$O_2(a1\Delta g)$和 $O_2(b1\Sigma g^+)$的表面猝灭系数对电容耦合Ar/O_2 放电的影响：全局/等效电路模型研究

Wan Dong、Yi Wang、Yi-Fan Zhang、Yuan-Hong Song*

中华人民共和国大连市大连理工大学物理学院（教育部激光、离子与电子束材料改性重点实验室），邮编116024

*电子邮箱：songyh@dlut.edu.cn

摘要

由于放电中产生的活性粒子具有氧化性和前驱体功能，Ar与O_2 混合气体中的电容耦合放电被广泛应用于等离子体刻蚀和沉积工艺。在Ar/O_2 放电中，已知$O_2(a1\Delta g)$的表面猝灭系数会影响其亚稳态粒子密度，进而影响电负性及其他重要的等离子体特性。本研究除考虑$O_2(a1\Delta g)$外，还将$O_2(b1\Sigma g^+)$及其相关反应纳入Ar/O2放电的全局/等效电路模型。通过独立调节两种亚稳态物种的猝灭系数，发现表面猝灭系数的变化会显著影响放电特性，这表明不能忽略$O_2(b1\Sigma g^+)$的作用。研究揭示了不同壁面材料对应的亚稳态物种表面猝灭系数对放电的影响，包括对不同粒子种类密度、等离子体阻抗、鞘层电压降以及等离子体功率吸收的影响。

关键词　s：电容耦合氩/O_2 等离子体、全局/等效电路模型、猝灭系数　　s.

1 引言

射频电容耦合等离子体（RF CCP）广泛应用于等离子体增强刻蚀和沉积工艺中 [1-8]。含 O_2 的气体混合物与 CF_4 或 C_4F_8 及氩气混合后，常用于等离子体刻蚀，这是因为它们能够有效控制刻蚀速率、选择性和轮廓整形 [9-12]。许多研究考察了纯氧气以及含 O_2的气体混合物中的 RF CCP，以了解放电特性并控制放电。这些研究主要关注放电模式 [13-15]，、加热机制 [16-18]，以及刻蚀和沉积工艺的特性 [19-21]。

此外，研究人员还考察了工业过程中涉及的关键物种（如 $O(^1D)$ 和 $O(^3P)$）[22-24], 以及与氧放电特性密切相关的粒子 [25-28], 随外部控制参数的演变。特别是，$O_2(a1\Delta g)$ 因其对等离子体行为的关键作用而备受关注。其表面猝灭系数决定了 $O_2(a1\Delta g)$ 在边界处的损失，进而影响其密度。此外，$O_2(a1\Delta g)$ 可与 O^-发生反应，通过电子脱附降低 O^- 密度，从而显著影响等离子体电负性、有效电子温度和电子功率吸收动力学 [25-28]。例如，在采用一维粒子网格/蒙特卡罗碰撞（PIC/MCC）方法研究的电容耦合氧放电中，根据 $O_2(a1\Delta g)$ 是否纳入 O_2 反应集，会观察到不同的电子加热机制 [25]。排除 $O_2(a1\Delta g)$ 时，电子加热由体加热和鞘层加热共同主导。相比之下，纳入 $O_2(a1\Delta g)$ 后，加热机制转变为主要由鞘层加热主导。此外，Proto 等人 [26] 研究了 $O_2(a1\Delta g)$ 的表面猝灭系数对单频电容耦合氧放电中电子能量概率函数（EEPF）的影响。研究结果表明，随着猝灭系数增大，EEPF 会逐渐从凹形（双麦克斯韦分布）转变为凸形。这将显著影响等离子体放电和粒子生成。

Gibson 等人 [27] 使用一维流体模拟研究了 $O_2(a1\Delta g)$ 对电容耦合氧等离子体中带电粒子行为的影响。结果表明，当 $O_2(a1\Delta g)$ 的密度达到背景气体 O_2 密度的 16% 时，带电粒子分布中电子和负离子的时空平均密度相近，时空平均电负性约为 1。相比之下，当 $O_2(a1\Delta g)$ 的密度仅为 O_2 密度的 0.5% 时，电子密度显著低于负离子密度，导致时空平均电负性大幅升高至约 17。这些研究凸显了 $O_2(a1\Delta g)$ 在氧等离子体放电中的关键作用。

Addi此外，在 O_2 反应组中，与 $O_2(a1\Delta g)$ 类似，电子也可以与 O 碰撞 2

通过电子碰撞激发生成 $O_2(b1\Sigma g^+)$。$O_2(a1\Delta g)$ 和 $O_2(b1\Sigma g^+)$ 的电子能量激发阈值分别为 0.98 eV 和 1.627 eV。这些过程具有较大的电子碰撞截面，从而使 $O_2(a1\Delta g)$ 和 $O_2(b1\Sigma g^+)$ 具有较高的激发速率和密度。然而，在电容耦合 O_2 和氩/O_2 放电的模拟研究中，$O_2(b1\Sigma g^+)$ 常被忽略。以往研究通常假设 $O_2(b1\Sigma g^+)$ 的密度较低 [29, 30]。这一假设的原因是，O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg+) 的主要损失机制都是在壁面处发生猝灭，且 O2(b1Σg+) 的猝灭系数显著高于 $O_2(a1\Delta g)$ 的猝灭系数 [31, 32]。然而，Proto 等人 [26] 发现，O2(b1Σg+) 的壁面猝灭系数可能被高估了。此外，生成 O2(b1Σg+) 的反应也被忽略了，例如反应 $O^*+O2 \rightarrow O+O2(b1\Sigma g^+)$[31-33]。因此，以往研究很可能低估了 O2(b1Σg+) 的密度。对于 ICP氧放电，在所研究的压力范围内（< 100 毫托），$O_2(a1\Delta g)$ 和 $O_2(b1\Sigma g^+)$ 均具有显著的密度，其中 O2(b1Σg+) 的密度甚至高于 O2(a1Δg) 的密度。研究还发现，$O_2(A3\Sigma u^+, A3\Delta u, c1\Sigma u^-)$ 有助于生成 O2(b1Σg+) [34]。近期的模拟研究也强调了 O2(b1Σg+) 在射频电容耦合氧放电中的重要性，并将其作用与 O2(a1Δg) 的作用进行了比较。这些研究表明，$O_2(b1\Sigma g^+)$ 会显著影响电负性、电子温度和放电模式 [35, 36]。

在以往对电容耦合氧放电的研究中，研究者主要关注氧分子($a^1\Delta g$)和氧分子($b^1\Sigma g^+$)的表面猝灭系数对带电粒子密度的影响，却未考虑中性粒子密度的变化以及粒子生成与损失的关键机制，也未将一些相关的碰撞反应纳入考量。此外，目前关于氧分子($a^1\Delta g$)和氧分子($b^1\Sigma g^+$)表面猝灭系数影响的研究，主要聚焦于纯氧$_2$ 放电，而非工业中普遍采用的 Ar/O_2放电。本研究将基于扩展的 Ar/O_2 反应集 [37]，在全局/等效电路模型框架下，系统考察氧$_2$($a^1\Delta g$)和氧$_2$($b^1\Sigma g^+$)的表面猝灭系数对电容耦合 Ar/O_2 混合气体放电特性及相关碰撞反应通道的影响，旨在为未来的模拟研究提供有价值的参考。

2 模型描述

为实现本研究中复杂化学反应体系下射频电容耦合等离子体放电的模拟，我们将非线性等效电路模型与等离子体全局模型耦合。在全局模型中，电子密度、电子温度和离子密度的计算依赖于能量平衡方程、各物种的粒子数守恒方程以及准中性条件 [29, 37-40]。在等效电路模型中，等离子体由一组等效LCR元件 [37, 40, 41, 42] 组合表示。假设两个电极之间的等离子体可划分为一个主体区域和两个鞘区。

等离子体主体满足准中性，且粒子密度均匀。靠近供电电极和接地电极的鞘层建模为由恒流源、二极管和非线性电容器组成的并联电路。主体区域可用一个电阻器和一个电感器串联表示。根据基尔霍夫定律，对于固定的一组电路元件，可由一组时变非线性常微分方程得出驱动电极处的鞘层电压降 $V_{s,\ p}$，和接地电极处的鞘层电压降 $V_{s,\ g}$、射频等离子体电流 I_{rf} 以及偏置鞘层电容电压 V_{C_B} 之间的关系。这组电路元件取决于电子密度等离子体参数。关于该模型以及具体的模型和边界条件的详细说明，见我们此前的工作 [37, 40]。

全局模型与非线性等效电路模型之间的耦合通过以下方式实现：首先，根据一组初始等离子体参数（包括等效电路中各元件的估计值），使用等效电路模型进行瞬态仿真，以获得各支路和节点的电流与电压。根据这些结果，可以计算等离子体的吸收功率和鞘层电压降。随后将这些数值输入全局模型，以更新电子密度、离子密度和电子温度。然后，将更新后的等离子体参数输入非线性等效电路模型，计算电路元件的具体数值，并重新计算吸收功率和鞘层电压降，再将这些数值反馈给全局模型。持续进行这一迭代过程，直至所有物理量均收敛。

对于本研究采用的氩/O_2 碰撞反应组，共考虑 15 种物种和 102 个反应。这些物种包括电子、O_2, 氩、O2(a1Δg)、O2(b1Σg$^+$)、O_2(A3Σu$^+$, A3Δu, c1Σu$^-$)、O_3, O、O*、O_2^+、O^+、O_2^-、O^-、氩*（具体为 1_{s5} 和 1_{s3} 能级）以及氩$^+$。反应列表[29, 34, 43-45] 见附录表 A1 和 A2。此外，该模型的计算结果与文献 [29], 的结果高度吻合，带电物种密度在变化趋势和数值大小上均一致。这在一定程度上验证了模型及本研究所用碰撞反应组的可靠性。

本研究考察了电容耦合 Ar/O_2 (50/50) 混合气体放电，电极间隙为 4.5 cm，驱动频率为 13.56 MHz，电压幅值为 150 V。研究探讨了气体压力（20–100 毫托）以及基于不同腔室壁材料的 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg$^+$) 表面猝灭系数对物种密度和功率吸收的影响。表 1 列出了三种特定壁面材料——特氟龙、铜（Cu）和不锈钢——对应的 O2(a1Δg) 猝灭系数（γa）和 O2(b1Σg$^+$) 猝灭系数（γb）。由表 1 可知，对于这三种材料， γb 始终高于 γa。

表 1 不同腔室材料下 O_2(a1Δg) (γa) 和 O_2(b1Σg$^+$) (γb) 的猝灭系数 [18, 46-48]。

#	γa	γb

特氟龙	3×10^{-3} [46]	4.5×10^{-3} [47]
Cu	2.9×10^{-4} [48]	1×10^{-2} [47]
不锈钢	7×10^{-2} [18]	1×10^{-1} [18]

3 结果

本研究系统考察了不同气体压力下，以及基于不同腔室壁材料的 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg+) 猝灭系数变化时，电容耦合 Ar/O2 混合气体放电的特性。为强调 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg+) 的猝灭系数在决定电子温度、电负性以及带电和中性粒子密度方面的关键作用，在第 3.1 节中固定 γa（或 γb），同时改变另一个系数。第 3.2 节考察了不同材料对应的 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg+) 猝灭系数对粒子密度和等离子体特性的影响。

3.1 γa 或 γb 对氩/O_2 放电特性的影响

本节研究电容耦合氩/O_2 (50/50)混合气体放电，其电极间隙为 4.5 cm，工作压力为 100 毫托，频率为 13.56 MHz，电压幅值为 150 V。对于 O2(a1Δg)，γa 的范围约为玻璃电极的 1.3×10^{-5} 至 Pt 或银电极的约 1×10^{-2} [43]。对于 O2(b1Σg+)，γb 在玻璃电极条件下同样达到最小值（约为 2×10^{-3}），而其最大值约为 0.1[18, 44]。因此，本节将 γa 的取值设定在 0.00001 至 0.01 范围内，而γb 的范围约为 0.001 至 0.1，涵盖相同的材料范围。此外，在考察 γa 对放电的影响时，γb 保持恒定为 0.1。而在改变 γb 时，γa 固定为 0.007。

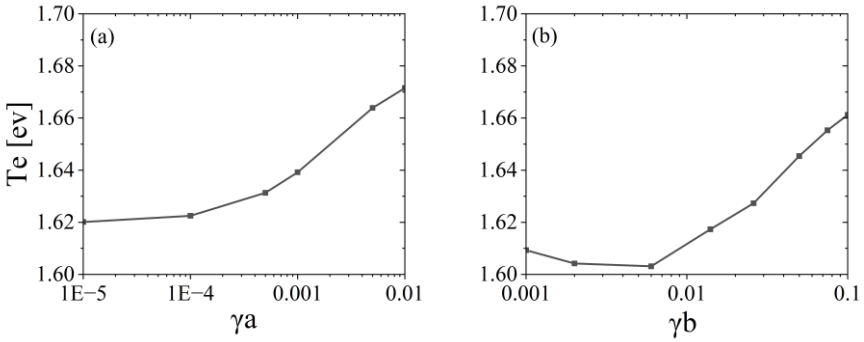


图1 电子温度随γa（a）和γb（b）的变化。放电条件：氩/O_2 的气体比例为 50/50，电极间隙为 4.5 cm，压力固定为 100 毫托，频率为 13.56 MHz，电压幅值为 150 V。

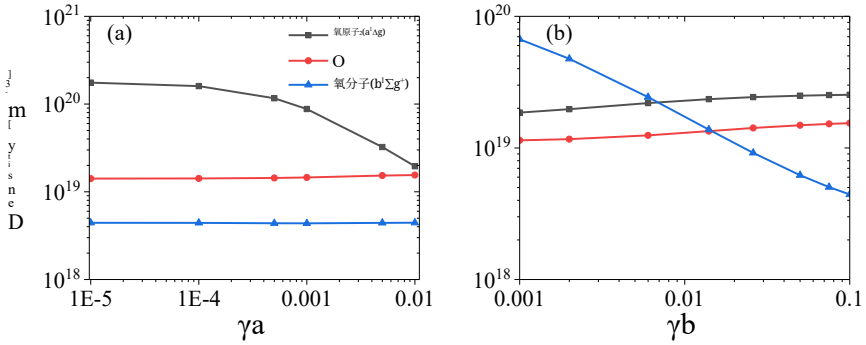


图2 氧原子（红线）、O2(a1Δg)（黑线）和O2(b1Σg+)（蓝线）的密度随γa（a）和γb（b）的变化。放电条件与图2中的相同

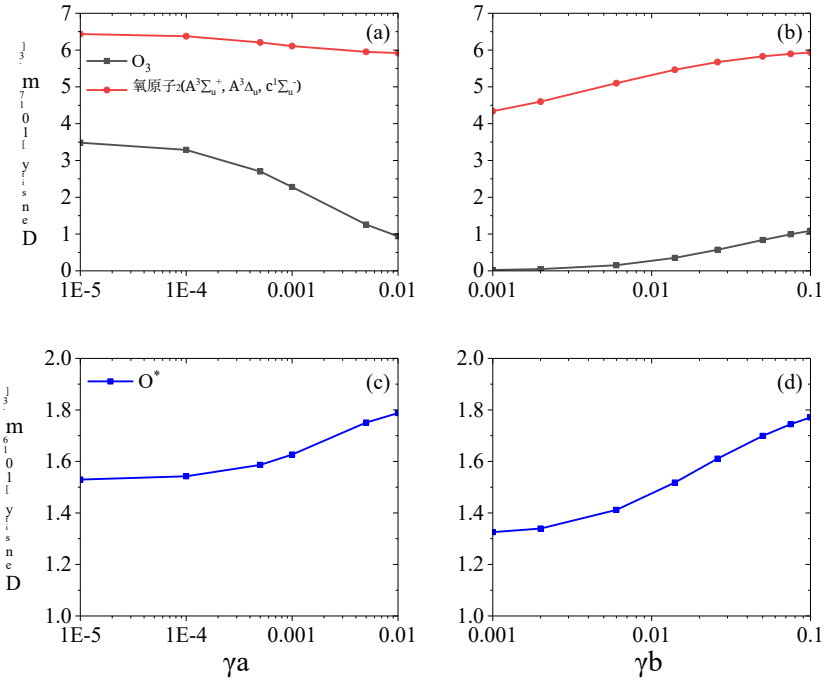


图3 O_3, $O_2(A3\Sigma u^+, A3\Delta u, c1\Sigma u^-)$、$O^*$ 的密度随γa（a）、（c）和γb（b）、（d）的变化。放电条件与图2中的相同

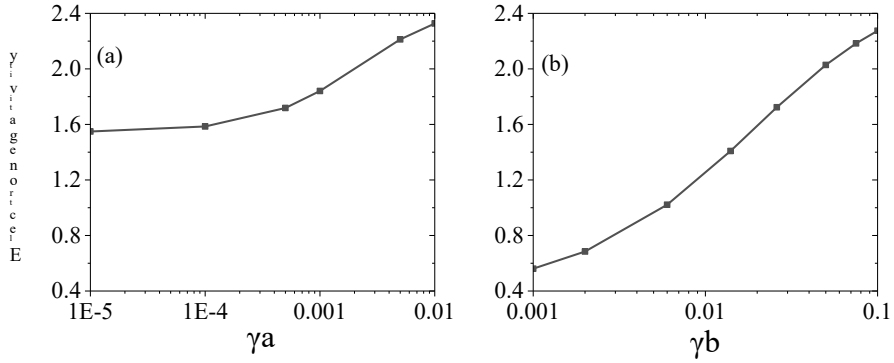
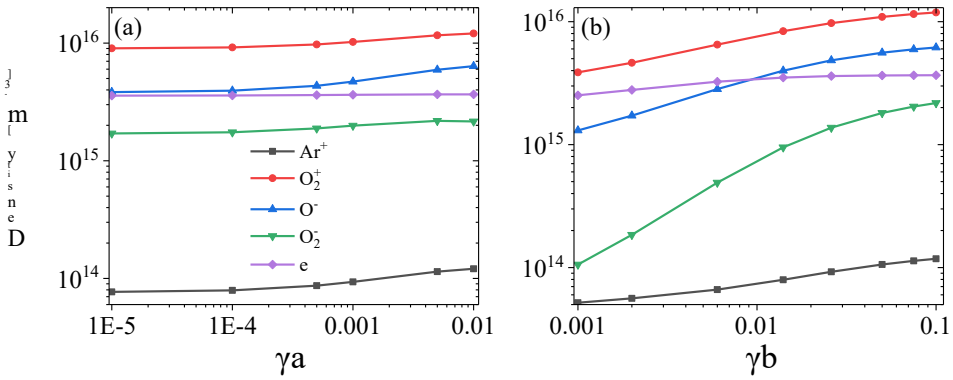


图4 电负性随γa（a）和γb（b）的变化。放电条件与图2中的相同。

图1分别展示了不同γa和γb取值下的电子温度。从图1可以看出，电子温度起初几乎保持不变，随后随着猝灭系数增大而略有升高。当γb从0.001增加到0.006时，可以观察到轻微差异，在此过程中电子温度略有下降，但这种变化小于百分之一。图2和图3分别展示了O、O2(a1Δg)、O2(b1Σg$^+$)、O_3，O_2(A3Σu$^+$、A3Δu、c1Σu$^-$)和O* 的密度随γa或γb变化的情况。从图2可以看出，随着γa或γb增大，O2(a1Δg)和O2(b1Σg$^+$)的密度均相应降低。比较这两种情况可知，γb的变化对O2(b1Σg$^+$)密度的影响更大。具体而言，当γb从最低值增加到最高值时，其密度约降低15倍；而增大γa会使O2(a1Δg)的密度降低约9倍。此外，当γa或γb较低时，其密度可能在所有中性粒子中达到最高，这进一步凸显了这两种亚稳态的重要性。当调节γa时，O、O2(b1Σg$^+$)和O_2(A3Σu$^+$、A3Δu、c1Σu$^-$)的密度几乎保持不变，O* 密度略有增加，而O_3密度则降低。然而，当γb增大时，O、O2(a1Δg)、O_2(A3Σu$^+$、A3Δu、c1Σu$^-$)和O* 的密度增加约30%–40%，而O_3密度则从2.4×10^{15} m^{-3} 增加到1.1×10^{17} m^{-3}，几乎增加了两个数量级。因此，与γa的变化相比，改变γb对中性粒子密度的影响更为显著。



氩密度（黑线）、氧原子密度（红线）、O$^-$ 密度（蓝线）、O_2^- 密度（绿线）和电子密度（紫线）随γa（a）和γb（b）的变化。放电条件与图2相同。

图4和图5分别展示了电负性和带电粒子密度随γa或γb变化的情况。

从图5可以看出，电负性随γa 或 γb 的增加而增大，且γb 的变化对电负性的影响更为显著。从图5可以看出，增加γa 或 γb 会使带电粒子密度总体上升，而且带电粒子密度的变化比中性粒子更为显著。这归因于电负性的显著增加，它增强了电子加热并提高了电子温度，从而强化了电离及其他电子动力学相关反应——

然而，对比图5（a）和（b）还可以发现，γb 的变化对带电粒子密度的影响更为显著。此外，电子密度随γa 和 γb 的变化几乎保持不变。例如，随着γb 增加，电子密度仅从 2.51×1015 m⁻3 增至 3.65×1015 m⁻3，增幅约为 40%。

上述讨论凸显了氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg⁺)的重要性，尤其是常被忽视的氧分子(b1Σg⁺)。因此，这为今后的模拟研究提供了有价值的参考，并强调了在氧分子或含氧混合气体的反应集中纳入涉及氧分子(b1Σg⁺)的反应的必要性。

3.2 γa 或 γb 的影响 不同材料下 γa 或 γb 对氩/O_2 放电特性的影响 ics

本节研究了不同材料和压力下，γa 或 γb 对放电特性的影响。图6和图7展示了电子温度、电负性，以及氧分子 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg⁺) 的密度随材料和压力的变化。在图6中，电子温度随着压力升高而逐渐降低，这主要是因为压力越高，电子与中性粒子之间的碰撞频率越高。此外，随着压力升高，电负性会降低，但在压力范围为 20 毫托至 40 毫托时，采用特氟龙相关猝灭系数的情况除外。电负性变化的原因将在下文详细说明。在相同压力下，基于不锈钢相关猝灭系数计算得到的电子温度高于另外两种情况。此外，采用不锈钢猝灭系数时电负性最低，其次是采用铜的猝灭系数，而采用特氟龙猝灭系数时电负性最高。

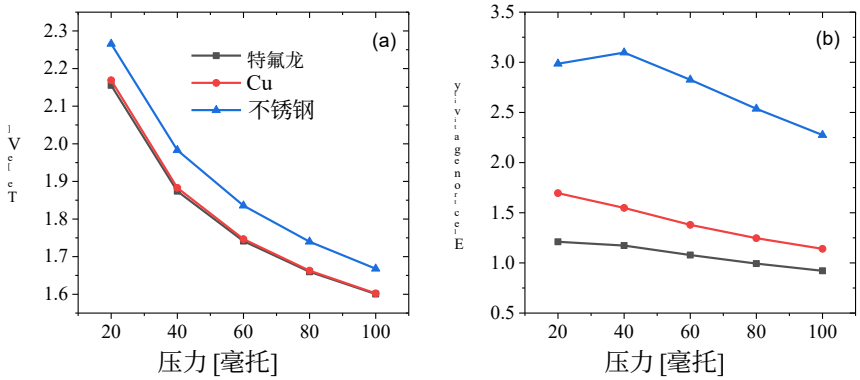


图6 基于特氟龙（黑色）的电子温度 (a) 和电负性 (b) 随压力和猝灭系数的变化

、铜（红色）和不锈钢（蓝色）。放电条件：氩/O_2 的气体比例为 50/50，电极间隙为 4.5 cm，压力范围为 20-100 毫托，频率为 13.56 MHz，电压幅值为 150 V。

从图7可以看出，对于不同的猝灭系数，氧分子 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg⁺) 的密度均随压力升高而呈上升趋势。在相同压力下，基于不锈钢猝灭系数时，氧分子 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg⁺) 的密度最低。这主要是因为不锈钢对应的猝灭系数较大。氧分子 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg⁺) 的密度较低，进一步削弱了氧分子 O2(a1Δg) 或 O2(b1Σg⁺) 与 O⁻ 离子之间的脱附反应，导致电负性升高，进而使电子温度升高（如图 6 所示）。采用铜或特氟龙对应的猝灭系数时，两种情况下的电负性差异很小，但基于铜的情况略高。与铜相关的情况下，氧分子 O2(a1Δg) 的密度相对较高，但其在铜表面对应的猝灭系数较低。同时，氧分子 O2(b1Σg⁺) 的密度相对较低。这些因素共同导致负离子损失减少，电负性略有升高。

此外，在这三组猝灭系数中，与铜相关的γa最低，因此氧分子(a1Δg)的密度最高。同样，特氟龙的γb最低，因此氧分子(b1Σg⁺)的密度最高。还可以观察到，当材料为特氟龙时，氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg⁺)的密度相近。例如，在20 毫托下，氧分子(a1Δg)的密度为1.03×1019 m⁻3，而氧分子(b1Σg⁺)的密度为9.26×1018 m⁻3。

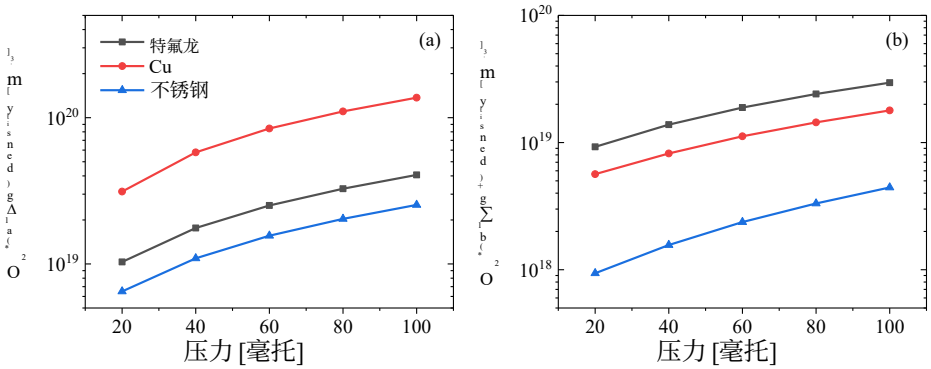


图7 不同材料对应的氧分子(a1Δg)（a）和氧分子(b1Σg⁺)（b）的密度随压力和猝灭系数的变化。放电条件与图7中的相同。

图8显示了电子、O⁻、氧分子⁻、氩⁺和氧分子⁺ 的密度随猝灭系数和压力的变化。对猝灭系数的比较表明，当猝灭系数.....时，主要带电粒子的密度最高

以不锈钢为基材时较高，与特氟龙相关时最低。随着压力升高，在不锈钢猝灭系数和铜对 O2(a1Δg)、O2(b1Σg⁺) 的猝灭系数对应的情况下，电子密度呈现先降低后升高的趋势。相比之下，与特氟龙相关的猝灭系数对应的情况则表现不同，呈现随压力升高而增加的趋势

。此外，对于不同设定的猝灭系数，氧原子密度均呈逐渐下降的趋势。从图8 (c)可以看出，随着压力升高，三组猝灭系数对应的氧原子密度呈现不同趋势。对于铜对应的情况，O2 密度逐渐降低。对于特氟龙对应的情况，O2 密度在整个压力范围内几乎保持不变。相比之下，对于不锈钢对应的情况，O2 密度起初升高，在 40 毫托达到峰值后逐渐降低。此外，通过比较图9 (a)、(b)和(c)可知，与电子密度和氧原子密度相比，O2 密度始终处于次要地位。

例如，在铜材料的情况下，低压力下的 Ar/O2 放电中，O^- 是主要的负离子；而在较高压力（≥80 毫托）下，电子密度超过了 O^- 密度。对于不锈钢材料的情况，在整个压力范围内，O^- 密度始终显著高于电子密度和 $O2^-$ 密度。然而，对于特氟龙材料的情况，在不同压力下，电子密度和 O^- 密度相对接近。

从图8（d）可以看出，随着压力升高，氩$^+$ 密度降低。从图8（e）可以看出，随着压力升高，氧分子$^+$ 密度呈现不同趋势，具体取决于γa或γb。使用铜材料时，氧分子$^+$ 密度几乎保持不变。对于特氟龙，氧分子$^+$ 密度起初增加，随后基本保持不变。然而，对于不锈钢，随着压力升高，氧分子$^+$ 密度起初增加，随后降低。

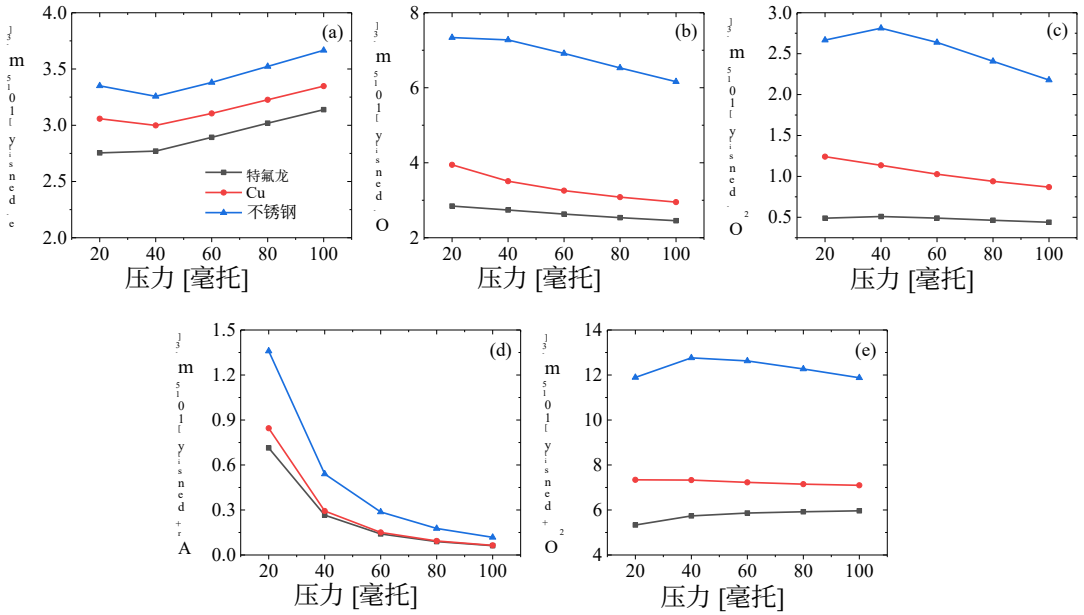


图8 不同材料下，电子（a）、O^-（b）、O_2^-（c）、Ar^+（d）、O_2^+（e）密度随压力和猝灭系数的变化。放电条件与图7相同

从图6和图7可以看出，对于特氟龙，在压力低于40 毫托时，随着压力升高，电负性几乎保持不变，这主要是因为电子密度和氧原子⁻ 密度均保持不变。对于铜，尽管电子密度（图8（a））略有下降，但氧原子⁻ 和氧分子⁻密度显著降低，导致电负性随压力升高而下降。对于不锈钢材料，当压力从20 毫托升至40 毫托时，电子密度略有下降，氧分子⁻ 密度呈上升趋势，而氧原子⁻ 密度几乎保持不变，因此电负性略有增加。当压力进一步升高时，电子密度增加，而氧原子⁻ 和氧分子⁻ 的密度下降，因此这三种不同材料对应的电负性均降低。

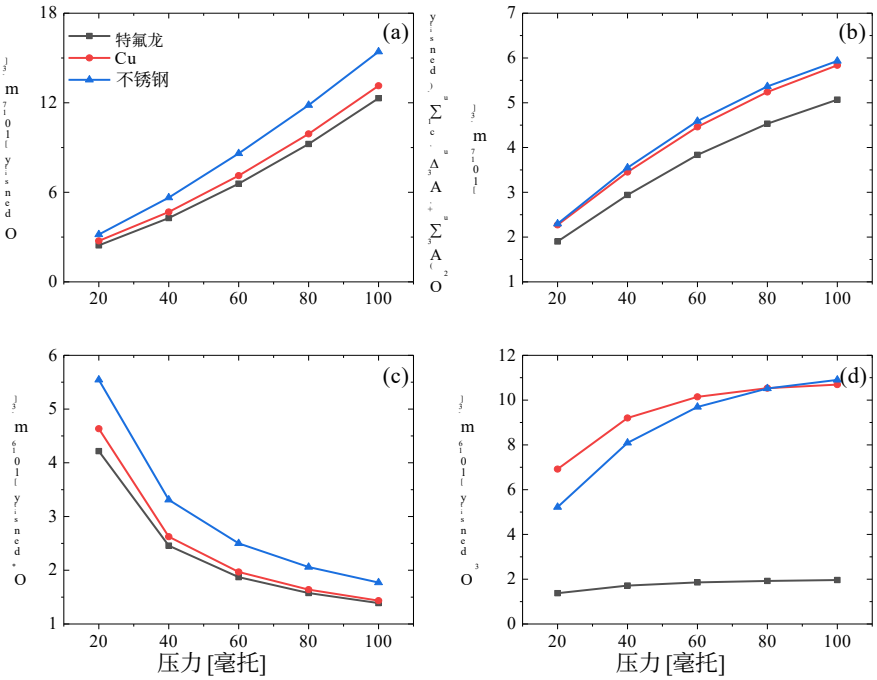


图9 不同压力和材料条件下氧原子（a）、$O_2(A3\Sigma u^+, A3\Delta u, c1\Sigma u^-)$（b）、$O^*$（c）和 O_3（d）的密度。放电条件与图7中的相同

图9展示了不同材料和压力下，O、$O_2(A3\Sigma u^+$、$A3\Delta u$、$c1\Sigma u^-)$、O^*和O_3 在不同γa、γb条件下的密度。对于不同材料下的不同γa、γb，随着压力升高，中性粒子密度的变化趋势总体一致。具体而言，随着压力增加，O、$O_2(A3\Sigma u^+$、$A3\Delta u$、$c1\Sigma u^-)$和O_3的密度逐渐增加，而O^* 的密度降低。此外，在以特氟龙或铜为材料的情况下，在较低压力（< 40毫托）下，O和O^* 的密度相当，且在整个压力范围内，这两种粒子密度均低于以不锈钢为材料时的观测值。相比之下，在以不锈钢或铜为材料的情况下，O2（$A3\Sigma u^+$、$A3\Delta u$、$c1\Sigma u^-$）和O_3的密度显著

高于特氟龙情况下的密度。还可以观察到，在以铜为材料的情况下，较低压力（< 80 毫托）下的O_3密度略高于以不锈钢为材料时的O_3密度。随着压力进一步升高，两种情况下的O_3密度差异变得很小。

根据粒子生成与损失速率，可以进一步解释和探究粒子密度的变化。此前的研究已基于不锈钢材料，根据粒子生成与损失速率详细讨论了粒子密度随压力的变化 [37]，因此，本研究主要关注不同材料下，针对不同 γa 和 γb 时各粒子生成项和损失项的变化。图10展示了不同γa 和 γb 下电子、氧原子$^-$、氧原子$_2^-$ 的生成与损失速率变化，其中，对电子、氧原子$^-$和氧原子$_2^-$ 的生成或损失贡献低于 5% 的反应均不予考虑。此外，与不锈钢材料的情形相比，在较低压力下，特氟龙和铜材料情形中三种带负电粒子的密度变化趋势略有不同。因此，给出了 20 毫托和 40 毫托下的结果。相关反应见附录表 A1 和 A2。在图11 (a1)和(a2)中，电子向壁面的损失速率 k 在数值上等于各正离子向壁面的损失速率之和，即反应 R100、R101 和 R102 的损失速率之和。

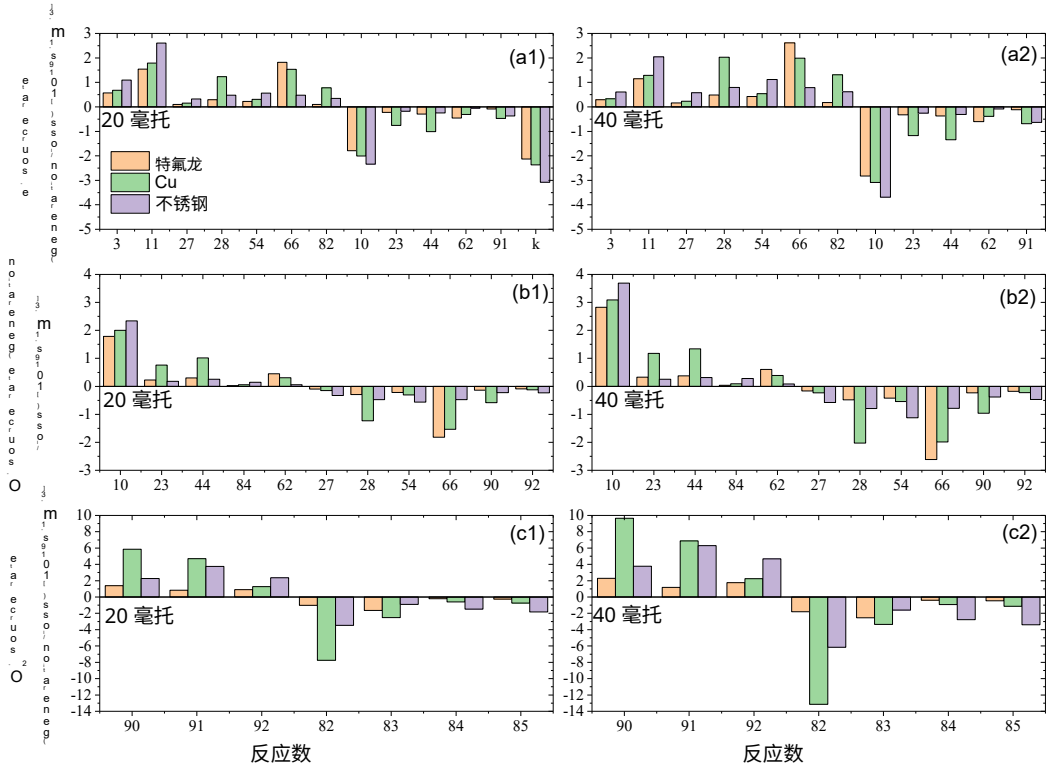


图10 不同材料在20 毫托和40 毫托下电子（a1）、（a2）、O^-（b1）、（b2）和O_2^-（c1）、（c2）的生成与损失速率；k为电子在壁面上的损失速率。注：横坐标的数值对应于反应列表中的标注

（附录表 A1 和 A2）。

比较特氟龙和铜材料的两种情形，由于铜材料情形下 $O_2(a1\Delta g)$ 的密度较高，涉及 $O_2(a1\Delta g)$ 的反应 R23、R28、R44 和 R82 的电子生成或损失速率显著较高。此外，如图9 (d)所示，铜材料情形下 O_3密度也较高，因此反应 R91 ($e+O_3 \rightarrow O+O_2^-$) 的反应速率相应高于特氟龙材料情形。对于电子生成，除反应 R66 ($O^-+O_2(b1\Sigma g^+) \rightarrow O_2+O+e^-$) 的反应速率略有下降外，结果显示，铜材料情形下的生成速率均较高。因此，与铜材料情形相比，特氟龙材料情形下的电子密度较低。与铜材料情形相比，不锈钢材料情形下 $O_2(a1\Delta g)$ 和 $O_2(b1\Sigma g^+)$ 的密度较低。因此，涉及这两种物种的反应 R28、R23、R44、R66 和 R82 的速率也相应较低。同时，不锈钢材料情形下的电子温度略高，使电子与背景 O_2 之间的电子碰撞电离反应 (R11) 速率提高。此外，由于不锈钢材料情形下氧原子$^-$ 密度较高，电子生成反应 R27 和 R54 的反应速率也相应较高。总之，与铜材料情形相比，尽管电子生成反应 R28、R82 和 R66 的速率较低，但 R11、R27 和 R54 的较高速率，加上电子损失反应 (R23 和 R44) 的较低速率，使不锈钢材料情形下的电子密度更高。相比另外两种材料，在特氟龙材料情形下，20–40 毫托压力范围内的电子密度几乎保持不变。随着压力升高，特氟龙材料情形下电子碰撞电离反应 (R3 和 R11) 的速率降低，而解离附着反应 R66 的速率升高。这些对电子密度的相反影响相互抵消，使该压力范围内的电子密度保持不变。然而，在铜和不锈钢材料情形下，$O_2(b1\Sigma g^+)$ 与氧原子 O 之间的 O^-缔合脱附反应 (R27、R28) 以及脱附反应 (R54、R66、R82) 的速率上升，但电子碰撞电离反应 (R3、R11) 的速率下降，且 40 毫托下附着速率 (R10) 增大，因而电子密度低于 20 毫托下的结果。此外，在 100 毫托下，与先前基于这三种材料的研究类似 [37]，，能够生成电子的缔合脱附和脱附反应成为电子生成的主要机制，从而使电子密度升高。

在图10(b1)和(b2)中，与采用特氟龙材料的情况相比，采用与铜相关的系数会使氧分子$(a1\Delta g)$的密度更高，从而提高涉及氧分子$(a1\Delta g)$的R23、R28、R44和R90的反应速率。尽管这会提高氧原子$^-$脱附损失反应（R28和R90）的速率，但氧原子$^-$ 生成反应（R10、R23和R44）的影响更为显著，最终使得相关情况下氧原子$^-$ 的密度更高

，这些情况均采用铜材料。与采用铜的情况相比，采用不锈钢作为另一种材料时，氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg$^+$)的密度均显著降低，导致R23、R44、R28、R62、R66和R90的反应速率下降。然而，在采用不锈钢的情况下，涉及氧分子的电子碰撞解离反应R10更强，且损失速率（R28、R66和R90）更低。这些原因使得采用不锈钢材料时氧原子$^-$ 的密度更高。相比之下，在采用铜的情况下，随着压力从20升至40 毫托，氧原子$^-$ 的密度显著下降。这是因为压力从20 毫托升至40 毫托，乃至进一步升至更高压力（100 毫托）时，氧原子$^-$ 损失反应R28、R66和R90的反应速率显著增加。对于采用不锈钢和特氟龙的情况，压力从20 毫托升至100 毫托时，氧原子$^-$ 的密度变化主要由氧原子$^-$损失反应速率的增加所主导。

从图10 (c1)和(c2)可以看出，与特氟龙情形相比，尽管铜情形下氧分子$^-$ (R82)的损失反应速率相对较高，但其生成反应速率（R90和R91）显著较高并起主导作用，因此铜情形下的氧分子$^-$ 密度高于特氟龙情形。若以不锈钢取代铜，则氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg$^+$)的密度明显较低。这使得氧分子$^-$ (R90)的生成速率降低，同时可以观察到损失反应速率R82和R83大幅下降，从而使不锈钢情形下的氧分子$^-$ 密度更高。当压力从20 毫托升至40 毫托时，三种情形下氧分子$^-$ 密度的变化趋势各不相同。对于特氟龙情形，随着压力升高，氧分子$^-$ 的生成反应（R90和R91）和损失反应（R82和R83）均略有增加。这两种相反的影响相互抵消，使氧分子$^-$ 密度基本保持不变。在铜情形下，随着压力升高，氧分子$^-$ (R82)的损失速率显著增加，导致氧分子$^-$ 密度降低。对于不锈钢情形，当压力升至40 毫托时，氧分子$^-$ 的生成速率（R90、R91、R92）相较于其损失速率显著增加，因此氧分子$^-$ 密度升高。然而，随着压力进一步增加，损失速率显著上升，导致氧分子$^-$密度呈下降趋势。

图11展示了在 20 毫托、40 毫托和 100 毫托下，不同 γa 和 γb 对氧分子$^+$ 主要生成与损失速率的影响。其中，对氧分子$^+$ 生成或损失贡献低于 5% 的反应均被忽略。比较三种不同材料可知，随着情形从特氟龙转变为铜或不锈钢，氧分子$^+$的生成速率（R11）逐渐增大，导致氧分子$^+$ 密度相应升高。这是因为在不锈钢情形下，高能电子所占比例或电子温度更高，而氧分子$^+$的生成反应需要高能电子。随着压力升高，这三种情形下的氧分子$^+$ 密度呈现不同的变化趋势。压力升高时，氧分子$^+$ 的生成与损失速率均有所下降。对于特氟龙情形，压力升高会导致壁面损失系数降低（R101）。这可能与电子温度降低导致玻姆速度下降有关。而氧分子$^+$的损失速率下降得更快。

因此，氧分子$^+$ 密度需要升高，以维持足够的氧分子$^+$ 损失，从而使生成与损失$^+$达到平衡。相比之下，在铜情形下，由于生成与损失反应速率同时降低，氧分子$^+$ 密度基本保持不变。此前的研究[37] 已分析过不锈钢情景下氧原子$_2^+$ 密度的变化，此处不再赘述。

对于氩$^+$ 离子，在由不同材料决定的三种情景下，离子密度均随压力升高而下降。氩$^+$ 的生成通常需要高能电子。然而，压力升高会增强电子与中性粒子之间的碰撞，降低高能电子所占的比例。因此，氩$^+$ 密度随压力升高而下降。与其他情景相比，在不锈钢情景下，电子温度（即高能电子所占的比例）相对较高。这使氩$^+$ 生成速率（R3）更高，从而使氩$^+$ 密度更高。

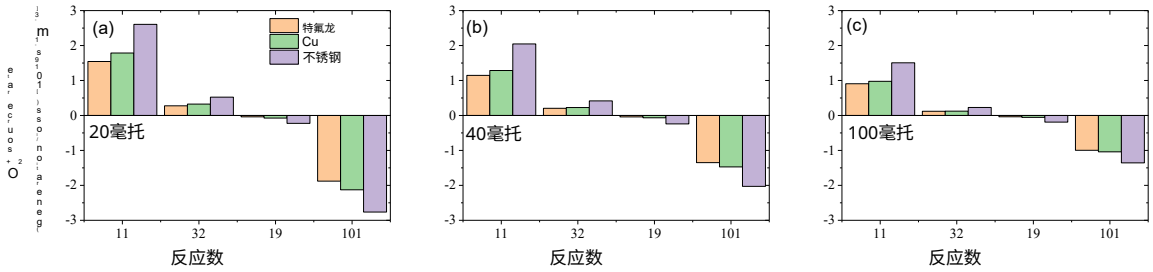


图11 不同猝灭系数和压力下氧$_2^+$ 的生成与损失速率。注：横坐标的数值对应于反应列表中标注的数值。

在不同的γa和γb条件下，中性物种密度随压力升高呈现相似的变化趋势，因此相关讨论可参阅我们此前的工作[37]。因此，仅分析20 毫托下各种中性物种的反应速率，以说明γa和γb对其密度的影响。图12展示了不同γa和γb条件下氧原子、氧分子($A3\Sigma u^+$、$A3\Delta u$、$c1\Sigma u^-$)、氧*和O_3的生成与损失速率；其中，对氧原子、氧分子($A3\Sigma u^+$、$A3\Delta u$、$c1\Sigma u^-$)、氧*和O_3的生成或损失贡献低于5%的反应均予以忽略。如图9所示，在不锈钢情景下，氧原子和氧*的密度均最高，其次是铜情形，特氟龙情景下最低。从图13(a)和(c)可见，

这是因为与特氟龙情形相比，不锈钢情景和铜情形下它们的主要生成速率都更高。

从图12(b)可以看出，与特氟龙情形相比，铜情形下，R73的生成速率在不锈钢情形下较高；但铜情形下显著更高的氧分子($a1\Delta g$)密度使R75的反应速率更高。因此，以上原因导致两种情形下氧分子($A3\Sigma u^+$, $A3\Delta u$, $c1\Sigma u^-$)的密度差异较小。在特氟龙情形下，氧分子($A3\Sigma u^+$, $A3\Delta u$, $c1\Sigma u^-$)的生成速率最低，因此其密度低于另外两种情形。从图3可以看出，由于氧分子($a1\Delta g$)密度最高

出现在铜情形下，而该物种通过反应 R28参与O_3的生成，因此铜情形下R28的反应速率显著较高（图12(d)），进而使O_3密度最高。然而，随着压力升高，铜情形与不锈钢情形之间的O_3差异减小。从图2和图4可以看出，随着压力升高，氧原子$^-$ 密度降低，氧分子(a1Δg)密度升高，这两个因素减小了与R28相关的差异。与特氟龙情形相比，不锈钢情形下较高的氧原子$^-$、氧原子和氧分子$^-$ 密度增强了O_3生成反应R28和R85的反应速率。因此，不锈钢情形下的O_3密度高于特氟龙情形。

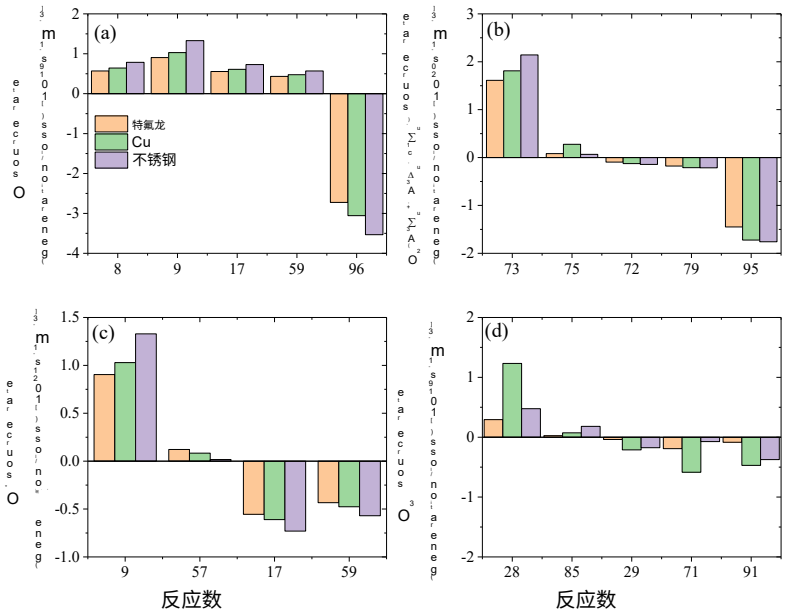


图12 20 毫托下，氧原子 (a)、氧分子 (A3Σu$^+$, A3Δu, c1Σu$^-$) (b)、O* (c) 和 O_3 (d) 的生成与损失速率随猝灭系数的变化。注：横坐标的数值对应反应列表中标注的数值。

等离子体主体区的电感和电阻是表征等离子体电导率的关键物理参数。例如，电阻的变化会直接影响等离子体内的能量耗散，进而影响放电效率。图13显示了不同γa、γb和压力条件下等离子体主体区的电感和电阻，以及鞘层电压降。在相同压力下，对结果进行比较可知，在不锈钢情景中，主体电感、电阻和鞘层电压降均处于最低值。相比之下，在特氟龙情形下，这些数值均最高。等离子体主体区的电感和电阻与电子密度[37]成反比。如图8所示，不锈钢情景下的电子密度最高，其次是铜情形，特氟龙情形最低，这直接解释了所观察到的电感和电阻变化趋势。此外，由于鞘层

电压降与正离子密度成反比，如图8所示，不锈钢情景下观测到的正离子密度最高，因此对应的鞘层电压降也最高。此外，图13显示，对于取决于材料性质的不同猝灭系数，随着压力增加，等离子体主体区的电感和电阻以及鞘层电压降呈现一致的变化趋势。电感随压力的变化也与电子密度的变化成反比。此外，随着压力增加，电子与中性粒子之间的有效碰撞频率增强，从而导致电阻增加。另外，根据参考文献[37]，，在较高压力下，鞘层内电荷的减少更加明显，导致鞘层电压降进一步降低。

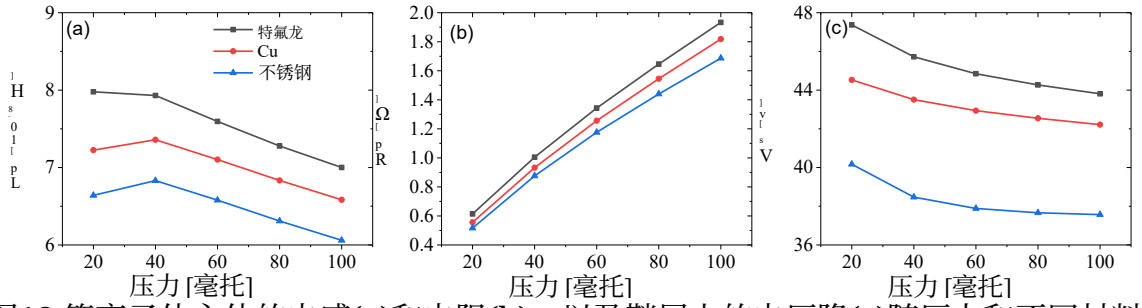
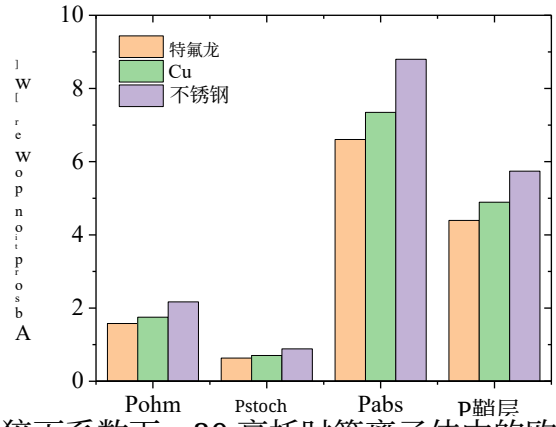


图13 等离子体主体的电感(a)和电阻(b)，以及鞘层上的电压降(c)随压力和不同材料对应的猝灭系数的变化。放电条件与图7相同



不同材料对应的不同猝灭系数下，20 毫托时等离子体中的欧姆加热P_{ohm}、随机加热P_{stoch}、鞘层耗散P_{sheath}以及总吸收功率P_{abs}。放电条件与图7相同

根据加热机制，等离子体中的总吸收功率P_{abs}可分为三部分：欧姆加热、随机加热和鞘层耗散。图14展示了欧姆加热功率P_{ohm}、随机加热功率P_{stoch} 、鞘层功率

耗散功率 P_{sheath}，以及压力为 20 毫托时，采用不同材料、不同 γa、γb 条件下的等离子体总吸收功率 P_{abs}。从图14可见，P_{sheath} 对总功率的贡献最大，而 P_{ohm} 和 P_{stoch} 的作用较小。此外，等离子体各区域的功率损耗以及总吸收功率，在不锈钢情形下最高，在特氟龙情形下最低。P_{sheath} 主要是正离子在鞘层电压降的加速作用下获得的能量。从图13(c)可见，不同材料对应的不同猝灭系数下，鞘层电压降呈现相反的变化趋势。不过，P_{sheath} 还与射频电流 $I_{rf}(t)$以及鞘层电压降 $V_s(t)$和 $I_{rf}(t)$之间的相位差有关。在 20 毫托时，一个射频周期内等离子体电流的峰值分别为：不锈钢 3.45 A、铜 2.99 A、特氟龙 2.70 A。尽管不锈钢情形下的鞘层电压降较低，但等离子体电流的这一变化趋势仍会使该情形下的 P_{sheath} 较高。P_{ohm} 和 P_{stoch} 也与等离子体电流有关，并受到其影响。这表明，等离子体电流的变化趋势可以解释不同情形下总吸收功率及其各组成部分的变化。随着压力升高，P_{ohm}显著增加，而 P_{sheath}则有所下降，这是由于电子与中性粒子之间的碰撞加剧，同时鞘层电压降降低。与此同时，P_{stoch}几乎没有变化。此外，P_{ohm} 是对 P_{abs} 贡献最大的组成部分之一。这些因素共同导致 P_{abs}升高。关于功率吸收及其各组成部分随压力变化的详细分析，见我们此前的研究 [37]。

4 结论

本研究系统考察了 O2(a1Δg) 和 O2(b1Σg⁺) 的猝灭系数变化对电容耦合 Ar/O_2 放电特性的影响。随着 O2(a1Δg) 或 O2(b1Σg⁺) 的猝灭系数增大，这些亚稳态物种的密度会降低，从而削弱 O2(a1Δg)、O2(b1Σg⁺) 与 O^- 之间的脱附反应，导致电子温度和等离子体电负性均升高。这进一步导致 Ar^+、$O2^+$ 和 O^- 的密度显著增加。对于中性粒子，改变 γa 对 O、O2(b1Σg⁺)、O2(A3Σu⁺, A3Δu, c1Σu⁻) 和 O^* 的密度影响甚微。相比之下，改变 γb 会使 O、O2(a1Δg)、O2(A3Σu⁺, A3Δu, c1Σu⁻) 和 O^* 的密度增加，同时 O_3 密度增加约两个数量级。增大 γb 还会使电子密度适度增加，而改变 γa 对电子密度几乎没有影响。这些结果表明，O2(b1Σg⁺) 在 Ar/O2 放电中也发挥着重要作用，不应被忽略。

本研究还考察了猝灭系数和压力对粒子密度及放电特性的影响，尤其关注不同材料对应的氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg⁺)猝灭系数。研究表明，在三种材料中，不锈钢情景下氧分子(a1Δg)和氧分子(b1Σg⁺)的密度均最低。这种降低会削弱氧分子(a1Δg)（或氧分子(b1Σg⁺)）与氧原子⁻之间的脱附反应，

从而增强电负性，进而提高电子温度。相比之下，铜情形下氧分子($a1\Delta g$)的密度最高，而特氟龙情形下氧分子($b1\Sigma g^+$)的密度最高。此外，在特氟龙情形下，氧分子($a1\Delta g$)和氧分子($b1\Sigma g^+$)的密度几乎相等，且在所有中性粒子中均为最高，凸显了它们在特氟龙情形下的主导作用。不同材料对应的氧分子($a1\Delta g$)和氧分子($b1\Sigma g^+$)猝灭系数的差异，会进一步影响各类带电粒子和中性粒子的密度。本研究全面分析了不同氧分子($a1\Delta g$)和氧分子($b1\Sigma g^+$)猝灭系数下各类粒子密度的变化。总体而言，这些粒子密度的变化与猝灭系数的影响、氧分子($a1\Delta g$)和氧分子($b1\Sigma g^+$)的密度，以及电负性和电子温度相关。结合粒子生成与损失通道的变化，对各类粒子密度的演变进行了系统解释。

此外，还分析了不同材料对应的不同猝灭系数下的电感、电阻和鞘层电压降。在不锈钢情况下，电感、电阻和鞘层电压降最低；而当 $O2(a1\Delta g)$ 和 $O2(b1\Sigma g^+)$ 的猝灭系数基于特氟龙时，这些参数最高。此外，在不锈钢情况下，等离子体各部分的功率损耗以及总吸收功率均最高；在特氟龙情况下则最低。这主要是因为不锈钢情况下的等离子体电流较高。未来，我们将基于该模型研究定制电压波形对放电特性以及粒子生成或损失的影响。

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会资助（项目编号：12475202、12405289），并得到国家留学基金管理委员会资助（编号：202306060179）。

附录表 A1 本研究中考虑的碰撞反应、反应速率系数及参考文献。

#	反应	速率系数（m^3s^{-1}）	参考文献
1	电子 + 氩→氩 + 电子	a	[43]
2	电子 + 氩→氩* + 电子	$9.73\times10^{-16}\times T_e^{-0.07}\times\exp(-11.69/T_e)$	[43]
3	电子 + 氩 → 氩+ + 2电子	$2.39\times10^{-14}\times T_e^{-0.57}\times\exp(-17.43/T_e)$	[43]
4	电子 + 氩* → 氩+ + 2电子	$2.05\times10^{-13}\times\exp(-4.95/T_e)$	[43]
5	电子 + 氩* → 氩 + 电子	2.0×10^{-13}	[43]
6	氩* + 氩* → 氩+氩+ +电子	6.2×10^{-16}	[43]

7	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$_2$ + 电子	$\exp(-30.7683+0.3531\times\ln(T_e)+0.2068\times(\ln(T_e))^2-0.0406\times(\ln(T_e))^3$	[43]
8	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子 + 电子	$4.23\times10^{-15}\times\exp(-5.56/T_e)$	[43]
9	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子* + 电子	$5.0\times10^{-14}\times\exp(-8.4/T_e)$	[43]
10	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子$^-$	$1.07\times10^{-15}\times T_e^{-1.39}\times\exp(-6.26/T_e)$	[43]
11	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$_2^+$ + 2电子	$2.34\times10^{-15}\times T_e^{-1.03}\times\exp(-12.9/T_e)$	[43]
12	电子 + 氧原子 → 氧原子 + 电子	$\exp(-30.9463+0.9484\times\ln(T_e))-0.14158\times(\ln(T_e))^2-0.0154\times(\ln(T_e))^3$	[43]
13	电子 +氧原子 → 氧原子* + 电子	$4.47\times10^{-15}\times$电子xp$(-2.286/T_e)$	[43]
14	电子 + 氧原子 → 氧原子$^+$ + 2电子	$9.0\times10^{-15}\times T_e^{0.7}\times$电子xp$(-13.6/T_e)$	[43]
15	电子 + 氧原子* → 氧原子$^+$ + 2电子	$9.0\times10^{-15}\times T_e^{0.7}\times\exp(-11.6/T_e)$	[43]
16	电子 + 氧 → 氧原子$^-$ + 2 电子	$1.73\times10^{-13}\times\exp(-5.76/T_e+7.3/T_e^2-3.48/T_e^3)$	[43]
17	O_2 +氧原子* → $_2 + O$ 氧原子	4.1×10^{-17}	[43]
18	氧原子* + 氧原子 → 氧原子 + 氧原子	8.1×10^{-18}	[43]
19	氧原子$_2^+$ +氧原子$^-$ → 氧原子$_2$ +氧原子	$1.5\times10^{-13}\times(300/T_g)^{0.5}$	[43]
20	氧原子$^+$ +氧原子$^-$ → 氧原子 +氧原子	$2.7\times10^{-13}\times(300/T_g)^{0.5}$	[43]
21	电子 + 氧原子$_2^+$ → 氧原子* + 氧原子	$2.2\times10^{-14}\times(T_e)^{-0.5}$	[43]
22	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$_2^*$ + 电子	$1.7\times10^{-15}\times$电子xp$(-3.1/T_e)$	[43]
23	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧 + 氧原子$^-$	$2.28\times10^{-16}\times\exp(-2.29/T_e)$	[43]
24	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2^+$ + 2电子	$9.0\times10^{-16}\times\exp(-11.6/T_e)$	[43]
25	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 2氧 + 电子	$4.2\times10^{-15}\times\exp(-4.6/T_e)$	[43]
26	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2$ + 电子	$5.6\times10^{-15}\times\exp(-2.2/T_e)$	[43]
27	氧原子$^-$ +氧原子 → 氧原子 $_2 + e$	1.4×10^{-16}	[43]
28	氧原子$^-$ + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_3$ + 电子	1.0×10^{-16}	[43]
29	电子 + 氧原子 $_3 \rightarrow O_2$ + 氧原子 + 电子	1.4×10^{-14}	[43]

30	电子 + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ + 氧原子$^-$	$2.12\times10^{-15}\times$电子$\exp(-0.93/T_e)$	[43]
31	O_2 +氩* → 氧原子$_2$ + Ar	1.12×10^{-15}	[43]
32	O_2 +氩$^+$ → 氧原子$_2^+$ +氩	1.2×10^{-17}	[43]
33	O_2 + 氩* → 氧原子 + O + 氩	5.8×10^{-17}	[43]
34	O + 氩* → 氧 + 氩	8.1×10^{-18}	[43]
35	O + 氩$^+$ → 氧$^+$ +氩	1.21×10^{-17}	[43]
36	氧原子$^-$ + 氩$^+$ → 氧原子 + 氩	2.7×10^{-17}	[43]
37	氧原子$_2^+$ +氧原子$^-$ → 3氧原子	$2.6\times10^{-14}\times(300/T_g)^{0.44}$	[29]
38	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$^+$ + 氧原子$^-$ + 电子	$7.1\times10^{-17}\times$电子温度$^{0.5}\times\exp(-17.0/$电子温度$)$	[29]
39	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$^+$ + 氧原子 + 2电子	$1.88\times10^{-16}\times$电子温度$^{1.699}\times\exp(-16.81/$电子温度$)$	[29]
40	氧原子$^+$ +氧原子$_2$ → 氧原子$_2^+$ +氧原子	$2.1\times10^{-17}\times(300/T_g)^{0.5}$	[29]
41	电子 +氧原子* → 氧原子 + 电子	$8.17\times10^{-17}\times\exp(-0.4/$电子温度$)$	[29]
42	电子 +氧原子$_2$ → 氧原子* + 氧原子* + 电子	$1.95\times10^{-16}\times$电子温度$^{0.22}\times\exp(-12.62/$电子温度$)$	[29]
43	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$^+$ + 氧原子 + 2电子	$1.88\times10^{-16}\times$电子温度$^{1.699}\times\exp(-15.83/$电子温度$)$	[29]
44	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子* + 氧原子$^-$	$9.93\times10^{-15}\times$电子温度$^{1.437}\times\exp(-7.44/$电子温度$)$	[29]
45	氧原子* + 氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子$_2^*$(a)	1.0×10^{-18}	[29]
46	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子 + 氧原子* + 电子	$1.29\times10^{-14}\times$电子温度$^{0.22}\times\exp(-11.64/$电子温度$)$	[29]
47	氧原子$^+$ + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ + 氧原子$_2$ + e	1.0×10^{-16}	[29]
48	氧原子 + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ +氧原子$_2$	$1.81\times10^{-17}\times\exp(2300/T_g)$	[29]
49	氧原子$_2$ + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ +氧原子$_2$ +氧原子	$7.26\times10^{-16}\times\exp(11400/T_g)$	[29]
50	氧原子$_2^*$(a) + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ + 氧原子$_2$ + 氧原子	$6.01\times10^{-17}\times\exp(-2853/T_g)$	[29]
51	氧原子$_2^+$ +氧原子$^-$ → 3氧原子	$2.6\times10^{-14}\times(300/T_g)^{0.44}$	[29]
52	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$^+$ + 氧原子$^-$ + 电子	$7.1\times10^{-17}\times$电子温度$^{0.5}\times\exp(-17.0/T_e)$	[29]
53	氧原子$^+$ + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2^+$ + 氧原子	2×10^{-17}	[34]
54	氧原子$^-$ + 氧原子$_2$ → O_2 + 氧原子 + 电子	2.4×10^{-18}	[34]

55	氧原子$_2^*$(a) + 氩$^+$ → 氧原子$_2^+$ + 氩	1.2×10^{-17}	[44]
56	激发态氧原子 + 氩$^+$ → 氧原子$^+$ + 氩	1.2×10^{-17}	[44]
57	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子 + 氧原子* + 电子	$3.49\times10^{-14}\times\exp(-4.29/\text{电子温度})$	[29]
58	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$_2^*$(b) + 电子	$3.24\times10^{-16}\times$电子xp(-2.218/T_e)	[29]
59	氧原子* + 氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子$_2^*$(b)	$2.56\times10^{-17}\times$电子xp(67/Tg)	[34]
60	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子$^+$ + 氧原子 + 2电子	$1.88\times10^{-16}\times\text{电子温度}^{1.699}\times\exp(-15.183/\text{电子温度})$	[29]
61	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2^*$(b) + 电子	$3.24\times10^{-16}\times\exp(-1.57/T_e)$	[29]
62	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子 + 氧原子$^-$	$4.19\times10^{-15}\times\text{电子温度}^{-1.376}\times\exp(-4.54/Te)$	[29]
63	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子$_2^+$ + 2电子	$2.34\times10^{-15}\times\text{电子温度}^{1.03}\times\exp(-10.633/Te)$	[29]
64	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 2氧 + 电子	$6.86\times10^{-15}\times\exp(-4.66/T_e)$	[29]
65	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧$_2$ + 电子	$9.72\times10^{-16}\times\exp(-0.591/\text{电子温度})$	[29]
66	氧原子$^-$ + 氧原子$_2^*$(b) → 氧$_2$ + 氧 + 电子	6.9×10^{-16}	[29]
67	氧原子 + O_2^*(b) → 氧原子 + O_2^*(a)	8.1×10^{-20}	[29]
68	氧 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧 + 氧原子$_2$	4×10^{-20}	[34]
69	氧原子$_2$ + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子$_2$ + 氧原子$_2^*$(a)	$3.79\times10^{-22}\times(300/Tg)^{-2.4}\times\exp(-281/Tg)$	[29]
70	氧$_2^*$(b) + 氩$^+$ → 氧$_2^+$ + 氩	1.1×10^{-16}	[44]
71	氧原子$_2^*$(b) + 氧原子$_3$ → 氧原子$_2$ + 氧原子$_2$ + 氧原子	1.5×10^{-17}	[29]
72	电子 + 氧原子$_2^H$ → 氧原子 + 氧原子* + 电子	$3.49\times10^{-14}\times\exp(-1.42/\text{电子温度})$	[29]
73	电子 + 氧原子$_2$ → 氧原子$_2^H$ + 电子	$1.13\times10^{-15}\times\exp(-3.94/T_e)$	[29]
74	电子 + 氧原子$_2^*$(b) → 氧原子$_2^H$ + 电子	$1.13\times10^{-15}\times\exp(-2.31/T_e)$	[29]
75	电子 + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2^H$ + 电子	$1.13\times10^{-15}\times\exp(-2.96/T_e)$	[29]
76	氧原子 + 氧原子$_2^H$ → 氧原子 + 氧原子$_2$	4.95×10^{-18}	[29]
77	氧原子 + 氧原子$_2^H$ → 氧原子* + 氧原子$_2^*$(b)	1.35×10^{-18}	[29]
78	氧原子 + 氧原子$_2^H$ → 氧原子* + 氧原子$_2^*$(a)	2.7×10^{-18}	[29]
79	氧原子$_2$ + 氧原子$_2^H$ → 2氧原子$_2^*$(b)	2.9×10^{-19}	[29]
80	电子 + 氧原子$_2^H$ → 氧 + 氧原子$^-$	$7.32\times10^{-16}\times\text{电子温度}^{-1.072}\times\exp(-0.468/\text{电子温度})$	[29]

81	电子 + 氧原子$_2^H$ → 2氧原子 +电子	$6.86\times10^{-15}\times\exp(-1.79/T_e)$	[29]
82	氧原子$_2^-$ + 氧原子$_2^*$(a) → 电子+氧原子$_2$ + 氧原子$_2$	2×10^{-16}	[29]
83	氧原子$_2^-$ + 氧原子$_2^*$(b) → 电子+氧原子$_2$ + 氧原子$_2$	3.6×10^{-16}	[29]
84	氧原子$^-$ +氧原子 → 氧原子$_2$ + O$^-$	1.755×10^{-16}	[34]
85	氧原子$^-$ +氧原子 → 氧原子$_3$ + e	2.145×10^{-16}	[29]
86	氧原子$_2^-$ +氧原子$_2^+$ → 氧原子$_2$ + 氧原子$_2$	$2\times10^{-14}\times$(气体温度/300)$^{0.5}$	[29]
87	氧原子$_2^-$ +氧原子$_2^+$ → 2氧原子 +氧原子$_2$	$2\times10^{-14}\times$(气体温度/300)$^{0.5}$	[29]
88	氧原子$_2^-$ +氧原子$^+$ → 氧原子 +氧原子$_2$	$2\times10^{-14}\times$(气体温度/300)$^{0.5}$	[29]
89	氧原子$^-$ + 氧原子$_3$ → $O_2 + O_2^-$	0.3×10^{-15}	[29]
90	氧原子$^-$ + 氧原子$_2^*$(a) → 氧原子 + 氧原子$_2^-$	4.75×10^{-17}	[29]
91	电子 + 氧原子$_3$ → 氧原子 + 氧原子$_2^-$	$9.76\times10^{-14}\times$电子温度$^{-1.309}\times\exp(-1.007/$电子温度$)$	[29]
92	氧原子$^-$ +氧原子$_2$ → 氧原子 + 氧原子$_2^-$	4.75×10^{-18}	[45]

注：（1）$_a$表示遵循麦克斯韦电子能量分布的电子碰撞截面积分。（2）电子温度 Te 的单位为 eV。背景气体温度 Tg 的单位为 K。（3）O_2^*(a)、O_2^*(b)、O_2^H 分别表示氧分子 O2(a1Δg)、氧分子 O2(b1Σg$^+$)、O_2(A3Σu$^+$, A3Δu, c1Σu$^-$)。

表 A2 表面反应、壁面猝灭和壁面复合系数。

#	反应	γ	参考文献
93	氧原子$_2^*$(a) → 氧原子$_2$	0.007	[34]
94	氧原子$_2^*$(b) → 氧原子$_2$	0.1	[34]
95	OH →氧原子$_2$	0.1	[34]
96	$O \rightarrow \frac{1}{2}O_2$	0.1438×exp(2.5069/p)	[34]
97	$O^* \rightarrow \frac{1}{2}O_2$	0.1438×exp(2.5069/p)	[34]
98	氧原子* → 氧原子	0.1	[34]
99	氩* →氩	0.1	[29]

100	氩$^+$ →氩	$u_{\mathrm{B,Ar^+}}\frac{A_{eff}}{V}$	[29]
101	氧原子$_2^+$ → 氧原子$_2$	$u_{\mathrm{B,O_2^+}}\frac{A_{eff}}{V}$	[29]
102	氧原子$^+$ → 氧	$u_{\mathrm{B,O^+}}\frac{A_{eff}}{V}$	[29]

注：(1) p 表示以毫托为单位的压力。(2) O_2^*(a)、O_2^*(b)、O_2^{H} 分别表示氧分子(a1Δg)、氧分子(b1Σg$^+$)、O_2(A3Σu$^+$, A3Δu, c1Σu$^-$)。

参考文献

[1] Makabe T and Petrovi´c Z 2006 等离子体电子学：微电子器件制造中的应用（泰勒与弗朗西斯出版社），第3–9页[2] Chabert P and Braithwaite N 2011 射频等离子体物理学（剑桥大学出版社）[3] Lieberman M A and Lichtenberg A J 2005 等离子体放电与材料加工原理（威利出版社），第1–750页[4] Fang G Y, Xu L N, Cao Y Q, et al. 2015 《化学通讯》51 1341.[5] Qu C, Sakiyama Y, Agarwal P, et al. 2021 《真空科学与技术杂志A辑》39 052403.[6] Nagamine M, Itoh H, Satake H, et al. 1998 国际电子器件会议 593[7] Kitajima T, Nakano T, Makabe T. 2008 《真空科学与技术杂志A辑》26 1308.[8] Vesel A, Kolar M, Doliska A, et al. 2012 《表面与界面分析》44 1565.[9] Huang S, Huard C, Shim S, Nam S K, Song I-C, Lu S and Kushner M J 2019 《真空科学与技术杂志A辑》37 031304[10] Kuboi N, Tasumi T, Komachi J and Yamakawa S 2019 《真空科学与技术杂志A辑》37 051004[11] Izawa M, Negishi N, Yokogawa K and Momonoi Y 2007 《日本应用物理学杂志》46 7870 [12] Shinoda K, Miyoshi N, Kobayashi H, Izawa M, Ishikawa K and Hori M 2019 《物理学杂志D辑：应用物理》52 475106[13] Donkó Z, Derzsi A, Vass M, Schulze J, Schuengel E and Hamaguchi S 2018 《等离子体源科学与技术》27 104008[14] Derzsi A, Vass M, Masheyeva R, Horváth B, Donkó Z and Hartmann P 2024 《等离子体源科学与技术》33 025005[15] Gudmundsson J T and Proto A 2019 《等离子体源科学与技术》28 045012[16] Wang L, Wen D Q, Zhang Q Z, Song Y H, Zhang Y R and Wang Y N 2019 《等离子体源科学与技术》28 055007[17] Vass M, Wilczek S, Lafleur T, Brinkmann R P, Donkó Z and Schulze J 2020 《等离子体源科学与技术》29 025019[18] Gudmundsson J T and Snorrason D A 2017 《应用物理学杂志》122 193302

[19] Lee B J, Efremov A, Nam Y and Kwon K-H 2020 等离子体化学与等离子体处理 40 1365[20] Tanimura T, Watanabe Y, Sato Y, Kabe Y and Hirota Y 2013 《应用物理学杂志》113 064102[21] Kitajima T, Nakano T and Makabe T 2008 《真空科学与技术杂志A辑》26 1308[22] Dong W, Gao Z Y, Wang L, Zhang M J, Tian C B, Liu Y X, Song Y H and Schulze J 2025 《等离子体源科学与技术》34 025008[23] Gao Z Y, Dong W, Tian C B, Jiang X Z, Dai Z L and Song Y H 2024 中国物理学 B 33 095203[24] Kitajima T, Nakano T and Makabe T 2006 应用物理快报88 091501[25] Gudmundsson J T, Lieberman M A. 2015 《等离子体源科学与技术》24 035016.[26] Proto A, Gudmundsson J T. 2018 《等离子体源科学与技术》27 074002.[27] Gibson A R, Gans T. 2017 《等离子体源科学与技术》26 115007.[28] Sun J Y, Zhang Q Z, Schulze J, et al. 2023 《等离子体源科学与技术》32 075003 [29] Gudmundsson J T, Thorsteinsson E G. 2007 《等离子体源科学与技术》16 399.[30] Gudmundsson J T. 2004 《物理学杂志D辑：应用物理》37 2073.[31] O'Brien Jr R J, Myers G H. 1970 化学物理学杂志53 3832.[32] Burrow P D. 1973 化学物理学杂志59 4922.[33] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T. 2010 《等离子体源科学与技术》19 055008.[34] Toneli D A, Pessoa R S, Roberto M, et al. 2015 《物理学杂志D辑：应用物理》48 325202.[35] Hannesdottir H, Gudmundsson J T. 2016 《等离子体源科学与技术》25 055002.[36] Gudmundsson J T, Hannesdottir H. 2017 AIP 会议论文集1811 120001.[37] Wang Y, Dong W, Zha ng Y F, Song L Q, Song Y H. 2025 中国物理学 B 待刊.[38] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T. 2009 《等离子体源科学与技术》19 015001.[39] Thorsteinsson E G, Gudmundsson J T. 2021 《物理学杂志D辑：应用物理》43 115201.[40] Bai X, Xu H W, Tian C B, Dong W, Song Y H, Wang Y N. 2023 中国物理学 B 32 125203[41] Bora B. 2025 《等离子体源科学与技术》24 054002.[42] Donkó Z, Schulze J, Heil B G, et al. 2009 《物理学杂志D辑：应用物理》42 025205.[43] Liu W, Wen D Q, Zhao S X, et al. 2015 《等离子体源科学与技术》24 025035.[44] Hsu C C, Nierode M A, Coburn J W, et al. 2006 《物理学杂志D辑：应用物理》39 3272.[45] Turner M M. 2015 《等离子体源科学与技术》24 035027.[46] Greb A, Niemi K, O'Connell D, et al. 2013 应用物理快报103 244101.[47] Perram G P, Determan D A, Dorian J A, et al. 1992 化学物理162 427.[48] Crannage R P, Dorko E A, Johnson D E, et al. 1993 化学物理169 267.