

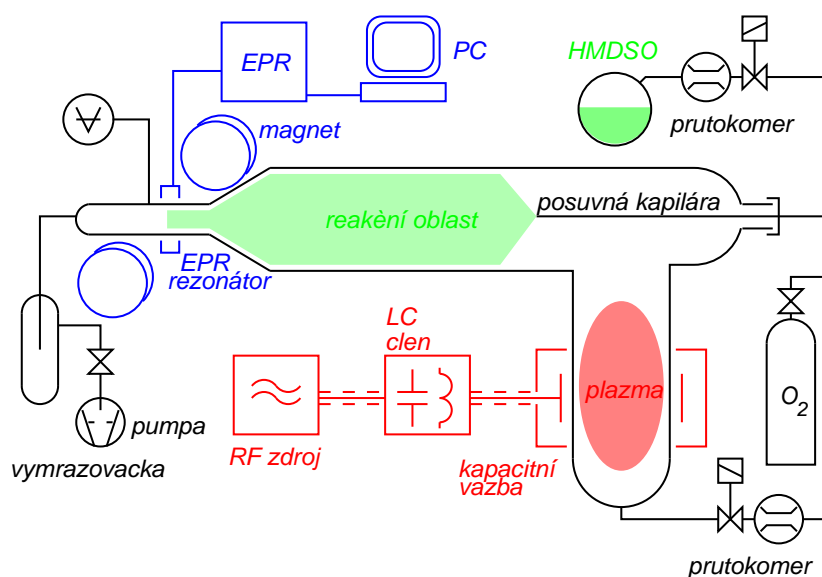
Měření kinetického koeficientu reakce HMDSO s atomy kyslíku pomocí metody EPR

Úvod

Monomer hexamethyldisiloxan ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ (HMDSO)) je často používán při plazmocemické depozici (plasma enhanced chemical vapour deposition - PE CVD) tenkých křemíkových vrstev. Princip PE CVD je založen na tom, že za normálních podmínek stabilní páry jsou v plazmatu dekomponovány na aktivní částice, které reagují a vytvářejí tenkou vrstvu. Nejčastěji je do par HMDSO přidáván kyslík. Ukazuje se, že pokud je poměr koncentrací O_2 a HMDSO malý, je výsledná deponovaná vrstva spíše podobná polymeru a pro zvyšující se poměr O_2/HMDSO je vrstva více podobná SiO_2 . Je tedy zřejmé, že vliv kyslíku na vlastnosti výsledné vrstvy je značný.

Atomární kyslík zde reaguje v plynné fázi s HMDSO, fragmentuje ji, likviduje organické radikály a tak snižuje rychlost polymerizace organických radikálů - homogenní reakce. Na rozhraní plyn-substrát odstraňuje organické součásti tenké vrstvy - heterogenní reakce. Pokud chceme studovat kinetiku reakcí v plazmatu směsi $\text{O}_2 + \text{HMDSO}$ je důležité znát kinetický koeficient reakce mezi nimi.

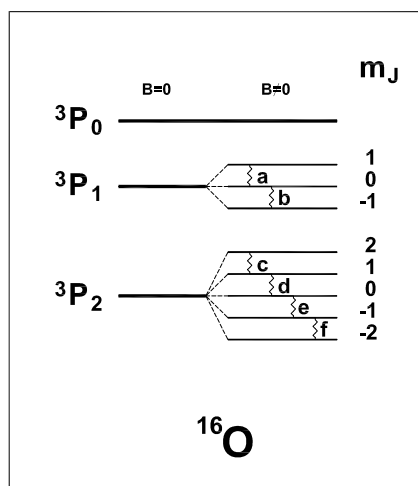
V této úloze se budeme zabývat určením kinetického koeficientu reakce HMDSO s atomárním kyslíkem pomocí techniky flowing afterglow (proudící dohasínající plazma). Tomu je uzpůsobeno experimentální uspořádání našeho měření (na Obr.1). Molekulární kyslík je v kapacitně vázaném výboji částečně atomizován a poté proudí přes pravouhlé připojení do reakční oblasti, měřicího EPR rezonátoru a poté do vývěvy. Vzhledem k tomu, že atomární kyslík rekombinuje pomalu, je jeho koncentrace v dohasínání plazmatu stále relativně vysoká. Do reakční oblasti, kde máme již dohasínající plazma (nejsou zde energické elektrony), vnášíme pomocí kapiláry páry HMDSO. Díky reakci $\text{HMDSO} + \text{O}$ koncentrace atomárního kyslíku klesá. Z tohoto úbytku spočítáme kinetický koeficient reakce $\text{HMDSO} + \text{O}$. Absolutní koncentraci atomárního kyslíku $[\text{O}]$ měříme pomocí metody Elektronové paramagnetické rezonance (EPR) po kalibraci molekulárním kyslíkem.



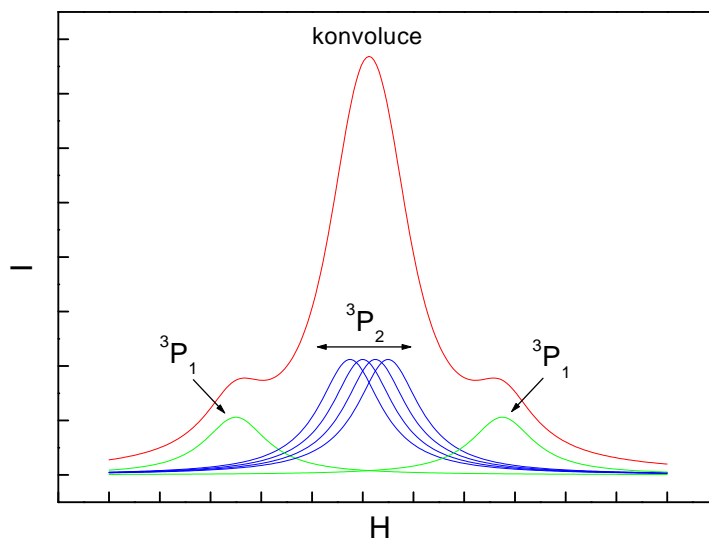
Obrázek 1: Schéma aparatury

EPR spektrum atomárního kyslíku

Elektronová konfigurace atomárního kyslíku je $1s^2 2s^2 2p^4$. Ve valenční podslupce jsou 4 p elektrony, jež jsou ekvivalentní dvěma chybějícím p elektronům. Převládající vazbou je Russell-Saundersova. Po aplikaci Pauliho principu máme tři možné spektrální termy 3P , 1D a 1S . Podle Hundova pravidla je základním stavem 3P_2 . Pak následuje stav 3P_1 a po něm stav 3P_0 , které jsou od základního stavu vzdáleny o 19,5 meV a 28 meV.



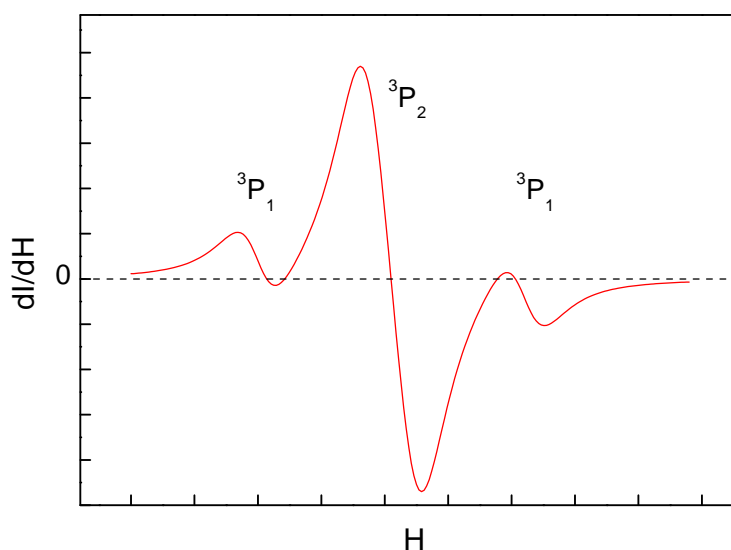
Obrázek 2: EPR Spektrum atomárního kyslíku



Obrázek 3: Absorpční EPR křivka atomárního kyslíku

Základní stav je v magnetickém poli rozštěpen do pěti hladin (liši se magnetickým kvantovým číslem m_J) a stav 3P_1 do hladin tří. Dohromady je zde tedy 6 povolených přechodů, tedy čar v EPR spektru, které nemusí být za jistých podmínek rozlišitelné. Je to většinou díky srážkám, proto za vyšších tlaků pozorujeme pouze jednu čáru.

Singlety 1D a 1S leží 1,96 eV, resp. 4,17 eV nad základní hladinou a jsou tedy při pokojové teplotě zaplněny jen nepatrně.



Obrázek 4: Derivace absorpční EPR křivky atomárního kyslíku

EPR spektrum atomárního kyslíku sestává ze šesti čar, neboť se zde projevuje vliv kvadratického Zeemanova jevu. Čtyři hlavní čáry, vzniklé přechody mezi pěti M_J hladinami základního stavu 3P_2 , umístěné mezi dvěma menšími čarami z přechodů mezi třemi M_J hladinami stavu 3P_1 . Spektrum atomárního kyslíku si můžeme nasimulovat pomocí konvoluce šesti Lorentzových křivek. Zde rozlišíme dva případy.

- V prvním případě pracujeme s tlakem nad 150 Pa, za těchto podmínek pozorujeme v EPR spektru kyslíku pouze jednu absorpční čáru, která odpovídá všem šesti přechodům ve stavech 3P_2 a 3P_1 . Tedy čarám a, b, c, d, e, f - viz obr.2.
- V případě druhém, kdy tlak nepřesáhne 150 Pa, pozorujeme EPR spektrum rozlišené. Hlavní absorpční čára, odpovídající přechodům c, d, e, f má po obou stranách satelity odpovídající přechodu a a b . Absorpční křivka pak vypadá jako na obr.3 a její derivace, kterou měříme je podobná té na obr.4.

Měření koncentrace atomárního kyslíku pomocí EPR

V případě, že je splněna rezonanční podmínka, paramagnetický vzorek umístěný v rezonátoru s vlastní úhlovou frekvencí ω pohlcuje část vysokofrekvenčního (vf) pole. Pohlcování tohoto výkonu při rezonanci se projevuje zmenšením výkonu odraženého z měřicího rezonátoru, tedy změnou kvality rezonátoru.

Střední hodnota pohlceného výkonu vztažená k jednotce objemu je

$$P = \frac{1}{2} \omega H_{\text{vf}}^2 \chi'' \quad (1)$$

kde H_{vf} je amplituda intenzity magnetické složky vysokofrekvenčního pole a χ'' je imaginární část magnetické susceptibility. Kvantitativní popis absorpce je vhodné vyjádřit pomocí χ'' .

Pokud je pozorovaná absorpční čára výsledkem nedokonale rozlišených vícenásobných přechodů, musíme vztah pro χ'' sčítat přes všechny zahrnuté přechody a integrovat přes celou spektrální čáru (v EPR spektroskopii se častěji používá konstantní mikrovlnná frekvence a

mění se intenzita magnetického pole). Po podrobnější analýze, kterou zde nebudeme provádět dostáváme

$$\int_0^{\infty} \chi'' dH = \frac{N\nu_0 h}{kT g_{\text{eff}} \beta Z} \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} |(\mu_r)_{ij}|^2. \quad (2)$$

kde	N	je koncentrace absorbujících částic [cm^{-3}],
	ν_0	frekvence v magnetického pole v rezonanci,
	h	Planckova konstanta,
	k	Boltzmannova konstanta,
	T	absolutní teplota,
	g_{eff}	efektivní gyromagnetický poměr, závisí na dv/dH a pro řadu čar je tabelován,
	β	Bohrův magneton,
	Z	stavová suma,
	E_i	energie nižšího stavu při přechodu $i \rightarrow j$,
	$ (\mu_r)_{ij} ^2$	čtverec absolutní hodnoty přechodového maticového prvku ve směru v magnetického pole.

Experiment provádíme při tlacích nižších než 150 Pa. Proto v případě, že u absorpční EPR čáry atomárního kyslíku budeme integrovat pouze střední část danou konvolucí čtyř čar stavu 3P_2 (vliv satelitů zanedbáme). Tak po dosazení všech známých hodnot do (2), nám pro koncentraci atomárního kyslíku určený ze čtyřčarové kompozice vyjde vztah:

$$[\text{O}] = N_{\text{O}} = 0,225 \left(\frac{2kT}{h\nu_0 f_+ \beta} \right) \int_0^{\infty} \chi''_{\text{O}} dH. \quad (3)$$

Pro absolutní měření koncentrací atomárního kyslíku by šlo užívat již tohoto vztahu za předpokladu, že bychom znali faktor f_+ charakterizující zaplnění rezonátoru paramagnetickým vzorkem.

Jedinou možnou cestou k spolehlivým spektroskopickým měření absolutní koncentrace je použití nějaké známé kalibrační látky. Pak se nám problém zredukuje pouze na měření relativní koncentrace. V případě EPR spektroskopie plynné fáze se užívaly vzorky z pevné látky, ale výsledky tímto dosažené nebyly uspokojivé, neboť je zde rozdíl mezi faktorem zaplnění rezonátoru f_+ pro pevné a plynné látky. Proto je výhodné použít jako kalibrační látku plynný kyslík O_2 (při známém tlaku). Hlavní smysl tkví v tom, že plynná referenční látka plní rezonátor stejně jako neznámý plynný radikál.

V našem případě jsme prováděli kalibraci pomocí nejintenzivnější čáry C molekulárního kyslíku $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$. Po dosazení příslušných konstant a úpravou dostáváme pro koncentraci atomárního kyslíku určené ze čtyřčarové kompozice vztah

$$[\text{O}] = 2,206 \cdot 10^{-3} [\text{O}_2] \frac{\int_0^{\infty} \chi''_{\text{O}} dH}{\int_0^{\infty} \chi''_{\text{O}_2} dH}. \quad (4)$$

Ještě zbývá určit koncentraci molekulárního kyslíku a můžeme provádět absolutní měření koncentrace atomů kyslíku. K určení použijeme měření tlaku a stavové rovnice ideálního plynu.

Metoda měření kinetického koeficientu reakce HMDSO s atomy kyslíku

Celkovou reakci mezi HMDSO a O můžeme pro ilustraci napsat takto



kde k hledaný koeficient reakce HMDSO+O. Pro koncentraci atomárního kyslíku $[\text{O}]$ můžeme psát

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = -k_{\text{wall}}[\text{O}] - k[\text{HMDSO}][\text{O}], \quad (6)$$

kde k_{wall} je kinetický koeficient rekombinace atomárního kyslíku na stěnách výbojové trubice a na vnějších stěnách kapiláry s HMDSO. Předpokládáme tak, že naprosto převažujícím ztrátovým procesem bez průtoku HMDSO je stěnová rekombinace a proto příspěvek dalších dvousložkových reakcí kyslíkových atomů (např. $\text{O}+\text{O}$, $\text{O}+\text{O}^-$) můžeme zanedbat.

Budeme předpokládat, že naše reakce druhého druhu (dvousložková) je v podstatě pseudo-prvního druhu, pak platí $[\text{O}] \propto f[\text{HMDSO}]$. Jak se později ukáže, tento model sedí na experimentálně získaná data z důvodu „konstantnosti“ koncentrace HMDSO. Poslední, co zbývá započítat, jsou ztráty díky rekombinaci na stěnách (člen $k_{\text{wall}}[\text{O}]$). To můžeme s výhodou obejít, pokud budeme měřit $[\text{O}]$ s a bez průtoku HMDSO pro každou pozici kapiláry.

Bez průtoku HMDSO se rovnice (6) zjednoduší na

$$\frac{d[\text{O}]_{\text{off}}}{dt} = -k_{\text{wall}} \cdot [\text{O}]_{\text{off}} \cdot \quad (7)$$

Po integraci dostaneme

$$[\text{O}]_{\text{off}} = C_1 \cdot \exp(-k_{\text{wall}}t), \quad (8)$$

kde C_1 je konstanta závislá na experimentálním uspořádání.

V případě, kdy dodáváme HMDSO, máme

$$\frac{d[\text{O}]_{\text{on}}}{dt} = -(k_{\text{wall}} + k \cdot [\text{HMDSO}]) \cdot [\text{O}]_{\text{on}} \cdot \quad (9)$$

Za předpokladu, že reakce je pseudo-prvního druhu dostáváme

$$[\text{O}]_{\text{on}} = C_2 \cdot \exp\left(- (k_{\text{wall}} + k \cdot [\text{HMDSO}]) \cdot t\right), \quad (10)$$

kde C_2 je konstanta závislá na experimentálním uspořádání.

Podělením vztahů (10) and (8) a poté jejich zlogaritmováním dostáváme výsledný výraz

$$\ln\left(\frac{[\text{O}]_{\text{on}}}{[\text{O}]_{\text{off}}}\right) = C_3 - k \cdot [\text{HMDSO}] \cdot t. \quad (11)$$

Dobu reakce t určíme ze známého tlaku, celkového průtoku plynu a průřezu reakční trubice. Koncentrace $[\text{HMDSO}]$ je určena z jeho průtoku. Proto můžeme provádět měření ve dvou experimentálních uspořádáních:

- držíme $[\text{HMDSO}]$ konstantní a posouváme kapilárou (změna t)
- při stálé době reakce t měníme průtok HMDSO

V obou případech je kinetický koeficient reakce k určen ze směrnice (11).

V naší aparatuře je však měření t zatíženo chybou, protože je zde změna průřezu reakční trubice. V této oblasti není průtok přesně definován a jednoduchý vztah mezi průtokem, průřezem a rychlostí neplatí. Tomu se můžeme vyhnout pomocí „diferenčního“ měření, kde pro dvě polohy kapiláry x je naměřena funkce $\ln([O]_{\text{on}}/[O]_{\text{off}}) = f_x([\text{HMDSO}])$. Rozdílem těchto funkcí je funkce nová $[O]' = f_{\Delta x}([\text{HMDSO}])$. V tomto tvaru již koncentrace $[O]'$ závisí pouze na Δt . Podobně tak můžeme použít diferenční měření pro $[\text{HMDSO}]$, což odstraní aditivní chyby v měření průtoku HMDSO.

Úkoly měření

1. Uveďte aparaturu do optimálního nastavení.
2. V dohasínajícím plazmatu najděte systém EPR čar atomu kyslíku.
3. Pro danou polohu kapiláry naměřte koncentraci $[O]$ bez průtoku a s třemi různými průtoky HMDSO. To stejné pak naměřte pro další dvě polohy kapiláry.
4. Vytvořte graf závislosti:
 - (a) $\ln([O]_{\text{on}}/[O]_{\text{off}})$ na době reakce t pro různé průtoky HMDSO
 - (b) $\ln([O]_{\text{on}}/[O]_{\text{off}})$ na $[\text{HMDSO}]$ pro různé doby reakce t
 - (c) $[O]' = f_{\Delta x}([\text{HMDSO}])$
5. Určete kinetický koeficient reakce k pro $\text{HMDSO} + \text{O}$ z těchto grafů. Navzájem výsledky porovnejte.