
Mikroaalloilla lämmitetyn vetyplasman emittoiman
valon aiheuttama fotoelektroniemissio metallipinnoilla

Janne Laulainen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Pro gradu
Fysiikan laitos
Kesäkuu 2013
Ohjaajat: Olli Tarvainen, Jani Komppula

Kiitokset

Haluan kiittää tutkielmani onnistumisesta erityisesti työni ohjaajaa ja tarkastajaa Olli Tarvaista sekä työni toista ohjaajaa Jani Komppulaa. Haluan esittää kiitokseni myös työni ohjauksessa mukana olleelle Hannu Koivistolle sekä työni toiselle tarkastajalle Matti Leinolle. Kiitokset kuuluvat myös muille ionilähde-ryhmän jäsenille sekä Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen henkilökunnalle, jotka osaltaan auttoivat työni onnistumisessa.

Jyväskylässä 28. kesäkuuta 2013

Janne Laulainen

Tiivistelmä

Ionilähteillä tuotetaan varattuja hiukkasia, joita käytetään esimerkiksi ydin- ja materiaalfysiikan tutkimukseen. Kokeellisten havaintojen perusteella plasmakammion pintamateriaalilla on merkittävä vaikutus ionilähteiden suorituskykyyn, mutta pintaprosessien yksityiskohtaista mekanismia ei tunneta. Yksi mahdollinen vaikutusmekanismi on plasman emittoiman valon aiheuttama valosähköinen ilmiö. Tätä tutkielmaa varten rakennettiin valosähköisen ilmiön mittaustaite, jonka avulla voidaan arvioida fotoelektroniemission merkitystä ionilähteiden toiminnan kannalta. Mittauksissa tutkittuja materiaaleja ovat alumiini, kupari, tantaali, molybdeeni ja ruostumaton teräs, jotka ovat yleisesti ionilähteissä käytettäviä, johtavia materiaaleja. Mittauksissa tutkittiin 2,45 GHz mikroaaltoionilähteellä tuotetun vetyplasman emittoiman valon aiheuttamaa fotoelektroniemissiota. Lisäksi mittauksissa käytettiin deuteriumlampua laitteiston testaamiseen.

Mittausten pääasiallisena tarkoituksena oli määrittää yläraja plasmakammion seiniltä emittoituvien fotoelektronien määrälle. Mittauksissa tarkasteltiin pinnan ominaisuuksien, plasmakammion neutraalin kaasun tiheyden ja valon indusoiman pintakontaminaation vaikutuksia fotoelektroniemissioon. Mittausten perusteella koko plasmakammion seiniltä emittoituvien fotoelektronien virrantiheys tehon yksikköä kohden on suuruusluokaltaan $10^{-2} \text{ Am}^{-2}\text{W}^{-1}$. Kokeellisesti määritetty yläraja fotoelektronien tuottoa vastaavalle volumetriselle emissiotaajuudelle on suuruusluokaltaan $10^{22} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$. Vetyatomien ja -molekyyliden virittymis- ja emissiotaajuudet ovat likimain yhtä suuret, joten vetyplasman valontuotto on merkittävä suhteessa ionisaatioon. Myös tässä tutkielmassa tehtyjen mittausten perusteella plasman emittoiman valon kokonaisemissiotaajuus on samassa kertaluokassa kuin ionisaatiotaajuus, mikä tukee mitattujen tulosten oikeellisuutta.

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Teoreettiset lähtökohdat	2
2.1	<i>Valo</i>	2
2.2	<i>Valosähköinen ilmiö</i>	4
2.2.1	Irrotustyö	5
2.2.2	Kvanttitehokkuus	7
2.2.3	Fotoelektronivirta	9
2.2.4	Pinnan epäpuhtaudet	10
2.3	<i>Vapaiden elektronien liike</i>	11
2.3.1	Liikeyhtälö	11
2.3.2	Child–Langmuirin laki	12
2.3.3	Avaruusvaraus	14
3	Mikroaaltoionilähteen toiminta ja vetyplasma	15
3.1	<i>Mikroaaltoionilähteen toimintaperiaate</i>	15
3.1.1	Elektronien lämmittäminen mikroaalloilla	16
3.1.2	Ionisaatioprosessi	17
3.1.3	Plasman elektronitiheys	20
3.2	<i>Plasmavaipan muodostuminen</i>	23
3.2.1	Plasmapotentiaali	24
3.2.2	Debyen pituus	25
3.3	<i>Valon muodostuminen vetyplasmassa</i>	26
3.3.1	Vedyn atomispektri	26
3.3.2	Vedyn molekyylispektri	28
3.3.3	Vedyn spektri ultraviolettisäteilyn alueella	30
4	Mittauslaitteisto	34
4.1	<i>Valosähköisen ilmiön mittauslaite</i>	34
4.1.1	Tyhjiökammio	34
4.1.2	Katodi, anodi ja kollimaattori	36
4.1.3	Biasointi ja virtamittaus	37
4.1.4	Poikkeuttimet	38
4.2	<i>Deuteriumlamppu</i>	39
4.3	<i>Mikroaaltoionilähde</i>	40
4.3.1	Plasmakammio	42

4.3.2	Magneettikenttä	43
4.3.3	Mikroaaltojen syöttö plasmaan	43
5	Mittaukset ja havainnot	45
5.1	<i>Valosähköisen ilmiön aikariippuvuus</i>	45
5.2	<i>Mittaukset eri materiaaleilla</i>	48
5.2.1	Pitkät mittaukset	48
5.2.2	Nopeat mittaukset	50
5.3	<i>Paineen vaikutus fotoelektronivirtaan</i>	51
5.3.1	Paineen kalibrointi	51
5.3.2	Paineen vaikutus fotoelektronivirtaan ja valotehoon	52
5.4	<i>Pinnan ominaisuuksien vaikutus fotoelektronivirtaan</i>	53
5.4.1	Pinnan puhdistusprosessin vaikutus	54
5.4.2	Pinnan karkeuden vaikutus	54
5.4.3	ToF-ERDA-mittaus	56
5.5	<i>Tulosten toistettavuus ja virhearvio</i>	56
6	Päätelmät	58
	Kirjallisuus	62

1 Johdanto

Plasma on ionisoitunutta kaasua, joka koostuu ioneista, elektroneista ja neutraaleista atomeista ja molekyyleistä [1]. Plasmaa voidaan kutsua myös aineen neljänneksi olomuodoksi, sillä kuumentamalla neutraalia kaasua riittävästi saadaan plasma. Plasman määrittelemisen olomuodoksi on kuitenkin hieman harhaanjohtavaa, sillä kaasun ja plasman välillä ei ole tarkkaan määriteltyä faasitransitiopistettä. Olennaista on kuitenkin se, että plasma on kvasineutraali kaasu, jossa esiintyy kollektiivista liikettä ulkoisessa sähkömagneettisessa kentässä [2]. Plasmaa käytetään ionilähteissä tuottamaan varattuja hiukkasia, jotka kiihdytetään korkeisiin energioihin ja käytetään esimerkiksi ydin- ja materiaalfysiikan kokeelliseen tutkimukseen.

Osa plasman ylläpitämiseen käytetystä tehosta emittoituu plasmasta valona. Plasma vangitaan tyypillisesti metalliseen plasmakammioon, jonka pinnalle sidotut elektronit voivat absorboida plasmasta emittoituneen valon energian ja emittoitua. Valon irrottamia elektroneja voidaan kutsua fotoelektroneiksi, ja näin ollen ilmiöstä voidaan käyttää nimitystä fotoelektroniemissio. Plasmakammion seiniltä emittoituvat elektronit kasvattavat plasman elektronitiheyttä, minkä tiedetään parantavan ionilähteen suorituskykyä [3], joten fotoelektroniemissio on ionilähteiden kannalta hyödyllinen ilmiö.

Tämän tutkielman tavoitteena on määrittää yläraja tietyn tyyppisen plasman emittoiman valon aiheuttamalle elektroniemissiolle. Plasman yhteydessä esiintyy aina sähkö- ja magneettikenttiä, jotka vaikuttavat vapaiden elektronien etenemiseen plasmakammion seinältä plasmaan. Plasmaan päätyvien elektronien absoluuttiselle määrälle ei tässä tutkielmassa pystytä antamaan tarkkaa arviota vaan kyse on pikemminkin kertaluokka-arviosta. Tutkielman kokeellisessa osassa fotoelektroniemissiota on tutkittu 2,45 GHz mikroaaltoionilähteessä, jonka vetyplasman emittoiman valon intensiteetti on suuri ja spektri hyvin tunnettu.

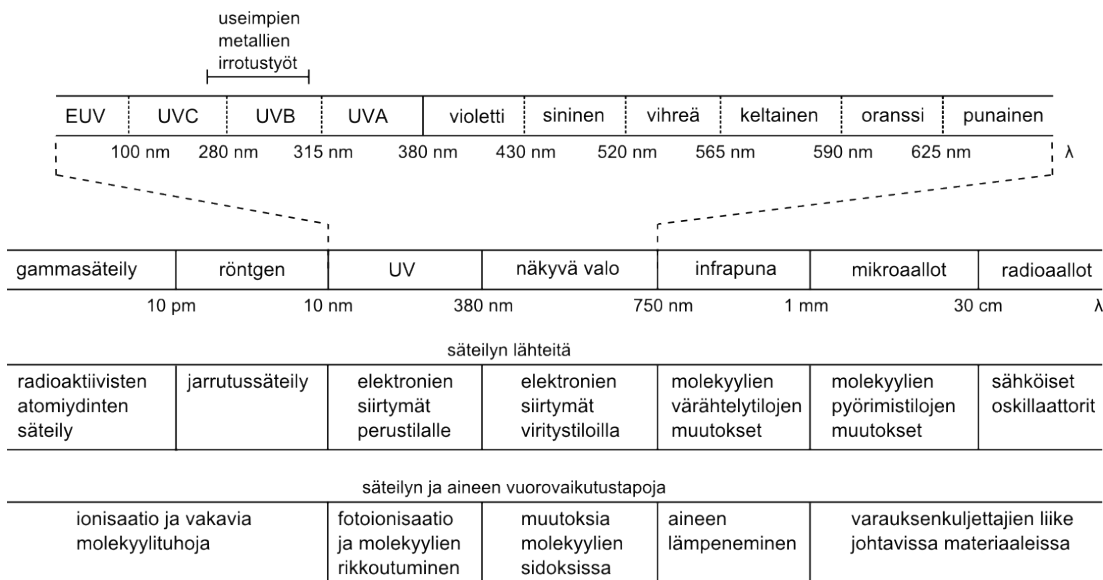
Tutkielman alussa käsitellään aiheeseen liittyvää teoriaa ja esitellään mikroaaltoionilähteen toimintaa ja vetyplasman ominaisuuksia. Työn kokeellisessa osassa esitellään mittauksia varten rakennettu laitteisto, jolla voidaan mitata fotoelektroniemissiota eri metallipinnoilta. Mittauslaitteisto on kehitetty versio aiemmin rakennetusta laitteistosta [4], johon verrattuna merkittävin muutos on mahdollisuus vaihtaa tutkittavaa näytettä vakuumia rikkomatta, jolloin mittausten toistettavuus paranee. Tutkielman lopussa esitellään eri materiaaleille mitattuja fotoelektronivirtoja sekä arvioidaan fotoelektroniemission kokonaismerkitystä.

2 Teoreettiset lähtökohdat

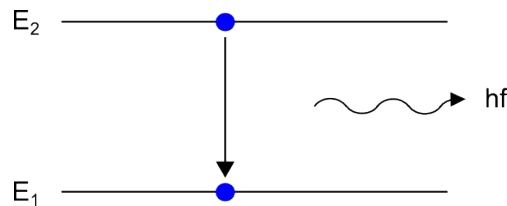
Valon ja aineen välisen vuorovaikutuksen kannalta olennainen tekijä on valon aallonpituus eli fotonien energia, joka vaikuttaa valon etenemiseen väliaineessa sekä valon aiheuttamaan elektroniemissioon. Valosähköisen ilmiön kannalta tärkeitä materiaalien ominaisuuksia ovat irrotustyö ja kvanttitehokkuus, jotka kuvaavat ilmiön raja-arvoa ja tehokkuutta valon aallonpituuden funktiona. Vapaisiin elektroneihin kohdistuvat sähkö- ja magneettikentän aiheuttamat voimat vaikuttavat siihen, kuinka emittoituneita elektroneja voidaan havaita ja hyödyntää.

2.1 Valo

Valoksi kutsutaan tavallisesti sähkömagneettisen spektrin ihmissilmällä nähtävää osaa (aallonpituus 380–750 nm). Tässä tutkielmassa nimitys valo laajennetaan käsittämään myös ultraviolettisäteilyä, jonka aallonpituus on lyhyempi kuin näkyvän valon (10–380 nm). Sähkömagneettisen säteilyn spektri sekä säteilyn lähteitä ja vuorovaikutustapoja on esitetty kuvassa 1, johon merkityillä aallonpituuksilla voidaan karkeasti erotella eri säteilytyypit toisistaan. Käytännössä spektrin osien välillä ei ole tarkkaan määriteltyjä rajoja vaan eri osat ovat osittain päällekkäin. Spektrin jaottelun perusteena on käytetty säteilyn synnyttäviä



Kuva 1: Sähkömagneettisen säteilyn spektri sekä säteilyn lähteitä ja vuorovaikutustapoja.



Kuva 2: Elektronin siirtyessä korkeammalta energiatilalta matalammalle emittoituu fotoni, jonka energia vastaa energiatilojen erotusta.

prosesseja ja eri säteilytyyppien ja aineen välisiä vuorovaikutuksia. Tietyn tyyppisellä säteilyllä voi kuitenkin olla useita mahdollisia vuorovaikutustapoja, joista osa on samoja kuin toisen tyyppisellä säteilyllä. Myös tietty syntymisprosessi voi tuottaa useita eri säteilytyyppejä.

Sähkömagneettista säteilyä syntyy erilaisten sähköisten ilmiöiden seurauksena. Radioaaltoja syntyy esimerkiksi sähköisissä oskillaattoreissa, jotka antenniin kytkettyinä säteilevät. Molekyylien pyörimis- ja värähtelytiloihin liittyvien viritystilojen purkautuessa syntyy mikroaaltoja ja infrapunasäteilyä. Atomien ja molekyylien elektronien viritystilojen purkautuessa syntyy näkyvää valoa ja ultraviolettisäteilyä. Röntgensäteilyä syntyy esimerkiksi elektronien jarruuntessa voimakkaasti väliaineessa. Gammasäteily on radioaktiivisten atomiydinten emittoimaa säteilyä.

Sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välinen vuorovaikutus riippuu kvalitatiivisesti säteilyn aallonpituudesta. Radio- ja mikroaaltojen aallonpituudella säteily absorboituu johtavissa materiaaleissa ja aiheuttaa varauksenkuljettajien liikettä. Infrapunasäteily vuorovaikuttaa yksittäisten molekyylien sähköisten dipolien kanssa synnyttäen lämpöä monissa materiaaleissa. Näkyvä valo pystyy muuttamaan molekyylien välisiä sidoksia, mutta ei pysty rikkomaan molekyyliä pysyvästi. Ultraviolettisäteily voi tuhota molekyyliä ja aiheuttaa fotoionisaatiota eli elektronien irtoamista atomeista. Röntgen- ja gammasäteily ovat ionisoivaa säteilyä, joka voi aiheuttaa vakavia molekyylihujoja.

Aalto-hiukkasdualismin käsitteen mukaan valolla on sekä aaltoliikkeen että hiukasten ominaisuuksia. Aaltoliikemallin avulla pystytään selittämään useimmat valon ominaisuudet kuten polarisaatio, interferenssi ja diffraktio, mutta esimerkiksi valosähköisen ilmiön selittämiseen tarvitaan valon hiukkasmallia. Valon hiukkasmallissa oletetaan, että energia on keskittynyt pieniin energiapaketteihin,

joita kutsutaan fotoneiksi. Yhden fotonin energia E_f on

$$E_f = hf = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

missä $h \approx 4,136 \cdot 10^{-15}$ eVs on Planckin vakio, f taajuus, $c = 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ valonnopeus ja λ aallonpituus. Kuvassa 2 on esitetty fotonin syntymistä kuvaava tilanne, jossa elektroni siirtyy atomin elektroniverhossa korkeammalta energiatilalta E_2 matalammalle energiatilalle E_1 emittoiden samalla fotonin, jonka energia vastaa energiatiilojen erotusta eli

$$hf = E_2 - E_1. \quad (2)$$

Vastaavalla tavalla atomi voi virittyä esimerkiksi absorboimalla fotonin, jolloin elektroni siirtyy matalammalta tilalta E_1 korkeammalle tilalle E_2 . Tyypillisesti fotoneja, joiden energia on näkyvän valon alueella, syntyy elektronien siirtyessä atomien viritystilojen välillä ja fotoneja, joiden energia on ultraviolettisäteilyn alueella, syntyy elektronien siirtyessä viritystilalta perustilalle. [5, 6]

2.2 Valosähköinen ilmiö

Atomin elektroniverhoon sidotun elektronin absorboidessa fotonin energian se voi siirtyä korkeammalle energiatasolle tai emittoitua. Valosähköisellä ilmiöllä tarkoitetaan valon aiheuttamaa elektroniemissiota materiaalien (lähinnä metallien) pinnoilla [7]. Valosähköisen ilmiön voi aiheuttaa mikä tahansa säteily, jonka fotonien energia on riittävän suuri. Esimerkiksi röntgensäteily voi aiheuttaa valosähköistä ilmiötä [8], mutta tässä työssä käsitellään vain pienempi energisen säteilyn aiheuttamia prosesseja. Valosähköisellä ilmiöllä voidaan tarkoittaa myös elektroniemissiota puolijohteissa, nesteissä ja kaasuissa, mutta tässä tutkielmassa keskitytään käsittelemään yksinomaan metallipintoja.

Klassisessa teoriassa sähkömagneettinen säteily ajateltiin aalloksi, joka kantaa energiaa. Aallon osuessa metallipintaan elektroni kerää aallon energiaa, kunnes sillä on riittävästi energiaa pinnan potentiaalivallin ylittämiseen. Minimienergia, jonka elektroni tarvitsee emittoituakseen, on materiaalin irrotustyö ϕ . Klassisen teorian mukaan emittoituvan elektronin suurimman mahdollisen kineettisen energian pitäisi olla suoraan verrannollinen valon intensiteettiin, sillä suuri intensiteetti tarkoittaa suurta tehoa ja sitä kautta suurta energiaa. Valon aallonpituuden ei pitäisi vaikuttaa siihen, tapahtuuko valosähköistä ilmiötä vai ei, sillä mikä tahansa valo aiheuttaa elektronin emittoitumisen riittävän pitkän ajan

kuluessa. Lisäksi elektronilla pitäisi kulua hetki riittävän energian keräämiseen ennen kuin se emittoituu metallin pinnasta. [9]

Valosähköisen ilmiön kokeellinen tutkimus paljasti kuitenkin ilmiöitä, jotka ovat ristiriidassa klassisen aaltoteorian kanssa. Valon intensiteetillä ei havaittu olevan mitään vaikutusta emittoituneiden elektronien maksimiliike-energiaan, mutta emittoituvien elektronien määrä on suoraan verrannollinen valon intensiteettiin. Jokaisella metallilla havaittiin olevan kriittinen taajuus f_0 , jota pienemmillä taajuuksilla valosähköistä ilmiötä ei tapahdu, vaikka valon intensiteetti olisi kuinka suuri. Lisäksi elektronin havaittiin emittoituvan heti, kun kriittisen taajuuden ylittävä valo osuu pintaan. [6, 9]

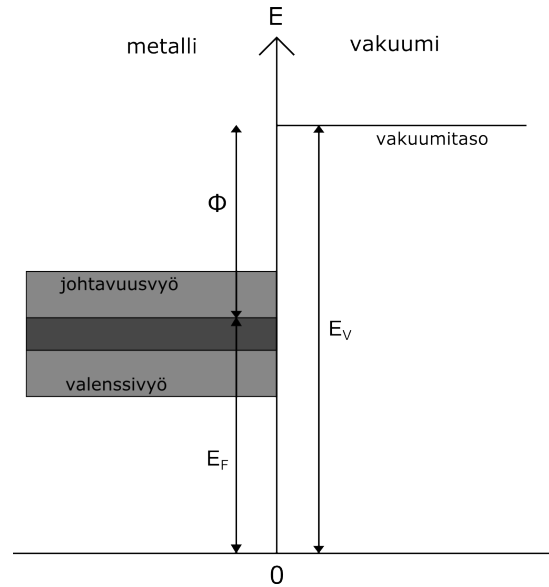
Valon hiukkasmallia käyttäen Einstein onnistui selittämään valosähköisen ilmiön [10] ja sai työstään Nobelin palkinnon vuonna 1921. Fotonin osuessa johtavan materiaalin pintaan elektroni absorboi sen energian kokonaisuudessaan välittömästi, eikä hitaasti aallon mukana kuten klassisessa teoriassa. Jos elektroni ei emittoitunut heti, se menettää hyvin suurella todennäköisyydellä fotonilta saamansa energian törmäyksissä ennen toisen fotonin energian absorboitumista. Näin ollen elektroni voi emittoitua vain, jos yksittäisen fotonin energia on suurempi kuin irrotustyö. Emittoituvan elektronin suurin mahdollinen liike-energia K_{\max} vastaa fotonin energian ja irrotustyön erotusta, ja sille voidaan kirjoittaa yhtälö

$$K_{\max} = \frac{1}{2} m_e v_{\max}^2 = h(f - f_0) = hf - \phi, \quad (3)$$

missä m_e on elektronin massa ja v_{\max} elektronin maksiminopeus. Elektroni voi menettää osan energiastaan vuorovaikutuksessa atomin kanssa, joten emittoituvan elektronin energia voi olla huomattavasti maksimiliike-energiaa pienempi. Yhtälön (3) mukaan maksimiliike-energia riippuu valon taajuudesta mutta ei valon intensiteetistä, kuten kokeellisesti on todettu. Sen sijaan valon intensiteetin kasvaessa pintaan osuvien fotonien määrä kasvaa, jolloin myös elektroneja emittoituu enemmän. [6, 11]

2.2.1 Irrotustyö

Vapaa elektroni -mallissa metallin valenssielektronit liikkuvat vapaasti metallin sisällä, mutta metallin pinnassa niiden pakenemista rajoittaa pinnan potentiaalivalli. Irrotustyö kuvaa tämän potentiaalivallin voimakkuutta. Irrotustyö määritellään tavallisesti heti kiinteän pinnan ulkopuolella olevan energiatason



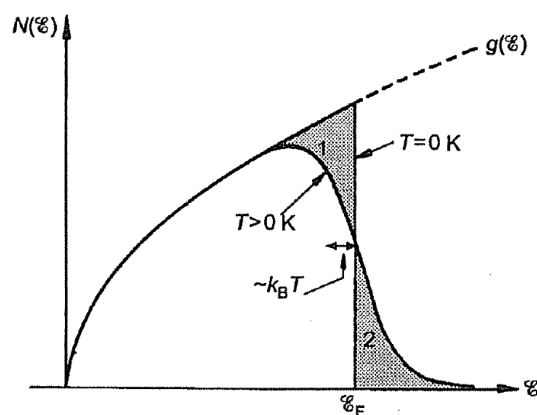
Kuva 3: Metallin irrotustyö ϕ määritellään vakuumitason energian E_V ja Fermienergian E_F erotuksena.

E_V ja pinnan sisäpuolisen Fermienergian E_F erotuksena. Irrotustyön määritelmää havainnollistetaan kuvassa 3 ja matemaattisesti voidaan kirjoittaa

$$\phi = E_V - E_F. \quad (4)$$

Energiaa heti pinnan ulkopuolella kutsutaan vakuumitason energiaksi ja se sijaitsee kaukana pinnasta atomitasolla mitattuna, jotta energia on riippumaton paikasta, mutta lähellä pintaa makroskooppisella skaalalla. Fermienergialla tarkoitetaan yleensä elektronisysteemin ylintä miehitettyä energiatilaa 0 K lämpötilassa. Korkeammassa lämpötilassa hajonta Fermi–Diracin jakaumassa sallii elektronin emittoitumisen irrotustyötä pienemmällä energialla (kuva 4). Fermi–Diracin statistiikassa energiatila on riippuvainen tulosta $k_B T$, missä $k_B \approx 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ on Boltzmannin vakio ja T lämpötila. Metalleille lämpötilan vaikutus emittoitumiskynnykseen on kuitenkin hyvin pieni, sillä huoneenlämpötilassa $k_B T \approx 0,026 \text{ eV}$ ja Fermienergia ei juurikaan muutu. [11]

Taulukossa I on esitetty irrotustyön arvoja metalleille, joita käytetään tämän työn kokeellisessa osassa. Irrotustöitä vastaavat valon aallonpituudet on esitetty taulukossa I ja sähkömagneettisen säteilyn spektrissä kuvassa 1. Irrotustyön määrittämiseen voidaan käyttää esimerkiksi valosähköiseen ilmiöön, termiseen emissioon tai kontaktipotentiaalieroon perustuvia menetelmiä. Irrotustyön tarkan arvon määrittäminen on kuitenkin hankalaa, koska eri mittausmenetelmissä



Kuva 4: Miehitettyjen tilojen tiheys energian funktiona. Lämpötilassa $T = 0$ K ylimmän miehitetyn tilan energia vastaa Fermienergiaa. Elektronit, jotka ovat 0 K lämpötilassa alueella 1, virittyvät äärellisessä lämpötilassa $T > 0$ K alueelle 2. [12]

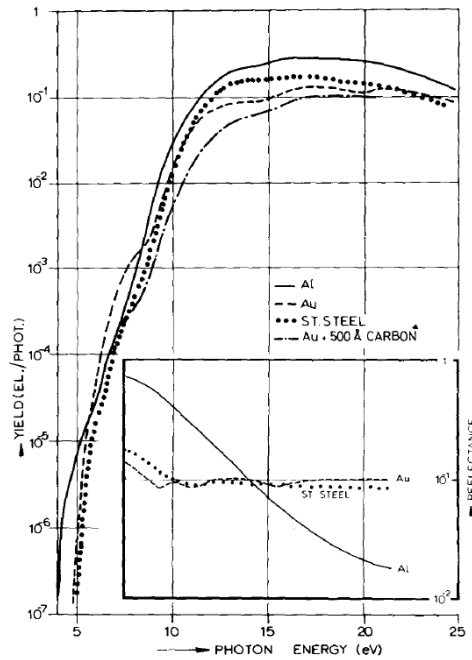
joudutaan tekemään erilaisia oletuksia ja korjauksia. Todellinen irrotustyö riippuu muun muassa pinnan puhtaudesta, lämpötilasta ja kiderakenteesta. Valosähköisen ilmiön kriittinen taajuus ei myöskään ole terävä, vaan emittoituneiden elektronien lukumäärä vähenee asteittain valon aallonpituuden kasvaessa. Metallien tapauksessa tämä johtuu hajonnasta Fermi–Diracin jakaumassa sekä siitä, että kriittisen taajuuden lähellä emittoituvien elektronien nopeus lähestyy nollaa. [11, 13]

2.2.2 Kvanttitehokkuus

Kvanttitehokkuudella tarkoitetaan todennäköisyyttä, jolla pintaan osuva fotoni irrottaa elektronin. Määritelmässä käytetään yleensä käytännön syistä johtuen pintaan osuvien fotonien määrää eikä pintaan absorboituvien fotonien määrää, jotka ovat kaksi eri asiaa, koska osa pintaan osuvista fotoneista heijastuu takaisin.

Taulukko I: Metallien irrotustöitä ja vastaavat valon aallonpituudet.

Materiaali	ϕ (eV)	λ (nm)
Alumiini	4,06–4,41 [14]	281–305
Kupari	4,53–4,94 [14]	251–274
Teräs (304)	4,22–4,34 [15]	286–294
Tantaali	4,00–4,80 [14]	258–310
Molybdeeni	4,36–4,95 [14]	250–284



Kuva 5: Alumiinin, kullan ja ruostumattoman teräksen kvanttitehokkuudet fotonien energian funktiona. [18]

Kvanttitehokkuus riippuu voimakkaasti pintaan osuvien fotonien energiasta ja sitä kautta valon aallonpituudesta sekä valon tulokulmasta ja polarisaatioasteesta [16]. Kvanttitehokkuuden laskemiseen ei ole olemassa teoreettista yhtälöä, mutta voidaan kuitenkin osoittaa, että kriittisen taajuuden läheisyydessä kvanttitehokkuus Y on riippuvainen irrotustyöstä [13]

$$Y \propto (hf - \phi)^2, \quad \text{kun } hf \geq \phi \quad (5)$$

$$= 0, \quad \text{kun } hf < \phi.$$

Tyypillisesti metallien kvanttitehokkuus on parhaimmillaan sähkömagneettisen spektrin kaukoultravioletilla (EUV) alueella [17].

Kuvasta 5 nähdään, että alumiinille, kullalle ja ruostumattomalle teräkselle mitatut kvanttitehokkuudet kasvavat voimakkaasti 10 eV:iin asti. Yli 15 eV:n energioilla kvanttitehokkuudet pysyvät melko tasaisina ja saavuttavat maksimin 15–20 eV:n energioilla. Korkeammilla energioilla kvanttitehokkuus alkaa taas laskea, koska metallien tapauksessa fotonien absorboitumisen vaikutusala pienenee. Tällöin syvemmällä metallissa olevien elektronien virittymisen todennäköisyys kasvaa, ja fotoelektronien emittoitumisen todennäköisyys pienenee [18]. Pin-

nan irrotustyötä voidaan pienentää pinnoittamalla metalli ohuella kerroksella alkalimetallia, mutta pinnoitus ei vaikuta merkittävästi kvanttitehokkuuteen suuremmilla energioilla [19]. Kvanttitehokkuuksien mittaamisessa on samoja hankaluuksia kuin irrotustyön määrittämisessä, sillä esimerkiksi pinnan epäpuhtaudet vaikuttavat voimakkaasti pinnan ominaisuuksiin. Kvanttitehokkuudet on tyypillisesti mitattu puhtaille pinnoille, mutta esimerkiksi oksidikerros muuttaa pinnan ominaisuuksia merkittävästi, jolloin puhtaille pinnoille määritettyjä kirjallisuusarvoja voidaan käyttää vain suuntaa antavina.

2.2.3 Fotoelektronivirta

Pinnasta emittoituneiden elektronien virralle voidaan johtaa yhtälö lähtemällä liikkeelle fotonien lukumäärästä N_f , jolle voidaan kirjoittaa

$$N_f = \frac{E_{\text{tot}}}{E_f} = \frac{Pt}{E_f}, \quad (6)$$

missä E_f on yhden fotonin energia, E_{tot} pinnalle osuvan valon kokonaisenergia, P vastaava teho ja t aika. Sijoittamalla yhden fotonin energian lauseke (1) yhtälöön (6) saadaan

$$N_f = \frac{Pt\lambda}{hc}. \quad (7)$$

Kvanttitehokkuuden määritelmän mukaan emittoituneiden elektronien lukumäärä N_e on pintaan osuvien fotonien ja kvanttitehokkuuden tulo. Näin ollen

$$N_e = YN_f = \frac{YPt\lambda}{hc}. \quad (8)$$

Sähkövirta I on määritelmän mukaan tietyn pinnan läpi kulkevan varauksen Q määrä aikayksikköä t kohden eli

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{N_e e}{t}. \quad (9)$$

Yhdistämällä yhtälöt (8) ja (9) saadaan

$$I = \frac{Y P \lambda e}{hc}. \quad (10)$$

Yhtälö (10) antaa fotoelektronivirran arvon, kun pintaan osuva valo on monokromaattista eli sisältää vain yhtä aallonpituutta. Jos valon spektri on laajempi ja sisältää eri energisiä fotoneja, kokonaisfotoelektronivirta I_{tot} voidaan laskea integraalina koko spektrin yli

$$I_{\text{tot}} = \int \frac{Y(\lambda)P(\lambda)e}{hc} d\lambda. \quad (11)$$

2.2.4 Pinnan epäpuhtaudet

Pinnan epäpuhtauksilla on suuri vaikutus fotoelektroniemissioon, sillä fotoelektronien vapaa matka on hyvin lyhyt (muutamia nanometrejä) [20]. Epäpuhtaudet rajoittavat sekä emittoituvien elektronien liikettä että valon pääsemistä metallipinnalle, sillä valon intensiteetti heikkenee väliaineessa eksponentiaalisesti. Valon tunkeutumissyvyys metalleissa on hyvin lyhyt, joten suuri osa fotoelektroneista emittoituu hyvin läheltä materiaalin pintaa. Jos elektronien pakosyvyudeksi oletetaan 1 nm ja materiaalin hilavakioksi 0,4 nm, niin 30 % emittoituneista elektroneista tulee päällimmäisestä atomikerroksesta [11]. Näin ollen pienetkin muutokset materiaalin pinnassa vaikuttavat emittoituvien elektronien määrään. Tyypillisesti epäpuhtaudet metallin pinnalla pienentävät emittoituvien elektronien määrää, mutta esimerkiksi ohut oksidikerros voi pienentää alumiinin irrotustyötä puhtaaseen alumiiniin verrattuna, jolloin fotoelektronivirta on suurempi [21].

Epäpuhtaudet voivat adsorboitua metallipintaan fysikaalisesti, jolloin metallin ja epäpuhtauksien väliset vuorovaikutukset ovat merkityksettömiä, tai kemiallisesti, jolloin metallin ja epäpuhtauksien väliset vuorovaikutukset muuttavat metallin elektronien energiatasoja [11, 22]. Epäpuhtauksina voi olla useita orgaanisia aineita, mutta yleensä merkittävimpiä ovat happi (O_2) ja vesi (H_2O) [20]. Normaalissa ilmanpaineessa metalleilla on aina luontainen oksidikerros, jonka paksuus on 10–50 nm [23]. Vakuumissa kaasujen adsorboituminen pintaan riippuu paineesta sekä tarttumiskertoimesta, joka on todennäköisyys sille, että pintaan osuva molekyyli adsorboituu, ja jonka suuruus voi vaihdella usealla kertaluokalla eri materiaalien välillä. Jos kaasun paine on 10^{-6} Torr ($\approx 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar) ja tarttumiskerroin 1 (jokainen pintaan osuva molekyyli tarttuu), yksittäisen kontaminaatiokerroksen muodostumiseen kuluu 1 sekunti. Tyypillisesti tarttumiskerroin pienenee kontaminaatiokerroksen paksuuden kasvaessa ja lämpötilan noustessa. Täysin puhtaan pinnan valmistaminen on siis hyvin hankalaa, sillä se vaatii näytteen puhdistamisen ja säilyttämisen alle 10^{-9} mbar paineessa. [11]

Pinnan epäpuhtauksia voidaan poistaa tehokkaasti esimerkiksi pommittamalla pintaa argonioneilla tai mekaanisesti harjaamalla, jolloin pinta ei vahingoitu niin paljon kuin ioneilla pommittamalla. Jotkin materiaalit (esimerkiksi volframi ja platina) muodostavat helposti haihtuvia oksideja, jotka voidaan poistaa kuumentamalla [11]. Oksidikerros voidaan poistaa myös käyttämällä valoa, mutta pinnan tehokas puhdistaminen edellyttää hyvin tehokkaan laserin käyttämistä [20, 24]. Lyhytaaltoisen ultraviolettisäteilyn tiedetään myös tuhoavan tehokkaasti orgaa-

nia yhdisteitä. Jos pinnalla oleva orgaaninen kerros tuhoutuu, syntyy vapaita radikaaleja, jotka voivat reagoida kemiallisesti pinnan kanssa.

2.3 Vapaiden elektronien liike

Pinnalta emittoituneisiin, vapaisiin elektroneihin kohdistuu sähkö- ja magneettikenttien aiheuttamia voimia, jotka vaikuttavat niiden liikkeisiin. Kentät voivat olla joko ulkoisia, elektroneista riippumattomia kenttiä tai elektronien synnyttämiä, lokaaleja kenttiä. Tässä kappaleessa tarkastellaan tilannetta, jossa katodilta emittoituu elektroneja tyhjiöön esimerkiksi valosähköisen ilmiön vaikutuksesta ja potentiaaliero ajaa elektroneja kohti anodia.

2.3.1 Liikkeyhtälö

Sähkö- ja magneettikentässä liikkuvaan elektroniin kohdistuu Lorentzin voima

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (12)$$

missä $q = -e$ on elektronin sähkövaraus, \mathbf{E} sähkökentän voimakkuus, \mathbf{v} elektronin nopeus ja \mathbf{B} magneettikentän vuon tiheys. Käsitellään tilannetta, jossa elektroniin kohdistuu vain sähkökentän aiheuttama voima. Tämä vastaa tilannetta, jossa magneettikentän vuon tiheys on nolla tai elektronin nopeus on ulkoisen magneettikentän suuntainen eli ulkoinen magneettikenttä ei rajoita elektronien virtaa. Katodin ja anodin välinen, tasainen sähkökenttä määritellään sähköisen potentiaalilin Φ gradienttina siten, että

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi, \quad (13)$$

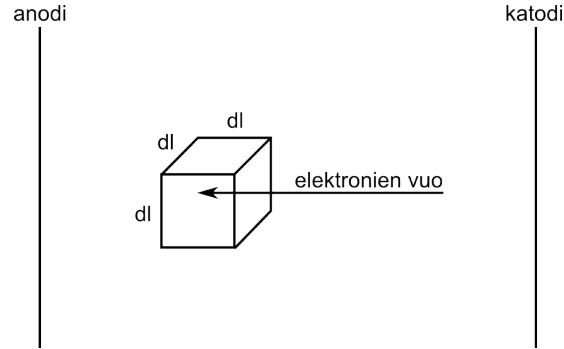
joten sähkökentän elektroniin aiheuttama kiihdyttävä voima on

$$\mathbf{F} = e\nabla\Phi. \quad (14)$$

Newtonin toisen lain perusteella tasaisessa sähkökentässä liikkuvan elektronin liikkeyhtälöksi voidaan näin ollen kirjoittaa

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} = e\nabla\Phi. \quad (15)$$

Elektronin liikkeyhtälöstä (15) voidaan johtaa niin sanottu Child–Langmuirin laki, joka antaa ylärajan katodilta emittoituvien elektronien virrantiheydelle.



Kuva 6: Katodilta emittoituvien elektronien vuo differentiaalisen laatikon läpi.

2.3.2 Child–Langmuirin laki

Elektronin liikeyhtälön (15) ja energian säilymisen perusteella voidaan kirjoittaa yhtälö

$$\frac{mv^2}{2} - e\Phi = \text{vakio}. \quad (16)$$

Valitaan, että katodi on nollapotentialissa, ja oletetaan, että satunnaisesti katodilta irtoavien elektronien energia on pieni suhteessa sähköiseen potentiaalienergiiaan $U = q\Phi$. Tällöin yhtälön (16) vakio voidaan olettaa nolllaksi ja saadaan

$$v \approx \sqrt{\frac{2e\Phi}{m}}, \quad (17)$$

missä v ei ole elektronin satunnainen terminen nopeus vaan elektronien virran suunnattu nopeus. Elektronien virtausnopeuden seurauksena katodin ja anodin välillä on kokonaisvirrantiheys j , jota voidaan havainnollistaa ajattelemalla, että katodilta emittoituvien elektronien vuo kulkee differentiaalisen kuution läpi kuten kuvassa 6. Kuution sivun pituus on dl , joten kuution sisällä olevien elektronien lukumäärä on $n_e(dl)^3$, missä n_e on elektronitiheys (elektronien lukumäärä tilavuusyksikköä kohden). Nopeudella v liikkuva elektroni kulkee kuution läpi ajassa $\frac{dl}{v}$. Näin ollen kokonaisvaraus $-en_e(dl)^3$ kulkee pinta-alan $(dl)^2$ läpi ajassa $\frac{dl}{v}$, joten virrantiheys on

$$\mathbf{j} = \frac{-en_e(dl)^3}{(\frac{dl}{v})(dl)^2} = -en_e\mathbf{v}. \quad (18)$$

Sähkövirran määritelmän perusteella pinta-ala-alkion dS läpi kulkeva kokonaisvirta on

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{\partial(N_e e)}{\partial t} = \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}. \quad (19)$$

Sijoittamalla tähän virrantiheyden lauseke (18) saadaan

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} = - \int \mathbf{n}_e \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = 0, \quad (20)$$

joka voidaan merkata nolllaksi, kun oletetaan, että dS :n rajaamassa alueessa ei ole elektronien lähteitä eikä nieluja. Gaussin divergenssilauseen perusteella yhtälö (20) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\frac{\partial \mathbf{n}_e}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{n}_e \mathbf{v}) = 0. \quad (21)$$

Sähköisen potentiaalin ja varaustiheyden välisen suhteen määrittelevä Poissonin yhtälö on

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \nabla \Phi) = e n_e, \quad (22)$$

missä $\epsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{C}{Vm}$ on tyhjiön permittiivisyys.

Oletetaan, että katodin ja anodin välinen etäisyys on pienempi kuin niiden halkaisijat, jolloin yhtälöistä (21) ja (22) voidaan käyttää yksiulotteisia approksimaatioita

$$-e n_e v = j = \text{vakio} \quad (23)$$

ja

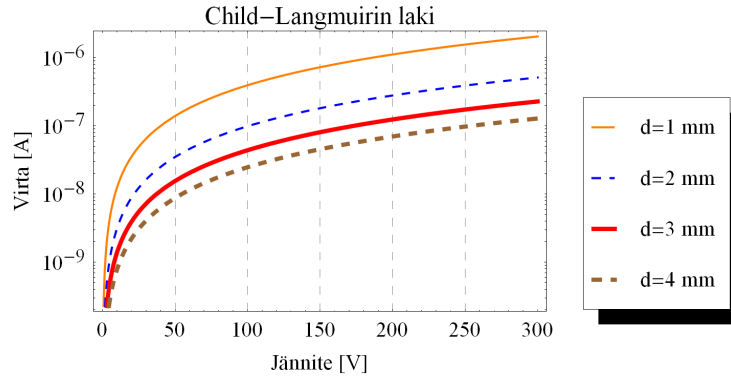
$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_0 \frac{d\Phi}{dx} \right) = e n_e, \quad (24)$$

missä x on etäisyys katodilta. Sijoittamalla yhtälö (17) saadaan lineaarinen toisen kertaluvun differentiaaliyhtälö

$$\epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = e n_e = -\frac{j}{v} = -j \sqrt{\frac{m}{2e\Phi}}. \quad (25)$$

Jos oletetaan, että $\Phi \propto x^\beta$, missä β on jokin reaalinen vakio, niin yhtälöstä (25) nähdään, että on oltava $\beta - 2 = -\frac{\beta}{2}$ eli $\beta = \frac{4}{3}$. Sijoittamalla $\Phi = Ax^{\frac{4}{3}}$, missä A on jokin reaalinen vakio, yhtälöön (25) saadaan

$$A = \left(-\frac{9j}{4\epsilon_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{m}{2e} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (26)$$



Kuva 7: Child–Langmuirin lain mukainen virta jännitteen funktiona.

josta edelleen

$$\Phi(x) = \left(-\frac{9j}{4\epsilon_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{m}{2e} \right)^{\frac{1}{3}} x^{\frac{4}{3}}. \quad (27)$$

Yhtälö (27) pätee alkuehdolla $\Phi(x=0) = 0$. Valitaan katodin ja anodin väliseksi etäisyydeksi d ja anodin jännitteeksi V . Tällöin yhtälöstä (27) saadaan ratkaistua virrantiheys

$$j = -\frac{4\epsilon_0}{9d^2} \left(\frac{2e}{m} \right)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{3}{2}}, \quad (28)$$

joka on Child–Langmuirin laki. [1, 25]

Sijoittamalla virrantiheyden lauseke (28) yhtälöön (19) voidaan laskea virta, joka katodin ja anodin välillä voi maksimissaan kulkea. Kuvassa 7 on piirretty Child–Langmuirin lain mukainen virta jännitteen funktiona neljällä eri etäisyydellä d . Laskuissa on käytetty pinta-alana ympyrää, jonka halkaisija on 1 cm.

2.3.3 Avaruusvaraus

Katodilta irtoavien elektronien määrän ollessa hyvin suuri vapaat elektronit muodostavat katodin ja anodin välille avaruusvarauksen, joka muuttaa sähkökentän suuntaa osassa avaruutta. Tällöin osa katodilta irtoavista elektroneista kokee voiman, joka työntää niitä takaisin katodille, ja puhutaan avaruusvarausrajoitteisesta virrasta. Child–Langmuirin laki (28) antaa avaruusvarausrajoitteisen virran suuruuden. Kun vapaiden elektronien määrä putoaa alle Child–Langmuirin lain asettaman rajan, puhutaan emissiorajoitteisesta virrasta. [1, 25]

Avaruusvarauksen vaikutus on monessa tapauksessa ei-toivottu ilmiö. Valosähköistä ilmiötä mitattaessa halutaan, että virta on emissiorajoitteista, jolloin avaruusvaraus ei vaikuta fotoelektronien tuottoon. Mittauslaitteiston katodin ja anodin välisen sähkökentän on oltava riittävän suuri, jotta avaruusvaraus ei vaikuta mittaustulokseen, mutta riittävän pieni, jotta sähkökenttä ei vaikuta emissioon [11].

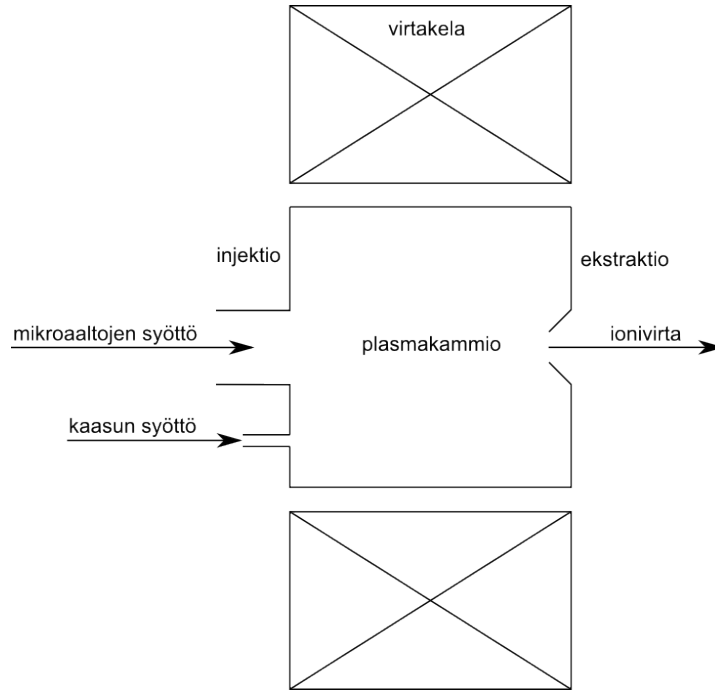
Valosähköisen ilmiön sovellusten kannalta avaruusvaraus voi vaikeuttaa elektronien pääsyä plasmakammion seiniltä plasmaan. Plasmakammion seinän ja plasman välille muodostuu rajakerros, jota kutsutaan plasmavaipaksi. Tyypillisesti tasapainotilassa plasman ja seinän välille muodostuu positiivinen plasmapotentiaali, joka kiihdyttää seinältä emittoituneita elektroneja kohti plasmaa. Plasman muodostaman sähkökentän lisäksi vapaiden elektronien liikkeeseen vaikuttaa myös plasman vangintaan käytetty magneettikenttä. Plasmaan liittyvistä tekijöistä kerrotaan tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

3 Mikroaaltoionilähteen toiminta ja vetyplasma

Tämän työn kokeellisessa osassa tutkitaan mikroaaltoionilähteen vetyplasman emittoiman valon aiheuttamaa valosähköistä ilmiötä. Tässä kappaleessa käsitellään teoreettisesta näkökulmasta mikroaaltoionilähteen toimintaa ja fysiikkaa valosähköisen ilmiön kannalta sekä valon muodostumista vetyplasmassa.

3.1 Mikroaaltoionilähteen toimintaperiaate

Mikroaaltoionilähde tarvitsee toimiakseen riittävän hyvän tyhjiön, jatkuvan syötön ionisoitavaa materiaalia, sopivan magneettikenttärakenteen sekä laitteeseen ohjattavat mikroaallot. Mikroaaltoionilähteen perusrakenne on esitetty kuvassa 8. Ionisaatioprosessi alkaa, kun plasmakammioon syötetään neutraalia kaasua ja mikroaalloja laitteen injektiopestästä. Plasmakammiossa olevia vapaita elektroneja lämmitetään mikroalloilla, jolloin elektronien kineettinen energia kasvaa. Riittävän korkeaenergiset elektronit voivat neutraaleihin atomeihin törmätessään irrottaa niistä elektroneja, jolloin muodostuu positiivisesti varattuja ioneja. Jatkuva ionisaatio lisää vapaiden elektronien määrää, kunnes saavutetaan elektronien, ionien ja neutraalien atomien ja molekyylien välinen tasapainotila. Magneettikentän avulla plasmakammioon saadaan aikaiseksi resonanssipinta, jolla elektronien lämmitys on tehokasta. Magneettikenttä myös vangitsee plasmaa



Kuva 8: Mikroaaltoionilähteen perusrakenne.

ja lisää elektronien kulkemaa matkaa ennen pakoa plasmasta. Laitteen ekstraktiopäässä ionit ohjataan haluttaessa ulos plasmakammioista korkeajännitteiden avulla. [2]

3.1.1 Elektronien lämmittäminen mikroaalloilla

Mikroaaltoionilähteen toiminta perustuu vapaiden elektronien tehokkaaseen lämmitykseen resonanssipinnalla, jolla elektronien liike magneettikentän voima-
viivan ympäri on resonanssissa laitteeseen ohjattujen mikroaaltojen sähkökentän kanssa. Resonanssipinnalla mikroaaltojen taajuus ω_{RF} on yhtä suuri kuin elektronien niin sanottu syklotronitaajuus ω_c eli

$$\omega_{\text{RF}} = \omega_c = \frac{|q| B}{m_e}. \quad (29)$$

Resonanssipinnan muodostaminen edellyttää oikean magneettikentän vuon tiheyden B_{res} , joka voidaan laskea yhtälöstä

$$B_{\text{res}} = \frac{\omega_{\text{RF}} m_e}{|q|}. \quad (30)$$

Resonanssipinnalla mikroaaltojen sähkökentän kiihdyttävässä vaiheessa olevien elektronien magneettikenttää vastaan kohtisuora nopeuskomponentti v_{\perp} kasvaa merkittävästi magneettikentän suuntaisen nopeuskomponentin v_{\parallel} pysyessä muuttumattomana. Tällöin elektronien kineettinen energia kasvaa ja ionisaatioon johtavien törmäysten todennäköisyys paranee. [26, 27]

Sähkömagneettisen aallon ja vapaan elektronin välistä vuorovaikutusta voidaan käsitellä tarkemmin olettamalla, että sähkömagneettisen aallon aaltovektori \mathbf{k} on ulkoisen magneettikentän \mathbf{B}_0 suuntainen eli $\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{k}$, mikä vastaa likimain tilannetta mikroaaltoionilähteessä. Tällöin sähkömagneettiselle aallolle voidaan kirjoittaa dispersiorelaatio [3]

$$n^2 = \left(\frac{kc}{\omega_{\text{RF}}} \right)^2 = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega_{\text{RF}}(\omega_{\text{RF}} \pm \omega_{\text{c}})}, \quad (31)$$

missä n on taitekerroin ja ω_{p} plasman luontainen värähtelytaajuus, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.1.3. Yhtälössä (31) plusmerkki vastaa niin sanottua L-aaltoa (vasenkätisesti ympyräpolarisoitunut), joka kiihdyttää ioneja, ja miinusmerkki R-aaltoa (oikeakätisesti ympyräpolarisoitunut), joka kiihdyttää elektroneja [26, 27]. Dispersiorelaatiosta nähdään, että R-aallon tapauksessa $k \rightarrow \infty$, kun mikroaaltojen taajuus ω_{RF} lähestyy resonanssitaajuutta $\omega_{\text{RF}} = \omega_{\text{c}}$. Fysikaalisessa tilanteessa aaltovektori ei kuitenkaan kasva äärettömän suureksi, sillä aallon lähestyessä resonanssipintaa elektronit alkavat absorboida aallon energiaa ennen kuin $\omega_{\text{RF}} = \omega_{\text{c}}$. Dopplerin ilmiön vaikutuksesta resonanssipinta levenee ja resonanssiehto voidaan kirjoittaa muodossa [28]

$$\omega_{\text{RF}} = \omega_{\text{c}} - kv_{\text{t}}, \quad (32)$$

missä v_{t} on elektronien terminen nopeus. Tällöin korkeaenergiset elektronit alkavat vuorovaikuttaa aallon kanssa aikaisemmin kuin matalaenergiset elektronit, jolloin aalto voi olla täysin absorboitunut ennen kuin se saavuttaa resonanssipinnan. Yhtälö (31) ei enää päde, kun $|\omega_{\text{RF}} - \omega_{\text{c}}| = kv_{\text{t}}$, jolloin aaltovektorin arvo resonanssipinnalla voidaan arvioida yhtälöstä [28]

$$\left(\frac{kc}{\omega_{\text{RF}}} \right)^2 \approx -\frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega_{\text{RF}}kv_{\text{t}}}. \quad (33)$$

3.1.2 Ionisaatioprosessi

Ionisaatiolla tarkoitetaan elektronin irtoamista neutraalista atomista tai molekyylistä, jolloin syntyy positiivisesti varattu ioni ja vapaa elektroni, tai ionin

varausasteen kasvua. Paetakseen ytimen aiheuttamasta potentiaalikuopasta elektronin on absorboitava riittävän suuri energia, joka on vetyatomien tapauksessa 13,6 eV. Ionin varausasteen kasvaessa tarvitaan jatkuvasti suurempi energia elektronin irrottamiseen, koska mitä lähempänä elektroni on ydintä, sitä suurempi on elektronia sitova voima.

Mikroaaltoionilähteissä ionisaatio tapahtuu pääasiassa vapaiden elektronien ja neutraalien atomien, molekyylien tai ionien välisten epäelastisten törmäysten seurauksena. Ionisaatio tapahtuu mikäli ytimen potentiaaliin sidotun elektronin vapaalta elektronilta absorboima kineettinen energia ylittää ionisoitumiseen vaadittavan minimienergian. Jos elektronin absorboima energia ei johda ionisaatioon, törmäyksen seurauksena voi myös muodostua atomien tai molekyylien viritystiloja tai molekyyli voi hajota atomeiksi.

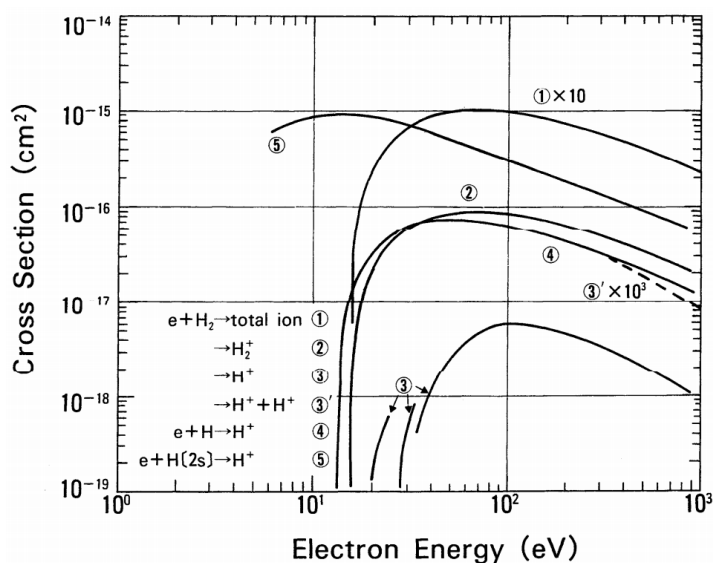
Ionisaation todennäköisyyttä voidaan kuvata reaktion vaikutusalalla σ , joka riippuu voimakkaasti törmäävien elektronien liike-energiasta. Kuvassa 9 on esitetty ionisaation vaikutusalat elektronin energian funktiona vetyatomille ja -molekyylille. Kun elektronin energia ylittää ionisaatioon vaadittavan energian, ionisaation todennäköisyys kasvaa energian kasvaessa ja saavuttaa maksiminsa noin kolme neljä kertaa neutraalin atomin ionisaatioenergiaa suuremmalla energialla, minkä jälkeen vaikutusala alkaa jälleen laskea [29]. Koska energialla on voimakas vaikutus ionisaation vaikutusalaan, on aiheellista tarkastella plasman elektronien energioita.

Plasman hiukkasjoukkoa voidaan kuvata jakaumafunktioilla. Energiajakaumafunktio $f(E)$ kuvaa tietyllä energiavälillä olevien hiukkasten lukumäärää eli $dn = f(E)dE$. Termisessä tasapainossa plasman elektronien energiajakauman oletetaan tyypillisesti noudattavan Maxwell–Boltzmannin jakaumaa [1, 29]. Tällöin energiajakaumafunktio voidaan kirjoittaa muodossa

$$f(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dE, \quad (34)$$

missä E on elektronin energia, k_B Boltzmannin vakio ja T lämpötila. Elektronin kineettinen energia voidaan kirjoittaa elektronin massan m_e ja nopeuden v avulla muodossa $E = \frac{1}{2}m_e v^2$, jolloin saadaan energiajakaumaa vastaava nopeusjakaumafunktio

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(\frac{-m_e v^2}{2k_B T}\right) dv. \quad (35)$$



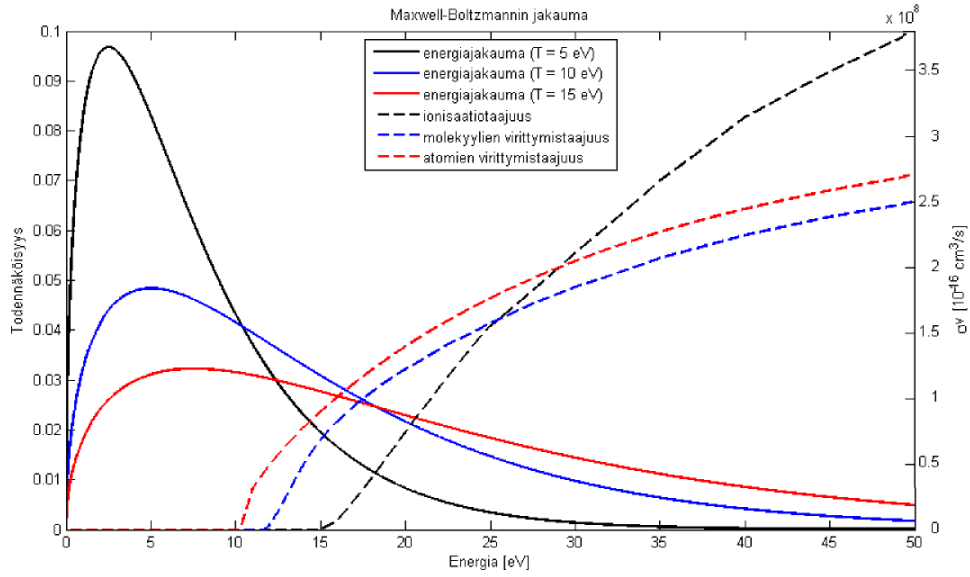
Kuva 9: Vaikutusaloja vetyatomien ja -molekyylin ionisaatiolle. [30]

Yhtälön (34) mukainen elektronien energian todennäköisyysjakauma on esitetty kuvassa 10. Kuvaajassa on esitetty jakauman muoto eri lämpötiloissa, jotka on määritelty vain Maxwell-Boltzmannin jakaumalle ja jotka kuvaavat jakauman leveyttä. Samassa kuvassa on esitetty myös vetymolekyylin ionisoitumistaajuus sekä vetyatomien ja -molekyylin virittymistäajuuksien energian funktiona. Atomien ja molekyylin viritystaajuuksissa on otettu huomioon alimmat viritystilat, jotka ovat oleellisia ultravioletin syntymisen kannalta. Viritystilojen muodostumisesta kerrotaan tarkemmin myöhemmin. Tässä vaiheessa on kuitenkin oleellista huomata, että ionisaation ja virittymisen kannalta olennaista on ainoastaan jakauman häntä. Elektronien ionisoitessa ja virittäessä atomeja ja molekyylejä ne menettävät energiaa, joten plasman ylläpitämiseksi elektroneja on lämmitettävä mikroaalloilla.

Elektronien keskimääräinen energia voidaan laskea energiajakaumafunktion (34) matemaattisena keskiarvona

$$\bar{E} = \frac{1}{N_e} \int_0^{\infty} E f(e) dE = \frac{3}{2} k_B T. \quad (36)$$

Vastaavasti elektronien keskimääräinen nopeus voidaan laskea nopeusjaka-



Kuva 10: Elektronien energian todennäköisyysjakauma sekä vedyn ionisaatio- ja virittymistaajuuksia. Vaikutusalat lähteistä [31, 32, 33].

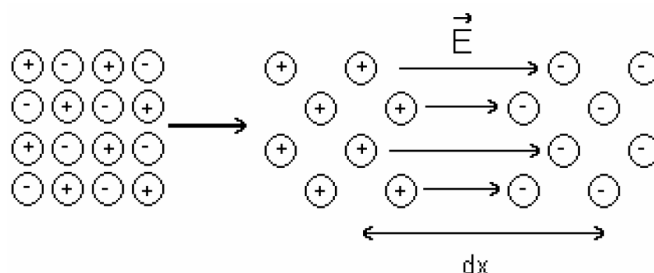
man (35) avulla

$$\bar{v} = \frac{1}{N_e} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e}}. \quad (37)$$

Plasman ionisaatioaste on maksimissaan, kun elektronien lämpötila on useita kertoja suurempi kuin ionisoitavan kaasun ionisaatioenergia. Maksimaalista ionisaatioastetta on kuitenkin hankala saavuttaa, sillä esimerkiksi vedyn ionisaatioenergia on 13,6 eV, kun taas mikroaaltoionilähteen plasman lämpötila on tyypillisesti 1–10 eV [29]. Ionisaatioasteeseen vaikuttaa lämpötilan lisäksi myös plasman elektronitiheys, sillä elektronitiheyden kasvaessa ionisaatioon johtavien törmäysten todennäköisyys kasvaa.

3.1.3 Plasman elektronitiheys

Plasman elektronitiheys vaikuttaa ionisaatioon johtavien törmäysten todennäköisyyden lisäksi myös plasman värähtelyjen kautta mikroaaltojen etenemiseen plasmassa. Ulkoisesti neutraalissa plasmassa esiintyy pieniä, epähomogeenisia varausjakaumia, joiden synnyttämät sähkökentät rajoittavat varauksen kasvua. Oletetaan, että plasman elektronit siirtyvät tasapainoasemastaan matkan dx



Kuva 11: Plasman elektronien siirtyessä tasapainoasemastaan muodostuu sähkökenttä, mikä johtaa plasman värähtelyyn. [26]

kuten kuvassa 11. Positiivisesti varattujen ionien ja elektronien välille syntyy sähkökenttä \mathbf{E} , jonka voimakkuus on Gaussin lain perusteella

$$|\mathbf{E}| = \frac{-en_e}{\epsilon_0} dx. \quad (38)$$

Lorentzin voiman (12) ja Newtonin toisen lain perusteella voidaan kirjoittaa

$$m_e \frac{d^2}{dt^2}(dx) = e |\mathbf{E}| = \frac{-e^2 n_e}{\epsilon_0} dx. \quad (39)$$

Elektronijakauman liikeyhtälöksi voidaan näin ollen kirjoittaa

$$\frac{d^2}{dt^2}(dx) + \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} dx = 0. \quad (40)$$

Yhtälö (40) kuvaa harmonista värähtelijää, jonka taajuus on plasman värähtelytaajuus

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (41)$$

Plasman värähtelytaajuus vaikuttaa ratkaisevasti sähkömagneettisten aaltojen etenemiseen plasmassa, sillä ainoastaan aallot, joille $\omega_{\text{RF}} > \omega_p$, voivat edetä plasmassa. Mikäli $\omega_{\text{RF}} < \omega_p$, aallot vaimenevat eksponentiaalisesti lähestyessään resonanssipintaa, jolloin aallon energia ei välity tehokkaasti elektroneille. Plasman ylläpitämiseen käytettyjen mikroaaltojen taajuus antaa plasman elektronitiheydelle karkean ylärajan

$$n_{e,\text{max}} = \frac{\epsilon_0 m_e \omega_{\text{RF}}^2}{e^2}, \quad (42)$$

jonka ylittyessä puhutaan ylitieheästä plasmasta. Ylitieheässä plasmassa mikroaallot vaimenevat voimakkaasti ja lämmitystehokkuus heikkenee. Plasman elektronitiheys vaikuttaa mikroaaltojen etenemiseen plasmassa myös tilanteessa, jossa $\omega_{RF} > \omega_p$, sillä dispersiorelaation (31) perusteella taitekertoimen neliö on riippuvainen elektronitiheydestä. Elektronitiheyden kasvaessa taitekertoimen neliö kasvaa resonanssipinnan läheisyydessä, jolloin mikroaaltojen energia alkaa siirtyä elektroneille entistä kauempana resonanssipinnasta. [26]

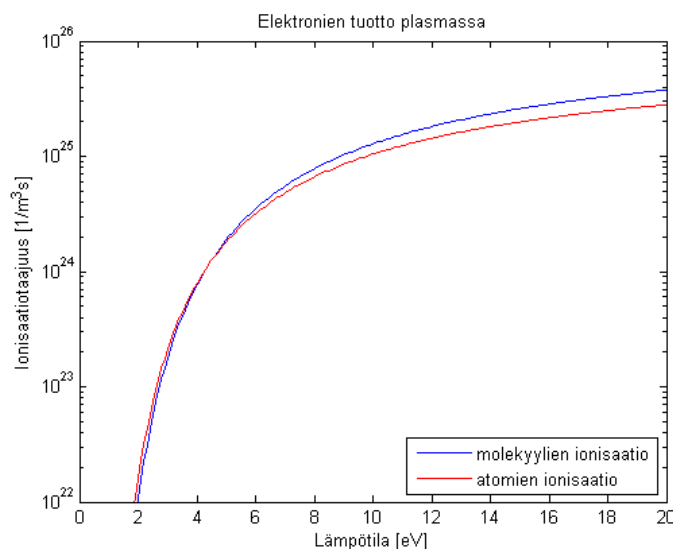
Vetyplasman tapauksessa elektronitiheydelle voidaan kirjoittaa tasapainoyhtälö

$$0 = \frac{dn_e}{dt} = n_n n_e \langle \sigma v \rangle_{\text{ioni}} + W_e - D_e \quad (43)$$

missä $\langle \sigma v \rangle_{\text{ioni}}$ on elektronien nopeusjakaumalla painotettu vaikutusala reaktiolle, jossa neutraali vetyatomi tai -molekyyli ionisoituu törmätessään elektroniin, n_n neutraalien tiheys, W_e plasman ulkopuolelta tulevien elektronien muodostama tuottotermi ja D_e elektronien diffuusiosta plasmakammion seinille johtuva häviötermi. Tyypillisessä plasman tiheydessä ja lämpötilassa rekombinaatio on mitätöntä ionisaatioon verrattuna, joten plasman elektronitiheys pienenee pääasiassa diffuusion kautta [34].

Plasman ulkopuolelta tulevat elektronit emittoituvat plasmakammion seiniltä pääasiassa valosähköisen ilmiön ja sekundäärielektroniemission vaikutuksesta. Sekundäärielektroniemissiolla tarkoitetaan varattujen hiukkasten indusoimaa elektroniemissiota materiaalin pinnasta. Sekundäärielektroniemission edellytyksenä on, että pintaan törmäävien primäärihiukkasten energia on oikean suuruinen. Tasapainoyhtälön (43) termi W_e on riippuvainen emission aiheuttavien fotonien ja primäärihiukkasten energioista sekä pinnan ominaisuuksista, joita valosähköisen ilmiön tapauksessa ovat irrotustyö ja kvanttitehokkuus ja sekundäärielektroniemission tapauksessa emissiokerroin.

Diffuusiolla tarkoitetaan hiukkasten kulkeutumista kohti pienempää tiheyttä epähomogeenisessa plasmassa. Plasmassa elektronien liikkuvuus on suurempi kuin ionien, joten ne diffundoituvat yleensä ioneja nopeammin. Tällöin syntyy sähkökenttä, joka hidastaa elektronien diffuusiota ja kasvattaa ionien diffuusionopeutta. Sähkökentän vaikutuksesta elektronit ja ionit diffundoituvat samalla virrantiheydellä, jolloin puhutaan ambipolaarisesta diffuusiosta [27, 35]. Tasapainoyhtälön (43) häviötermi D_e on riippuvainen elektronien lämpötilasta, plasman elektronitiheydestä ja magneettikentästä. Magneettikentän suuntainen ja sitä vastaan kohtisuora diffuusio poikkeavat toisistaan, mutta tässä tapauksessa kokonaisdiffuusiota on kuvattu yhdellä termillä D_e .



Kuva 12: Vetyatomien ja -molekyylionisaatiotaajuus elektronien lämpötilan funktiona. Vaikutusalat lähteistä [31, 36].

Yhtälön (43) ensimmäistä termiä eli ionisaation kautta syntyvien vapaiden elektronien määrää voidaan arvioida. Kuvassa 12 on esitetty vetymolekyylionisaatiotaajuus elektronien lämpötilan funktiona. Plasman on oletettu noudattavan Maxwell–Boltzmannin jakaumaa. Vetymolekyylionisaation vaikutusalat on otettu lähteestä [31] ja vetyatomien ionisaation vaikutusalat lähteestä [36]. Elektronitiheydelle on käytetty 2,45 GHz mikroaalloilla lämmitetyn vetyplasman kriittistä tiheyttä, joka on yhtälön (42) perusteella noin $7,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Plasmakammion paineeksi on oletettu $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, jolloin neutraalien hiukkasten tiheys on noin $2,90 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, kun lämpötilaksi oletetaan 300 K. Sekä neutraaleille atomeille että molekyyleille on käytetty samaa tiheyttä. Yleensä neutraalin kaasun voidaan olettaa koostuvan vetymolekyyleistä ja vetyatomien osuus voidaan olettaa pieneksi. Vetymolekyylionisaation ja -atomien ionisoitumisen vaikutusalat ovat kuitenkin hyvin lähellä toisiaan, joten elektronien tuoton arvioimisen kannalta oletus ei aiheuta suurta virhettä. Kuvasta 12 nähdään, että matalilla lämpötiloilla ionisaatiotaajuus on todella pieni ja vasta yli 4 eV:n lämpötiloilla ionisaatiotaajuus on merkittävä.

3.2 Plasmavaipan muodostuminen

Plasman ja plasmakammion seinän välille muodostuu rajakerros, jota kutsutaan plasmavaipaksi. Rajakerroksella on merkittävä vaikutus valosähköisen ilmiön

kannalta, sillä plasmakammion seiniltä emittoituvien elektronien on kuljettava rajakerroksen läpi plasmaan. Plasman ja plasmakammion välille muodostuva epähomogeeninen varausjakauma synnyttää potentiaalieron, jota kutsutaan plasmapotentiaaliksi. Plasmapotentiaali on tyypillisesti positiivinen ja suuruudeltaan kymmeniä voltteja [37]. Rajakerroksen paksuutta voidaan kuvata Debyen pituudella.

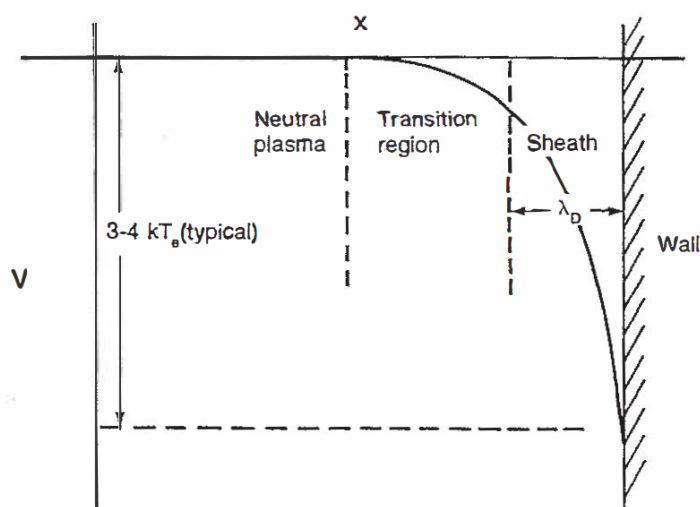
3.2.1 Plasmapotentiaali

Plasmapotentiaalın muodostuminen on seurausta ambipolaarisesta diffuusiosta. Varattujen hiukkasten mobilitetti μ_q määräytyy yhtälöstä

$$\mu_q = \frac{q}{m\nu}, \quad (44)$$

missä ν on hiukkasten törmäystaajuus. Erityisesti vetyplasman tapauksessa nähdään selvästi, että elektronien mobilitetti on suurempi kuin ionien mobilitetti, koska elektronien ja protonien sähkövaraus on yhtä suuri mutta erimerkinen ja elektronien massa on huomattavasti pienempi kuin protonien massa. Näin ollen plasman syttyessä plasmasta virtaa ulos enemmän elektroneja kuin ioneja, jolloin plasmaan jää enemmän positiivista varausta ja plasman ja plasmakammion välille muodostuu potentiaaliero. Plasmalla on kuitenkin pyrkimys olla kvasi-neutraali, joten tasapainotilanteessa plasmasta on virrattava ulos yhtä paljon negatiivista ja positiivista varausta. Positiivinen plasmapotentiaali kompensoi varauhäviötä hidastamalla elektroneja ja nopeuttamalla ionien poistumista plasmasta. [2, 35]

Plasmapotentiaalın suuruus on riippuvainen useista parametreistä. Varattujen hiukkasten liikkuvuus on kääntäen verrannollinen hiukkasten massaan, joten raskaat ionit poistuvat plasmasta kevyitä ioneja hitaammin. Näin ollen raskaiden ionien muodostaman plasman plasmapotentiaali on suurempi [2]. Plasmapotentiaalın suuruus on riippuvainen elektronien, ionien sekä neutraalien atomien ja molekyylien tiheyksistä, joten kaikilla näitä tiheyksiä muuttavilla parametreillä on vaikutusta. Esimerkiksi kaasunsyötön ja mikroaaltotehon kasvattaminen lisäävät plasman sisällä syntyvien vapaiden elektronien määrää. Tällöin suurempi määrä elektroneja poistuu plasmasta ja tasapainotilanteessa plasmapotentiaali on suurempi. Plasman ulkopuolelta tulevat elektronit sen sijaan pienentävät plasmapotentiaalia, sillä plasmasta poistuvan ionivirran ei tarvitse olla niin suuri tasapainotilanteen saavuttamiseksi. [26, 37]



Kuva 13: Plasmavaipan rakenne. [29]

Positiivinen plasmapotentiaali auttaa plasmakammion seiniltä emittoituneiden elektronien pääsyä plasmaan. Ilman potentiaaliero emittoituneiden elektronien muodostama avaruusvaraus rajoittaa elektronien pääsyä plasmaan, jolloin plasmakammion seinän pintamateriaalin vaikutus plasman elektronitiheyteen jää pieneksi. Plasmapotentiaalilla riittävän suuri potentiaaliero kiihdyttää kaikki emittoituneet elektronit plasmaan, jolloin virta on emissiorajoitteista. Child–Langmuirin lain (28) mukaan potentiaalieron suuruuden lisäksi olennaista on myös potentiaalilla vaikutusetäisyys eli plasmavaipan paksuus.

3.2.2 Debyen pituus

Ulkoisesti neutraalissa plasmassa esiintyvien epähomogeenisten varausjakaumien vaikutusetäisyyttä voidaan kuvata Debyen pituudella. Debyen pituus on etäisyys, jolla varattu hiukkanen voi tuntea sähköisen potentiaalilla tai toisen varatun hiukkasen aiheuttaman sähkökentän vaikutuksen. Debyen pituus λ_D voidaan laskea yhtälöstä

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}}, \quad (45)$$

jos ionien mobilitetti oletetaan mitättömäksi. Voidaan arvioida, että mikroaaltoionilähteen tapauksessa n_e on välillä 10^{10} – 10^{11} cm^{-3} ja T_e välillä 5–15 eV. Tällöin Debyen pituus on välillä $5 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ m.

Debyen pituuden avulla voidaan kuvailla plasmavaipan rakennetta, jota on havainnollistettu kuvassa 13. Plasmavaipalla ei ole terävää reunaa, vaan plasman potentiaali pienenee eksponentiaalisesti plasmakammion seinän lähellä. Debyen pituus on $\frac{1}{\epsilon}$ -osa rajakerroksen paksuudesta. [29]

3.3 Valon muodostuminen vetyplasmassa

Vetyplasma emittoi valoa neutraalien atomien ja molekyylien energiatilojen muuttuessa. Törmäykset vapaiden elektronien kanssa virittävät atomeja ja molekyyliä korkeammille energiatiloille. Viritystilojen purkautuessa emittoituu fotoneja, joiden energiat riippuvat energiatilojen erotuksista.

3.3.1 Vedyn atomispektri

Vetyatomi koostuu yhdestä protonista ja yhdestä elektronista. Yksinkertaisen rakenteen ansiosta vedyn energiatiloille voidaan johtaa tarkat lausekkeet. Ennen tarkkojen lausekkeiden johtamista Balmer onnistui vuonna 1885 sovittamaan osan vetyatomien spektristä empiiriseen yhtälöön

$$\lambda = G \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (46)$$

missä G on vakio ja $n = 3, 4, 5, \dots$. Nykyään tätä näkyvän valon alueella olevaa spektrin osaa kutsutaan Balmerin sarjaksi. Myöhemmin Rydberg muokkasi yhtälön (46) muotoon

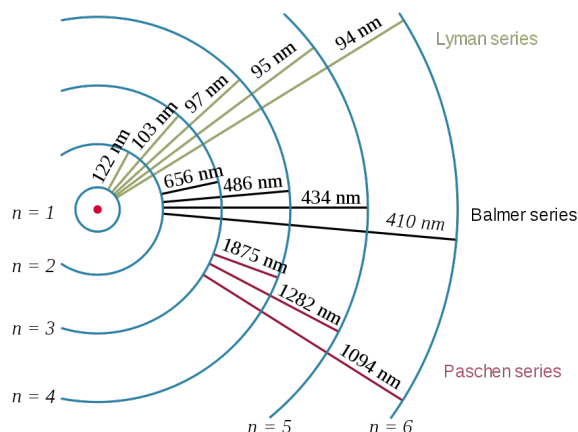
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (47)$$

missä R_H on Rydbergin vakio. Sijoittamalla Rydbergin yhtälö (47) fotonin energian lausekkeeseen (1) saadaan

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = hcR_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{hcR_H}{2^2} - \frac{hcR_H}{n^2} = E_2 - E_1. \quad (48)$$

Tämä vastaa yhtälön (2) mukaista energiatilojen erotusta eli fotoni emittoituu elektronin siirtyessä energiatilalta E_2 matalammalle energiatilalle E_1 . Yhtälön (48) perusteella vetyatomilla on siis energiatilat E_n , joiden lauseke on

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2}. \quad (49)$$



Kuva 14: Vetyatomien elektronien energiatilat ja siirtymiä vastaavat aallonpituudet. [39]

Energiat ovat negatiivisia, koska energian nollassa on valittu $n = \infty$, jolloin elektroni ja protoni ovat äärettömän kaukana toisistaan eli atomi on ionisoitunut. Energiatilat ovat diskreettejä, kun $n < \infty$, mutta jatkuvia sen yläpuolella, koska emittoituneella elektronilla voi olla minkä tahansa suuruinen kineettinen energia. Jokainen aallonpituus Balmerin sarjassa vastaa elektronin siirtymää tilalta $n \geq 3$ tilalle $n = 2$. [9, 38]

Vetyatomien energiatiloille voidaan johtaa kvanttimekaniikasta yhtälö

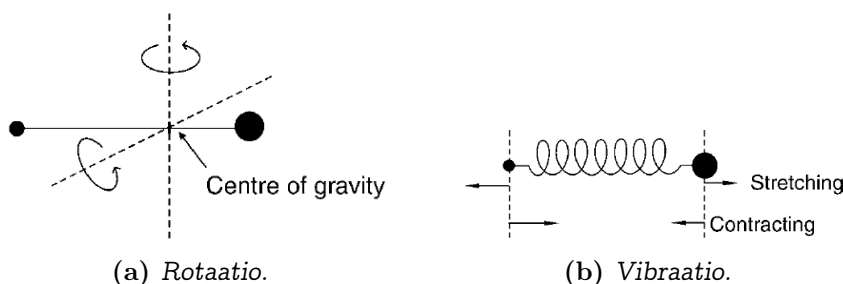
$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \approx -\frac{13,60 \text{ eV}}{n^2}, \quad (50)$$

missä $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ on vetyatomien redusoitu massa, m_e elektronin massa ja m_p protonin massa. Yleisessä tapauksessa elektroni voi siirtyä miltä tahansa ylemmältä energiatilalta n alemmalle energiatilalle n' . Tällöin emittoituvan fotonin energia on

$$E_f = \frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (51)$$

Vastaavasti aallonpituudelle voidaan kirjoittaa lauseke

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c} \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (52)$$



Kuva 15: Kaksiatomisen molekyylin pyörimis- ja värähtelyliike. [38]

Vertaamalla tätä lauseketta empiiriseen yhtälöön (47) nähdään, että Rydbergin vakiolle saadaan lauseke

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c} \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (53)$$

Balmerin sarjan lisäksi vedyn spektristä on nimetty myös muita sarjoja löytäjiensä mukaan. Näistä Lymanin sarja vastaa siirtymiä perustilalle $n' = 1$ ($n = 2, 3, 4, \dots$) ja sijaitsee ultraviolettisäteilyn alueella. Muita nimettyjä sarjoja ovat Paschenin ($n' = 3$), Brackettin ($n' = 4$), Pfundin ($n' = 5$) ja Humphreysin ($n' = 6$) sarjat, jotka sijaitsevat Balmerin sarjaa pidemmällä aallonpituuksilla. Kuvassa 14 on kuvattu muutamien sarjojen muodostumista. [9, 38, 40]

3.3.2 Vedyn molekyyლისpektri

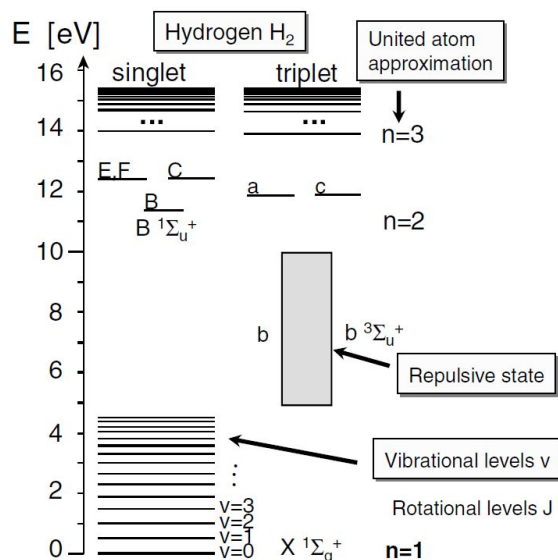
Vety muodostaa kaksiatomisen molekyylin, joka voi pyöriä massakeskipisteensä ympäri ja sen atomit voivat värähdellä suhteessa toisiinsa nähden. Pyörimis- ja värähtelyliikkeen seurauksena syntyy kvantittuneita energiatiloja, joiden välillä molekyylin energia voi vaihdella. Molekyylien siirryessä korkeammilta energiatiloilta matalammille emittoituu fotoneja samoin kuin atomien tapauksessa. Molekyylin sisäinen energia E_m koostuu molekyylin elektronisesta energiasta E_e , vibraatiotilojen energiasta E_{vib} ja rotaatiotilojen energiasta E_{rot} siten, että

$$E_m = E_e + E_{vib} + E_{rot}. \quad (54)$$

Energioiden suuruusluokille pätee $E_e > E_{vib} > E_{rot}$. [9, 40]

Kaksiatomista vetymolekyyliä voidaan käsitellä jäykkänä kappaleena, joka pyörii kulmanopeudella ω massakeskipisteensä ympäri (kuva 15a). Klassisen teorian mukaan pyörivän kappaleen energia on

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2}, \quad (55)$$



Kuva 16: Vety molekyylin energiatasokaavio. Myös viritystiloiilla on omat rotaatio- ja vibraatiotilansa, joita ei ole merkitty kuvaan. [41]

missä I on kappaleen hitausmomentti. Kvanttimekaniikan avulla voidaan selittää rotaatioenergiatilojen kvantittuminen ja energiatioille saadaan yhtälö

$$E_{\text{rot}} = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (56)$$

missä $J = 0, 1, 2, \dots$ on rotaatiokvanttiluku. Hitausmomentti $I = \mu r^2$, missä μ on molekyylin redusoitu massa ja r on ydinten välinen etäisyys. [38, 40]

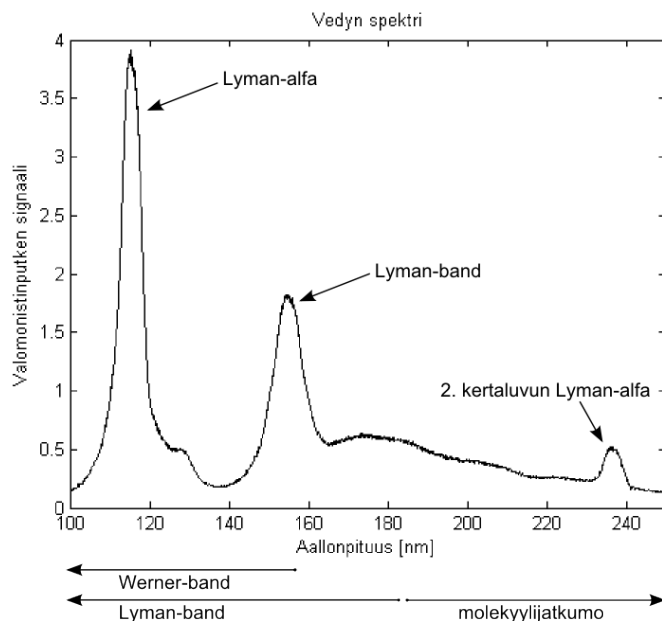
Vety molekyylin vibraatioenergia on seurausta molekyylin atomien värähtelystä toisiinsa nähden. Voidaan ajatella, että atomeja yhdistää Hooken lakia noudattava jousi (kuva 15b), jolloin systeemi muodostaa harmonisen oskillaattorin. Kvanttimekaniikan perusteella kvantittuneiden vibraatiotilojen energioille saadaan yhtälö

$$E_{\text{vib}} = hf \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (57)$$

missä $v = 0, 1, 2, \dots$ on vibraatiokvanttiluku. Värähtelytaajuus f voidaan kirjoittaa muodossa

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (58)$$

missä jousivakio k kuvaa atomien välisen sidoksen jäykkyyttä. [38, 40]

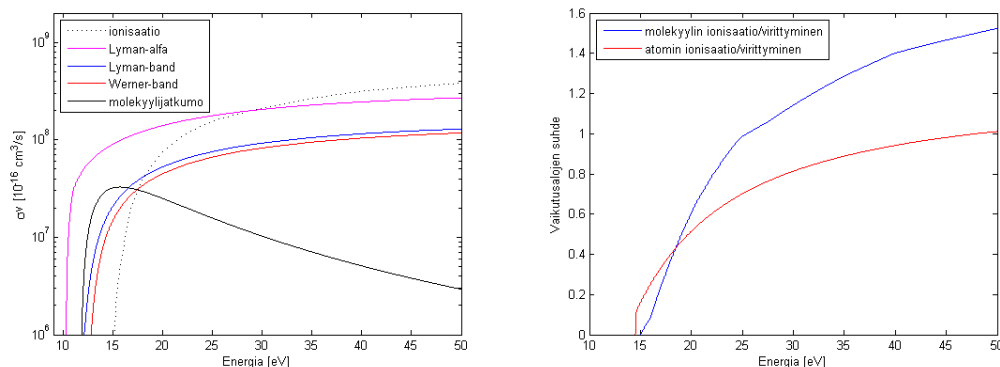


Kuva 17: Vetyplasman emittoiman ultravioletisäteilyn kalibroimaton spektri.

Yhdessä vetymolekyylin elektroninen energia sekä vibraatio- ja rotaatiotilojen energiat muodostavat energiatasokaavion, joka on esitetty kuvassa 16. Kuvasta 16 nähdään energiatiilojen jakaminen singletti- ja triplettitiloihin, mikä johtuu vetymolekyylin elektronien spineistä. Vetymolekyylissä on kaksi elektronia, joiden spin voi olla ylös tai alas. Yhden elektronin spin on $\frac{1}{2}$, joten systeemin kokonaisspin voi olla 0 tai 1. Kokonaisspinin ollessa 0 puhutaan singlettitiloista, ja kokonaisspinin ollessa 1 puhutaan triplettitiloista. Kuvasta 16 nähdään myös vetymolekyylin repulsiivinen tila ($b^3\Sigma_u^+$), jossa molekyylin potentiaalienergialla ei ole minimiä ja vibraatiotilat eivät ole diskreettejä vaan muodostavat jatkumon. Repulsiivinen tila on epävakaa ja atomit hylkivät toisiaan, joten repulsiivisella tilalla oleva molekyyli hajoaa spontaanisti. Näkyvää valoa ja ultravioletisäteilyä syntyy, kun vetymolekyylin elektroninen energiatila muuttuu. Samalla myös rotaatio- ja vibraatiotilat voivat muuttua, jolloin spektrissä nähdään piikkien sijaan jatkumoa. Sekä molekyylin perustilalla että kaikilla viritystiloilla on omat rotaatio- ja vibraatiotilansa. [41]

3.3.3 Vedyn spektri ultravioletisäteilyn alueella

Kuvassa 17 on esitetty vedyn spektri ultravioletisäteilyn alueella, joka on merkittävä valosähköisen ilmiön kannalta. Spektri on mitattu tämän työn kokeellises-



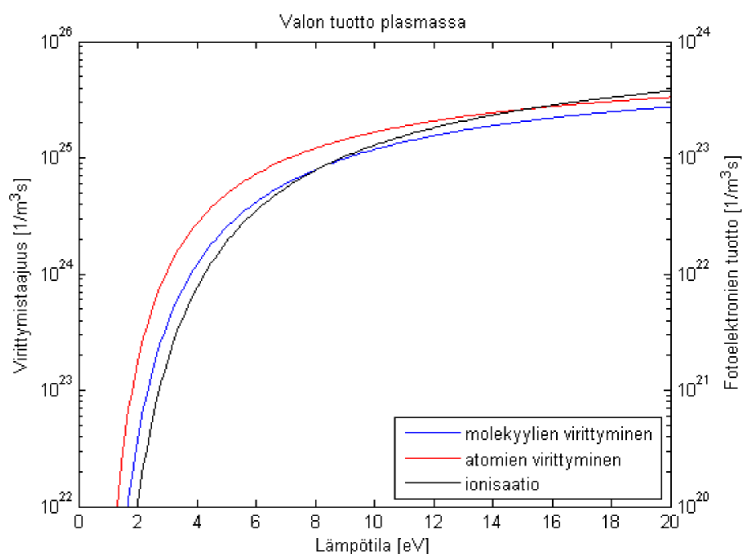
(a) Ionisaatio- ja virittymistajuuksia vetyatomille ja -molekyylille.

(b) Ionisaation ja virittymisen vaikutusalojen suhteita.

Kuva 18: Vetyatomien ja -molekyyliden ionisaatio ja viritystilojen muodostuminen törmäyksissä vapaiden elektronien kanssa. Vaikutusalat lähteistä [31, 32, 33, 36].

sa osassa käytettävän mikroaaltoionilähteen vetyplasmasta magnesiumfluoridikkunan läpi. Ikkuna heikentää signaalia lyhyillä aallonpituuksilla, mikä vääristää kuvaajan muotoa. Pystyakselilla olevan valomonistinputken signaalin yksikkö on mielivaltainen ja kuvaa säteilyn intensiteettiä. Kuvassa 17 vasemmalla näkyvä piikki on Lyman-alfa, joka muodostuu vetyatomien elektronin siirtyessä ensimmäiseltä viritystilalta $n = 2$ perustilalle $n = 1$. Vetyatomien viritystila syntyy vapaan elektronin törmätessä neutraaliin vetyatomiin tai vety-molekyylin hajotessa atomeiksi. Viritystilan purkautuessa emittoituvan fotonin energia on yhtälön (51) mukaisesti 10,26 eV, joka vastaa 121,6 nm aallonpituutta. Aallonpituusvälillä 92–184 nm oleva Lyman-band ($B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) ja välillä 84–158 nm oleva Werner-band ($C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) vastaavat kahta alinta siirtymää vety-molekyylin singlettitilojen välillä molekyylin perustilalle. Spektrin muoto on seurausta yksittäisistä siirtymistä energiatilojen välillä, mutta vibraatio- ja rotaatiotilojen erotukset ovat niin pieniä, että spektrometrin resoluutio ei riitä erottamaan yksittäisiä piikkejä. Vedyn molekyylijatkumo vastaa alinta siirtymää vety-molekyylin triplettitilojen välillä ($a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$). [42, 43]

Kuvassa 18 on vertailtu vetyatomien ja -molekyyliden ionisaation ja virittymisen vaikutusaloja. Vetyatomien virittymisessä on otettu huomioon virittyminen perustilalta Lyman-alfaa ($1s \rightarrow 2p$) vastaavalle viritystilalle. Vety-molekyylin virittymisessä on otettu huomioon virittyminen perustilalta Lyman-bandia ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$), Werner-bandia ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$) ja molekyylijatkumoa



Kuva 19: Vetyatomien ja -molekyyliden virittymistäajuus elektronien lämpötilan funktiona sekä atomien virittymistä vastaava fotoelektronien tuotto. Vaikutusalat lähteistä [31, 32].

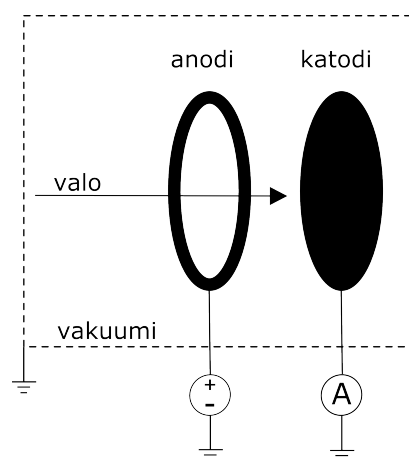
($b^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) vastaaville viritystiloille, joiden vaikutusalat on summattu yhteen. Kuvassa 18a vetymolekyyliden ionisaation ja Lyman-bandia sekä Werner-bandia vastaavien viritystilojen muodostumisen vaikutusalat on otettu lähteestä [31], Lyman-alfaa vastaavan virittymisen vaikutusalat lähteestä [32] ja molekyylilijatkumon vaikutusalat lähteestä [33]. Lisäksi kuvassa 18b vetyatomien ionisoitumisen vaikutusalat on saatu lähteestä [36]. Kuvista nähdään, että alimmille tiloille virittymisen vaikutusalat ovat vähintään samaa kertaluokkaa ionisaation vaikutusalojen kanssa, joten valontuotto plasmassa on merkitykseltään verrattavissa ionisaatioon. Viritystilojen muodostumiseen tarvittava energia (> 10 eV) on samaa suuruusluokkaa ionisaatioenergian kanssa, joten elektronien energijakauman häntä on olennainen myös UV-alueen valontuoton kannalta kuten nähtiin jo aiemmin kuvassa 10.

Kuvassa 19 on esitetty vetymolekyyliden ja -atomien virittymistäajuus elektronien lämpötilan funktiona. Virittymistäajuudet on laskettu painottamalla virittymisen vaikutusaloja elektronien energijakaumalla sekä elektronien ja neutraalien hiukkasten tiheyksillä. Plasmalle on käytetty samoja oletuksia ja arvoja kuin kuvassa 12. Vetymolekyylin tapauksessa on tarkasteltu virittymistä perustilalta Lyman-bandia, Werner-bandia ja molekyylilijatkumoa vastaaville viritystiloille, joiden vaikutusalat on summattu yhteen. Vetyatomien tapauksessa

on tarkasteltu virittymistä perustilalta Lyman-alfaa vastaavalle viritystilalle. Kuvaan on myös piirretty vertailun vuoksi vetymolekyylin ionisaatiotaajuus. Yhden vetyatomin tai -molekyylin viritystilan purkautuessa emittoituu aina yksi fotoni, joten fotoelektronien tuottoa voidaan karkeasti arvioida kertomalla virittymistäajuutta kvanttitehokkuudella. Kuvassa 19 (oikeanpuoleisella pystyakselilla) vetyatomien virittymistäajuutta Lyman-alfaa vastaavalle tilalle on kerrottu kvanttitehokkuudella, jonka voidaan olettaa olevan suuruusluokaltaan 10^{-2} kuvan 5 perusteella. Molekyylien virittymistäajuutta ei ole kerrottu kvanttitehokkuudella, koska molekyylien emittoiman valon spektri on UV-alueella niin laaja, että kvanttitehokkuudelle ei voida esittää edes kertaluokka-arviota.

Kaikki edellä esitetyt vetyatomien ionisaatioon ja virittymiseen liittyvät arviot ovat alarajoja, koska niissä on otettu huomioon vain ionisaatio ja virittyminen perustilalta. Vetyatomilla on metastabiili 2s-tila, jolta siirtyminen perustilalle on kvanttimekaanisesti kielletty siirtymä. Mikäli metastabiili tila on vahvasti populoitu, se vaikuttaa ionisaatio- ja virittymistäajuuksiin, koska matalaenergiset elektronit pystyvät ionisoimaan ja virittämään metastabiililta tilalta. Metastabiili tila on pitkäikäinen ja vaikeuttaa vetyplasman diagnostiikkaa merkittävästi.

Mittausten perusteella jopa 15–30 % plasman lämmittämiseen käytetystä tehosta emittoituu plasmasta valona VUV-alueella (120–250 nm) [42]. Mikäli plasmakammion seinämateriaalin kvanttitehokkuus on hyvä ja elektronit pääsevät kulkeutumaan plasmavaipan läpi seinältä plasmaan, fotoelektroniemissio voi olla merkittävä ilmiö plasman kannalta. Tämä on motivaatio tälle tutkielmalle sekä suoritetuille mittauksille.



Kuva 20: Valosähköisen ilmiön mittauslaitteen kytkentä.

4 Mittauslaitteisto

Tätä tutkielmaa varten rakennettiin valosähköisen ilmiön mittauslaite, joka on kehitetty versio aiemmin käytetystä laitteistosta [4]. Laitteistolla pystytään mittaamaan fotoelektroniemissiota useista eri näytteistä vakuumia rikkomatta sekä monitoroimaan metallikohtioon osuvan valon intensiteettiä fotodiodin avulla. Tässä kappaleessa esitellään myös mittauksissa käytetty deuteriumlamppu ja 2,45 GHz mikroaaltoionilähde.

4.1 Valosähköisen ilmiön mittauslaite

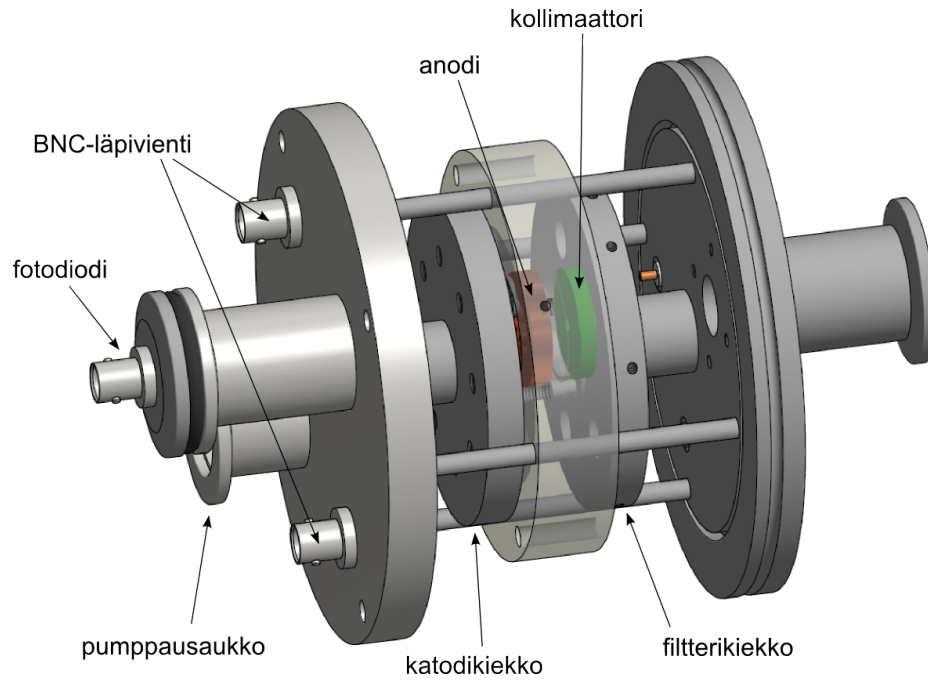
Valosähköistä ilmiötä voidaan mitata kuvan 20 mukaisella kytkennällä [44]. Tyhjiökammioon asetetaan kaksi elektrodia, joista katodiksi kytketään tutkittava metallikohtio. Katodilta irtoavien elektronien virta mitataan kytkemällä anodille positiivinen jännite ja katodiin herkkä virtamittari.

4.1.1 Tyhjiökammio

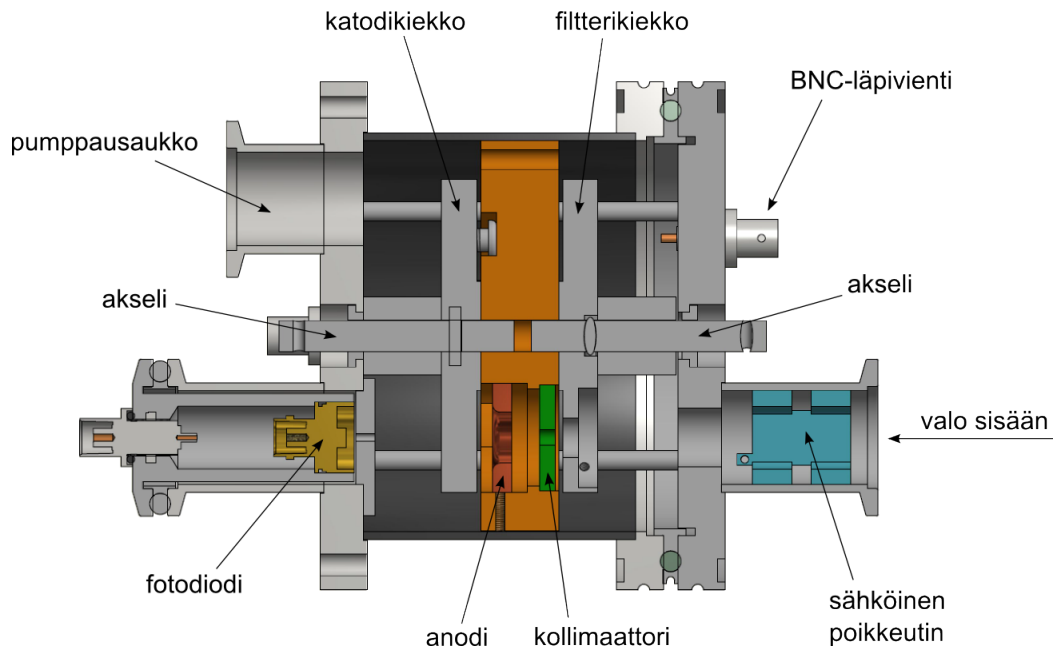
Laitteiston rakenne ja tyhjiökammio on esitetty kuvissa 21 ja 22. Laitteistossa on kolme KF-25-putken haaraa, joista yhteen liitetään valonlähde, fotodiodi vastakkaiseen haaraan ja jäljelle jäävää haaraa käytetään pumppaukseen. Kytkentäkaavioon 20 merkityt sähköiset läpiviennit on toteutettu BNC-liittimillä. Pumppaukseen käytettiin esipumppuja ja turbomolekyyli-pumppuja, jolloin tyhjiökammion paineeksi saatiin parhaimmillaan alle 10^{-6} mbar. Laitteisto on mahdollista pumpata yhdessä valonlähteen kanssa tai se voidaan erottaa ikkunalla.

Mittauslaitteen tyhjiön on oltava riittävän hyvä, koska jäännöskaasu vaikuttaa elektronien ja valon etenemiseen sekä tutkittavan pinnan kontaminoitumiseen. Tyhjiökammion jäännöskaasussa oleva happi absorboi ultraviolettisäteilyä hyvin voimakkaasti, joten liian korkeassa paineessa valon intensiteetti heikkenee voimakkaasti ennen kuin valo saavuttaa tutkittavan kohtion. Jos katodilta emittoituvat elektronit törmäävät ja ionisoivat jäännöskaasun molekyyliä, mitattu virta ei vastaa todellista fotoelektronivirtaa. Näin ollen elektroneille on saatava mahdollisimman pitkä vapaa matka, jotta ne pääsevät kulkemaan katodilta anodille esteettömästi. Vapaa matka ℓ voidaan laskea yhtälöstä

$$\ell = (\sigma n)^{-1} = \frac{k_B T}{\sigma p}, \quad (59)$$



Kuva 21: Valosähköisen ilmiön mittauslaite.



Kuva 22: Lämpileikkaus valosähköisen ilmiön mittauslaitteesta.

missä σ on törmäyksen vaikutusala, n kaasun tiheys ja p paine. Törmäyksiltä vapaana ympäristönä voidaan pitää alle 10^{-4} mbar painetta. Tässä paineessa elektronien vapaa matka on esimerkiksi vedyssä noin 20,7 m, jos lämpötilaksi oletetaan 300 K ja elektronien energiaksi 150 eV, jolloin törmäyksen vaikutusala on $2 \cdot 10^{-16}$ cm² [30]. Jäännöskaasusta johtuva ja valon indusoima kontaminaatiokerros kasvaa sitä nopeammin, mitä korkeampi paine on, joten paineen on oltava riittävän pieni, jotta kohtio saadaan pidettyä mahdollisimman puhtaana. Täysin puhtaan pinnan ylläpitäminen vaatii alle 10^{-9} mbar paineen, mikä ei ole tällä laitteistolla saavutettavissa eikä vastaa ionilähteen olosuhteita (ionilähteen käyttöpaineista kerrotaan myöhemmin).

4.1.2 Katodi, anodi ja kollimaattori

Tutkittavana oleva metallikohtio kytketään virtapiiriin katodiksi. Kohtio on ruuvi, jossa on tasaiseksi hiottu pää, jonka halkaisija on 10 mm. Tyhjiökammioon on mahdollista laittaa yhtä aikaa useita kohtiota, jotka ruuvataan kiinni pyörivään katodikiekkoon, joka on valmistettu alumiinista. Katodikiekkoa pyöritetään käsin akselista, jonka pää tulee liukutiivisteiden läpi tyhjiökammion ulkopuolelle. Katodikiekkoon on mahdollista kiinnittää maksimissaan 8 kohtiota, mutta mikäli samalla halutaan monitoroida valon intensiteettiä, maksimi on 7. Katodikiekkossa tyhjäksi jätetyssä kohdassa on reikä, josta valo pääsee kulkemaan esteettä fotodiodille. Fotodiodilla valon intensiteetti määritetään valon indusoidun estosuuntaisen virran avulla. Mittauksissa käytetty fotodiodi on mallia IRD-inc SXUV20BNC. Fotodiodilla ei pystytä mittaamaan valon tehoa koko UV-alueella, mutta filttareiden ja monokromaattorin avulla voidaan arvioida kapeilla aallonpituusalueilla (esimerkiksi Lyman-alfa) säteilevä teho. Diodin avulla voidaan tarkkailla mittauksen välissä, muuttuuko valon intensiteetti.

Valon katodilta irrottamat elektronit kerätään sähkökentän avulla anodille. Anodi on valmistettu alumiinista, ja anodirenkään sisähalkaisija on 13 mm. Anodirengas on kiinnitetty yhdessä kollimaattorin kanssa laitteiston keskellä olevaan muovirenkaaseen, joka suojaa anodia ja muita metalliosia valolta, jolloin muualta kuin katodilta emittoituvat fotoelektronit eivät häiritse mittausta. Katodin ja anodin välistä etäisyyttä on mahdollista säätää, mutta kaikissa tämän tutkielman mittauksissa etäisyys oli vakio 2,7 mm.

Kollimaattori on välittömästi anodin edessä oleva muovilevy, jonka keskellä on reikä. Laitteiston kollimaattori on vaihdettavissa, joten reiän kokoa on mahdollista muuttaa. Kaikissa tämän tutkielman mittauksissa käytettiin samaa

kollimaattoria, jonka reiän halkaisija on 4 mm. On oleellista, että kollimaattorin halkaisija on pienempi kuin kohtion halkaisija, jotta voidaan arvioida valosähköisen ilmiön merkitystä koko plasmakammion pinnoilla.

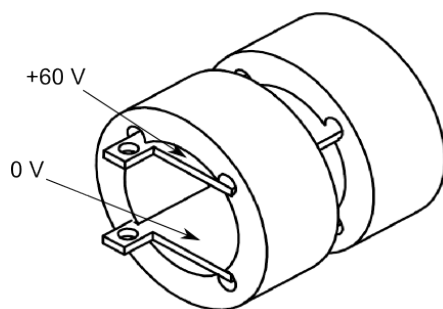
Ennen mittauksia kaikki kohtiot käsiteltiin samalla tavalla, jotta pinnan kontaminoitumisesta johtuvat virheet pysyisivät mahdollisimman vähäisinä. Kaikki metallikohtiot hiottiin mahdollisimman hienolla vesihiomapaperilla ja puhdistettiin etanolilla ennen pumppausta. Metallikohtioden lisäksi mittauksissa käytettiin muovikohtiota, jolla pystyttiin mittaamaan taustasignaalin suuruus. Laitteistossa on lisäksi kollimaattorin edessä pyörivä filtterikiekko, jota pyöritetään samoin kuin katodikiekkoa. Filttareiden avulla voidaan haluttaessa valita tietty aallonpituusalue, joka päättyy kohtiolle tai fotodiodille. Filterinä käytettiin BK7-ikkunaa (läpäisy 350 nm–2,0 μm), jonka avulla voidaan mitata ultraviolettisäteilyn intensiteetti. Valon pääsy katodille voidaan myös estää täysin filtterikiekossa olevan alumiinilevyn avulla, jolloin voidaan esimerkiksi mitata taustasignaalin suuruus kesken mittauksen.

4.1.3 Biasointi ja virtamittaus

Kuvan 20 kytkennän mukaisesti anodi biasoidaan positiiviseen jännitteeseen ja virta mitataan katodilta. Kun virtamittari kytketään katodiin, mitataan emittoituvien fotoelektronien virtaa. Tällöin ei ole merkitystä, minne elektronit päätyvät. Laitteiston geometria on suunniteltu siten, että voimakkain sähkökenttä on katodin ja anodin välillä, mutta osa elektroneista voi silti päätyä esimerkiksi kammion seinille.

Valosähköisen ilmiön aiheuttamat virrat ovat tyypillisesti hyvin pieniä, joten virran mittaamiseen liittyy useita mahdollisia ongelmia [45]. Erityisesti johdinten huonot kytkennät voivat indusoida piiriin häiriösignaaleja. Häiriöiden minimoimiseksi katodikiekkoa pyörittävän akselin materiaaliksi valittiin kokeilujen jälkeen PEEK-muovi, joka kestää pyörittämisestä aiheutuvan mekaanisen rasituksen. Tyhjiökammion sisälle kiinnitettiin kuparilevy, joka nojaa pyörivään katodikiekkoon ja välittää signaalin johdinta pitkin BNC-liittimeen.

Virran mittaamiseen käytettiin Stanford Research System SP570 -esivahvistinta ja National Instruments NI USB-6255 -mittauskorttia, jonka avulla mitattu data voidaan tallentaa tietokoneelle ja esittää esimerkiksi MATLAB-ohjelmaa käyttäen. Anodin biasointiin käytettiin Delta Elektronika ES 0300–0.45 -jännitelähdettä, jolla saadaan maksimissaan 300 V:n tasajännite. Tämän tutkielman

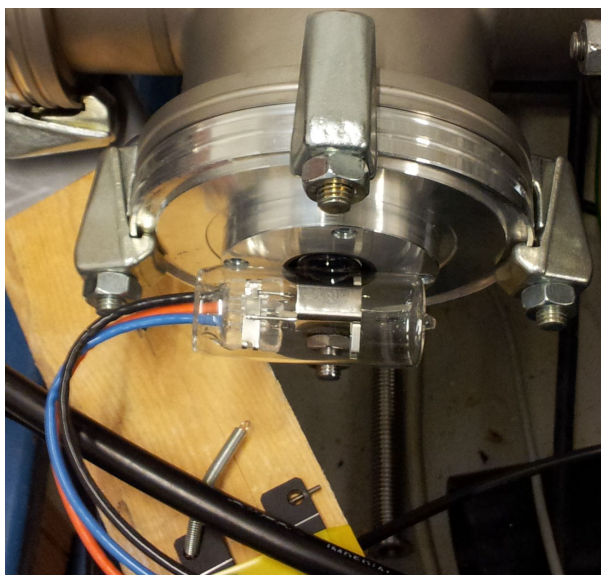


Kuva 23: Sähköinen poikkeutin.

mittauksissa käytettiin pääsääntöisesti 150 V jännitettä, joka riittää avaruusvarauksen vaikutuksen minimoimiseen. Laitteiden kytkentöihin käytettiin koaksiaalikaapeleita, joiden etuna on hyvä häiriösuojaus.

4.1.4 Poikkeuttimet

Valosähköisen ilmiön mittauslaitteen suulla on sähköinen poikkeutin, jonka rakenne on esitetty kuvassa 23. Poikkeuttimen tarkoituksena on kääntää plasmasta tulevien varattujen hiukkasten liikerataa niin, että ne eivät pääse katodille ja anodille asti. Poikkeutin mitoitettiin siten, että se estää maksimissaan 200 eV elektronien pääsyn plasmasta valosähköisen ilmiön mittauslaitteelle. Poikkeutti-



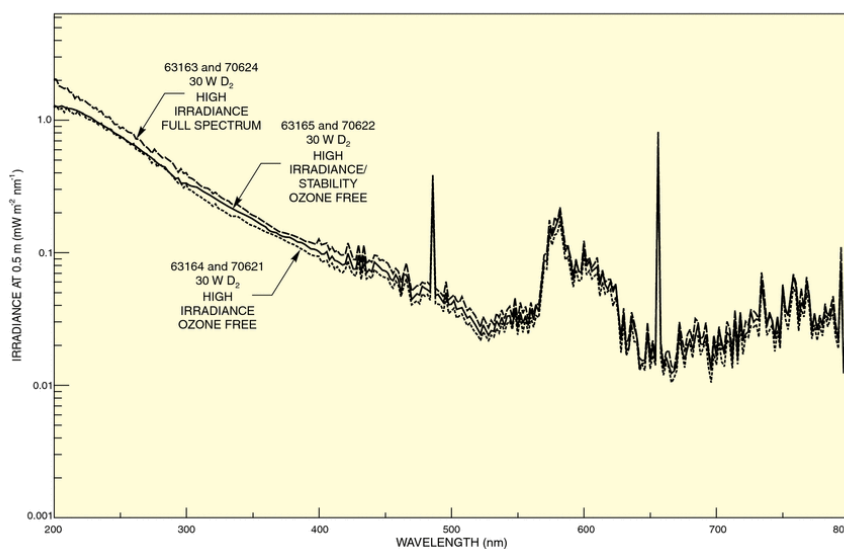
Kuva 24: Valokuva mittauksissa käytetystä deuteriumlampusta.

messa on kaksi alumiinilevyä, joiden leveys on 10 mm ja pituus 25 mm. Levyt on tuettu muovirenkailla siten, että niiden välinen etäisyys on 10 mm. Toinen levyistä kytketään maapotentiaaliin ja toiseen levyyn kytketään positiivinen 60 V:n tasajännite.

Laitteistoa testattaessa sähköiselle poikkeuttimelle tuleva hiukkasvirta oli kuitenkin niin suuri, että poikkeuttimen levyjen lämpötila nousi huomattavasti ja levyjä tukevat muovirenkaat alkoivat sulaa. Sähköisen poikkeuttimen lisäksi ionilähteen plasmakammion ekstraktioon asennettiin kestromagneetteja käyttävä magneettinen poikkeutin, joka vähentää sähköiselle poikkeuttimelle tulevien hiukkasten määrää. Magneettinen ja sähköinen poikkeutin yhdessä riittävät estämään varattujen hiukkasten pääsyn valosähköisen ilmiön mittauslaitteelle.

4.2 Deuteriumlampu

Mittauksissa käytettiin valonlähteenä Oriel Instruments 63163 -deuteriumlampua [46], joka on 30 W:n kaaripurkauslamppu. Kuvassa 24 on valokuva mittauksissa käytetystä lampusta. Lampun kuori on synteettistä kvartssia, mikä rajoittaa lampun säteilemän valon lyhimmäksi aallonpituudeksi 160 nm. Lampun purkausvirtaa voidaan säätää välillä 200–300 mA Oriel Instruments 68840 -virtalähteellä. Kuvassa 25 on esitetty valmistajan ilmoittama uuden lampun



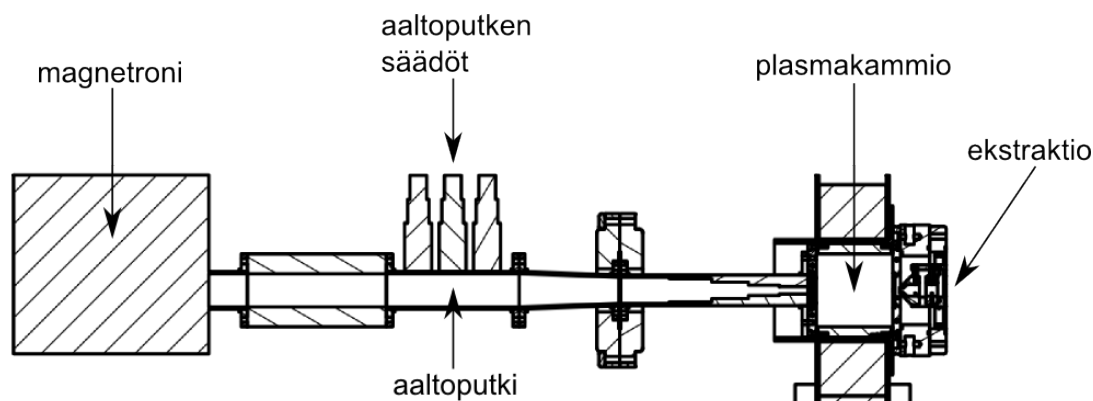
Kuva 25: Mittauksissa käytetyn deuteriumlampun valmistajan ilmoittama säteilyintensiteetti aallonpituuden funktiona. [46]

säteilyintensiteetti aallonpituuden funktiona. Mittauksissa käytetyn lampun ikääntymisestä johtuen spektri ja varsinkaan säteilyintensiteetti eivät vastaa täysin valmistajan ilmoittamia arvoja.

Deuteriumlampua käytettiin pääasiassa ilmiön ja laitteiston käyttäytymisen ymmärtämiseen. Lampun käyttäminen valonlähteenä on huomattavasti helpompaa ja nopeampaa kuin ionilähteen plasman käyttäminen. Deuteriumlampun spektri eroaa huomattavasti vetyplasman spektristä valosähköisen ilmiön kannalta, sillä UV-alueella deuteriumlampun spektri koostuu vain molekyylijatkumon valosta. Deuteriumlampun emittoiman valon lyhyet aallonpituudet absorboituvat voimakkaasti normaalissa ilmanpaineessa, joten lampua käytettiin tyhjiössä siten, että lamppu vietiin tyhjiökammioon liukutiivisteiden läpi.

4.3 Mikroaaltoionilähde

Tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa keskityttiin tutkimaan 2,45 GHz mikroaaltoionilähteellä tuotetun vetyplasman aiheuttamaa valosähköistä ilmiötä metallipinnoilla. Luotettavia ja tehokkaita 2,45 GHz mikroaaltoionilähteitä käytetään hyvin yleisesti kevyiden, kertaalleen ionisoitujen hiukkasten tuottamiseen [47]. Tämän tutkielman mittauksissa käytetty mikroaaltoionilähde on rakenteeltaan yksinkertainen, ja virtakelan avulla luotua magneettikenttää käytetään resonanssipinnan muodostamiseen. Ionilähteen rakenne on esitetty kuvissa 26 ja 27. Valosähköisen ilmiön mittaasetelma on esitetty kuvassa 28. Kuvassa 29 on valokuva mikroaaltoionilähteestä ja valosähköisen ilmiön mittaustalitteesta.

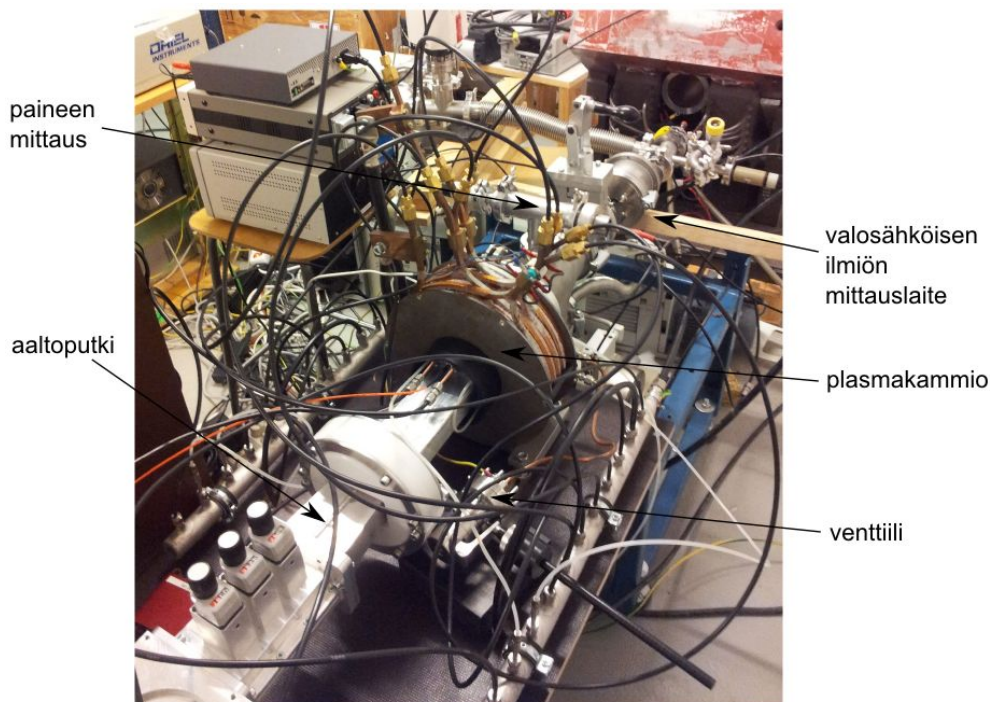


Kuva 26: Mikroaaltoionilähteen rakenne.

Mikroaaltoionilähteen vetyplasma eroaa valonlähteenä huomattavasti deuteriumlampusta. Ionilähdettä käytettäessä mittauslaitteen ja plasman väliin ei tarvitse laittaa ultraviolettisäteilyn etenemistä rajoittavaa ikkunaa, vaikka ikkuna voidaan kiinnittää mittauslaitteistoon. Valon esteetön pääsy kohtiolle mahdollistaa sen, että voidaan tutkia koko vedyn spektriä. Lisäksi ionilähteen plasman emittoiman valon intensiteetti on huomattavasti suurempi kuin deuteriumlampun intensiteetti.

4.3.1 Plasmakammio

Mikroaaltoionilähteen sylinterin muotoinen plasmakammio on valmistettu alumiinista. Plasmakammion pituus on 10 cm ja halkaisija 10 cm. Plasmakammiota jäähdytetään vedellä, koska varattujen hiukkasten törmäykset sekä valon ja mikroaaltojen absorptio lämmittävät kammion seinää. Ionisoitava kaasu syötetään plasmakammioon ekstraktiopäädystä ja kaasun painetta säädetään käsikäyttöisellä venttiilillä. Plasmakammion paine on toimintavalmiudessa alle 10^{-3} mbar, ja mittauksissa ionilähdettä käytettiin $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar paineessa. Plasman emit-



Kuva 29: Valokuva mikroaaltoionilähteestä ja valosähköisen ilmiön mittauslaitteesta.

toiman valon teho muuttuu paineen funktiona, ja kyseisessä ionilähteessä tehon todettiin saavan maksiminsa $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar käyttöpaineessa. Paineen mittaamiseen käytetään Balzers TPG 300 -painemittaria sekä Pirani- ja Penning-antureita, ja painelukema voidaan tallentaa mittauskortin kautta tietokoneelle. Tämän tutkielman mittauksissa ekstraktiossa ei ollut korkeajännitteitä, vaan ionilähdettä käytettiin ainoastaan plasmageneraattorina. Plasmakammiossa on lisäksi ikkuna, jonka kautta voidaan mitata plasman emittoiman valon spektri näkyvän valon aallonpituusalueella.

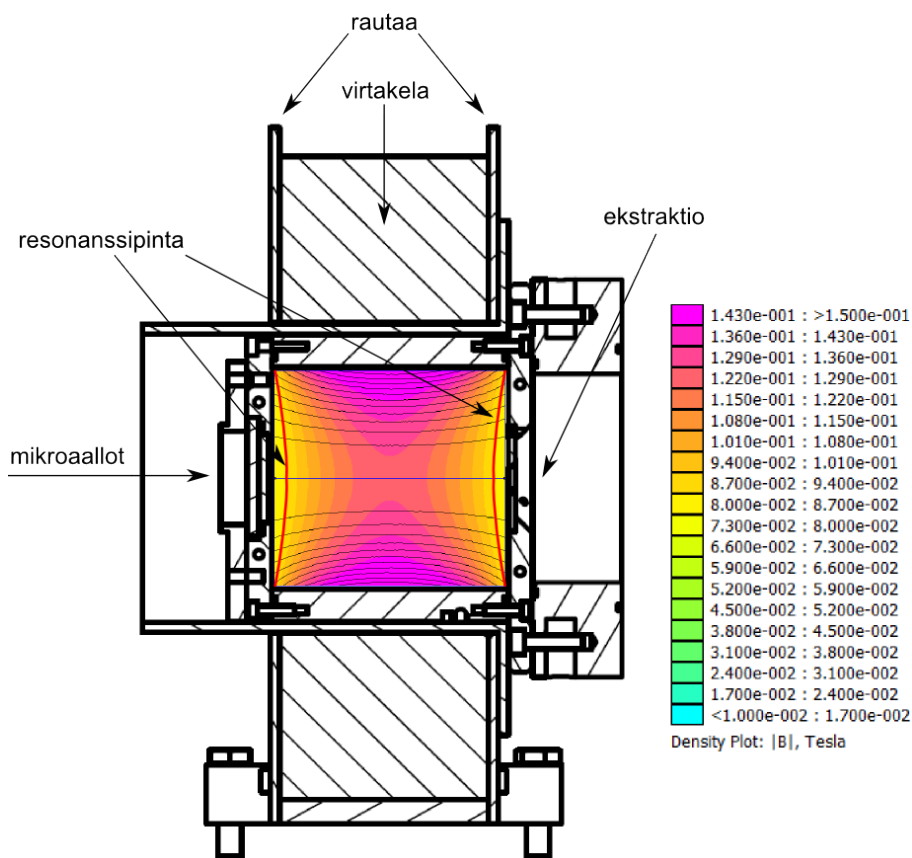
4.3.2 Magneettikenttä

Mikroaaltoionilähteen magneettikenttä muodostetaan yhden virtakelan ja magneettikenttää ohjaavan raudan avulla. Vesijähdytteisessä virtakelassa on 80 kierrosta kuparijohdinta, ja käytetyn virtalähteen maksimivirta on 207 A. Magneettikentän topologia on esitetty kuvassa 30 ja magneettikentän vuon tiheys plasmakammion keskiakselilla kuvassa 31. Kuvissa esitetty magneettikenttä on FEMM 4.2 -ohjelmalla saatu simulaatitulos.

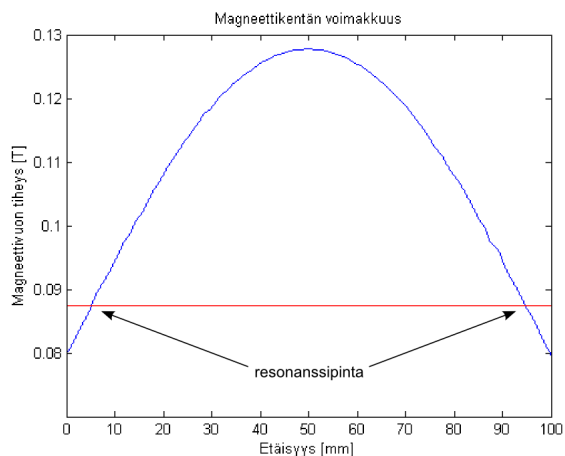
Plasmaa lämmittävien mikroaaltojen taajuuden ollessa 2,45 GHz resonanssipinnan magneettikentän vuon tiheys on yhtälön (30) mukaan $B_{\text{res}} \approx 87,5$ mT. Mikroaaltoionilähteen plasmakammioon muodostuu kaksi resonanssipintaa, jotka on merkitty kuviin 30 ja 31. Plasmakammion keskiakselilla resonanssipinta on noin 5 mm päässä plasmakammion päädyistä.

4.3.3 Mikroaaltojen syöttö plasmaan

Mikroaaltojen tuottamiseen käytetyn magnetronin maksimiteho on 1200 W, mutta ionilähdettä käytetään tyypillisesti pienemmällä teholla ylikuumenemisen välttämiseksi. Magnetronilla tuotetaan 2,45 GHz taajuisia mikroaaltoja, jotka ohjataan aaltoputkea pitkin plasmakammioon. Aaltoputki on erotettu plasmakammioista boorinitridi- ja kvartsi-ikkunoilla. Aaltoputkeen integroituja impedanssisovittimia voidaan säätää siten, että aaltoputken ja plasman yhteinen impedanssi saadaan vastaamaan kuormaa, jolle magnetroni on suunniteltu. Plasman impedanssi on riippuvainen muun muassa plasman elektronitiheydestä ja lämpötilasta, jotka taas riippuvat muun muassa absorboidusta mikroaaltotehosta, kaasun paineesta ja magneettikentästä. Plasman impedanssia ei tiedetä, mutta impedanssisovitus tehdään yleensä siten, että mahdollisimman pieni osa



Kuva 30: Mikroaaltoionilähde ja plasmakammion magneettikentän rakenne.



Kuva 31: Mikroaaltoionilähteen magneettikentän vuon tiheys plasmakammion keskiakselilla. Etäisyys on mitattu plasmakammion injektio päästä.

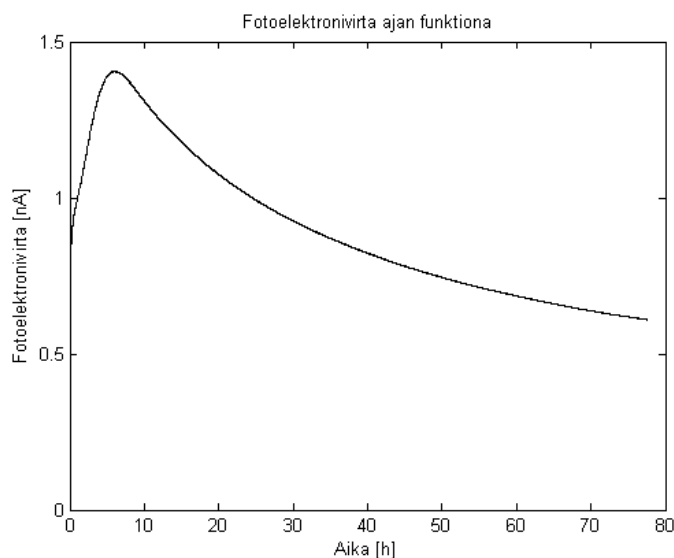
mikroaalloista heijastuu plasmasta takaisin. Mittauksissa käytetyssä ionilähteessä aaltoputken säädöt pidettiin vakioarvoissa, joilla heijastuva mikroaaltoteho pysyi mahdollisimman tasaisena. Ionilähteestä pystytään mittaamaan syötettyjen ja heijastuneiden mikroaaltojen tehoa, mutta heijastuneelle teholle ei saada absoluuttista arvoa, koska mittaria ei ole kalibroitu ja osa mikroaaltojen tehosta häviää esimerkiksi aaltoputken lämpenemiseen.

5 Mittaukset ja havainnot

Tämän tutkielman kokeellisessa osassa tarkastellaan deuteriumlampun ja mikroaaltoionilähteen vetyplasman aiheuttamaa fotoelektroniemissiota eri materiaalien pinnoilla. Materiaaleiksi valittiin alumiini (Al), kupari (Cu), tantaali (Ta), molybdeeni (Mo) ja ruostumaton teräs (SS, laatu 304), koska ne ovat yleisesti ionilähteissä käytettäviä, johtavia materiaaleja. Mittausten pääasiallisena tarkoituksena oli määrittää suuruusluokka ionilähteen plasman emittoiman valon aiheuttamalle elektroniemissiolle plasmakammion metallipinnoilla ja pohdita mittaustuloksiin nojaten, voiko ilmiö olla merkitsevässä roolissa ionilähteen toiminnan kannalta. Mittauksissa tarkasteltiin pinnan ominaisuuksien ja plasmakammion neutraalin kaasun tiheyden sekä valon indusoiman pintakontaminaation vaikutuksia fotoelektroniemissioon.

5.1 Valosähköisen ilmiön aikariippuvuus

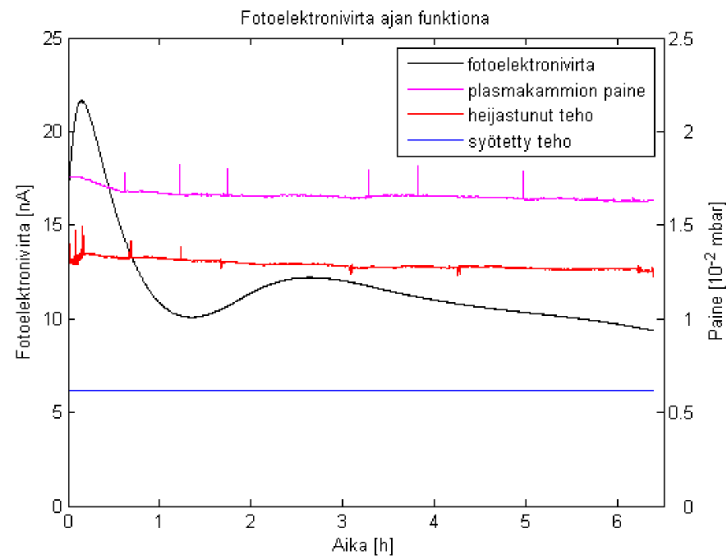
Ilmiön tutkimista hankaloittaa aikariippuvuus, joka on todennäköisesti seurausta valon indusoimasta kontaminaatiosta näytteiden pinnoilla. Aikariippuvuus on havaittavissa sekä deuteriumlampulla että mikroaaltoionilähteellä tehdyissä mittauksissa, joiden tuloksia on esitetty kuvissa 32 ja 33. Sekä deuteriumlampulla että mikroaaltoionilähteellä tehtyjen pitkien mittausten jälkeen kaikkien kohtien pinnalla näkyi silmillä havaittava täplä kohdassa, johon valo on osunut. Näin ollen on selvää, että valo aiheuttaa pinnalla näkyvän valon aallonpituusalueella havaittavia muutoksia, jotka vaikuttavat myös fotoelektroniemissioon. Valon aiheuttamat muutokset johtuvat mahdollisesti siitä, että valo muuttaa pinnan oksidikerroksen paksuutta tai tuhoaa pinnalla olevia orgaanisia molekyylejä, jolloin muodostuu vapaita radikaaleja, jotka reagoivat kemiallisesti pinnan kanssa. Valon aiheuttama kontaminaatio on havaittavissa myös fotodiodin pinnalla, minkä takia fotodiodista mitatut virrat eivät ole täysin vertailukelpoisia.



Kuva 32: Alumiinikohtiosta deuteriumlampulla mitatun fotoelektronivirran aikariippuvuus.

Erilaisia pintailmiöitä (esimerkiksi valosähköistä ilmiötä) tutkitaan yleensä täysin puhtailla pinnoilla UHV-kammiossa, joissa paine on alle 10^{-9} mbar. Tässä tutkielmassa tehdään kuitenkin soveltavaa tutkimusta ionilähteiden olosuhteissa. Mikroaaltoionilähdettä käytettäessä plasmakammion paine on suuruusluokaltaan 10^{-3} – 10^{-1} mbar, mutta vain pieni osa plasmakammion kaasusta on ilmaa ja suurin osa on ionisoitavana olevaa puhdasta kaasua. Valosähköisen ilmiön mittausslaitteen paine on ionilähdettä käytettäessä suuruusluokaltaan 10^{-4} mbar, jolloin pinnan oksidikerros kasvaa sekunneissa ja pinnalla on merkittävä kerros vesihöyryä sekä hiilivetyjä, joita tulee esimerkiksi tyhjiöpumppujen öljystä. Valosähköistä ilmiötä halutaan tutkia mahdollisimman lähellä ionilähteen plasmakammion olosuhteita. Mittauksissa käytetty kohtio ei kuitenkaan täysin vastaa plasmakammion seinää, sillä plasmakammion pinta puhdistuu ionien pommituksen seurauksena.

Valosähköisen ilmiön aikariippuvuus vaikeuttaa mittauksia siksi, että vertailukelpoisten näytteiden valmistaminen on hankalaa. Fotoelektronivirta ei saturoidu mittausten kannalta järkevässä ajassa, joten kohtioiden käsitteleminen vertailukelpoisiksi valolla ei ole mahdollista, vaikka aikariippuvuus onkin kaikille materiaaleille samankaltainen ja toistettavissa. Ainoa tapa vertailla eri näytteistä emittoituvien elektronien absoluuttisia määriä on mitata fotoelektroniemissiota

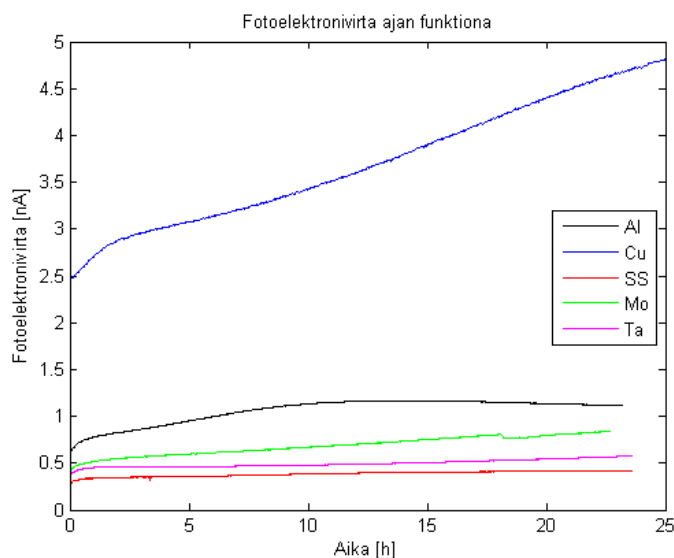


Kuva 33: Alumiinikohtiosta mitatun fotoelektronivirran aikariippuvuus mikroaaltoionilähteessä. Plasmaan syötetty mikroaaltoteho on noin 770 W. Heijastunutta tehoa ei ole kalibroitu, joten sen yksikkö on mielivaltainen.

alkutilanteessa, jossa valo on muuttanut pinnan ominaisuuksia mahdollisimman vähän.

Valosähköisen ilmiön aikariippuvuus mikroaaltoionilähteessä poikkeaa jonkin verran deuteriumlampun tapauksesta. Alumiinikohtiosta deuteriumlampulla mitattu fotoelektronivirta (kuva 32) kasvaa alussa ja saavuttaa maksiminsa noin 6 tuntia mittauksen aloittamisen jälkeen ja alkaa sitten pienentyä. Pisin mittaus lampulla kesti lähes 80 tuntia, ja fotoelektronivirta ei saturoidu tässä ajassa. Noin 40 tuntia mittauksen aloittamisen jälkeen fotoelektronivirta putoaa lähtötason alapuolelle ja pienenee edelleen.

Kuvassa 33 on esitetty alumiinikohtiosta mitattu fotoelektronivirta sekä kaikki mikroaaltoionilähteestä mittauksen aikana tietokoneelle tallennettu data. Plasmaan syötettyä mikroaaltotehoa, plasmasta heijastunutta mikroaaltotehoa ja tyhjiökammion painetta tarkkailemalla mittausolosuhteet saadaan pidettyä mahdollisimman tasaisina. Alumiinikohtiosta mitattava fotoelektronivirta kasvaa alussa ja saavuttaa maksiminsa jo 20 minuutin kuluttua mittauksen aloittamisesta. Tämän jälkeen fotoelektronivirta alkaa pienentyä ja saavuttaa lähtötasoa pienemmän, lokaalin minimin reilun tunnin kuluttua mittauksen alusta, kunnes alkaa jälleen kasvaa. Fotoelektronivirta saavuttaa lokaalin maksimin vajaan



Kuva 34: Eri materiaaleista deuteriumlampulla mitattujen fotoelektronivirtojen aikariippuvuus.

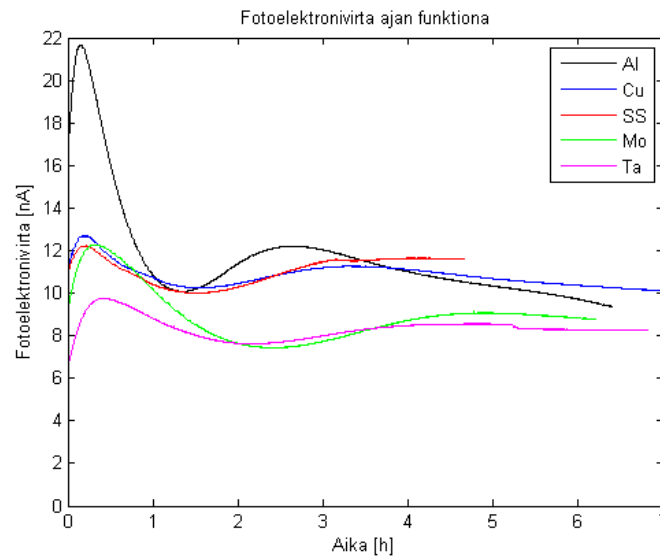
kolmen tunnin kohdalla ja alkaa taas pienentyä. Pisin mittaus ionilähteellä kesti noin 8 tuntia, eikä fotoelektronivirta saturoidu tässä ajassa. Mikroaaltoionilähteessä transientti-ilmiöt tapahtuvat nopeammin pääasiassa siksi, että valon teho on huomattavasti suurempi kuin deuteriumlampun teho. Ionilähteiden suorituskyvyssä on yleensä havaittavissa vastaavan aikaskaalan transientti-ilmiöitä esimerkiksi plasmakammion puhdistuksen jälkeen. Havaintoja ei kuitenkaan voida yksiselitteisesti yhdistää valosähköiseen ilmiöön.

5.2 Mittaukset eri materiaaleilla

Eri materiaaleilla tehtiin sekä pitkiä että nopeita mittauksia. Pitkissä mittauksissa voidaan vertailla eri materiaalien kontaminoitumista ja fotoelektronivirran aikariippuvuutta. Nopeiden mittausten avulla voidaan vertailla eri materiaaleista emittoituvien elektronien absoluuttisia määriä.

5.2.1 Pitkät mittaukset

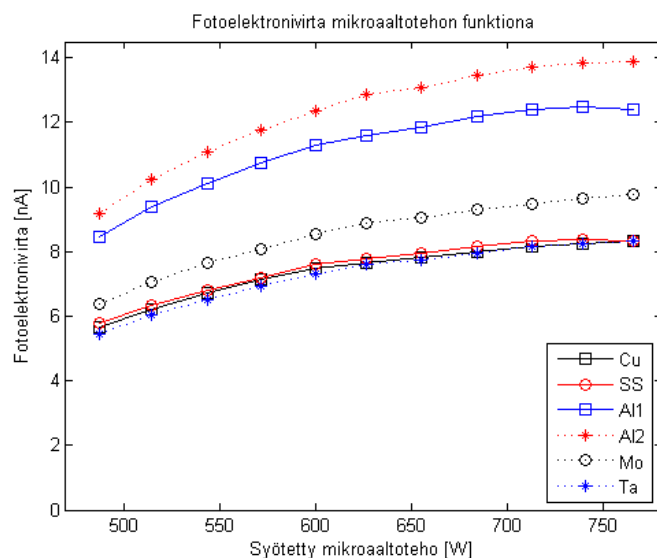
Deuteriumlampulla mitatut eri materiaalien fotoelektronivirrat ajan funktiona on esitetty kuvassa 34 ja vastaavat mikroaaltoionilähteellä tehdyt mittaukset kuvassa 35. Deuteriumlampun tapauksessa kuparin fotoelektronivirta on lähtöarvoltaan huomattavasti suurempi kuin muiden materiaalien. Lisäksi kuparin



Kuva 35: Eri materiaaleista mikroaaltoionilähteellä mitattujen fotoelektronivirtojen aikariippuvuus.

fotoelektronivirta kasvaa mittauksen alussa huomattavasti muita materiaaleja nopeammin. Pienin fotoelektronivirta saadaan ruostumattomalla teräksellä, jonka jälkeen eri materiaalit sijoittuvat paremmuusjärjestykseen tantaali, molybdeeni, alumiini ja kupari.

Mikroaaltoionilähteen tapauksessa sekä valon spektri että valon teho muuttuvat deuteriumlamppuun verrattuna, jolloin myös fotoelektronivirrat oletettavasti muuttuvat. Valon aallonpituudesta riippuvien kvanttitehokkuuksien muuttuessa materiaalien välinen paremmuusjärjestys muuttuu. Lähtöarvoltaan pienin fotoelektronivirta saadaan tantaalilla, jonka jälkeen eri materiaalit sijoittuvat paremmuusjärjestykseen molybdeeni, ruostumaton teräs, kupari ja alumiini. Alumiinin tapauksessa fotoelektronivirran lähtöarvo ja aikariippuvuuden ensimmäinen huippu ovat huomattavasti suurempia kuin muilla materiaaleilla, mutta ajan kuluessa alumiinin fotoelektronivirta pienenee muiden materiaalien tasolle. Mikroaaltoionilähteellä mitatut aikariippuvuudet eri materiaalien välillä vaihtelevat huomattavasti enemmän kuin deuteriumlampulla mitatut aikariippuvuudet, ja materiaalien välinen paremmuusjärjestys vaihtelee hieman ajan kuluessa. Aikariippuvuus on kuitenkin melko samankaltainen kaikille materiaaleille, sillä 7 tunnin mittauksissa kaikissa kuvaajissa nähdään 2 huippua.

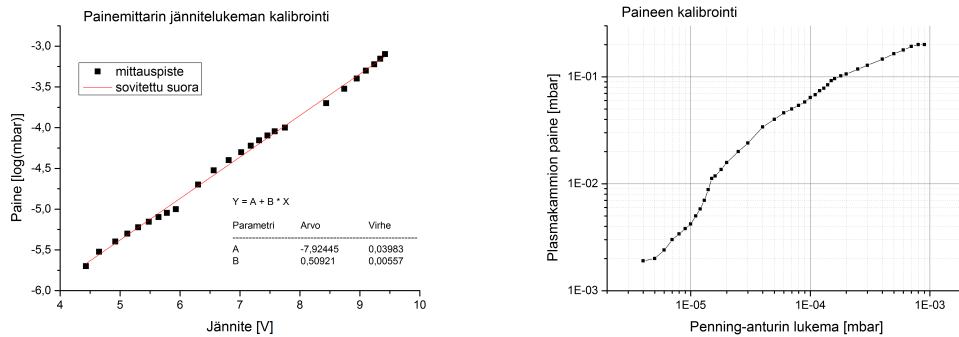


Kuva 36: Eri materiaaleista mitattujen fotoelektronivirtojen riippuvuus plasmaan syötetystä mikroaaltotehosta.

5.2.2 Nopeat mittaukset

Nopeissa mittauksissa kohtion valolle altistumisaika pyrittiin minimoimaan, jotta pinnan ominaisuudet pysyisivät mahdollisimman tasaisina eri mittausten välillä. Kuvassa 36 on esitetty eri materiaaleille mitatut fotoelektronivirrat plasmaan syötettyjen mikroaaltojen tehon funktiona. Mittaukset aloitettiin suurella teholla ja tehoa laskettiin vähän kerrallaan. Lopuksi toistettiin mittaus suurimmalla teholla, jolloin nähdään, kuinka paljon pinnan ominaisuudet muuttuvat mittauksen aikana. Suurimmalla teholla mitattujen fotoelektronivirtojen arvot vaihtelivat materiaalista riippuen 9,9–16,5 % ja keskimäärin 13,6 %. Pinnan ominaisuuksien muuttuminen vääristää hieman kuvaajien muotoa kuvassa 36, mutta eri kohtioiden väliset erot pysyvät melko tasaisina.

Plasman emittoiman valon intensiteetti pienenee, kun plasmaan syötettyjen mikroaaltojen teho laskee [42]. Tällöin myös fotoelektronivirta pienenee syötetyn mikroaaltotehon laskiessa. Nopeiden mittausten perusteella puhtaista kohtioista (ei valon indusoimaa kontaminaatiota) pienin fotoelektronivirta saadaan kuparista, tantaalista ja ruostumattomasta teräksestä, joista mitatut arvot ovat likimain samat. Hieman suurempi fotoelektronivirta saadaan molybdeenista ja selvästi suurin alumiinista. Ionilähteiden plasmakammiot tehdään yleensä alumiinista, koska sen on havaittu toimivan parhaiten [48, 49].



(a) Painemittarin ulostulojännitteen kalibrointi Penning-anturin mittaamaksi paineeksi.

(b) Mitatun paineen kalibrointi plasmakammion paineeksi.

Kuva 37: Vetykaasun paineen kalibrointi.

5.3 Paineen vaikutus fotoelektronivirtaan

Plasmakammion paine, toisin sanoen neutraalin kaasun tiheys, vaikuttaa plasman emittoiman valon intensiteettiin ja sitä kautta myös fotoelektroniemissioon. Tämän tutkielman mittaukset tehtiin pääasiassa vakiopaineessa, jotta mittausolosuhteet pysyisivät mahdollisimman tasaisina. Paineen vaikutus fotoelektronivirtaan mitattiin, jotta osattiin valita painealue, jolla fotoelektronivirran riippuvuus pienistä paineen vaihteluista on mahdollisimman vähäistä.

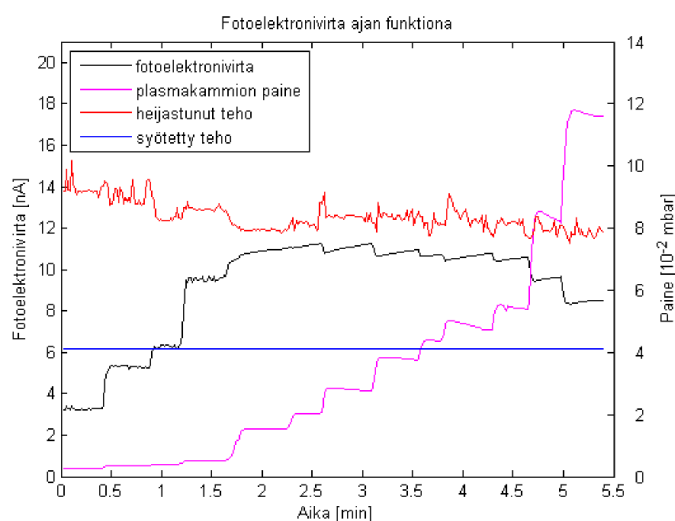
5.3.1 Paineen kalibrointi

Painelukema voidaan tallentaa tietokoneelle painemittarin ulostulon jännitelukemana. Paineen ja ulostulojännitteen välinen riippuvuus ei ole lineaarinen, joten ulostulojännitteen lukema täytyy kalibroida paineeksi, jotta tulokset voidaan esittää asianmukaisesti. Penning-anturin lukemille mitattiin kalibrointikäyrä, joka on esitetty kuvassa 37a. Suoransovituksen perusteella ulostulojännitteen ja paineen välinen yhteys voidaan esittää yhtälönä

$$\log(p) = 0,50921 \cdot V - 7,92445, \quad (60)$$

missä p on paine millibaareina ja V ulostulojännite voltteina.

Paine mitattiin plasmakammion ulkopuolelta, joten mitattu paine täytyy vielä kalibroida plasmakammion paineeksi. Kalibrointi tehtiin mittaamalla plasma-

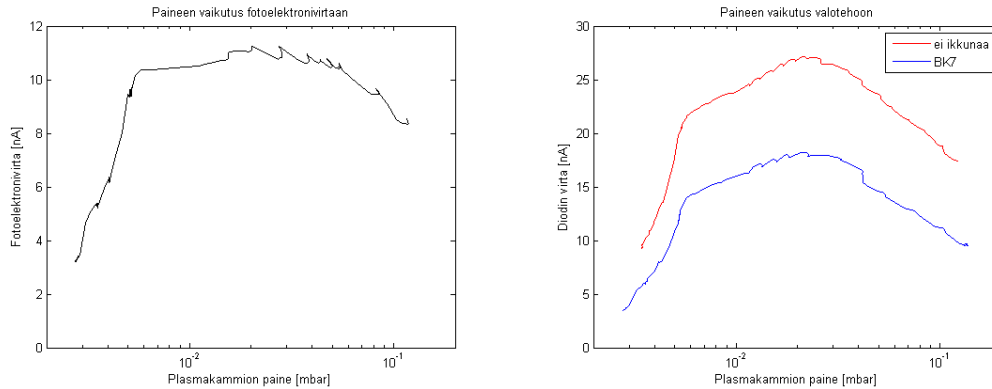


Kuva 38: Plasmakammion paineen vaikutus alumiinikohtiosta mitattuun fotoelektronivirtaan. Plasmaan syötetty mikroaaltoteho on noin 770 W, heijastuneen tehon yksikkö on mielivaltainen.

kammioon kytketyn Pirani-anturin antamaa painetta plasmakammion ulkopuolelle kytketyn Penning-anturin antaman paineen funktiona. Kalibrointimittaus vetykaasulle on esitetty kuvassa 37b.

5.3.2 Paineen vaikutus fotoelektronivirtaan ja valotehoon

Plasmakammion paineen vaikutus fotoelektronivirtaan mitattiin säätämällä paine alussa mahdollisimman pieneksi plasmaa sammuttamatta. Painetta nostettiin asteittain niin korkeaksi kuin tyhjiöpumppuja rikkomatta uskallettiin. Alumiinikohtiosta mitattu fotoelektronivirta eri paineissa on esitetty kuvassa 38. Pinnan kontaminoitumisen vaikutuksen mittaustuloksiin voidaan katsoa olevan erittäin vähäinen, koska mittauksen kesto oli vain noin 5 minuuttia. Kalibrointiyhtälöä (60) ja kuvaajaa 37b käyttäen fotoelektronivirran riippuvuus paineesta on esitetty kuvassa 39a. Kuvassa näkyvät häiriöt johtuvat todennäköisesti siitä, että paineen muuttuessa plasman impedanssi ja absorboitunut mikroaaltoteho muuttuvat. Absorboituneen mikroaaltotehon muutos puolestaan vaikuttaa plasman elektronitiheyteen ja sitä kautta emittoituvan valon intensiteettiin, mikä muuttaa mitattua fotoelektronivirtaa. Paineen ollessa välillä $6 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ mbar fotoelektronivirran riippuvuus paineesta on hyvin vähäistä. Suurin fotoelektronivirta saadaan plasmakammion paineen ollessa $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Tämä valittiin



(a) Fotoelektronivirran riippuvuus paineesta.

(b) Valotehon riippuvuus paineesta.

Kuva 39: Plasmakammion paineen vaikutus fotoelektronivirtaan ja valotehoon.

mittauksiin vakiopaineksi, koska tällöin fotoelektronivirran riippuvuus pienistä paineen muutoksista on hyvin vähäistä.

Plasman emittoiman valon tehon ja plasmakammion paineen välistä riippuvuutta tutkittiin fotodiodin avulla. Fotodiodin virta mitattiin siten, että diodin ja plasman välillä oli suora yhteys, sekä siten, että diodin ja plasman välissä oli BK7-ikkuna (läpäisy 350 nm–2,0 μm). Ilman ikkunaa fotodiodille päätyy koko valon teho ja BK7-ikkunan läpi näkyvän valon osuus, jolloin tulosten erotus kuvaa ultraviolettisäteilyn osuutta. Paineen vaikutus valotehoon on esitetty kuvassa 39b, jonka mukaan näkyvän valon ja ultraviolettisäteilyn tehon paineriippuvuudet ovat hyvin samankaltaisia. Suurin teho saadaan $1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar paineella, mikä on oletettavissa, koska fotoelektronivirta on suoraan verrannollinen valon tehoon.

5.4 Pinnan ominaisuuksien vaikutus fotoelektronivirtaan

Täysin puhtaan metallipinnan käyttäminen ei ollut mahdollista mittauksissa käytetyllä laitteistolla. Valon tyhjiökammiossa indusoima kontaminaatio on aina läsnä ionilähteissä ja siihen ei pystytäkään vaikuttamaan käytettävissä olevien resurssien puitteissa. Näytteiden valmisteluprosessiin voidaan kuitenkin vaikuttaa. Ennen mittauksia näytteet hiottiin ja puhdistettiin käsin, ja näiden prosessien vaikutusta mittaustuloksiin tutkittiin. Mittauksissa pyrittiin selvittämään, mitä pinnan epäpuhtaudet ovat ja kuinka merkittävä niiden rooli on

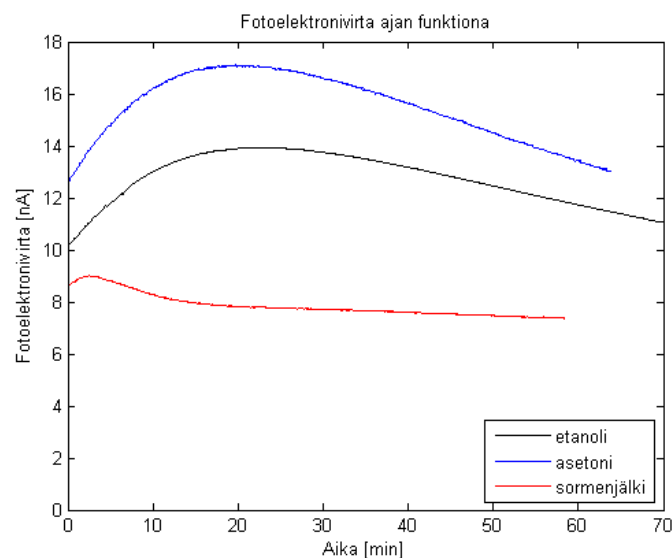
fotoelektroniemission kannalta.

5.4.1 Pinnan puhdistusprosessin vaikutus

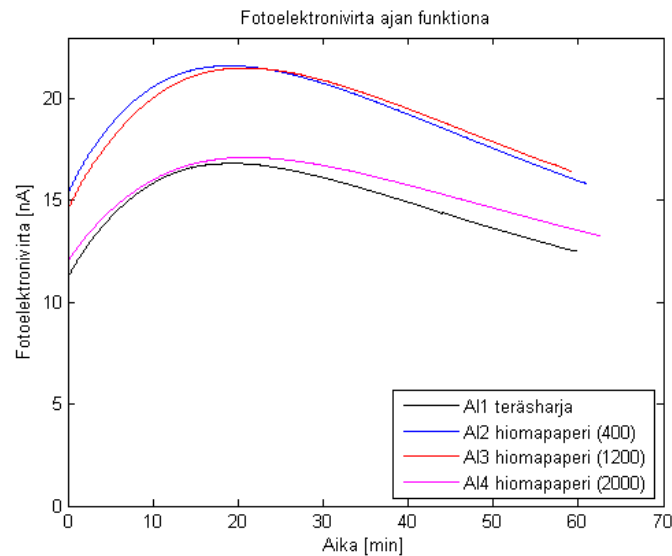
Kohtiot puhdistettiin ennen mittauksia etanolilla. Puhdistusprosessin vaikutusta tarkasteltiin mittaamalla fotoelektronivirtaa kohtioista, jotka oli puhdistettu asetonilla ja sormella pyyhkäisemällä. Pinnan puhdistusprosessien vaikutus alumiinikohtiosta mikroaaltoionilähteessä mitattuun fotoelektronivirtaan on esitetty kuvassa 40. Asetoni voi muodostaa kohtion pintaan kalvon, joka muuttaa pinnan ominaisuuksia. Asetonilla puhdistetusta kohtiosta mitattu fotoelektronivirta on hieman suurempi kuin etanolilla puhdistetusta kohtiosta, mutta kohtioiden välinen ero ei ole merkittävä, jos mittausten yleinen toistettavuus otetaan huomioon. Sormella pyyhkimällä kohtion pinnalle jää rasvakerros, joka muuttaa fotoelektronivirran aikariippuvuutta merkittävästi. Mittausten toistettavuuden kannalta on tärkeää, että kohtioiden puhdistusprosessi pidetään vakiona.

5.4.2 Pinnan karkeuden vaikutus

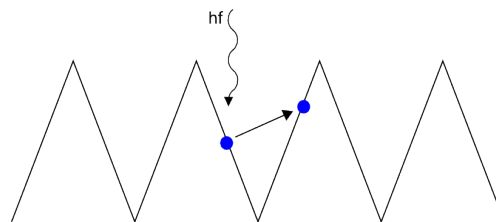
Pinnan karkeuden vaikutus alumiinikohtiosta mitattuun fotoelektronivirtaan on esitetty kuvassa 41. Kohtioista karkein on teräsharjalla hiottu kohtio. Muut



Kuva 40: Pinnan puhdistusprosessin vaikutus alumiinikohtiosta mitattuun fotoelektronivirtaan.

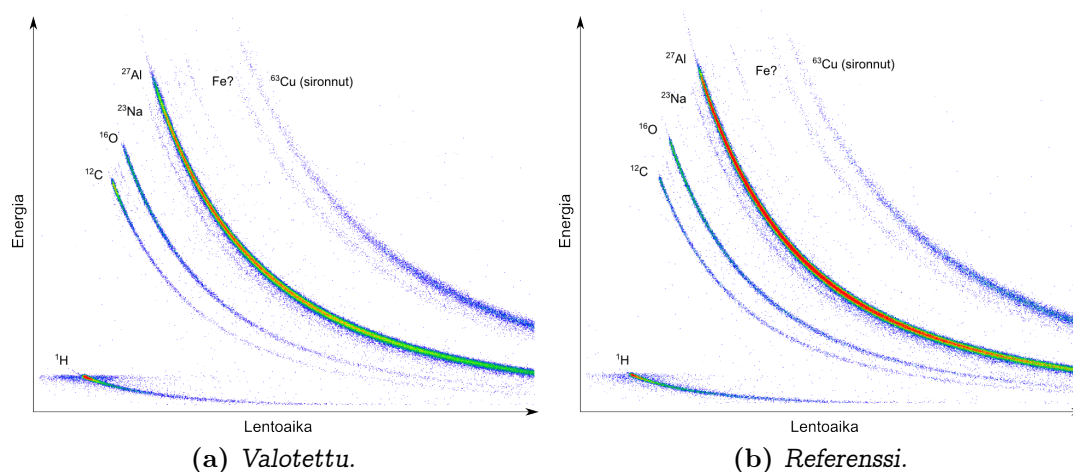


Kuva 41: Pinnan karkeuden vaikutus alumiinikohtiosta mitattuun fotoelektronivirtaan.



Kuva 42: Karkeasta pinnasta emittoituva elektroni voi törmätä uran seinään, jolloin emittoituvien elektronien määrä pienenee.

kohtiot käsiteltiin hiomapapereilla, joiden karkeudet olivat 400, 1200 ja 2000. Kaikki kohtiot puhdistettiin hionnan jälkeen etanolilla. Mitä karkeammaksi pinta jätetään sitä suurempi pinnan efektiivinen pinta-ala on. Näin ollen karkeammalta pinnalta voi odottaa suurempaa fotoelektronivirtaa. Pinnan urien ollessa syviä todennäköisyys sille, että pinnalta emittoituva elektroni törmää uran seinään, kasvaa, jolloin mitattava fotoelektronivirta pienenee. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 42. Näiden mittausten perusteella karkein ja tasaisin pinta antoivat lähes samansuuruiset fotoelektronivirrat, jotka ovat pienempiä kuin kahden muun kohtion fotoelektronivirrat. Tämän perusteella suurin elektroniemissio saadaan keskikarheilta pinnoilta. Mittaustulosten välinen ero ei ole kuitenkaan tilastollisesti merkittävä, mutta osoittaa sen, että pinnan karkeudella on vaikutusta fotoelektronivirtaan.



Kuva 43: Alumiinikohtioiden ToF-ERDA-mittaus.

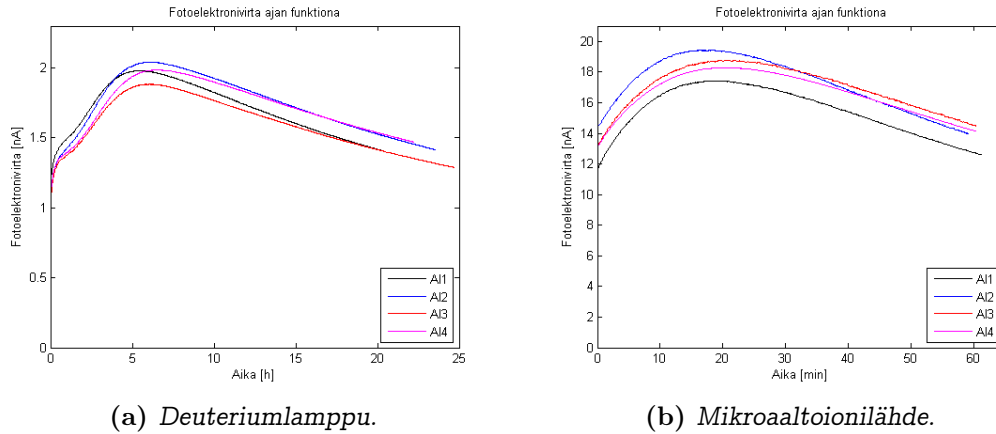
5.4.3 ToF-ERDA-mittaus

Valon aiheuttamia muutoksia kohtioiden pinnalla tutkittiin ToF-ERDA-mittauksilla, joiden tulokset on esitetty kuvassa 43. ToF-ERDA-mittauksessa alumiinikohtioita pommitettiin 10,2 MeV:n ^{63}Cu -ionisuihkulla. Ionisuihku irrottaa kohtion pinnalta atomeja, joiden energia ja lentoaika voidaan mitata. Näin saaduista kuvaajista erotetaan erimassaiset atomit.

Kuvassa 43a on ToF-ERDA-mittaus alumiinikohtiosta, jonka pinnalle heijastettiin mikroaaltoionilähteen vetyplasman emittoimaa valoa noin 7 tunnin ajan. Kuvassa 43b on vastaava mittaus referenssinäytteelle, jota käsiteltiin täysin samoin kuin toista näytettä, mutta sen pinnalle ei heijastettu lainkaan vetyplasman valoa. Molemmat kohtiot hiottiin mahdollisimman tasaisiksi ja puhdistettiin huolellisesti saippualla, ultraäänellä ja etanolilla ennen mittauksia. Molemmissa kuvissa näkyy selvästi vetyä, happea ja hiiltä, jotka tulevat kohtion pinnalla olevasta vesihöyrystä ja hiilivedyistä. Lisäksi kuvissa näkyy kuparia, joka tulee sironneesta ionisuihkusta. Alumiinin seassa on epäpuhtautena natriumia ja mahdollisesti rautaa, jotka näkyvät kuvissa heikosti. Ainoa ero kahden näytteen välillä on se, että valolla käsitellyn näytteen pinnalla on hieman enemmän hiiltä.

5.5 Tulosten toistettavuus ja virhearvio

Mittausten toistettavuutta heikentävät pääasiassa pinnan epäpuhtauksista johtuvat muutokset sekä plasman epästabiilisuudesta johtuvat valon tehon ja spektrin

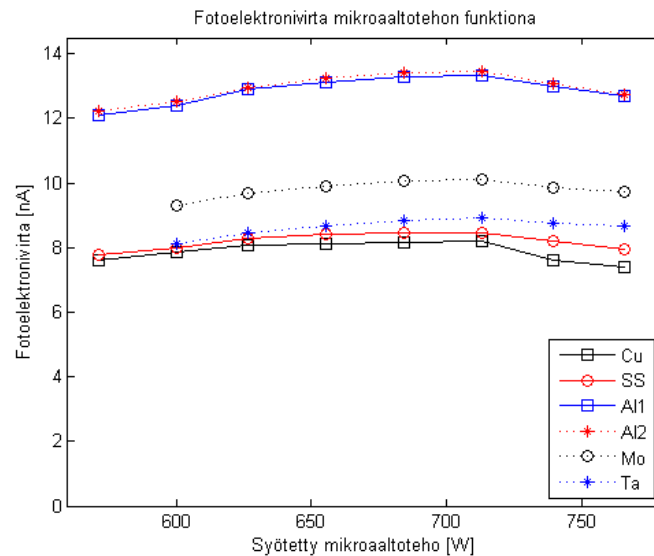


Kuva 44: Alumiinikohtiosta mitatun fotoelektroniemission toistettavuus.

muutokset. Toistomittauksia tehtiin sekä deuteriumlampulla että mikroaaltoionilähteellä. Mittauksissa oli käytettävissä neljä identtistä alumiinikohtiota, jotka käsiteltiin samalla prosessilla ennen mittauksia. Lisäksi eri materiaaleille tehdyt mittaukset plasmaan syötetyn mikroaaltotehon funktiona toistettiin.

Kuvassa 44a on esitetty neljä eri mittausta, joissa on mitattu alumiinikohtion fotoelektronivirtaa deuteriumlampulla. Mittaukset tehtiin peräkkäisinä päivinä identtisillä asetuksilla. Deuteriumlampun tapauksessa mittausten toistettavuutta huonontaa lampun ikääntyminen, joka havaittiin lampun tehon heikentymisenä fotodiodin avulla. Yleisesti deuteriumlampujen säteilyintensiteetin epätarkkuudeksi voidaan arvioida 6 % aallonpituusvälillä 200–350 nm [50]. Kuvassa 44a esitettyjen fotoelektronivirtojen lähtöarvojen vaihtelu on suurimmillaan noin 16 % ja keskimäärin noin 10 %. Huippuarvojen vaihtelu on korkeintaan 8 % ja keskimäärin noin 4 %.

Kuvassa 44b on esitetty mikroaaltoionilähteellä tehtyjen toistomittausten tulokset. Kaikki mittaukset tehtiin samana päivänä, ja plasmaa ei sammutettu mittausten välissä. Vaikka plasmaa ei sammuteta välillä, plasman emittoiman valon teho ja spektri vaihtelevat hieman ionilähteen epästabiilisuuden vuoksi. Tehon vaihtelu havaittiin fotodiodin virrasta, joka tarkastettiin jokaisen mittauksen välissä. Teholle ei kuitenkaan voida esittää absoluuttisia arvoja fotodiodin valitettavan kontaminoitumisen vuoksi. Kuvassa 44b esitettyjen fotoelektronivirtojen lähtöarvot vaihtelevat korkeintaan 23 % ja keskimäärin noin 10 %. Huippuarvot vaihtelevat korkeintaan 11 % ja keskimäärin noin 5 %.



Kuva 45: Toistomittaus eri materiaalien fotoelektronivirtojen ja plasmaan syötetyn mikroaaltotehon riippuvuudelle.

Eri materiaaleille syötetyn mikroaaltotehon funktiona toiseen kertaan mitatut fotoelektronivirrat on esitetty kuvassa 45. Kuvassa 45 fotoelektronivirta ei pienene yhtä nopeasti tehon laskiessa kuin aiemmin kuvassa 36 esitetyissä mittauksissa. Mittaukset aloitettiin suurella teholla ja tehoa laskettaessa fotoelektronivirta jopa nousi toistomittauksen alussa. Toistomittauksessa kuparin, ruostumatoman teräksen ja tantaalin väliset erot ovat suuremmat kuin ensimmäisessä mittauksessa. Alumiinikohtioiden välillä ero on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin aiemmassa mittauksessa. Kohtioiden välisten erojen muuttuminen johtuu mittausten yleisestä toistettavuudesta. Toistomittaus tehtiin eri päivänä ja eri plasmalla kuin ensimmäinen mittaus, joten mittausten olosuhteet eivät olleet täysin samat. Kuvaajan muodon muuttuminen johtuneen pinnan kontaminaationopeuden muuttumisesta. Virtamittarin epätarkkuudesta johtuvat virheet mittaustuloksissa ovat pieniä verrattuna ilmiön toistettavuudesta tuleviin virheisiin.

6 Päätelmät

Mittausten pääasiallinen tarkoitus oli määrittää koko plasmakammion seiniltä emittoituvien fotoelektronien suurin mahdollinen määrä. Jotta kokonaisvirta

voidaan arvioida mitatuista fotoelektronivirran arvoista, täytyy ensin tehdä oletuksia valoa emittoivan plasman jakaumasta. Yksinkertaisimmillaan voidaan olettaa, että plasman valoemissio on homogeeninen ja isotrooppinen koko plasmakammion alueella ja että mittalaitteen havaitsema plasman tilavuus on pisteäinen valonlähde. Näillä oletuksilla koko plasmakammion seiniltä emittoituvien fotoelektronien virta I_k voidaan laskea mitatusta virrasta I_m yhtälöllä

$$I_k = \frac{\overbrace{4\pi D^2}^{\text{havaittu avaruuskulma}}}{\pi r_k^2} \frac{R^2 L}{\underbrace{r_e^2 L}_{\text{havaittu plasman tilavuus}}} I_m = 4 \left(\frac{DR}{r_k r_e} \right)^2 I_m, \quad (61)$$

missä D on etäisyys kollimaattorista plasmakammion keskipisteeseen (59 cm), r_k kollimaattorin säde (2 mm), R plasmakammion säde (5 cm), r_e ekstraktion säde (3 mm) ja L plasmakammion pituus (10 cm). Tämä approksimaatio antaa maksimiarvon plasman emittoiman valon teholle.

Taulukossa II on esitetty plasmakammion seiniltä emittoituvien fotoelektronien maksimaalinen kokonaisvirta I_k , joka on laskettu yhtälöstä (61) olettaen, että plasman valoemissio on homogeeninen ja isotrooppinen. Eri materiaaleille mitatut fotoelektronivirrat I_m on otettu kuvassa 36 esitettyjen mittausten suurimmalla teholla mitatuista arvoista. Mitatun virran epätarkkuutena on käytetty toistomittauksilla määritettyä lähtöarvojen keskiarvon keskivirhettä (0,6 nA). Neljän toistomittauksen statistiikka ei ole riittävä tilastollisten tunnuslukujen laskemiseksi, mutta riittää antamaan jonkinlaisen kuvan mittausten yleisestä toistettavuudesta. Suurin plasmaan syötettyjen mikroaaltojen teho oli $P \approx 770$ W, jonka avulla on arvioitu emittoituvien elektronien virta tehon yksikköä kohden. Plasmaan syötetty mikroaaltoteho ei vastaa plasman absorboimaa tehoa,

Taulukko II: Kokeellisesti määritetty yläraja fotoelektronivirralle koko plasmakammion seinällä plasmaan syötetyn mikroaaltotehon ollessa 770 W.

Materiaali	I_m (nA)	I_k (A)	$\frac{I_k}{P}$ ($\frac{\text{mA}}{\text{W}}$)	$\frac{I_k}{PA}$ ($\frac{\text{mA}}{\text{Wm}^2}$)
Alumiini	$13,9 \pm 0,6$	$1,34 \pm 0,06$	$1,75 \pm 0,07$	$37,2 \pm 1,5$
Kupari	$8,3 \pm 0,6$	$0,80 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,07$	$22,3 \pm 1,5$
Teräs (304)	$8,4 \pm 0,6$	$0,81 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,07$	$22,4 \pm 1,5$
Tantaali	$8,4 \pm 0,6$	$0,81 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,07$	$22,4 \pm 1,5$
Molybdeeni	$9,8 \pm 0,6$	$0,94 \pm 0,06$	$1,23 \pm 0,07$	$26,2 \pm 1,5$

koska osa tehosta heijastuu takaisin. Plasman absorboimaa tehoa ei tiedetä, sillä heijastunutta tehoa ei voida mitata tarkasti, koska esimerkiksi aaltoputken seinät absorboivat osan tehosta. Jos otetaan huomioon mittauksissa käytetyn mikroaaltoionilähteen plasmakammion seinän ala $A = 2\pi R(R + L) \approx 471 \text{ cm}^2$, voidaan esittää emittoituvien elektronien virrantiheys tehon yksikköä kohden.

Plasman tiheys ja lämpötila eivät kuitenkaan ole täysin homogeenisia, jolloin sekä tiheydestä että lämpötilasta riippuvainen valontuotto ei ole homogeenista. Ilman tarkkoja tiheys- ja lämpötilaprofileja plasman valontuottoprofilia voidaan vain arvioida. Plasman aksiaalisen profiilin oletaminen homogeeniseksi aiheuttaa tulokseen arviolta korkeintaan 5 %:n virheen [42]. Radiaalisen profiilin arvioiminen homogeeniseksi aiheuttaa suuremman virheen, sillä plasman tiheys pienenee merkittävästi lähellä plasmakammion seiniä. Voidaan arvioida, että radiaalisen profiilin arvioiminen homogeeniseksi aiheuttaa korkeintaan 50 %:n virheen vääristäen maksimivirtaa ylöspäin [42]. Geometrinen virhe oletuksista, että havaittu plasman tilavuus on sylinterinmuotoinen ja että plasma on pistemäinen valonlähde, on noin 10 %. Kokeellisten mittausten toistettavuudesta tulevat virheet ovat pieniä verrattuna näiden oletusten aiheuttamiin virheisiin. Oletukset ovat riittävän tarkkoja mittaustuloksista laskettujen arvojen kertaluokka-arvioon.

Maksimaalisesta kokonaisvirrasta I_k voidaan laskea fotoelektronien tuottoa vastaava volumetrinen emissiotaajuus, joka vastaa kvanttitehokkuudella kerrottua valon kokonaisemissiotaajuutta, ottamalla huomioon plasmakammion tilavuus (0,76 l) ja elektronien sähkövaraus. Kokeellisesti määritetty yläraja fotoelektronien tuottoa vastaavalle volumetriselle emissiotaajuudelle on suuruusluokaltaan $10^{22} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$. Kuvassa 12 arvioitu ionisaatiotaajuus on merkittävästi suurempi kuin fotoelektronien tuotto, mikäli plasman vapaiden elektronien lämpötila on yli 2 eV. Mikroaaltoionilähteistä on mitattu tyypillisesti 5–10 eV lämpötiloja [51]. Ionisaatiolla on selvästi valosähköistä ilmiötä merkittävämpi rooli plasman kokonaiselektronitiheyden tasapainoyhtälön (43) kannalta. Vetyatomien ja -molekyylien virittymis- ja ionisaatiotaajuudet ovat kuvan 18b perusteella likimain yhtä suuret, joten plasman valontuotto on merkittävä, mutta metallien heikko kvanttitehokkuus pienentää fotoelektroniemission kokonaismerkitystä. Jos mittaustuloksissa otetaan huomioon kvanttitehokkuus, niin valon kokonaisemissiotaajuus on tässä työssä tehtyjen mittaustenkin perusteella samassa kertaluokassa kuin ionisaatiotaajuus. Tämä tukee mitattujen tulosten oikeellisuutta, kun verrataan saatuja tuloksia esimerkiksi kuvaan 19.

Plasmakammion seiniltä emittoituvilla elektroneilla voi kuitenkin olla merkittävä vaikutus ionilähteiden toimintaan. Esimerkiksi pienikin muutos varaustasapainossa voi olla merkittävä plasmapotentiaalin kannalta. Plasmapotentiaalin pienenemisen on havaittu parantavan ionilähteiden suorituskykyä [37].

Fotoelektroniemissio riippuu oletettavasti hyvin paljon ionilähteen ominaisuuksista, mutta samankaltaisia tuloksia voidaan olettaa saatavan RF-ionilähteillä ja kaaripurkausionilähteillä. Metallipinnoilta emittoituvat elektronit voivat olla tärkeässä roolissa H^- -ionilähteissä, joissa tarvitaan kylmiä elektroneja muodostettaessa H^- -ioneja rotaatio- ja vibraatiotiloille virittyneistä molekyyleistä. H^- -ionilähteissä käytetään cesiumpinnoitusta irrotustyön pienentämiseen, jolloin myös valosähköisen ilmiön kriittinen aallonpituus ja kvanttitehokkuus kasvaa. Fotoelektronien vaikutusta H^- -ionien syntyemisprosessiin ei kuitenkaan tunneta.

Fotoelektroniemission vaikutusta H^- -ionilähteen toimintaan on arvioitu ainoastaan simuloimalla [52]. Simulaation perusteella fotoelektroniemission vaikutus H^- -ionien tiheyteen ja plasmapotentiaaliin on mitätön, mutta simulaatiossa on otettu huomioon ainoastaan vedyn molekyylijatkumo. Mikroaaltoionilähteestä mitatusta spektristä (kuva 17) nähdään, että pääasiallinen emissio on kuitenkin lyhyemmillä aallonpituuksilla Lyman-alfan, Lyman-bandin ja Werner-bandin alueilla. Lyhyemmillä aallonpituuksilla myös metallien kvanttitehokkuus on parempi, joten fotoelektroniemissiolla on luultavasti simulaatiotulosta merkittävämpi rooli H^- -ionilähteissä. H^- -ionilähteissä on viime aikoina nähty myös viitteitä ioni-ioni-plasmasta [53, 54], joka voi olla tärkeässä roolissa sekä fotoelektronien että muun plasman dynamiikan kannalta. Ioni-ioni-plasman olomassaoloa on tarkoitus tutkia tässä työssä käytetyllä mikroaaltoionilähteellä jatkona tälle tutkimukselle.

Tämä on luultavasti ensimmäinen kerta, kun valosähköistä ilmiötä ionilähteen plasmakammion seinillä on kokeellisesti tutkittu. Mittausten perusteella tiedetään yläraja metallipinnoilta emittoituvien fotoelektronien kokonaisvirralle. Fotoelektronien pääsy plasmavaipan läpi plasmaan ja kokonaisvaikutus ionilähteen toimintaan ovat kuitenkin asioita, joita tullaan vielä tutkimaan. Työssä kehitettyä mittalaitetta tullaan hyödyntämään myös raskaiden, korkeasti varattujen ionien tuotantoon tarkoitetun ECR-ionilähteen yhteydessä.

Kirjallisuus

- [1] R. J. Goldston and P. H. Rutherford. *Introduction to Plasma Physics*. Institute of Physics Publishing, 1997.
- [2] O. Tarvainen. *Väitöskirja: Studies of Electron Cyclotron Resonance Ion Source Plasma Physics*. Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos, 2005.
- [3] A. Girard et al. Electron cyclotron resonance plasmas and electron cyclotron resonance ion sources: Physics and technology (invited). *Review of Scientific Instruments*, 75(5):1381, 2004.
- [4] J. Laulainen. *Erikoistyö: Valosähköisen ilmiön mittaaminen*. Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos, 2012.
- [5] R. W. Ditchburn. *Light*, volume 1. Academic Press, 3rd edition, 1976.
- [6] R. W. Ditchburn. *Light*, volume 2. Academic Press, 3rd edition, 1976.
- [7] Karl K. Darrow. Theories of the Photoelectric Effect. *Review of Scientific Instruments*, 4:467–472, 1933.
- [8] H. Henneken et al. Quantum efficiencies of gold and copper photocathodes in the VUV and X-ray range. *Metrologia*, 37:485–488, 2000.
- [9] H. D. Young and R. A. Freedman. *University Physics with Modern Physics*. Pearson Addison-Wesley, 12th edition, 2008.
- [10] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [11] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I General Principles*, volume 26 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, 1978.
- [12] S. R. Elliot. *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [13] R. H. Fowler. The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures. *Physical Review*, 38:45–56, 1931.
- [14] Robert C. Weast, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., 58th edition, 1977-1978.
- [15] R. G. Wilson. Vacuum Thermionic Work Functions of Polycrystalline Be, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Pt, and Type 304 Stainless Steel. *Journal of Applied Physics*, 37(6):2261–2267, 1966.
- [16] James A. R. Samson and R. B. Cairns. Photoelectric Yield of Aluminum from 300 to 1300 Å. *The Review of Scientific Instruments*, 36(1):19–21, 1965.

- [17] Carl Kenty. Photoelectric Yields in the Extreme Ultraviolet. *Physical Review*, 44:891–897, 1933.
- [18] B. Feuerbacher and B. Fitton. Experimental Investigation of Photoemission from Satellite Surface Materials. *Journal of Applied Physics*, 43(4):1563–1572, 1971.
- [19] C. N. Berglund and W. E. Spicer. Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment. *Physical Review*, 136(4A):A1044–A1064, 1964.
- [20] C. Tomas et al. Dependence of photoemission efficiency on the pulsed laser cleaning of Tungsten photocathodes, part 1: Experimental. *Applied Physics A*, 64:467–471, 1997.
- [21] J. A. Ramsey and G. F. J. Garlick. Sensitized photoelectric emission during oxidation of aluminium. *British Journal of Applied Physics*, 15:1353, 1964.
- [22] K. Seki et al. Energy level alignment at organic/metal interfaces studied by UV photoemission. *Synthetic Metals*, 91:137–142, 1997.
- [23] L. Nánai et al. Laser-induced oxidation of metals: state of the art. *Thin Solid Films*, 298:160–164, 1997.
- [24] M. Afif et al. In situ surface cleaning of pure and implanted tungsten photocathodes by pulsed laser irradiation. *Applied Surface Science*, 96–98:469–473, 1996.
- [25] C. D. Child. Discharge From Hot CaO. *Physical Review (Series I)*, 32:492–511, 1911.
- [26] O. Tarvainen. *Pro gradu -tutkielma: ECR-ionilähteen ionisaatiotehokkuus ja ionisaatioprosessiin vaikuttavat tekijät*. Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos, 2002.
- [27] T. Ropponen. *Pro gradu -tutkielma: ECR-ionilähteiden plasmapotentiaali ja ambipolaarinen diffuusio*. Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos, 2005.
- [28] A. Girard et al. Modeling of electron-cyclotron-resonance-heated plasmas. *Physical Review E*, 62(1):1182, 2000.
- [29] Ian G. Brown, editor. *The Physics and Technology of Ion Sources*. Wiley-VCH, 2004.
- [30] H. Tawara et al. Cross Sections and Related Data for Electron Collisions with Hydrogen Molecules and Molecular Ions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19(3):617–636, 1990.
- [31] J.-S. Yoon et al. Cross Sections for Electron Collisions with Hydrogen Molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 37(2):913–931, 2008.

- [32] P. M. Stone et al. Electron-impact cross sections for dipole- and spin-allowed excitations of hydrogen, helium, and lithium. *Journal of Research of NIST*, 107(4):327, 2002.
- [33] R. K. Janev et al. *Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas*. Institut für Plasmaphysik, 2003.
- [34] M. Goto et al. Relations between the ionization or recombination flux and the emission radiation for hydrogen and helium in plasma. *Physics of Plasmas*, 9(10):4316–4324, 2002.
- [35] T. Ropponen. *Väitöskirja: Electron heating, time evolution of bremsstrahlung and ion beam current in electron cyclotron resonance ion sources*. Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos, 2010.
- [36] Y.-K. Kim and M. E. Rudd. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Physical Review A*, 50(5):3954–3967, 1994.
- [37] Z. Q. Xie and C. M. Lyneis. Plasma potentials and performance of the advanced electron cyclotron resonance ion source. *Review of Scientific Instruments*, 65:2947–2952, 1994.
- [38] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 4th edition, 2004.
- [39] Hydrogen spectral series – Wikipedia, The Free Encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_spectral_series. Viitattu 26. huhtikuuta 2013.
- [40] Gurdeep R. Chatwal and Sham K. Anand. *Spectroscopy: Atomic and Molecular*. Himalaya Publishing House, 2009.
- [41] U. Fantz. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 15:S137–S147, 2006.
- [42] J. Komppula et al. VUV-diagnostics of a filament-driven arc discharge H^- ion source. In *Proceedings of the Third International Symposium on Negative Ions, Beams and Sources (NIBS 2012)*.
- [43] U. Fantz et al. Calculation and interpretation of the continuum radiation of hydrogen molecules. *New Journal of Physics*, 2(7), 2000.
- [44] M. Zhao et al. Research on photoelectric current measuring circuit for analyzing the energy characteristics of 157 nm excimer laser. *Optical and Quantum Electronics*, 36:1283–1290, 2005.
- [45] *Low Level Measurements Handbook*. Keithley Instruments, Inc., 6th edition, 2004.
- [46] Newport Corporation. Deuterium Lamps. <http://www.newport.com/Deuterium-Lamps/378014/1033/info.aspx>. Viitattu 3. toukokuuta 2013.

-
- [47] S. Gammino et al. Review on high current 2.45 GHz electron cyclotron resonance sources (invited). *Review of Scientific Instruments*, 81(2):02B313, 2010.
- [48] L. Schachter et al. Enhanced highly charged ion production using a metal-dielectric liner in the KVI 14 GHz ECR ion source. *Review of Scientific Instruments*, 73:570, 2002.
- [49] A. G. Drentje. Techniques and mechanisms applied in electron cyclotron resonance sources for highly charged ions. *Review of Scientific Instruments*, 74:2631, 2003.
- [50] R. D. Saunders et al. Spectral irradiance standard for the ultraviolet: the deuterium lamp. *Applied Optics*, 17(4):593–600, 1978.
- [51] O. D. Cortázar et al. Experimental study of hydrogen plasma breakdown in a 2.45 GHz microwave discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(1):015026, 2013.
- [52] D. Wunderlich et al. Influence of photoelectron emission on the plasma sheath in cesiated sources for negative hydrogen ions. In *30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, 2011.
- [53] L. Schiesko et al. Caesium influence on plasma parameters and source performance during conditioning of the prototype ITER neutral beam injector negative ion source. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 53(8):085029, 2011.
- [54] K. Tsumori et al. Polar distribution of ions and electrons in extraction region of a large-scaled caesium seeded ion source. In *Proceedings of the Third International Symposium on Negative Ions, Beams and Sources (NIBS 2012)*.