pak když V reprezentuje objem, který zabírá reakční směs, pak

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{1}{\alpha_{ij}} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)_i. \quad (4.66)$$

Nebo v jednodušším případě,

$$r = \frac{-1}{aV} \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{aV} \frac{d}{dt}(C_A V) = \frac{-1}{aV} \left(V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} \right), \quad (4.67)$$

kde C_A reprezentuje molární koncentraci A (kmol/m³). Pokud se objem reakční směsi nemění

$$r = \frac{-1}{a} \frac{dC_A}{dt}. \quad (4.68)$$

V tomto případě by pro získání reakční rychlosti stačilo měření koncentrace.

4.3.2 Konverze a rozsah reakce

Často se místo koncentrací v rovnicích užívá pojem konverze a vyjadřuje se jako

$$x'_A = N_{A0} - N_A \quad x'_B = N_{B0} - N_B \quad (4.69)$$

nebo pro konstantní objem,

$$x''_A = C_{A0} - C_A \quad x''_B = C_{B0} - C_B. \quad (4.70)$$

Dolní index 0 označuje počáteční množství chemické látky. Nejčastěji se setkáváme s pojmem relativní konverze

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}, \quad x_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}, \quad (4.71)$$

která nám říká, jak daleko reakce postoupila. Je důležité dávat si pozor o jaký druh konverze (celková či relativní) se v konkrétním případě jedná. Následující vztahy si lze snadno odvodit z rovnic (4.69)–(4.71):

$$x'_j = N_{j0}x_j \quad (4.72)$$

$$\frac{x'_A}{a} = \frac{x'_B}{b} = \dots = \frac{x'_Q}{q} \dots \quad (4.73)$$

$$x_B = \frac{b N_{A0}}{a N_{B0}} x_A. \quad (4.74)$$

Alternativní koncept ke konverzi je stupeň rozvoje reakce (4.65), který definujeme jako

$$\xi = \frac{N_j - N_{j0}}{\alpha_j}. \quad (4.75)$$

Jde o množství, které je stejné pro jakoukoli chemickou látku. Také,

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j \xi, \quad (4.76)$$

kde N_{j0} je počáteční množství A_j které se vyskytuje v reakční směsi. Pro vícenásobné reakce pak

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^M \alpha_{ij} \xi_i. \quad (4.77)$$

Rovnice (4.71) a (4.76) mohou být zkombinovány a získáme

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j \frac{N_{A0}}{a} x_A. \quad (4.78)$$

Jestliže látka A je limitující reaktant (zastoupen v nejmenším množství), pak maximální rozsah reakce najdeme pomocí

$$0 = N_{A0} + \alpha_A \xi_{\max} \quad (4.79)$$

a relativní konverze definovaný v rovnici (4.71) přechází na

$$x_A = \frac{\xi}{\xi_{\max}}. \quad (4.80)$$

Jak konverze, tak rozsah reakce mohou být použity k určení míry reakce, která nastala. Zatímco v průmyslu je častější použití termínu konverze, ve vědeckých aplikacích se častěji setkáme s pojmem rozsahu reakce. Můžeme vyjádřit reakční rychlost (viz. rovnice 4.66) pomocí rozsahu reakce

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{1}{\alpha_{ij}} \left(\frac{dN_j}{dt} \right)_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}. \quad (4.81)$$

Touto rychlostí je dána změna v molech všech látek v reakci. Pro jednoduchou reakci platí

$$\frac{dN_j}{dt} = \alpha_j V r \quad (4.82)$$

a pro více reakcí

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{i=1}^M \alpha_{ij} V r_i = V R_j. \quad (4.83)$$

4.3.3 Rychlostní konstanta a řád reakce

Na základě experimentálních pozorování (později vysvětleno pomocí kolizní teorie) bylo zjištěno, že rychlost reakce v rovnici (4.60) lze vyjádřit jako

$$r = k_c C_A^a C_B^b. \quad (4.84)$$

Člen k_c se nazývá rychlostní konstanta nebo koeficient. Z definice je rychlostní konstanta nezávislá na množství jednotlivých reakčních látek, ale je závislá na jiných proměnných, které ovlivňují reakční rychlost. Pokud r je vyjádřena v $\text{kmol m}^{-3} \text{hr}^{-1}$, pak k_c má rozměr

$$(\text{kmol m}^{-3})^{1-(a+b+\dots)} \text{hr}^{-1} \quad (4.85)$$

Fyzikální rozměr rychlostní konstanty používaný v konverzi je stejný jako ten, co se používá při práci s koncentracemi. Parciální tlaky mohou být také použity k měření množství reakčních látek

$$r = k_p p_A^a p_B^b. \quad (4.86)$$

V tomto případě jsou pak rozměry rychlostní konstanty k_p

$$(\text{kmol m}^3) \text{hr}^{-1} \text{Pa}^{-(a+b+\dots)} \quad (4.87)$$

V souladu s rovnicí ideálního plynu

$$C_i = \frac{p_i}{RT}, \quad (4.88)$$

takže

$$k_c = k_p(RT)^{a+b+\dots}. \quad (4.89)$$

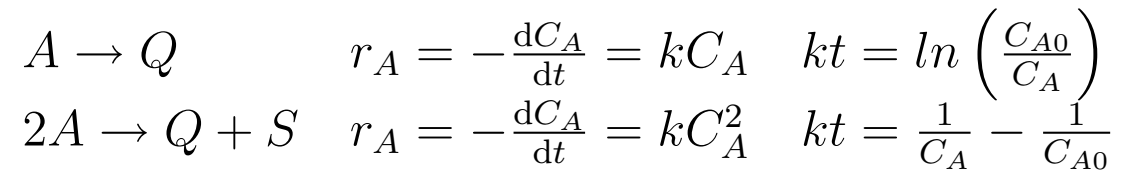
Mocniny a , b , ... se nazývají “parciální řády” reakce ve vztahu k A , B ... Součet $a + b + \dots$ můžeme nazvat “celkovým řádem” nebo jen “řádem” reakce. Ve skutečnosti by měly být řády v předchozích reakcích nahrazeny veličinami a' , b' , ..., které nejsou nezbytně nutně ve shodě (pouze pro jednoduché procesy) se stechiometrickými koeficienty a , b , ... a musí být zjišťovány experimentálně. Pouze u jednoduchých reakcí je řád reakce 1, 2 nebo 3. V případě, že stechiometrická rovnice (4.60) je pouze obecnou rovnicí procesu, který zahrnuje několik kroků, tak nelze řád reakce určit na základě stechiometrických koeficientů Pro nevratnou reakci prvního řádu při konstantním objemu máme

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A. \quad (4.90)$$

Pokud tedy známe rychlostní konstanty k (hr^{-1}), tak z rovnice (4.90) můžeme spočítat reakční rychlost r_A pro jakoukoli koncentraci reakčních složek. A naopak pokud známe funkci změny koncentrace na čase (4.90), tak můžeme spočítat rychlostní koeficient. Tato metoda pro získání koeficientu k je známá jako diferenciální. Integrací rovnice (4.90) získáme,

$$kt = \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) \quad (4.91)$$

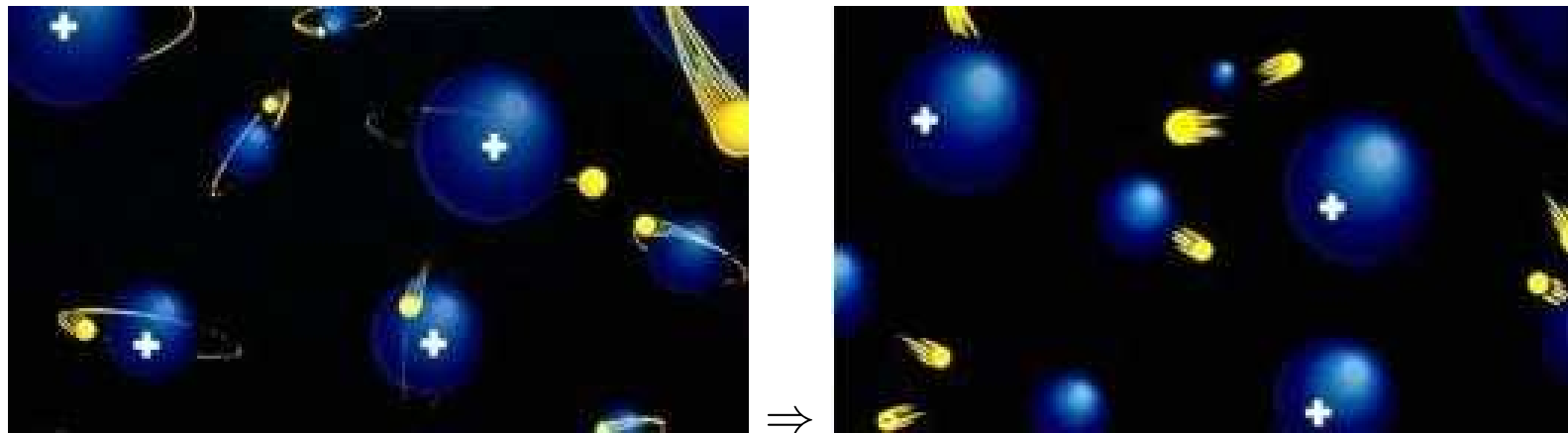
a semilogaritmický graf C_{A0}/C_A v závislosti na čase t nám také dává k .



4.4 Procesy v plazmatu

4.4.1 Co je plazma

Plazma lze považovat 4. skupenství hmoty, které dostaneme, když dostatečně zahřejeme plyn. Tato dostatečně vysoká teplota vede k tomu, že atomy ztratí některé své elektrony a stanou se z nich pozitivní ionty. Uvolněné elektrony vytvářejí mrak volných elektronů. Není přitom nutné, aby všechny atomy byly ionizovány. Platí, že čím vyšší teplota plazmatu, tím vyšší stupeň ionizace.



Obrázek 4.5: Plazma

Plazma se obvykle skládá ze tří složek, pozitivních iontů, negativních elektronů a neutrálních atomů. Bývá obvyklé, že tlak, za kterého je plazma používáno, je podstatně nižší, než tlak atmosférický. Nedochozí proto ke dostatečně často ke srážkám mezi jednotlivými komponent-

tami plazmatu a můžeme uvažovat různé teploty pro elektrony, ionty a neutrální plyn. Pro jednoduchost se někdy předpokládá, že rychlostní rozdělení každé složky plazmatu odpovídá Maxwell-Boltzmanovu rozdělení. Znamená to mimo jiné, že srážky v rámci jedné komponenty jsou dostatečně časté, aby došlo k nastolení termodynamické rovnováhy. Za tohoto předpokladu bývá obvyklé udávat teplotu nikoliv v kelvinech, ale v elektronvoltech, přičemž platí

$$1 \text{ eV} = 11600 \text{ K.} \quad (4.92)$$

4.4.2 Základní parametry plazmatu

Exaktní popis plazmatu bývá velmi obtížný. Důvody jsou ve své podstatě dva. Prvním je skutečnost, že plazma je tekutina skládající se ze dvou z velkého množství nabitých částic, které spolu interagují nejen pomocí srážek, ale také díky dalekodosahovým elektromagnetickým silám. Druhým důvodem je, že koncentrace částic v plazmatu bývá poměrně nízká v porovnání s kapalinou, či plynem za atmosférického tlaku. Není proto obvykle možný popis plazmatu jako spojitě tekutiny.

Ve fyzice plazmatu se tak zavádějí některé veličiny, které se jinde nepoužívají. První z nich je Debyeova délka. Tato veličina popisuje schopnost plazmatu odstínit elektrický náboj do něho vložený. Uvažujme případ, kdy do plazmatu vložíme kladně nabitou částici. V takovém případě k ní budou volné elektrony přitahovány a kladné ionty odpuzovány. kolem kladné částice tak vznikne mrak záporně nabitých elektronů, který efektivně od určité vzdálenosti od částice,

kompletně vyruší elektrické působení této částice. Vzdálenost na kterou se toto stane se nazývá Debyova délka.

Pro odvození lze použít Maxwellovy rovnici

$$\nabla \vec{E} = e \frac{(n_i - n_e)}{\varepsilon_0} \quad (4.93)$$

Pro zjednodušení výpočtů se obvykle používá elektrický potenciál $\vec{E} = -\nabla V$. Dostaneme tak rovnici

$$\nabla^2 V = \frac{e(n_e - n_i)}{\varepsilon_0}. \quad (4.94)$$

Nyní zavedeme předpoklad, že elektrické pole má dosah maximálně Debyovy délku λ_D . Pak můžeme při zjednodušení nahradit ∇^2 za $1/\lambda_D^2$. Zároveň se obvykle nepoužívá závislost na elektrickém potenciálu, ale na teplotě elektronů, tedy vztahu $eV = k_b T_e$. Elektronů se uvažují proto, že mají podstatně větší pohyblivost. Ve vztahu se proto vynechává i koncentrace iontů. Dosadíme-li do rovnice (4.94), získáme výraz pro Debyovu délku:

$$\lambda_d = \left(\frac{\varepsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.95)$$

Plazma se na venek chová neutrálně. Aby toho mohlo být dosaženo, musí být celkový náboj

plazmatu nulový. Zároveň platí, že na větší vzdálenost, než je Debyova délka, je veškerý elektrický náboj odstíněn. Aby toho mohlo být dosaženo, musí platit, že na vzdálenost větší, než je λ_D , je koncentrace iontů a elektronů stejná $n_i = n_e$. Tento jev se nazývá kvazineutralita je důležitou vlastností plazmatu.

Plazma obsahuje elektrony, ionty a neutrální částice. Hmotnost iontů a neutrálních částic je přibližně srovnatelná. Naproti tomu elektrony jsou podstatně lehčí a pohyblivější. Dojde-li k vychýlení elektronů z jejich rovnovážných pozic, začnou se elektrony vracet, přeletí svoji rovnovážnou pozici na druhou stranu a tím se rozkmitají. Frekvence, se kterou budou kmitat, se nazývá plazmová frekvence a je dána jako

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.96)$$

Význam této frekvence je především pro šíření vln v plazmatu. Pokud je do plazmatu přivedena elektromagnetická vlna s frekvencí nižší, než plazmová frekvence, elektrony jsou schopny na ni reagovat a odstínit ji, takže se v plazmatu nešíří. Vlnu o vyšší frekvenci elektrony odstínit nedokáží a je schopná se šířit plazmatem.

Jiným způsobem se chovají ionty. Při jejich vychýlení z rovnovážné pozice elektrony stíhají jejich pohyb a jsou schopny tuto výchylku vykompenzovat. Díky náhodnému tepelnému pohybu elektronů ale není kompenzace vždy dokonalá a iontové akustické vlny se v plazmatu mohou

šířit s rychlostí

$$c_s = \left(\frac{k_b T_e}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.97)$$

kde M je hmotnost iontů a T_e je teplota elektronů.

4.4.3 Interakce plazmatu s povrchem pevné látky

Díky nižší hmotnosti a větší pohyblivosti jsou elektrony schopné podstatně rychleji unikat z objemu plazmatu. Na okraji plazmatu se tedy vytvoří vrstva, která brání tomuto úniku elektronů z plazmatu. Obvykle se nazývá stěnová vrstva (sheath) a má tloušťku řádově $5\lambda_D$. Aby tato vrstva bránila úniku elektronů z plazmatu, musí v ní být elektrické pole orientováno tak, že urychluje elektrony zpět do plazmatu. Tedy potenciál musí směrem k okraji plazmatu klesat. Potenciál uvnitř plazmatu musí být tedy kladný oproti potenciálu vně plazmatu. Z rovnice (4.94) pak plyne, že uvnitř této stěnové vrstvy není zachována kvazineutralita, ale je zde vyšší koncentrace iontů.

Lze se na tento problém dívat i jiným způsobem. Po vytvoření ideálního plazmatu z něho na okrajích začnou unikat elektrony. Pomalejší ionty zůstanou pozadu a budou brzdit unikající elektrony. Z plazmatu jako celku ale uniklo více elektronů než iontů. Zároveň ale uvnitř plazmatu musí být zachována kvazineutralita. Tento rozdíl bude tedy dán rozdílem koncentrace uvnitř stěnové vrstvy a kladným potenciálem plazmatu.

Koncentraci elektronů uvnitř stěnové vrstvy lze za předpoklady jejich maxwellovského rozdělení zapsat ve tvaru

$$n_e = n_s e^{\frac{eV}{k_b T_e}}, \quad (4.98)$$

kde n_s je koncentrace elektronů na vnitřním okraji stěnové vrstvy.

Pro ionty platí, že jsou ve stěnové vrstvě urychlovány směrem z plazmatu. Pro jednoduchost uvažujme, že ionty vstupují do stěnové vrstvy s počáteční rychlostí v_s . Pak z rovnice kontinuity $n_i v_i = n_s v_s$ a zákona zachování energie $1/2 M v_i^2 + eV = 1/2 M v_s^2$ (pozor, potenciál směrem k okraji klesá, takže V je záporné):

$$n_i = \frac{n_s}{\left[1 - \frac{2eV}{M v_s^2}\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.99)$$

Má-li uvnitř stěnové vrstvy platit $n_i > n_e$ i pro malý pokles potenciálu V , musí platit podmínka

$$v_s > \left(\frac{k_b T_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = c_s \quad (4.100)$$

Rychlost s jakou vstupují ionty do stěnové vrstvy z plazmatu musí být vyšší, než jejich akustická rychlost. Tato podmínka se nazývá Bohmovo kritérium stěnové vrstvy.

Aby tato podmínka byla splněna, musí na okraji plazmatu u stěnové vrstvy existovat pole, které urychluje ionty směrem ke stěnové vrstvě. Tato oblast se nazývá presheath. Pole může být

dostatečně slabé, takže nemusí dojít k porušení kvazineutrality a v této oblasti bude koncentrace elektronů rovná koncentraci iontů. Vstupují-li ale ionty do této oblasti z plazmatu s průměrnou rychlostí c_s a mají vystupovat s vyšší rychlostí $v_s > c_s$ a zároveň má platit rovnice kontinuity, $n_0 c_s = n_s v_s$, kde n_0 je koncentrace iontů v plazmatu, musí koncentrace iontů v presheathu (a tím i koncentrace elektronů) postupně klesat. Přechod mezi stěnovou vrstvou a presheathem není ostrý. Obvykle se udává hodnota $n_0 \approx 2n_s$.

4.4.4 Základní procesy v plazmatu

Elektrony jsou ovlivňovány elektrickým polem, které je přivedeno na výboj a získávají z něho energii. Většina přítomných iontů je elektrickým polem ovlivněna jenom minimálně, kvůli jejich relativně velké hmotnosti. Urychlené elektrony ztrácejí pouze malou část své energie během elastických srážek, díky velkému rozdílu hmotnosti. Navíc zpočátku ztrácí pouze zanedbatelnou část energie během neelastických srážek (excitace, ionizace), dokud jejich energie nedosáhne určité mezní hodnoty (11.56 eV excitace a 15.8 eV ionizace pro argon). Ve své podstatě tak elektrony velice rychle získají z pole značné množství energie. Tato energie je předávána plynu v průběhu excitačních a ionizačních srážek. Druhý typ srážky produkuje další elektrony které jsou také urychlovány elektrickým polem. Pro zachování plazmatu je potřeba, aby elektrony byly produkovány ionizací a dopadem kladných iontů na stěny v míře odpovídající jejich ztrátám v důsledku rekombinace a dopadem na stěny. Protože objemová rekombinace vyžaduje trojitou srážku, dochází k ní za nízkého tlaku obvyklého pro doutnavý výboj, jen velice zřídka. K většině rekombinace tak dochází na stěnách.

V plazmatu nastává široká škála chemických a fyzikálních reakcí. Zde je uveden seznam těch významnějších, zahrnující reakce mezi elektrony a atomy a meziatomové reakce:

Excitace	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^* + e^-$
Disociace	$A_2 + e^- \rightarrow 2A + e^-$
Záchyt elektronu	$A_2 + e^- + M \rightarrow A_2^- + M$
Disociativní záchyt	$A_2 + e^- \rightarrow A^- + A$
Ionizace	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
Fotoemise	$A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu$
Abstrakce	$A + B_2 \rightarrow AB + B$

kde A_2^* je excitovaný stav molekuly A_2 .

Rychlost s jakou jsou vytvářeny v plazmatu nové ionty, radikály a další excitované částice lze vyjádřit pomocí rychlostní konstanty

$$d[n_j]/dt = k_{ij}[e^-][n_i], \quad (4.101)$$

kde $d[n_j]/dt$ je rychlost vzniku částic n_j z prekursoru n_i , $[e^-]$ je koncentrace elektronů, a $[n_i]$ je koncentrace neutrálních částic prekursoru. Rychlostní koeficient k_{ij} lze spočítat z účinného

průřezu pro danou srážku $\sigma_{ij}(E)$. Tento účinný průřez vlastně popisuje pravděpodobnost že během srážky částice n_i a elektronem s energií E dojde k reakci j . Pokud má elektron energii nižší, než je potřebná pro reakci j , je účinný průřez nulový. Účinný průřez je funkcí energie a tedy

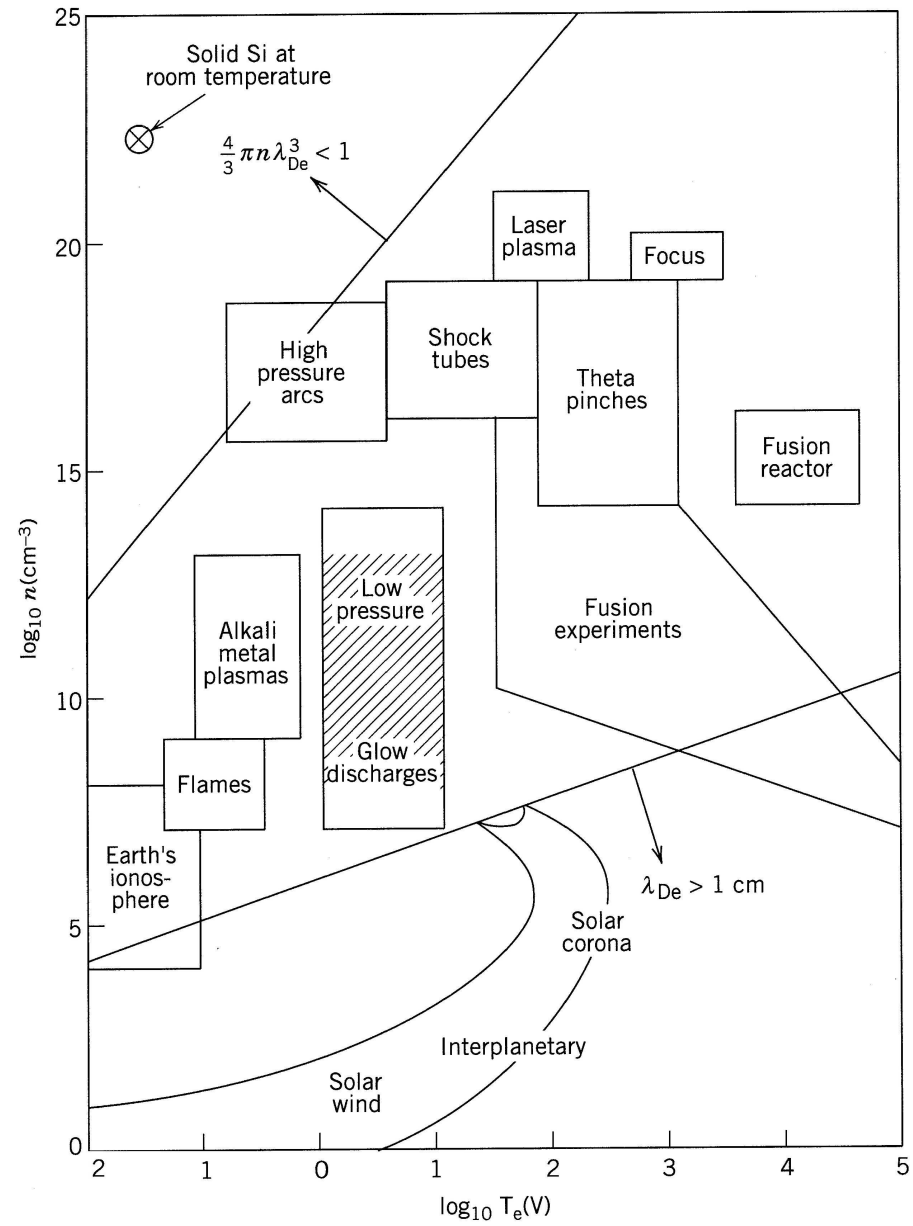
$$k_{ij} = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sigma_{ij}(E) f(E) dE, \quad (4.102)$$

kde $f(E)$ je rozdělovací funkce pro elektrony, popisující rozdělení elektronů podle energie, a m_e je hmotnost elektronu. Obvykle se pro jednoduchost používá Maxwell-Boltzmannovo rozdělení. Znamená to mimo jiné, že velké množství elektronů má nižší, než střední energii, a pro vyšší energie množství elektronů exponenciálně klesá. V doutnavém výboji získávají elektrony poměrně vysokou střední energii kolem 1–10 eV, přičemž nejrychlejší elektrony mohou mít až 10–30 eV.

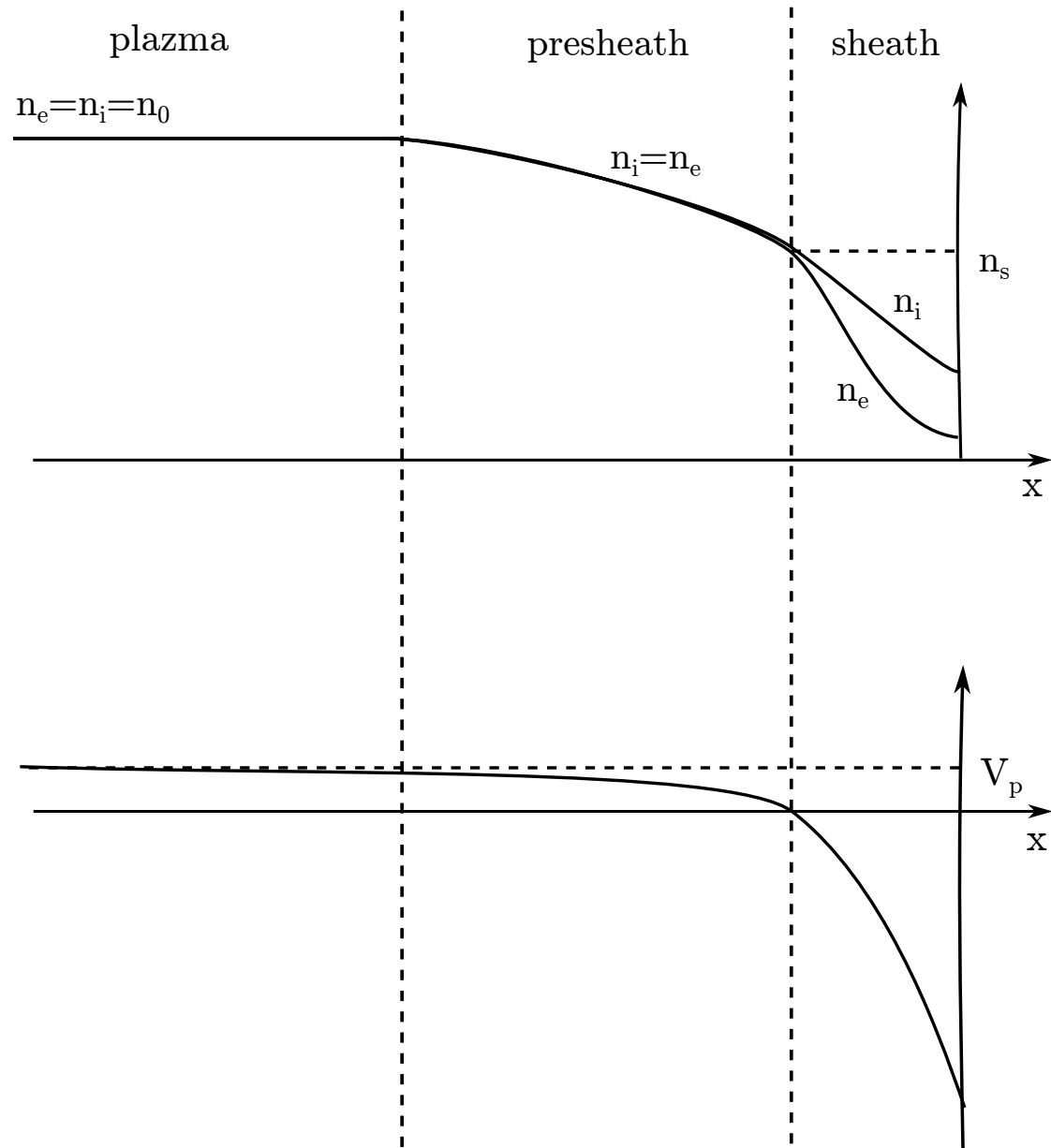
Energie elektronů je především uvolňována při nepružných srážkách s molekulami plynu, čímž vznikají různé reaktivní částice, jako excitované atomy a radikály. Tímto způsobem dochází ke vzniku vysoce reaktivních částic bez toho, že by docházelo k podstatnému ohřevu plynu. V PECVD jsou tyto reaktivní částice využívány na nanášení tenkých vrstev za nižších teplot, než by bylo možné v teplotně závislém CVD. Navíc povrch na který je přivedený potenciál a je ve styku s plazmatem je bombardován ionty (viz sekce 4.2). Lze tak dosáhnout mnoha dalších procesů během růstu vrstvy:

- Ionť může být odražen, přičemž obvykle dojde k jeho neutralizaci.

- Dopad iontu způsobí uvolnění elektronu z materiálu.
- Ionť je uvězněn uvnitř materiálu terče. Tento jev se nazývá implantace.
- Dopad iontu může způsobit změnu struktury v rostoucí vrstvě. Změna se může týkat jednoduché díry (chybějící atom) až po změny krystalické mřížky a rekrystalizaci.
- Ionť může vyvolat sérii srážek mezi atomy materiálu, které mohou vést až k vyražení jednoho, či více atomů materiálu. Tento proces se nazývá rozprašování.



Obrázek 4.6: Plazma za různých parametrů



Obrázek 4.7: Sheath a presheath v plazmatu