

Über die Temperaturabhängigkeit der Dichte von dünnen Kupferaufdampfschichten

A. Wagendristel und E. Söllner

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien

(Z. Naturforsch. 30 a, 44–47 [1975] ; eingegangen am 11. November 1974)

On the Temperature Dependence of the Density of thin Vacuum Deposited Copper Films

A short literature survey on the subject is given with special emphasis on discrepancies and contradictory interpretations of results. Our own experiments on thin copper films evaporated onto glass substrates at different condensation temperatures are reported. Density values were calculated from the film thickness, which was measured by Kiessig's method and from the deposited mass determined by atomic absorption spectrometry as well as gravimetric measurements. The density defect decreases with increasing film thickness, as already established, and also with temperature.

From these results together with those obtained from films which were deposited during a rapid temperature rise from the low substrate temperature to room temperature we conclude that the density defect is localized at the substrate–film boundary.

1. Einleitung

Untersuchungen zum Fragenkomplex einer bezüglich des Kompaktmaterials geringeren Dichte von dünnen Schichten reichen nahezu 50 Jahre zurück^{1–4}. Die gegenwärtige Entwicklung der Dünnschichttechnologie und die ständige Zunahme der Anwendungsmöglichkeiten dünner Schichten stellen diese Anomalie erneut in den Vordergrund. Da sich auch in der rezenten Fachliteratur widersprüchliche Interpretationen und Ergebnisse finden, erscheint eine neuerliche kritische Auseinandersetzung mit dem Problemkreis gerechtfertigt.

Im folgenden werden zunächst anhand des Schrifttums die offenen Fragen zusammengefaßt.

Die Dichteanomalie ist besonders im Bereich kleiner Schichtdicken auffällig ausgeprägt^{2–10}. Der Zusammenhang der Massenbelegung mit der Schichtdicke ist linear. Für verschwindende Schichtmasse wird ein extrapolierte Dickenwert $D_0 > 0$ ($D_0 \sim 50 \div 100 \text{ \AA}$) gefunden. Der auf die Dickenzunahme bezogene Massenzuwachs, d. h. die differentielle Dichte entspricht dem für das kompakte Material gültigen Wert^{8, 9, 11, 12}.

Bezüglich der Interpretation dieses weitgehend übereinstimmenden Befundes existieren unterschiedliche Auffassungen: Die naheliegende Deutung, daß die Nullpunktsdicke D_0 von konstanten systematischen Fehlern bei der Massen- oder Dickenbestimmung herrührt und auf diese Weise einen Dichte-

defekt vortäuscht, wird von⁸ und¹¹ sowie mit Einschränkungen von¹⁰ und¹¹ vertreten. Andererseits weisen jedoch weitere Besonderheiten in den physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise im optischen und röntgenoptischen Reflexionsverhalten oder in der elektrischen Leitfähigkeit auf einen realen Dichtedefekt hin. Ein homogen über das gesamte Schichtvolumen verteilter Dichtedefekt ist jedoch auszuschließen, da ein solcher eine vom Massivwert abweichende differentielle Dichte zur Folge hätte. Das Dichtedefizit kann demnach nur einen Teil des Schichtvolumens umfassen, während der restliche Teil die Dichte des Kompaktmaterials aufweisen muß. Die Nullpunktsdicke hätte in diesem Fall den physikalischen Sinn der Ausdehnung des loser gepackten Schichtbereiches. Hinsichtlich seiner Lokalisation existieren ebenfalls widersprüchliche Auffassungen. So wird beispielsweise ein an der Schichtoberfläche liegender schwammiger Bereich von⁶ und¹³ für wahrscheinlich gehalten. Zur Interpretation des Zusammenhangs von Masse und Dicke ist in diesem Fall eine Auffüllung der oberflächlichen Poren sowie eine ständige Neubildung derselben anzunehmen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung stehen⁵ und⁹, welche eine hohe Wachstumsfehlerdichte oder Gaseinlagerungen an der Schichtunterseite für das Dichtedefizit verantwortlich machen. In diesem Fall wird die Übereinstimmung der differentiellen Dichte mit dem für kompaktes Material gültigen Wert durch eine mit wachsender Dichte zunehmende strukturelle Qualität der Schicht erklärt.

Aus dieser kurzen Beschreibung geht hervor, daß über die Realität und die Lokalisation des Dichte-

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Wagendristel, Institut für Angew. Physik der Technischen Hochschule, A-1040 Wien, Karlsplatz 13.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

defektes bislang verschiedene Auffassungen vorliegen. Einen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu leisten, ist das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

2. Untersuchungsmethoden

Zur Messung der geometrischen Schichtdicke wurde in den meisten früheren Arbeiten die interferometrische Methode von Tolansky¹⁴ herangezogen. Die hierzu notwendigen Manipulationen an den Schichten, wie Ritzen, Überdampfen usw., aber auch eine etwaige Oberflächenrauigkeit geben häufig zu systematischer Fehlmessung Anlaß^{8, 10–12, 15}, so daß zunächst versucht wurde, die Existenz der Nullpunktsdichte mit Hilfe anderer Meßmethoden zu überprüfen.

2.1. Dickenmessung

Der Vorteil der Methode von Kiessig³, welche auch von⁷ zur Bestimmung der Dichte verwendet wurde, liegt in der Vermeidung jedweder nachträglicher Veränderung an der Schicht. Es nützt die unter streifender Inzidenz (im Bereich des Grenzwinkels der Totalreflexion) auftretenden Röntgen-Interferenzen, welche durch Überlagerung der an der Ober- und Unterseite der Schicht reflektierten Strahlung entstehen, aus. Die Beziehung

$$D = m \cdot \frac{\lambda}{4} \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 - 2\delta}}$$

legt die Winkellage der Maxima (m gerade) oder der Minima (m ungerade), welche an einer Schicht der Dicke D auftreten, fest. λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgen-Strahlung, δ das Dekrement des zugehörigen Brechungsindex. Zur Auswertung hinsichtlich D ist die richtige Identifikation der Reflexionsordnung m notwendig. Hierzu wird von Umrath¹⁶ ein Verfahren angegeben. In unserem Fall, in dem im Einklang mit dem Schrifttum^{5, 6, 8–10} Kupfer untersucht wurde, liegen die Grenzen des Verfahrens unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung bei 150 und 1500 Å. In diesem Bereich liegt die Genauigkeit zwischen 1 und 2%. An dünneren Schichten reduziert sich die Zahl der beobachteten Interferenzen, so daß eine Zuordnung unsicher wird. Kann die Dicke jedoch durch andere Verfahren approximativ angegeben werden, ist eine richtige Bestimmung der Ordnung auch dann möglich. Auf diese Weise kann die untere Grenze bis

zum Auftreten eines einzigen Maximums, im Falle von Kupfer und Cu-K α -Strahlung bis etwa 40 Å ausgedehnt werden.

2.2. Massenbestimmung

Zur naßchemischen Bestimmung kleiner Stoffmengen eignet sich die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit einer Nachweisgrenze von 0,002 ppm/ml¹⁷. Für Kupferschichten von $10 \text{ cm}^2 \times 50 \text{ Å}$ bedeutet dies eine höhere Genauigkeit als $\pm 1\%$. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Unabhängigkeit vom Kontaminierungszustand des Trägers sowie von etwaigen späteren Veränderungen wie oberflächliche Oxidation u. dgl. Zu ergänzenden Messungen an dickeren Schichten wird auch die gravimetrische Massenbestimmung herangezogen. Diese Methode ist nur im Falle größerer Massenbelegungen außerhalb des Rezipienten sinnvoll anwendbar, da der gleiche Zustand des Schichtträgers zwischen den zeitlich weit auseinanderliegenden Wägungen nur schwer einzuhalten ist (im Falle einer Wärmebehandlung der Schicht versagt die Methode wegen der unkontrollierbaren Desorption von Oberflächenschichten am Träger). Mit einer Wägegenauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ liegt die untere Grenze für Schichten der angegebenen Größe mit einem zulässigen Fehler von $\pm 2\%$ in der Masse bei etwa 500 Å.

3. Experimentelle Details

Die Herstellung der Schichten erfolgte durch Aufdampfen auf polierte Spiegelglasträger aus Ta-Schiffchen bei einem Druck von 10^{-5} torr. Die Aufdampftrate betrug durchwegs 100 Å/min. Zur Erfassung der Dickenabhängigkeit der Dichte wurden Proben im Bereich von 40 bis 6000 Å hergestellt. Die röntgenoptischen Untersuchungen erfolgten in einem Großwinkelgoniometer (Philips) mit gefilterter Kupfer K-Strahlung. Zur Massenbestimmung wurde eine AAS-Anlage Perkin-Elmer 290 B sowie eine Analysenwaage herangezogen.

4. Untersuchungsergebnisse

4.1. Dichte extrem dünner Schichten

In Abb. 1 ist die Dichte von Schichten, welche bei Raumtemperatur niedergeschlagen wurden, in einem weiten Bereich dargestellt. Der Bereich geringster Dicke ist in Form eines Masse-Dicke-Diagramms in Abb. 2 im Detail wiedergegeben. Hieraus kann eine Nullpunktsdicke von 35 Å ersehen werden. Sie liegt um etwa 25 bis 60 Å niedriger als Werte von⁹

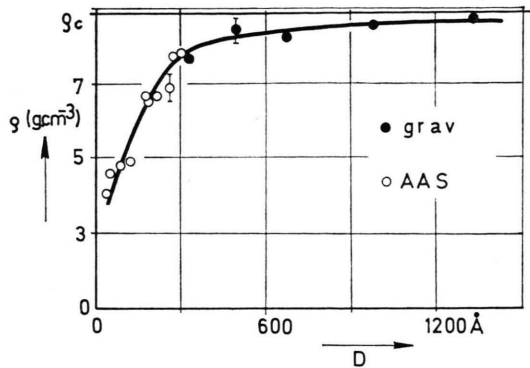


Abb. 1. Dickenabhängigkeit der Dichte dünner Kupferschichten, Kondensationstemperatur 20 °C.

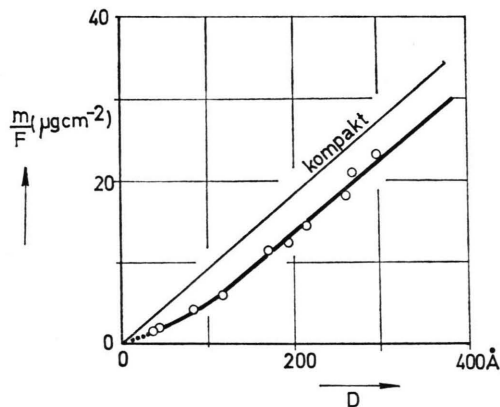


Abb. 2. Dickenabhängigkeit der Massenbelegung dünnster Kupferschichten, Kondensationstemperatur 20 °C.

und ¹¹, welche aus Messungen nach Tolansky stammen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit ¹⁵ und ⁷ und erhärtet die von ¹³ und ¹¹ gegebene Deutung, daß zumindest ein Teil der bislang in der Literatur angegebenen hohen Dichteabweichungen von einem systematischen Meßfehler vorgetäuscht wird. Die Messungen an dünnsten Schichten zeigen jedoch, daß der Zusammenhang zwischen Masse und Dicke auch in diesem Bereich einen physikalisch sinnvollen Verlauf mit verschwindender Nullpunktsdicke aufweist. Es ist daher anzunehmen, daß die Röntgen-Dicke keinen konstanten systematischen Fehler enthält und somit das festgestellte Dichtedefizit echt ist.

4.2. Temperaturabhängigkeit der Nullpunktsdicke

Zur Erhärtung obiger Schlußfolgerung wurden auch Untersuchungen an bei einer Kondensationstemperatur von -140 °C sowie 300 °C niedergeschlagenen Schichten durchgeführt. Diesen Messungen liegt die Überlegung zugrunde, daß ein von kon-

stanten Meßfehlern hervorgerufener Wert D_0 von den Herstellungsbedingungen unabhängig sein muß, während ein realer Dichtedefekt in Form von Strukturdefekten sehr wohl eine solche Abhängigkeit erwarten läßt. Die Kondensationstemperatur wurde wegen ihres ausgeprägten Einflusses auf die Bildungs- und Wachstumskinetik ¹⁸ als variabler Herstellungsparameter gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Abb. 3 dargestellt. Hieraus ist

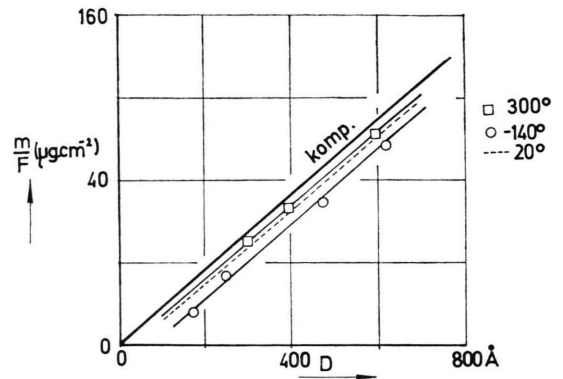


Abb. 3. Dickenabhängigkeit der Massenbelegung, Kondensationstemperatur -140°, 20°, 300 °C.

ersichtlich, daß sich die einzelnen Zusammenhänge lediglich in der Nullpunktsdicke unterscheiden: D_0 (-140 °C) = 70 Å, D_0 (300 °C) = 25 Å gegenüber D_0 (20 °C) = 35 Å. Auf Grund dieses eindeutigen Ergebnisses kann ein realer Dichtedefekt als erwiesen gelten. Die Übereinstimmung des Anstiegs aller Diagramme zeigt, daß dickere Schichten unabhängig von der Kondensationstemperatur die gleiche differentielle Dichte wie Massivmaterial besitzen.

4.3. Lokalisation des Dichtedefektes

Die im vorigen Abschnitt gefundenen Ergebnisse erlauben eine Lokalisation des Dichtedefektes auf folgende Weise: Es werden Schichten so hergestellt, daß ein Teil bei der Substrattemperatur T_1 , der Rest hingegen bei T_2 niedergeschlagen wird. Erfolgt die Temperaturänderung hinreichend rasch, ohne daß dabei die Kontinuität des Aufdampfvorganges gestört wird, so muß die Nullpunktsdicke $D_0(T)$ dem T_1 zugehörigen Wert entsprechen, während der Wert $D_0(T_2)$ zu erwarten ist, wenn der Dichtedefekt an der Oberfläche liegt. Zur Veranschaulichung dieser Überlegung dient Abbildung 4. Die Ergebnisse solcher Experimente, bei welchen die Substrattemperatur durch rasches Gegenheizen des Trägers von

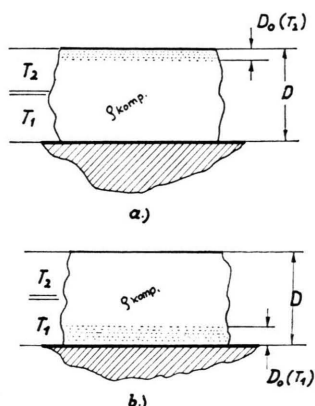


Abb. 4. Schematischer Schichtaufbau bei Variation der Kondensationstemperatur während der Herstellung. a) Dichtedefekt an der Oberseite; b) Dichtedefekt an der Unterseite.

–140 °C auf 20 °C erhöht wurde, sind in Abb. 5 wiedergegeben (der Periode der Temperaturerholung von etwa 0,5 min entspricht ein Schichtbereich von 50 Å gegenüber einer Totaldicke von 470, 870 und 1300 Å). Die Meßpunkte sind eindeutig dem

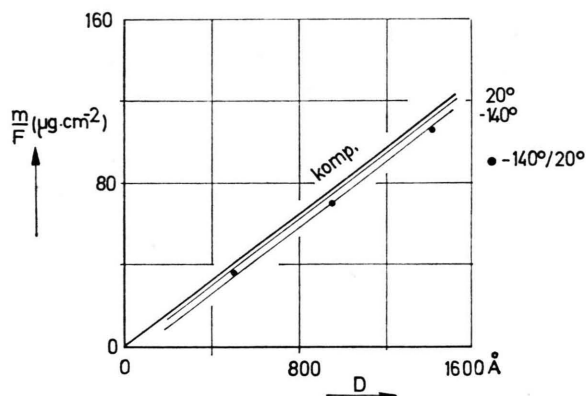


Abb. 5. Massenbelegung von Schichten, die je zur Hälfte bei –140 °C und bei 20 °C niedergeschlagen wurden.

für –140 °C gültigen Zusammenhang zuzuordnen. Hieraus ist zu schließen, daß sich der Dichtedefekt an der Substratseite der Schicht befindet. Dies ist auch von der Bildungskinetik von dünnen Schichten

her verständlicher als eine poröse Oberfläche. Das Schichtwachstum erfolgt nach der Bekeimungsphase auch durch laterales Wachstum der gebildeten Inseln. Hierbei kommt es zur Wechselwirkung mit adsorptiv gebundenen Restgasatomen, welche im Zuge des weiteren Schichtwachstums in die locker gepackten Bereiche, d. h. in die Korngrenzen verdrängt werden. Zunehmende Dicke bringt schließlich einen intensiveren Kontakt der Körner, so daß die differentielle Dichte schließlich den Wert des Kompaktmaterials aufweist. Da bei tieferen Kondensationstemperaturen einerseits mehr Restgas gebunden, andererseits aber auch die Keimzahl größer wird und damit ein verzweigtes Korngrenzenetz entsteht, ist auch der lockerer gepackte Bereich stärker ausgeprägt und die höhere Nullpunktsdicke erklärlich. Analoges gilt für hohe Substrattemperaturen.

5. Schlußbetrachtungen

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die aufgeworfenen Fragen bezüglich der Existenz eines realen Dichtedefektes sowie seiner Lokalisation durch gezielte Experimente geklärt werden konnten. Weitere Untersuchungen unter Verwendung von bislang zur Dichtebestimmung nicht herangezogenen Methoden (z. B. das Diamantnadelverfahren zur Dickenbestimmung) wären eine sinnvolle Ergänzung der bisher vorliegenden Arbeiten. Ebenso aufschlußreich wären Dichtemessungen an Schichten, welche auf weitgehend kontaminationsfreie Träger, wie z. B. Spaltflächen oder durch Aufdampfen hergestellte jungfräuliche Flächen im Ultrahochvakuum niedergeschlagen werden.

Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie vom Theodor-Körner-Stiftungsfonds finanziell unterstützt.

Herrn Dr. W. Weiß danken wir für Diskussionen und Literaturhinweise sowie Herrn Prof. Dr. F. Lihl für sein Interesse an dieser Arbeit.

¹ L. Stauß, Phys. Rev. **31**, 491 [1928].

² L. Hamburger, Ann. Phys. **10**, 649 [1931].

³ H. Kiessig, Ann. Phys. **10**, 729 [1931].

⁴ R. Riedmüller, Ann. Phys. **20**, 377 [1934].

⁵ M. S. Blois u. L. M. Rieser, J. Appl. Phys. **25**, 338 [1954].

⁶ L. G. Parratt, Phys. Rev. **95**, 359 [1954].

⁷ N. Wainfan, N. J. Scott u. L. G. Parratt, J. Appl. Phys. **30**, 1604 [1959].

⁸ A. R. Wolter, J. Appl. Phys. **36**, 2377 [1965].

⁹ H. Ebel u. F. Hengstberger, Z. Naturforsch. **25a**, 1984 [1970].

¹⁰ W. W. Weiss, Angew. Phys. **32**, 362 [1972].

¹¹ H. Dahl, C. v. Fragstein u. G. Schulz, Z. Physik **217**, 407 [1968].

¹² P. Bousquet, J. Phys. **24**, 161 [1962].

¹³ W. W. Weiss, Dissertation TH Wien 1970.

¹⁴ S. Tolansky, Multiple Beam Interferometry, Oxford Univ.-Press, New York 1948.

¹⁵ W. Hink u. W. Petzold, Z. Angew. Phys. **10**, 135 [1958].

¹⁶ W. Umrath, Z. Angew. Phys. **22**, 46 [1967].

¹⁷ H. L. Kahn, J. Chem. Education **43**, No 12 [1966].

¹⁸ Zum Beispiel L. Maissel u. R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, Acad. Press New York 1970.

Population Densities and Ionization Coefficients of Fast Transient Hydrogen Plasmas

M. Cacciatore and M. Capitelli

Centro di Studio per la Chimica dei Plasmi del C.N.R.
Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari, Bari, Italy

(Z. Naturforsch. **30 a**, 48–54 [1975]; received September 17, 1974)

Population densities and ionization coefficients of transient hydrogen plasmas have been calculated for typical ionization and recombination conditions. The results have been obtained by solving a system of differential equations by means of the Runge-Kutta method. Each equation describes the temporal evolution of a quantum state belonging to the plasma. Two initial conditions have been studied: i) The number density populations of the excited states are in Saha equilibrium with the electrons ii) the densities of excited states are equal to zero, whereas the initial condition for the ground state density is characterized by a non-equilibrium parameter $b_1(t=0) = n_1/n_{1E}$, which has been varied from 10^6 to 10^{-2} . Typical results for electron number densities n_e ranging from 10^8 to $2.5 \cdot 10^{13}$ p/cm³ and electron temperatures ranging from $T = 8000$ to 16000 °K are presented and discussed.

1. Introduction

Population densities and ionization coefficients of hydrogen plasmas have been calculated by many authors by using the quasistationary model (QSS) of Bates et al.¹. According to this model, the population densities of all excited states, n_i , obey the stationary state condition ($\partial n_i / \partial t = 0$), while the ground state density is transient ($\partial n_1 / \partial t \neq 0$). The QSS model is usually justified on the basis of the shorter relaxation times of the excited states as compared with the corresponding ground state relaxation time.

In this work the QSS hypothesis have been removed; the aim is to study the transient behaviour of population densities and of ionization coefficients before the achievement of the QSS conditions.

The analysis of the problem follows that recently used by Limbaugh and Mason² for recombining helium plasmas. These authors, however, did not consider ionizing plasmas, which are indeed important under many experimental situations. More-

over, some problems not considered in the paper of Limbaugh and Mason, such as the influence of the location of the critical level and the influence of the selection of the initial conditions on the temporal evolution of population densities and of ionization coefficients, will be considered.

A part from some unpublished work quoted by Limbaugh and Mason, there exists an other paper on transient hydrogen plasmas by Gordiets et al.³. A comparison of the present results with those of Gordiets et al. is rather difficult, because these authors were concerned with the effects of sudden changes in the plasma parameters.

2. The Master Equation

The temporal evolution of the population density n_i of the i th quantum state belonging to an atomic hydrogen plasma [$H(i)$, H^+ and electrons e] can be written as

$$\begin{aligned} \delta n_i / \delta t = & n_e \sum_{j \neq i} n_j K_{ji} + n_e^2 n_+ K_{ci} - n_i n_e (K_{ic} + \sum_{j \neq i} K_{ij}) + n_e^2 \beta_i + \sum_{j > i} n_j A_{ji} \\ & + n_i \sum_{j < i} (1 - \lambda_{ij}) A_{ij} - n_i \sum_{j < i} A_{ij} - n_e^2 (1 - \lambda_i) \beta_i - \sum_{j > i} n_i (1 - \lambda_{ji}) A_{ji} . \end{aligned} \quad (1)$$

Equation (1) refers to a homogeneous transient plasma in which only radiative and electron collision processes are effective in populating and depopulating the levels.

The rate coefficients appearing in Eq. (1) are those for collisional ionization (K_{ic}) and recombination (K_{ci}), collisional excitation (K_{ij} , $i < j$) and deexcitation (K_{ji} , $i > j$), spontaneous radiative

Reprint requests to Dr. M. Capitelli, Dipartimento di Chimica dell'Università Via Amendola 173, 70125 Bari, Italy.

Presented to the "Second Europhysics Study Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases", Innsbruck 3–5 september 1974.

transitions (A_{ij}) and radiative recombination (β_i). They have been calculated according to the recent work of Johnson⁴. The radiative reduction parameters λ_{ij} and λ_i take into account the processes of photoabsorption (bound-bound transitions) and photoionization (bound-free transitions) in optically thick plasmas⁵.

The system of differential equations typified by Eq. (1) can be solved by adding the auxiliary condition

$$-\delta n_e/\delta t = \sum_i \delta n_i/\delta t = \gamma(t) n_e n_+ \quad (2)$$

and by considering the temperature as a parameter (see Reference²). It has been numerically integrated by means of the Runge-Kutta method as modified by Gill⁶. The dimension of the systems depends on the number of quantum states n^* considered. In the present study we have inserted 20 quantum states; this choice will be discussed later. The temporal evolution of the population densities n_i can therefore be obtained if one knows the distribution of n_i at a given time t . In the present study two initial conditions have been arbitrarily selected 1) the n_i 's have been considered to be in Saha's equilibrium with the electrons 2) the n_i 's have been assumed to be zero, whereas the ground state population ($i=1$) has been characterized by a non-equilibrium coefficient $b_1(t=0) = n_1/n_{1E}$ which has been varied from 10^6 to 10^{-2} . It is worth noting that under condition (1) for the excited states the condition $b_1(t=0) = 1$ indicates an equilibrium state; this state is changed by the onset of radiative processes.

The temporal evolution has been allowed to achieve in some cases the quasistationary conditions $\delta n_i/\delta t = 0$ for $i > 1$,

$$(3a)$$

$$\delta n_1/\delta t = -\delta n_e/\delta t = \gamma n_+ n_e = (\alpha - S n_1/n_+) n_+ n_e \quad (3b)$$

where α and S denote the collisional radiative recombination and ionization coefficients respectively. The condition $[\delta n_i/\delta t = 0]_{i>1}$ yields a system of linear equations, which can be solved by taking the electron number density n_e , the ground state number density n_1 and the temperature T as parameters.

The solutions are usually expressed by means of the coefficients $r_0(i)$ and $r_1(i)$ which are related to the Saha decrements b_i through

$$b_i = n_i/n_{iE} = r_0(i) + r_1(i) n_1/n_{1E} \quad (4)$$

(subscript E refers to equilibrium conditions).

The coefficient γ appearing in Eqs. (2), (3b) defines the type of plasma; $\gamma < 0$ indicates an ionizing plasma and $\gamma > 0$ a recombining one. It should be noted that according to the value of n_1/n_{1E} one can pass from recombining to ionizing plasmas; this becomes evident under the quasistationary conditions, since in this case both α and S do not depend on n_1/n_{1E} .

3. Results

a) Ionizing Plasmas

Figure 1 shows the temporal evolution of $\delta n_1/\delta t$ to $\delta n_5/\delta t$ and of $\delta n_e/\delta t$ for an ionizing plasma [$b_1(t=0) = 10^6$, $n_e = 10^{12}$ p/cm³, $T = 16000$ °K]; the number densities of the excited states at $t=0$ have been calculated from the Saha equation. It is

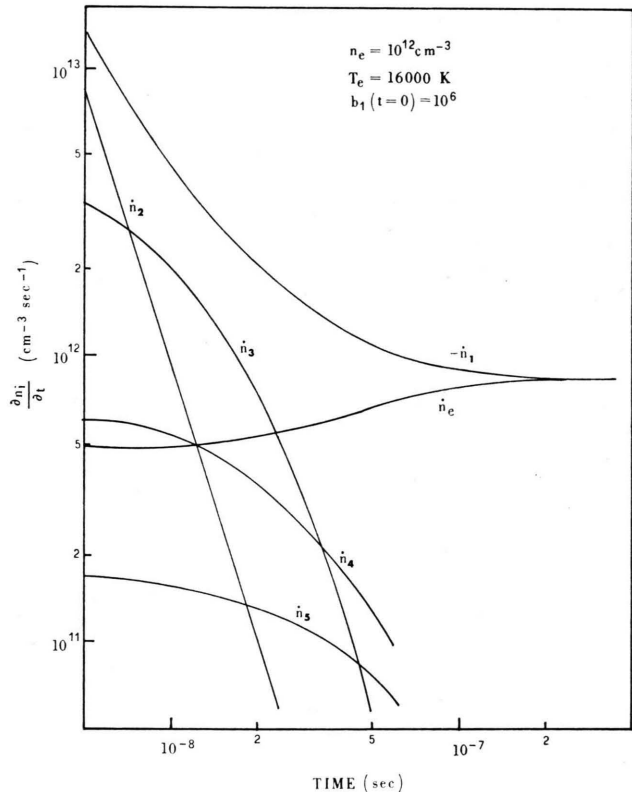


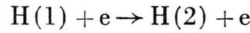
Fig. 1. Values of $\delta n_i/\delta t$ as a function of time ($\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$).

interesting to note that in the early part of the evolution (times of the order of $5 \cdot 10^{-9}$ sec) the temporal derivatives of the first excited states exceed the corresponding value for the electrons.

The approach to the QSS conditions is clearly shown; in order to understand this approach, Eq. (1) can be subdivided into the different contributions populating and depopulating a given quantum state i . One can write

$$\delta n_i / \delta t = c_{pi}(t) - c_{di}(t) + r_{pi}(t) - r_{di}(t) \quad (5)$$

where $c_{pi}(t)$ and $r_{pi}(t)$ are the collisional and radiative population rates respectively and $c_{di}(t)$ and $r_{di}(t)$ denote the corresponding depopulation rates. The different terms in Eq. (5) have been reported in Table 1 at different times for the quantum state $i=2$ chosen as an example. We can see that the term $c_{pi}(t)$ is constant during the temporal evolution, due to the fact that this term derives almost completely from the process



the rate of which $n_1 n_e K_{12}$ does not depend on the time (n_1 and n_e are in fact practically constant dur-

ing the time evolution, despite the large variations in $\delta n_1 / \delta t$ and $\delta n_e / \delta t$). As for the collisional depopulation rate $c_{di}(t)$ we note an increase in time due to the increased number density of level 2. The radiative population and depopulation rates show a similar behaviour. All terms go towards stationary values with time; the final result is the approach of $\delta n_2 / \delta t$ to zero. Figure 2 shows the behaviour of Saha decrements $b_i(t)$ as a function of time for the same conditions as considered in Fig. 1; in the same figure are also indicated the values of b_i calculated according to the QSS model (see Reference ⁷). It is interesting to note that the different quantum states reach the QSS values at different times; in particular the times increase with the principal quantum number. This result is in agreement with the relaxation times of the excited states, which increase in the same way. For example, the ratio of the times of the quantum states 2 and 3 for

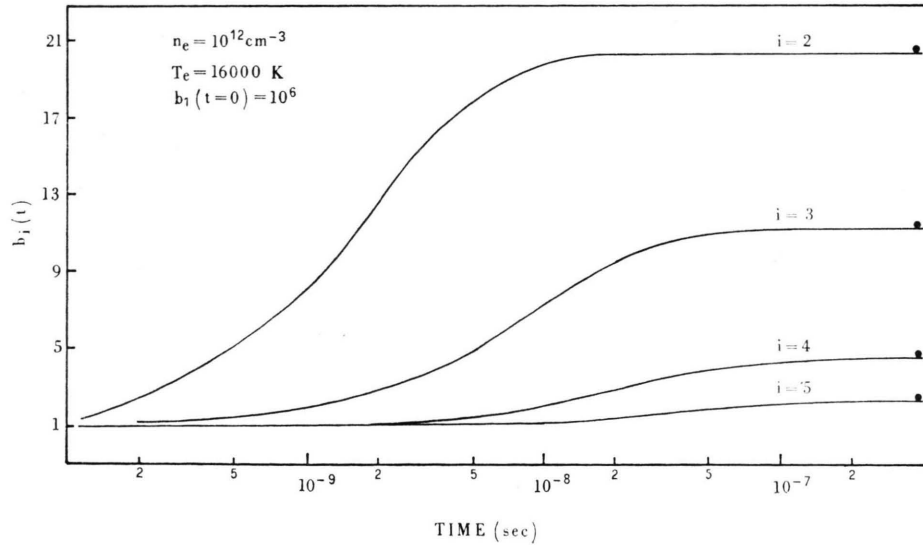


Fig. 2. Saha decrements $b_i(t)$ as a function of time ($\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$).

Table 1. Values of the collisional and radiative rates for the quantum state $i=2$ [$b_1(t=0) = 10^6$, $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $T = 16000 \text{ }^\circ\text{K}$, $\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$].

Time (sec)	$\delta n_2 / \delta t$	$c_{p2}(t)$	$c_{d2}(t)$	$r_{p2}(t)$	$r_{d2}(t)$
1.0 (-9)	5.41 (13)	9.05 (13)	1.60 (10)	6.39 (11)	3.69 (12)
5.0 (-9)	8.58 (12)	9.05 (13)	3.61 (10)	1.39 (12)	8.33 (13)
1.0 (-8)	1.03 (12)	9.05 (13)	3.97 (10)	2.00 (12)	9.14 (13)
5.5 (-8)	6.69 (9)	9.05 (13)	4.06 (10)	3.05 (12)	9.35 (13)
1.09 (-7)	8.13 (8)	9.05 (13)	4.06 (10)	3.11 (12)	9.36 (13)
3.43 (-7)	1.24 (6)	9.05 (13)	4.06 (10)	3.12 (12)	9.36 (13)
1.0 (-9) = 1.0 10^{-9}					
units for $\delta n_2 / \delta t$, $c_p(t)$... $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$					

Table 2. Values of $b_i(t)$ for $i = 2, 3, 4$ [$b_1(t=0) = 10^6$, $n_e = 2.69 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $T = 16000 \text{ }^\circ\text{K}$, $\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$].

Time (sec)	$b_2(t)$	$b_3(t)$	$b_4(t)$
1.0 (-10)	23.3	3.6	1.3
2.0 (-10)	44.5	6.3	1.7
5.0 (-10)	102.6	13.9	2.7
1.0 (-9)	183.1	26.1	4.4
2.0 (-9)	297.0	48.5	7.9
7.0 (-9)	470.1	124.1	23.0
1.0 (-8)	485.2	149.0	29.3
2.0 (-8)	492.1	183.0	39.1
5.5 (-8)	493.4	192.4	42.1

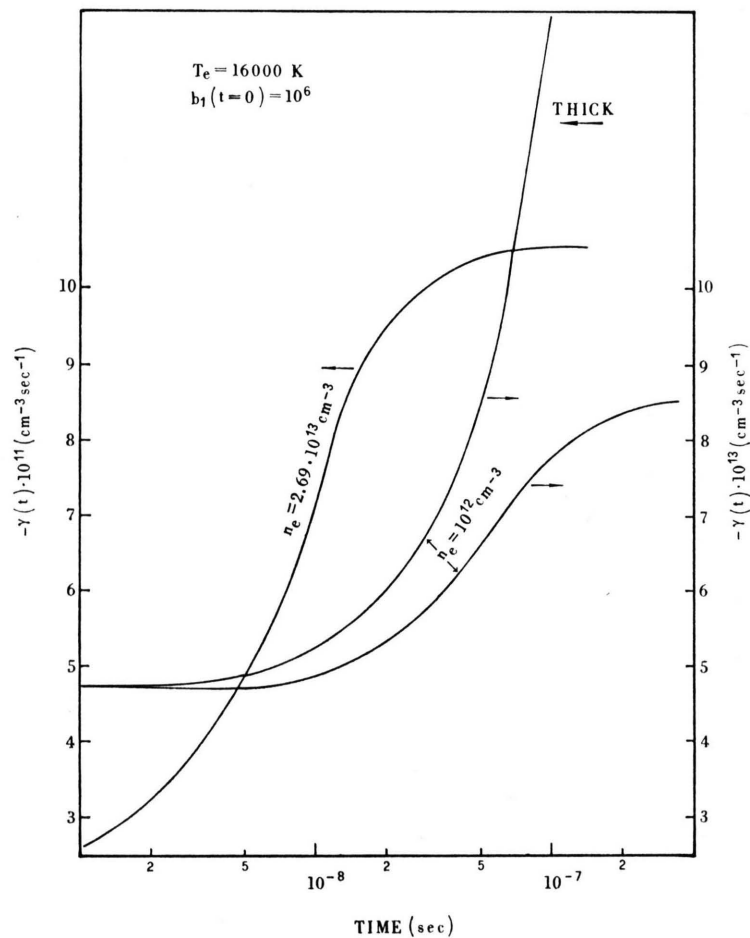


Fig. 3. Values of $\gamma(t)$ as a function of time for different electron number densities (thick plasma: $\lambda_{1j}=\lambda_{2j}=\lambda_1=\lambda_2=0$; for the other plasmas: $\lambda_{ij}=\lambda_i=1$).

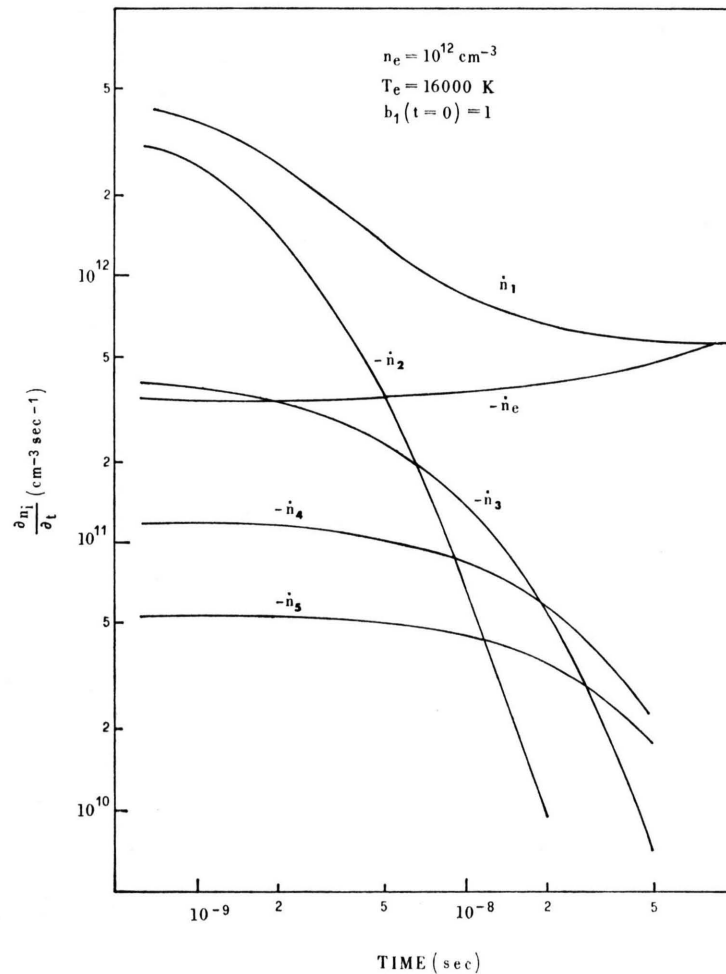


Fig. 4. Values of $\delta n_i/\delta t$ as a function of time ($\lambda_{ij}=\lambda_i=1$).

achieving the QSS conditions, derived from Fig. 2, is approximately 1/4, while approximately the same ratio can be derived from the usual relaxation times. Table 2 shows the Saha decrements $b_i(t)$ for selected values of i at $n_e = 2.69 \cdot 10^{13} \text{ p/cm}^3$ [$b_1(t=0) = 10^6$, $T = 16000 \text{ }^\circ\text{K}$, $\lambda_{ij} = 1$, $\lambda_i = 1$]. We note that the overpopulation of the excited states is rather regular during time. The $\gamma(t)$ coefficients, as calculated from Eq. (2), are given in Fig. 3 for the two conditions previously examined. The behaviour of the two plasmas is similar; the main difference is the time necessary for the two plasmas to reach a constant value (for $n_e = 2.69 \cdot 10^{13}$, $t = 5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$; for $n_e = 10^{12} \text{ p/cm}^3$ $t = 3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$). Also reported in Fig. 3 are the values of $\gamma(t)$ for a thick plasma [$n_e = 10^{12}$, $b_1(t=0) = 10^6$, $T = 16000 \text{ }^\circ\text{K}$, $\lambda_{1j} = \lambda_{2j} = \lambda_1 = \lambda_2 = 0$]; one can note a larger variation of $\gamma(t)$ as compared with the previous cases.

b) Recombining Plasmas

Figure 4 shows the temporal behaviour of $\delta n_i / \delta t$ for $i \leq 5$ and $\delta n_e / \delta t$ for a typical recombining condition [$b_1(t=0) = 1$, $n_e = 10^{12}$, $T = 16000 \text{ }^\circ\text{K}$, $\lambda_{ij} = 1$, $\lambda_i = 1$]; besides the sign of the derivatives, the approach to QSS conditions is similar to that shown in Figure 1. Figure 5 shows the values of

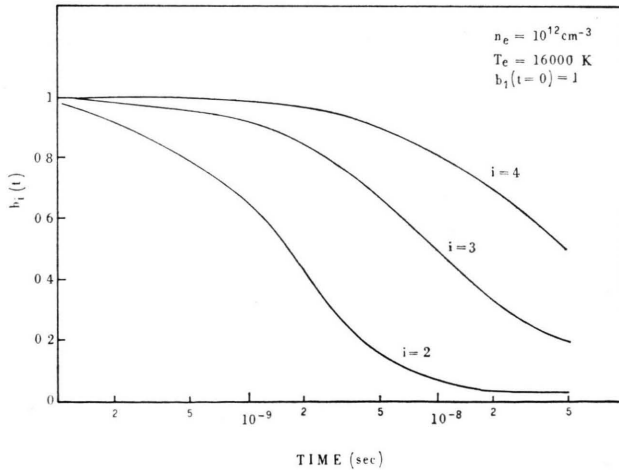


Fig. 5. Saha decrements $b_i(t)$ as a function of time ($\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$).

$b_i(t)$ for selected values of i as a function of time. It is worth noting that the values of $b_i(t)$ are practically independent of n_1 during the time evolution (the range of $b_1(t=0)$ studied is $10^{-2} - 10^2$); this result can be easily justified by the QSS conditions,

for which b_i is given by the coefficient $r_0(i)$ which, in turn, is independent of n_1 .

Figure 6 shows the behaviour of $\gamma(t)$ at different electron number densities. It should be noted that the temporal evolution of $\gamma(t)$ is zero at low n_e and it increases with increasing n_e . This point can be

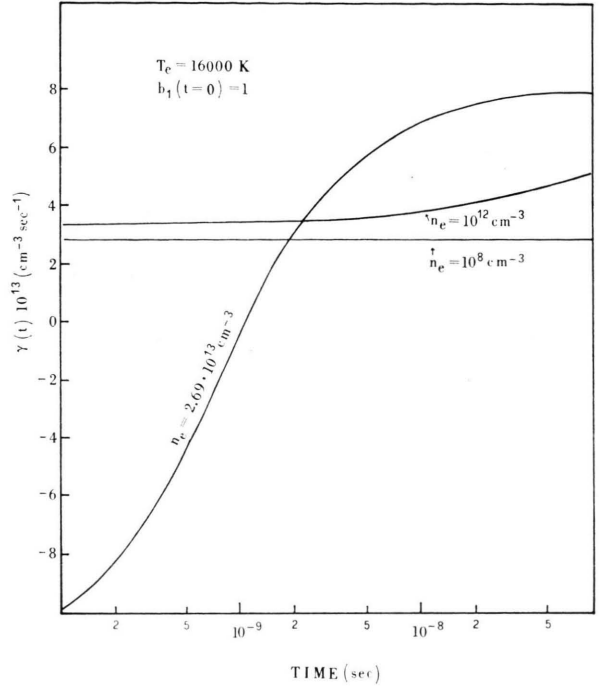
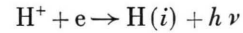


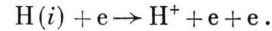
Fig. 6. Values of $\gamma(t)$ as a function of time for different electron number densities ($\lambda_{ij} = \lambda_i = 1$).

understood on the basis of the different processes which create and destroy electrons. At low n_e the processes responsible are those relative to the photo-recombination



the rate of which is represented by the term $n_e^2 \sum_i \beta_i$. This term is constant since n_e does not change appreciably with time.

At high n_e other processes start contributing, i. e.



The rate of this process depends on n_i which in turn presents temporal variations; as a consequence we observe the trends of Figure 6. An other important point which can be drawn from Fig. 6 is that at high n_e ($n_e = 2.69 \cdot 10^{13} \text{ p/cm}^3$) in the early part of temporal evolution (times of the order of 10^{-9} sec) the plasma behaves as an ionizing plasma ($\gamma < 0$).

Once more this point can be explained on the basis of the collisional processes working in the plasma; in the early part of the evolution, in fact, the ionization collisional term $n_e \sum_i n_i K_{ic}$ is greater than the radiative recombination term. As the plasma evolves, the collisional ionization term decreases due to the underpopulation of the excited states and the radiative recombination becomes the leading term. As a consequence, the plasma evolves from a regime of ionization ($\gamma < 0$) to a regime of recombination ($\gamma > 0$). It is interesting to note that the greater contribution to the sum $n_e \sum_i n_i K_{ic}$ comes from the low lying levels, since the contribution coming from the high lying levels is compensated by the inverse processes, due to the fact that these levels are in equilibrium with the electrons..

4. Choice of the Initial Conditions

So far all plasmas have been studied starting at $t=0$ with an equilibrium distribution amongst the excited states. We compare now these results with the corresponding values obtained by imposing at $t=0$ $n_i=0$ for $i>1$.

Values of $b_i(t)$ and $\gamma(t)$ calculated according to the two different initial conditions have been listed in Tables 3 and 4 for a typical ionizing condition [$b_1(t=0)=10^6$, $n_e=10^{12}$ p/cm³, $T=16000$ °K, $\lambda_{ij}=1$, $\lambda_i=1$].

One can note that the temporal evolution of the Saha decrement $b_i(t)$ is similar in the two cases, even though the numerical values are different (specially for high lying excited levels) before reaching the QSS conditions. It is evident that the

sets of $b_i(t)$ values go towards the same QSS values, since these values do not depend on the initial conditions. It should also be noted that since the quantum states reach their QSS values in times proportional to their relaxation times, the differences in the values of $b_i(t)$ originating from the choice of the initial conditions last longer for the excited states. In Table 4 we compare the values of $\gamma(t)$ obtained from the different initial conditions; it can be noted a completely different behaviour in the values of $\gamma(t)$. In particular, starting with $n_i=0$ for $i>1$, the plasma behaves in the early part of the evolution as a recombining plasma. This behaviour can be explained by inspecting the master equation of the electrons, which can be written for an optically thin plasma as follows:

$$\delta n_e / \delta t = n_e \left(\sum_i n_i K_{ic} - n_e^{-2} \sum_i K_{ci} - n_e \sum_i \beta_i \right). \quad (6)$$

Starting at $t=0$ with $n_i=0$ the only positive contribution to $\delta n_e / \delta t$ comes from the ionization of the ground state, so that the negative terms dominate in Eq. (6); during the temporal evolution, however, the excited states become overpopulated and other terms contribute to $\sum_i n_i K_{ic}$. As a consequence we

observe the transition from a recombining to an ionizing plasma. From this point of view both types of plasma present a similar temporal evolution leading to the same γ values.

5. Accuracy of the Results

The following points should be considered in order to discuss the accuracy of the present results i) the selection of the cross sections ii) the number of equations considered.

Table 3. Values of $b_i(t)$ calculated starting at $t=0$ with different initial conditions a) $n_i(t=0)$ for $i>1$ from Saha's equation, b) $n_i(t=0)=0$ for $i>1$ [$b_1(t=0)=10^6$, $n_e=10^{12}$ cm⁻³, $T=16000$ °K, $\lambda_{ij}=\lambda_i=1$].

Time (sec)	$b_2(t)$		$b_4(t)$		$b_{10}(t)$	
	a	b	a	b	a	b
1.56(-10)	2.3	1.4	1.0	2.1(-2)	1.0	2.1(-3)
7.81(-10)	6.8	6.1	1.1	1.1(-1)	1.0	1.0(-2)
1.10(-9)	8.6	8.0	1.2	1.5(-1)	1.0	1.5(-2)
5.00(-9)	18.5	18.1	1.5	6.4(-1)	1.0	6.8(-2)
1.00(-8)	20.0	20.0	2.0	1.2	1.0	1.2(-1)
5.00(-8)	20.5	20.5	3.8	3.4	1.1	4.8(-1)
8.00(-8)	20.5	20.5	4.2	4.0	1.1	7.0(-1)
1.00(-7)	20.5	20.5	4.3	4.2	1.2	8.2(-1)
3.00(-7)	20.5	20.5	4.5	4.5	1.4	1.3

Table 4. Values of $\gamma(t)$ calculated starting at $t=0$ with different initial conditions a) $n_i(t=0)$ for $i>1$ from Saha's equation b) $n_i(t=0)=0$ for $i>1$ [$b_1(t=0)=10^6$, $n_e=10^{12}$ cm⁻³, $T=16000$ °K, $\lambda_{ij}=\lambda_i=1$].

Time (sec)	$\gamma(t)$	
	a)	b)
1.56(-10)	-4.25(-13)	+2.50(-13)
7.81(-10)	-4.27(-13)	+2.41(-13)
1.10(-9)	-4.28(-13)	+2.38(-13)
5.00(-9)	-4.38(-13)	+2.01(-13)
1.00(-8)	-4.49(-13)	+1.57(-13)
3.00(-8)	-4.88(-13)	+6.76(-13)
5.00(-8)	-5.25(-13)	-1.20(-13)
8.00(-8)	-5.75(-13)	-2.75(-13)
1.00(-7)	-6.03(-13)	-3.58(-13)
3.00(-7)	-7.24(-13)	-6.91(-13)

As for point i) we can say that a different choice of the cross sections could alter the numerical values of the quantities calculated in the present work, without altering their qualitative behaviour.

The influence of the number of equations n^* on the population densities and ionization coefficients has been recently discussed for quasistationary plasmas. The results showed a slight dependence of the relevant quantities on n^* for $n^* > 10$ (n^* is the number of equations).

All results of the present study have been obtained with $n^* = 20$ (the only exception is represented by the values of Table 3, 4 which have been calculated with $n^* = 10$).

In order to ascertain if the results of Ref. 7 could apply to the transient plasmas, we have repeated the calculations of Fig. 1 to 3 with $n^* = 10$. A comparison of the instantaneous population densities and of the $\gamma(t)$ values calculated according to $n^* = 20$ and $n^* = 10$ shows only small differences. Moreover these differences are practically equal to those calculated for the quasistationary conditions; as a consequence we can say that the present results can not be improved by increasing the number of equations. An other important factor which can influence the accuracy of the present results is the choice of the bound error to be used in the numerical integration of the system of differential equations. In the present study a bound error less than 10^{-8} has been used; bound errors greater than 10^{-8} influence the stability of the program (even though shorter execution times are needed).

As a final check of the present results, we can compare the values of $b_i(t)$ and of $\gamma(t)$ obtained in

the present work at $t=t$ (QSS) with the corresponding values calculated according to the Bates et al. model. These latter data have been taken from Reference 7.

We can note (see Table 5) a good agreement between the sets of $b_i(t)$ and $\gamma(t)$ values calculated according to the independent procedures; this point can be taken as an indirect confirmation of the accuracy of the present results.

6. Conclusion

It might be interesting as a conclusion to see how the present model can be utilized. First of all it gives a rather good idea of the times necessary for achieving a quasistationary state starting from a given initial condition. An other possibility is to study the transition times of a system which changes from a given stationary state to another stationary state either because of a sudden variation of the electron density or of the temperature.

Finally we wish to emphasize the possibility of calculating accurate values of relaxation times of excited states. These data⁵, in fact, are usually derived by neglecting some terms in the master equation of a given quantum state (i.e. the population terms) and the coupling between the different states. These hypotheses, which are not necessary in the present model, can yield to poor results of relaxation times.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr U. Farella for the graphical presentation of the data.

Table 5. A comparison between the values of $b_i(t)$ and $\gamma(t)$ at $t=t_{\text{QSS}}$ (column a) with the corresponding values calculated according to the Bates et al. model (column b) [$b_1(t=0)=10^6$, $T=16000$ °K, $\lambda_{ij}=\lambda_i=1$].

$n_e \text{ cm}^{-3}$	b_2		b_3		b_4		γ	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1.0(12)	20.5	20.5	11.3	11.3	4.5	4.5	— 8.5(—13)	—8.5(—13)
2.69(13)	493.4	516.0	192.4	167.1	33.6	42.1	—10.5(—11)	—9.4(—11)

¹ D. R. Bates, A. E. Kingston, and R. W. P. McWhirter, Proc. Roy. Soc. London **A 267**, 297; **A 270**, 150 [1962].

² C. C. Limbaugh and A. A. Mason, Phys. Rev. **A 4**, 2368 [1971]; C. C. Limbaugh, Ph. D. Thesis, University of Tennessee 1971.

³ B. F. Gordiets, L. I. Gudsenko, and L. A. Shelepsin, J.Q.S.R.T. **8**, 791 [1968].

⁴ L. C. Johnson, Astrophys. J. **174**, 227 [1972].

⁵ H. W. Drawin, Article in "Reactions under Plasma Conditions", M. Venugopalan Ed., John Wiley, New York 1971.

⁶ M. J. Romanelli, Article in "Mathematical methods for digital computers", A. Ralston and H. S. Wilf Eds., John Wiley, New York 1966.

⁷ M. Cacciatore and M. Capitelli, Z. Naturforsch. **29 a**, 1507 [1974].