Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

На правах рукописи

Ally

Ляхов Анатолий Александрович

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АРГОН-СИЛАНОВОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Струнин Владимир Иванович

### Оглавление

Введен	ие	4
Глава 1	I. Процессы осаждения пленок кремния и их	
матема	тическое моделирование	14
1.1.	Плазмохимические методы получения кремниевых пленок	14
1.2.	Моделирование плазмохимических процессов осаждения	17
1.3.	Кинетика электронов в плазме силана	23
1.4.	Пылевые частицы в силановой плазме	25
Глава 2	2. Подсистемы гидродинамических моделей газовых	
разряд	<b>DB</b>	35
2.1.	Кинетическое уравнение Больцмана в двучленном прибли-	
	жении	35
2.2.	Формулировка моделей газовых разрядов в гидродинамиче-	
	ском приближении	49
2.3.	Элементарные процессы при моделировании низкотемпера-	
	турной плазмы	55
Глава З	3. Кинетика электронного газа в присутствии частиц пыли	61
3.1.	Уравнение Больцмана с учетом столкновений электронов с	
	частицами пыли	62
3.2.	Коэффициенты переноса электронов в газоразрядной плазме	
	инертных газов	68
3.3.	Кинетические коэффициенты электронов в газоразрядной ар-	
	гон-силановой плазме	74
Глава 4	I. Химическая кинетика радикалов в аргон-силановой	
плазме	пониженного давления	82
4.1.	Описание математической модели и метод решения	83
4.2.	Модель в приложении к газоразрядной аргон-силановой плазме	89
4.3.	Кинетика нейтральных компонентов плазмы Ar+SiH4	91

Заключение	5			
Список сокращений	8			
Список литературы	9			
Приложение А Апроксимационные выражения для сечений				
рассеяния электронов на атомах аргона и гелия				

#### Введение

#### Актуальность темы исследования

Плазмохимические способы получения материалов, осаждения покрытий и модификации поверхности — приоритетные направления современных плазменных технологий. Использование неравновесной плазмы газовых разрядов позволяет обеспечить условия протекания химических реакций в газовой фазе с высокой скоростью, при этом температура рабочего газа остается невысокой. Последнее обстоятельство выгодно отличает плазмохимический синтез и травление от традиционных методов, в которых интенсификация процессов достигается увеличением газовой температуры [1–3]. В плазмохимии большое внимание уделяется возможностям направленного (селективного) изменения кинетики реакций с целью оптимизации получения нужных продуктов. Многоканальность процессов трансформации энергии, большое количество реакций в газовой фазе и высокая активность реагентов существенно затрудняют экспериментальную диагностику химического состава таких сред. В то же время в прикладных задачах с целью повышения доли синтезируемых компонент относительно рабочего газа и/или скорости их получения нередко требуется по возможности детальное описание процессов протекающих в разрядном объеме.

Одним из основных инструментов исследований в этой области являются математические модели разрядов, которые позволяют проводить расчеты многих параметров плазменных сред, важных с точки зрения разработки и оптимизации технологий [4, 5]. Наличие готовых программных кодов моделирования [6] подтверждает востребованность и зрелость этого направления исследований. Тем не менее, разработка моделей газовых разрядов, где в качестве рабочей среды выступают химически-активные молекулярные газы продолжает оставаться одним из актуальных направлений плазмохимии [4, 7]. Это объяснятся тем, что специфика конкретных задач, возникающих из практики, часто выдвигает новые дополнительные требования и условия, которые существующие модели не могут выполнить или выполняют в ограниченной степени, в силу заложенных в них приближений. В качестве примера можно указать плазму силансодержащих газов, которая часто используется для получения пленок аморфного и микрокристаллического кремния [8, 9]. Для силановой плазмы присущи многие атрибуты химически-активной плазмы, поэтому при разработке плазмохимических систем осаждения кремниевых пленок роль методов математического моделирования значительна.

В качестве дополнительного осложняющего фактора в изучении плазмы силансодержащих газов выступает наличие мелкодисперсных частиц конденсированной фазы (пыли). Пылевые частицы, образующиеся в химически-активной плазме, осаждаются на подложку, непосредственно влияют на структуру и свойства пленок. Например, исследование морфологии пленок кремния, полученных плазмохимическим разложением моносилана, выявило их пористую структуру [10], которая обусловлена осаждением пылевых частиц – продуктов полимеризации рабочего газа.

С другой стороны, образующиеся в силановой плазме макрочастицы, при условии их кристаллической структуры, наоборот, способствуют росту высококачественных пленок кремния. Так, в [9] продемонстрирована возможность получения в рамках стандартного процесса PECVD пленок полиморфного кремния — аморфного материала с внедрением нанокристаллитов. Такой наноструктурированный материал обладает лучшими фотоэлектрическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с пленками a:Si-H.

Присутствие пылевых частиц в плазмохимическом процессе оказывает влияние на кинетику продуктов разложения как прямым образом — путем участия частиц в химических реакциях, так и опосредованно, например, через изменение характеристик газового разряда — энергетического спек-

тра электронной подсистемы [11, 12], ионизационного равновесия и др.

По этим причинам представляется важным при моделировании разрядов в смесях, подверженных полимеризации (силаны, метаны и др.), явно учитывать наличие частиц пыли. Это позволит оценить степень влияния таких частиц на кинетику электронов, а также получить более точные результаты о химическом составе плазмы.

#### Степень разработанности темы исследования

Процессы в газоразрядной силановой плазме активно исследуются на протяжении последних 30 лет. Апробировано большое количество способов осаждения пленок a:Si-H, µ:Si-H, накоплен обширный фактический материал по элементарным процессам с участием кремниевых соединений в газовой фазе и на поверхности, установлены общие закономерности поведения пылевых частиц в плазме силансодержащих газов. Современный этап развития моделирования газовых разрядов отличается комплексным подходом к описанию явлений. И для различных типов газовых разрядов, которые применяются для осаждения кремниевых пленок, разработан целый ряд моделей различающихся используемыми приближениями в описании кинетики электронов, размерностью по пространственным координатам, степенью полноты описания химических превращений и т.д.

Однако в существующих теоретические работах, в которых моделируется кинетика радикалов силановой плазмы, присутствие частиц пыли в объеме разряда, как правило, не рассматривается. Отдельные исследования направлены на изучение вопросов, касающихся кинетики роста, процессов коагуляции частиц пыли в силановой плазме и т.д. Вместе с тем в многочисленных работах по пылевой плазме показано, что добавлении мелкодисперсных пылевых частиц в газовый разряд изменяет многие его характеристики — ионизационное равновесие, проводимость, энергетический спектр электронов и др. По этой причине при моделировании плазмохимических системах осаждения, где рабочим газом являются кремневодороды,

важным вопросом является определение влияние пылевой компоненты на изучаемые процессы.

#### Цель и задачи диссертационной работы

Целью работы является создание математической модели процессов переноса нейтральных компонент плазмы тлеющего разряда с учетом неравновесной кинетики электронов.

Решаемые задачи:

1) определение функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) для плазмы силансодержащих смесей при наличии пылевых частиц на основе численного решения уравнения Больцмана;

2) расчет электронных кинетических коэффициентов для ВЧ-плазмы аргона, гелия и смеси Ar+SiH<sub>4</sub> с учетом частиц пыли;

 разработка модели переноса нейтральных частиц химически-активной плазмы в диффузионном приближении и расчет химического состава силановой плазмы для условий соответствующих осаждению пленок аморфного и микрокристаллического кремния;

4) установление основных механизмов плазмохимического разложения моносилана в ВЧ-плазме путем численного анализа кинетики химических реакций, протекающих в плазме Ar+SiH<sub>4</sub>.

#### Научная новизна

Научной новизной обладают следующие результаты исследования:

1) предложено влияние монодисперсных пылевых частиц на энергетическое распределение электронов в газоразрядной плазме характеризовать одним параметром  $\xi_d = an_d$ , где a и  $n_d$  радиус и концентрация частиц соответственно;

2) впервые установлено, что коэффициенты диффузии и подвижности электронов в аргоновой плазме при добавлении пыли существенно увеличиваются в области малых значений приведенного поля;

3) впервые проведен расчет ФРЭЭ в аргон-силановой плазме с уче-

том частиц пыли в широком диапазоне значений приведенного поля и определен параметр пылесодержания, начиная с которого влияние пылевых частиц на кинетику электронов становится существенным;

4) на основе математической модели диффузионного переноса нейтральных компонентов с учетом химических реакций в газовой фазе проведен анализ химической кинетики реагентов высокочастотного разряда пониженного давления в смеси Ar+5%SiH<sub>4</sub> для условий, соответствующих получению пленок аморфного кремния.

#### Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты, дополняют имеющиеся теоретические представления о физико-химических процессах, протекающих в полимеризующейся плазме силансодержащих газов.

Результаты численного расчета кинетики нейтралов аргон-силановой плазмы использованы научной группой кафедры экспериментальной физики ОмГУ им. Ф. М. Достоевского при оптимизации режимов получения пленок аморфного кремния струйным плазмохимическим способом, где рабочим газом являются кремневодороды.

Рассчитанные зависимости коэффициентов переноса электронов от приведенного поля в аргон-силановой плазме могут использоваться в качестве параметров при разработке гидродинамических моделей газового разряда в рабочей смеси Ar+SiH<sub>4</sub>.

Разработанная модель диффузионного переноса нейтральных компонентов реагирующего газа применима для описания химической кинетики в плазмохимических системах с формированием пылевых частиц в газовой фазе (смеси содержащие метан, ацетилен и др.)

Результаты работы внедрены в учебный процесс Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского при преподавании дисциплин «Физика газового разряда», «Физика химически-активной плазмы» студентам 4-го курса, обучающимся по направлению «Физика», профиль

«Физика высоких технологий» (бакалавриат); дисциплины «Физическая электроника» студентам 3-го курса, обучающимся по направлению «Радиофизика», профиль «Информационные процессы и системы» (бакалавриат); дисциплины «Физика плазмы» студентам 2-го курса, обучающимся по направлению подготовки «Физика» 03.04.02, профиль «Неравновесные процессы и системы» (магистратура).

#### Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие основные результаты и выводы исследования:

1) вывод о допустимости параметризации объемного пылесодержания параметром  $\xi_d = a^2 n_d$  в задаче определения функции распределения электронов по энергии в слабоионизованной запыленной плазме из уравнения Больцмана;

2) закономерности изменения энергетического распределения электронов в плазме Ar+SiH<sub>4</sub> при наличии частиц пыли с  $\xi_d = 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>;

3) зависимость кинетических коэффициентов электронов в газоразрядной плазме инертных газов и в смеси Ar+SiH<sub>4</sub> в диапазоне значений приведенного поля  $E/N = 5 \cdot 10^{-18} - 5 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup> и объемным содержанием пылевых частиц  $\xi_d = 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>;

4) вывод о влиянии минимума Рамзауэра в транспортном сечении рассеяния на эффект увеличения коэффициентов переноса электронов в области малых *E*/*N* при добавлении пылевых частиц в плазму аргона;

5) двумерная модель переноса нейтральных компонентов плазмы пониженного давления в силансодержащем газе в реакторе цилиндрической геометрии;

6) результаты численного анализа химической кинетики радикалов силана при внешних параметрах ВЧ-разряда, соответствующих осаждению

пленок аморфного кремния.

#### Методология и методы исследования

Главным методологическим принципом работы является метод математического моделирования, который применяется для описания процессов в газоразрядной химически-активной плазме. Моделирование отдельных подсистем газового разряда выполнено в рамках детерминистского подхода, когда в основу математической постановки задач положены управляющие дифференциальные/интегро-дифференциальные уравнения.

При исследовании кинетики электронов в частично-ионизованном газе, содержащем мелкодисперсные частицы пыли, используется кинетический подход, заключающийся в численном решении однородного уравнении Больцмана в двучленном приближении.

Предложенная в работе модель переноса нейтральных частиц аргонсилановой плазмы основана на уравнениях диффузии, которые следуют из уравнений непрерывности и движения многокомпонентной сплошной среды. Для численного решения системы уравнений диффузионного переноса применяется конечно-разностный метод решения краевых задач математической физики.

#### Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечена использованием проверенных и опубликованных данных по сечениям рассеяния электронов и констант скоростей химических реакций, обоснованным выбором приближений в части описания взаимодействия электронов с пылевыми частицами, применением стандартных подпрограмм при реализации вычислительных алгоритмов, верификацией численных алгоритмов на задачах, допускающих аналитическое решение, сопоставлением и согласием полученных и теоретических результатов с результатами других авторов.

#### Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на следующих кон-

ференциях: Х конференция по физике газового разряда (Рязань, 2000), III Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2002), Всероссийская научная конференция по физике низкотемпературной плазмы (Петрозаводск, 2004), III Международный технологический конгресс (Омск, 2005), VII Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики» (Томск, 2017), Всероссийская научно-практическая конференции «Омские научные чтения» (Омск, 2017).

#### Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 26 печатных работах, из них 9 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 2 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ, 1 монография, 14 статей в других изданиях, включая сборники тезисов докладов и материалов конференций.

#### Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы, включающего 177 наименований, и одного приложения. Общий объем диссертации 129 страниц, включая 32 рисунка и три таблицы.

**Первая глава** является аналитическим обзором работ по теме диссертационной работы. В ней обсуждаются плазмохимические способы получения кремниевых пленок, в том числе и с помощью направленных плазменных потоков. Кратко изложены общие подходы к моделированию газоразрядной плазмы, анализируются существующие модели применительно к силановой плазме. Обсуждаются работы, в которых проводилась зондовая диагностика силановой плазмы. На основе экспериментальных работ Ж. Буэфа, М. Ширатани, А. Хаулинга и др. исследователей приведены сведения об образования, поведения пылевых частиц в силансодержащей плазме и их влияние на характеристики разряда. Рассмотрены некоторые из существующих моделей газовых разрядов с пылевыми частицами, представленные в работах М. Кушнера, Ж. Буэфа, Г.И. Сухинина и др.

Во второй главе содержится изложение вопросов связанных с моделированием физических процессов в подсистемах, которые являются составными частями при моделировании газовых разрядов в гидродинамическом приближении. Обсуждается традиционный подход основанный на кинетическом уравнении Больцмана в двучленном приближении, которое достаточно широко используется при моделировании газовых разрядов низкого давления, в том числе при наличии пылевых частиц. Рассмотрены способы численного нахождения ФРЭЭ в неравновесной плазме. Далее приводится формулировка системы уравнений, описывающих перенос заряженных частиц в диффузионно-дрейфовом приближении, а также перенос нейтральных компонентов плазмы. В конце главы обсуждаются элементарные процессы столкновений электронов с молекулами SiH<sub>4</sub>, которые необходимы при численном решении уравнения Больцмана.

Влияние пылевых частиц субмикронного размера на кинетику электронов газоразрядной плазмы рассмотрено в **третьей главе**. Путем численного решения однородного кинетического уравнения Больцмана исследуется изменение энергетического спектра, коэффициентов диффузии и переноса электронов при учете процессов упругого и неупругого рассеяния на частицах пыли. Эта задача решается для атомарной плазмы аргона, гелия, а также для смеси аргон-силан.

В четвертой главе на основе разработанной модели диффузионного переноса нейтральных компонентов, выполнен анализ кинетики химиче-

ских реакций, ответственных за прирост и убыль ключевых компонент аргон-силановой плазмы. Выявлены реакции дающие наибольший вклад в формирование пленкообразующих радикалов и водорода. Приведены значения концентраций основных нейтральных компонентов смеси Ar/SiH<sub>4</sub> для типичных условий используемых при осаждении пленок аморфного кремния.

# Глава 1. Процессы осаждения пленок кремния и их математическое моделирование

#### 1.1. Плазмохимические методы получения кремниевых пленок

Пленки гидроденизированного аморфного (a-Si:H) и микрокристаллического (µ-Si:H) кремния являются конструктивным материалом для производства микроэлектронных приборов – фотоэлектрических преобразователей, тонкопленочных транзисторов, активных матриц жидкокристаллических дисплеев и др. [13, 14] Традиционным плазмохимическим способом осаждения (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) пленок a-Si:Н является разложение моносилана (SiH<sub>4</sub>) в ВЧ разрядной плазме пониженного давления. Существуют несколько разновидностей таких систем базовыми из которых считаются диодная и триодная схемы. В первой (см. рисунок 1.1), подложка совмещается с одним из электродов, т.е. расположена непосредственно в разрядной камере. В триодной же схеме, относящейся к классу систем с удаленной плазмой (remote plasma), подложка вынесена из зоны разряда. Общим недостатком таких систем является довольно низкая скорость осаждения, которая не превышает обычно 1-5 Å/мин. Это обусловлено тем, что поток продуктов разложения на подложку определяется преимущественно диффузионными процессами, что технологически ограничивает возможность удешевления производства пленок. Площадь осаждения при этом ограничивается поперечными размерами плазмы, поэтому переход к большим подложкам ( $\sim 1~{
m m}^2$ ) проблематичен. Кроме того, большая энергия ионов в приграничных областях плазмы приводит к поверхностным повреждениям пленочного покрытия (эффект травления). Еще одной особенностью присущей всем плазменным способам осаждения является отсутствие возможности независимого управления концентрациями радикалов и заряженных частиц, а также энергией последних.



Рисунок 1.1 – Конструкции плазмохимических систем для осаждения пленок кремния: а) электродный ВЧ-разряд (диодная схема), б) с отделенной от подложки зоной генерации плазмы (remote PECVD)

Необходимость промышленного получения пленок a-Si:H,  $\mu$ -Si:H с высокими скоростями роста на подложках с большой площадью, с «управляемыми» электрофизическими свойствами стимулирует поиск новых методов формирования этих материалов. На протяжении последних 30 лет было апробировано значительное число способов осаждения кремниевых пленок, использующих плазменную среду для разложения рабочего газа. Преимущественно эти исследования проводились в русле варьирования способов активации силансодержащей плазмы. Использовалась плазма разряда с горячим катодом [15], плазма электронно-циклотронного разряда [16, 17], ВЧ-индукционная плазма [18] и др. Во этих способах, как правило, область генерации плазмы отделена от области осаждения (см. рисунок 1.1,б), чем обеспечивается большая гибкость в воздействии на плазмохимический процесс. Вдобавок, в таких системах реализуется существенно большие концентрации электронов (10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>) по сравнению с плазмой ВЧ-разряда. Благодаря этому конверсия рабочего газа может осуществляться более эффективнее. В тоже время низкое рабочее давле-



Рисунок 1.2 – Системы осаждения пленок с помощью направленных потоков: а) метод активации рабочего газа расширяющейся струей термальной

плазмы [22]; б) струйный плазмохимический способ [23]

ние (≲ 100 мТорр), необходимое для работы источников плазмы большой плотности, в определенной мере нивелирует это преимущество.

В 90-х годах прошлого века получили развитие струйные методы осаждения пленок кремния. Они различаются по способу активации газообразных реагентов, но общим для них является то, что продукты синтеза доставляются к подложке направленным потоком газа. В методе электронно-лучевой активации [20] электронный пучок с энергией несколько кэВ взаимодействует с газовой струей, которая формируется за счет истечения рабочего газа из форкамеры в вакуумную камеру. Электроны пучка обеспечивают деструкцию молекул моносилана и производят ионизацию рабочего газа. Далее продукты разложения, обладая направленной скоростью, попадают на подложку. Достоинством метода является отсутствие вторичных химических реакций между радикалами в струе, поэтому полимеризация рабочего газа не происходит. В методе предложенном в университете Эйндховена [22] используется похожий принцип (см. рисунок 1.2,а). В расширяющуюся струю плазмы Ar+H<sub>2</sub> дугового разряда

в камере осаждения направляется поток моносилана. Разложение силана в этом случае осуществляется преимущественно атомами водорода, которые в дуговом разряде приобретают высокую поступательную скорость. К этой группе можно отнести также струйный плазмохимический метод [23] осаждения пленок кремния. В этом способе разложение силансодержащего газа происходит в ВЧ-плазмотроне с последующим выносом продуктов через сопло в камеру осаждения, где располагается подложка (рисунок 1.2,6). Процессы протекающие в разрядной секции этого способа типичны для PECVD-систем диодного типа.

Оптимизация плазмохимических процессов заключается в поиске эксплуатационных параметров, обеспечивающих высокую эффективность процесса осаждения, который характеризуется такими показателями как скорость роста пленок, площадь покрытия, степень конверсии рабочего газа и др. Информация о поведении компонентного состава реагирующего газа, потоках частиц на подложку в зависимости от внешних параметров позволяет выбирать наиболее оптимальные режимы плазмохимических процессов. Использование математического моделирования позволяет получить необходимую информационную основу для совершенствования конкретных плазмохимических систем. Поэтому разработка моделей различных плазмохимических реакторов осуществляется параллельно с исследованием новых методов напыления.

#### 1.2. Моделирование плазмохимических процессов осаждения

Математическому моделированию плазмохимических систем посвящено большое количество работ. Это объясняется общей прикладной направленностью исследований, когда важным оказывается количественное описание многокомпонентной среды [4, 24]. В то же время использование различных по составу газов, а также способ использования конечных продуктов определяют специфику конкретного плазмохимического процесса,

что в свою очередь находит отражение в математической постановке задач моделирования.

В настоящее время получил распространение подход к описанию плазменных систем осаждения и травления на основе математических моделей газовых разрядов. Принципы, лежащие в основе моделирования газовых разрядов могут различаться, но с точки зрения совершенствования технологии процесса общим требованием для них выступает определение пространственно-временных характеристик плазмы, заключенной в рабочем объеме, в зависимости от внешних параметров.

Одной из особенностей газоразрядных процессов является сильно различающиеся масштабы времени, характеризующие отдельные подсистемы. Другая черта плазменных систем — сильная взаимосвязь всех протекающих в ней процессов. По этой причине управляющие уравнения для этих процессов необходимо рассматривать совместно.

В теоретическом описании плазмы как многочастичной среды можно выделить три главных подхода — статистический, кинетический и гидродинамический. Эти три подхода, различаются по степени детальности описания процессов с микроскопической точки зрения. Математические модели газовых разрядов подразделяются/идентифицируются по тому же признаку. При этом в оригинальных публикациях кинетические и статистические подходы часто именуют одним общим термином – кинетические модели. На наш взгляд, это не совсем точно, так как не отражает специфику конкретных вычислительных алгоритмов. К кинетическим ради точности, следует относить только модели, которые в явной форме основаны на кинетических уравнениях. Для столкновительной плазмы методы имитационного моделирования (метод Монте-Карло, метод частиц-в-ячейках) является по сути статистическими. По-видимому, некоторое искажение терминологии вызвано тем, что оба подхода (статистический и кинетический) дают возможность определения кинетических характеристик

плазменной среды (функций распределения частиц, связанных с ними кинетических коэффициентов).

Проблематика моделирования газовых разрядов представлена в обзоpax [7, 25–27]. Вопросам моделирования низкотемпературной плазмы посвященые тематические выпуски журналов [28–31]. В монографиях [5, 34– 36] также рассмотрены различные модели разрядов, в основном на основе гидродинамического приближения.

Из статистических методов при моделировании плазмохимических систем находят применение метод Монте-Карло, метод частиц-в-ячейках. Что касается первопринципного метода молекулярной динамики, то за ним сохраняется прерогатива инструмента для исследования фундаментальных задач. Из примеров его использования в физике низкотемпературной плазме можно привести работы [37, 38].

Метод МК для описания процессов в газоразрядной плазме используется с 60-х годов прошлого века. Общие принципы метода в контексте моделирования низкотемпературной плазмы хорошо изложены в [40]. Обзор ранних работ по моделированию кинетики электронов методом МК имеется в [39]. В составе моделей разрядов метод МК используется чаще всего для описания неравновесной кинетики электронной подсистемы в различных пространственных геометриях.

Метод частиц-в-ячейках (PIC-метод) изначально развивался применительно к описанию процессов в бесстолкновительной плазме, и гидродинамики [42, 43]. Математически строгое обоснование метода частиц-в-ячейках приведено в монографии [44]. Суть метода заключается в представлении изучаемой среды совокупностью модельных частиц укрупненных по отношению к реальным частицам. Эволюционное поведение динамической системы частиц на каждом временном интервале разбивается на два этапа. На одном из них определяется воздействие частиц на среду при этом частицы фиксируются по координатам. На лагранжевом этапе решаются

уравнения движения по найденным силовым характеристикам эйлерового этапа. Начиная с обзора [45], где был предложено столкновительные процессы в рамках общей PIC-схемы описывать с помощью метода Монте-Карло (PIC/MCC), они стали применяться для моделирования газовых разрядов.

При статистическом моделировании для описания отдельных актов столкновений частиц требуется знание дифференциальных сечений рассеяния. Для многих газов информация о дифференциальных сечениях отдельных процессов достаточно ограничена. В работе [46] приведены алгоритмы имитационного моделирования электронных столкновительных процессов, типичных для низкотемпературной плазмы.

Из общих достоинств методов имитационного моделирования можно отметить относительную простоту постановки вычислительных задач. Они легко масштабируются для решения двух-, трехмерных пространственных систем со сложной геометрией [44, 47]. Современный уровень развития компьютерной техники позволяет проводить моделирование газоразрядной плазмы PIC-методами на обычных ПК с достаточной точностью. Модели, представленные в [48, 49] демонстрируют возможности метода частиц-вячейках в приложении к исследованию плазмохимических реакторов.

Гидродинамический подход при моделировании газовых разрядов стал применяться с середины 80-х годов прошлого века. Первые работы по моделированию газовых разрядов формулировались на основе диффузионно-дрейфового приближения в одномерной пространственной геометрии. Д. Грэйвс и К. Йенсен [50], М. Барнс и др. [51], В.А. Швейгерт [52] предложили одномерные модели для разрядов в инертных газах. Ж. Буэф [53] разработал модель разряда в аргоне. Э.Гоголидис [54] провел сравнение результатов расчетов одномерной модели разряда с экспериментальными измерениями. Позже появились модели разрядов в двумерной геометрии [57, 58]. Для консолидации исследований в изучении высокочастотных тлеющих разрядов и их промышленного применения на конференции по газовой электронике в 1988 г. был утвержден проект о разработке эталонной разрядной камеры — ячейки GEC (Gaseous Electronic Conference). Специальная конструкция вакуумной камеры (рисунок 1.3) содержит достаточное число разнообразных фланцев для проведения контактной и бесконтактной диагностики плазмы [59, 60]. Применение камеры GEC было призвано обеспечить:

1) единую экспериментальную платформу для разных исследовательских групп;

2) воспроизводимость параметров плазменных сред;

3) отработку методов диагностики ВЧ низкотемпературной плазмы и получение надежных экспериментальных данных;

4) верификацию математических моделей газовых разрядов.

Изготовленная в количестве нескольких десятков, этот тип разрядной камеры продолжает использоваться в ведущих исследовательских центрах США в качестве полигона для изучения процессов в ВЧ-плазме и прототипирования плазмохимических систем промышленного уровня. В [61] разработана двумерная гидродинамическая модель применительно к реактору GEC для разряда в аргоне. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными значениями показало их хорошее согласие по предсказываемым пространственным профилям концентраций электронов. Другие работы, посвященные моделированию GEC-реактора в гидродинамическом приближении содержатся в специальном выпуске [62].

В ряде работ специально сопоставлялись кинетические и гидродинамические модели для одной и той же разрядной конфигурации [63–66]. Так, в [64] тестировались гидродинамическая и кинетическая модель для одномерной задачи. Показано, что гидродинамические модели дают результаты мало отличающиеся от результатов кинетических моделей вплоть до



Рисунок 1.3 – Конструкция вакуумной камеры с газоразрядной ячейкой GEC [60]

100 мТорр. В [65] проведен сравнительный анализ 13 различных моделей применительно к высокочастотному разряду низкого давления. Тестирование моделей производилось по модельной системе — разряд в гелии с плоскопараллельной геометрией электродов, т.е. анализировались одномерные модели. Рассматривались кинетические, гидродинамические модели, а также гибридные. В качестве исходных данных для элементарных процессов брался набор сечений для гелия (см. приложение А). Модели сравнивались при трех значениях давления разряда — 30, 100, 300 мТорр. Было установлено, что кинетические модели, основывающиеся на методах частиц хорошо согласуются друг с другом, в то время как результаты по fluid-моделям в достаточной степени разнятся, особенно при низком давлении разряда (30 мТорр). Тем не менее большинство параметров разряда, неплохо предсказывается гидродинамическими моделями и дают близкие результаты с PIC/MCC моделями.

Вопросы моделирования газовых разрядов в гидродинамичсеком приближении достаточно полно изложены в статьях [56, 58], а также в обзорах

[67, 68].

Полностью кинетические PIC/MCC модели разрядов в многоатомных молекулярных газа (SiH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>) трудно реализуемы по причине большого числа заряженных компонент, необходимых в модели, и следовательно множества химических реакций между ними. Для большинства из которых информация по сечениям отсутствует. Но в подавляющем большинстве случаев кинетическое описание большинства ионов не требуется, т.е. их можно описывать в рамках гидродинамического приближения. Этот гибридный подход когда электроны и часть ионов моделируется кинетически методом частиц в ячейках, а остальные ионы и нейтралы в fluid-модели в последнее время получает все большее распространение. Примеры гибридных моделей газовых разрядов представлены в работах [69–74].

Моделированию явлений в газоразрядной силаносодержащей плазме посвящены работы [75–84]. Химическая кинетика продуктов разложения силана исследовалась в [75, 79, 80] — для диодной схемы (одномерного реактора), в [83] — для двумерного реактора цилиндрической геометрии. Одномерная гибридная модель разряда в смеси SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> разработана Н. Сато и Х. Тагашира [76]. В работах [77, 81, 82, 84] предложены двумерные гидродинамические модели разрядов в силановых смесях.

#### 1.3. Кинетика электронов в плазме силана

Анализ литературы показывает, что при исследовании практически всех новых способов осаждения применялась диагностика электростатическими зондами Ленгмюра. В основном с их помощью выполнялись измерения температуры и концентрации электронов. Относительно небольшое число работ посвящено экспериментальному определению ФРЭЭ в плазме силансодержащих газов. Это, по видимому, связано с общими сложностями зондовой диагностики химически-активной плазмы SiH<sub>4</sub>.

Измерения одиночным и двойным электрическим зондом выполнены

в [85] для ВЧ-разряда (13,56 МГц) в чистом силане и при легировании ВН<sub>3</sub>. Эксперименты проводились в специально сконструированной кварцевой камере. Для условий осаждения p=72 мТорр, вкладываемой мощности W=1-5 Вт, расхода газа Q = 2,5 стд.см<sup>3</sup>/с значения температуры электронов составили  $T_e = 2-2,5$  эВ, концентрации  $n_e=(1-1,5)\cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>.

В [15] проведена зондовая диагностика разряда постоянного тока с горячим катодом, который было предложено использовать для осаждения пленок аморфного кремния. Температура рабочего объема поддерживалась равной 300 °C, давление 6 мкбар. Исследовались две разновидности разряда: с подачей отрицательного потенциала на окружающий плазму электродом (режим электростатического запирания) и без дополнительного потенциала. Двукратным дифференцированием измеренных зондовых характеристик в соответствии с формулой Дрювестейна определялись ФРЭЭ. Полученные функции распределения аппроксимировались затем суммой двух максвелловских распределений с подгоночными параметрами температуры и концентрации электронов. Установлено, что в режиме удержания концентрация высокоэнергетичных электронов в рабочем объеме примерно в 25 раз выше, по сравнению с режимом без потенциального запирания. Сообщается о достигнутой скорости роста пленок a:Si-H равной 0,33 нм/с для первого режима при разности потенциалов между катодом и анодом 60 В и указанном выше давлении газа.

Обширные экспериментальные исследования ФРЭЭ с помощью зондов Ленгмюра выполнено в [86] для плазмы Ar+SiH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Радиальные зондовые измерения выполнены в маломощном PECVD-реакторе (LEPECVD), который применялся для получения пленок кремния с нанокристаллическими включениями. Рабочее давление составляло 1–4 Па, расход газа 50 стд.см<sup>3</sup> для Ar, 10 стд.см<sup>3</sup> для SiH<sub>4</sub> и 0–50 стд.см<sup>3</sup> для H<sub>2</sub>.

Несколько работ было специально посвящено теоретическому расчету ФРЭЭ в плазме SiH<sub>4</sub> и его смесях с инертными газами или водородом.

Методом Монте-Карло кинетика электронов в аргон-силановой плазме ВЧразряда исследовалась в [87]. В [88] обсуждается вопрос о точности разных подходов расчета ФРЭЭ и проведены сравнительные расчеты ФРЭЭ для Ar и SiH<sub>4</sub> по PIC/MCC модели с плоской геометрией электродов.

В [89] на основе решения нестационарного уравнения Больцмана В диапазоне значений приведенной частоты поля  $\pi \cdot 10^6 \leq \omega/p \leq \pi \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  торр<sup>-1</sup> исследовалась модуляция ФРЭЭ и проверялась справедливость приближения эффективного поля для плазмы SiH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Синусоидальное поле задавалось параметрически. Показано, что при  $\pi \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$  торр<sup>-1</sup> распределение электронов является квазистационарным, а при больших частотах  $\pi \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  торр<sup>-1</sup> наблюдается модуляция ФРЭЭ.

В [90] исследовалась кинетика электронов в плазме Ar+SiH<sub>4</sub> постоянного тока. Вычисления проводились при фиксированном значении приведенного поля  $E/N=7,06 \cdot 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup>. Были вычислены ФРЭЭ и некоторые кинетические коэффициенты. Проанализированы потери энергии электронами, частот столкновений разного типа в зависимости от мольного содержания моносилана в рабочей смеси. Из расчетов следует, что частота диссоциации SiH<sub>4</sub> электронным ударом происходит наиболее эффективно при содержании моносилана 5–10%.

#### 1.4. Пылевые частицы в силановой плазме

Исследования газоразрядной плазмы низкого давления содержащей пылевые частицы проводились ещё в начале 70-х годов [92]. Уже тогда были выявлены основные качественные закономерности плазмы, содержащей в виде примеси частицы конденсированной дисперсной фазы. Новый всплеск интереса вызвали работы по самоорганизации пылевых структур в условиях газового разряда [93, 94]. Было обнаружено, что пылевой плазме присущ ряд фундаментальных свойств, выделяющих её в отдельный объект исследования [95]. В настоящее время пылевая плазма оформилась в самостоятельное направление, и имеет связи со многим разделами физики плазмы.

В середине 80-х годов в связи с масштабными исследованиями физики процессов в ВЧ-плазме были зафиксированы макрочастицы пыли в экспериментальных установках для плазмохимического травления и напыления. С этого времени процессы в пылевой плазме стали предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [96–99].

Диаметр макрочастиц пыли в лабораторной плазме может составлять от нескольких нанометров до десятков микрометров. Источником таких частиц являются процессы полимеризации рабочего газа или взаимодействие плазмы с поверхностью электродов и стенок рабочей камеры (распыление материала).

В силансодержащей плазме впервые пылевые частицы были зафиксированы методом рассеяния лазерного излучения в работе [100]. В [101] исследовался ВЧ разряд в смеси 0,5% SiH<sub>4</sub>+Ar при давлении 0,5 Торр и мощности 3 Вт. Было обнаружено, что частицы располагаются главным образом в приэлектродных областях. Концентрация частиц варьируется при этом от 10<sup>6</sup> до 10<sup>8</sup> см<sup>3</sup>

Недостатком метода лазерного рассеяния света является ограничение по размеру детектируемых частиц. Частицы с размером 10–20 нм составляют нижний предел этой методики. Поэтому для определения нанометровых кластеров в плазме используют другие методы.

Поведение пыли в ВЧ-разряде в смеси Ar+4%SiH<sub>4</sub> при параметрах приближенных к технологическим режимам осаждения пленок аморфного кремния исследовалось в [102]. В разрядной камере поддерживалось давление 117 мТорр, рабочее напряжение прикладываемое к электродам 600 В. На рисунке 1.4 показана, наблюдавшаяся в этом эксперименте, эволюция размера частиц на временном промежутке 0–30 сек. Видно, что в интервале t < 5 сек. размер частиц увеличивается с большой скоростью



Рисунок 1.4 – Эволюция размера и концентрации частиц от времени в аргон-силановой плазме [102]

( $\approx 10$  нм/с) при одновременном падении концентрации. Дисперсность частиц претерпевает значительные изменения – сперва кластеры слабо отличаются по размерам, а далее формируются хорошо различимые группы частиц. Оценка массы конденсированной фазы  $4/3\pi R^3 N_d \rho$  показала, что в первый период суммарная масса практически постоянна, а во второй период времени увеличивается. Из этого авторы сделали заключение, что в начале быстрый рост размеров частиц обусловлен процессами слипания кластеров, тогда как в последующем концентрация частиц почти не меняется, а увеличение размеров (а значит и массы) происходит за счет осаждения радикалов на поверхность макрочастиц.

Качественно рассмотреть рост малых частиц позволяет метод испарения лазерным излучением (LIPEE). В работе [102] облучая эксимерным XeCl-лазером небольшой участок плазменной зоны сразу после выключения разряда, испарялись макрочастицы. Интенсивность излучения определяется концентрацией пылевых частиц. Изменение интенсивности излучения в зависимости от времени поддержания разряда позволяет отслеживать динамику роста пыли.

В [103] изучались начальные стадии роста пыли в силане в ВЧ-разряде при давлении 0,1 Торр и мощности 0,2–0,7 Вт/см<sup>2</sup> с плоско-параллель-

ной геометрией электродов. Формирование частиц пыли размером несколько нанометров изучалось методом пороговой фотоэмиссии и СВЧ-интерферометрии. После выключения разряда диффузия пыли описывается одномерным уравнением диффузии. Одновременно с выключением разряда область облучается лазером. Фотоэмиссия с поверхности частиц приводит к увеличению концентрации электронов, которая определяется СВЧ-интерферометрией. Величина  $\delta n_e$  пропорциональна концентрации пыли и вместе с уравнением диффузии частиц позволяет определить размер пыли. По изменению концентрации электронов в области послесвечения можно оценить концентрацию пыли. Убыль электронов обусловлена в основном диффузией и прилипанием к пылевым частицам. Исходя из этого авторы воспользовавшись уравнением баланса электронов  $\partial n_e/\partial t = -\sigma_{att}v_e n_{n,off}n_e - \sigma_{att}v_e n_{n,off}n_e$  $n_e/\tau_d$  использовав аналитические значения для сечения  $\sigma_{att}$ . Для измерения параметров пыли размером больше 10 нм применялась методика лазерного рассеяния света. Результаты измерений размера и концентрации пыли от времени поддержания разряда приведены на рисунке 1.5. В течение всего времени наблюдается рост размеров частиц, тогда как концентрация сначала увеличивается, а после 20 мс уменьшается. Падение концентрации при одновременном росте размеров частиц свидетельствует о коагуляции частиц. Характерно, что в работе были измерены большие значения плотностей пыли –  $10^{11}$  см<sup>-3</sup> в максимуме, что по сведениям авторов на порядок превышает концентрацию ионов, измеренную зондами Ленгмюра, следовательно значительная часть пыли должна быть электрически нейтральна. В той же работе установлена корреляция между распределением интенсивности линии SiH  $[A^2\Delta - X^2\Pi]$  414 нм по разрядному промежутку и профилем интенсивности рассеянного лазерного излучения. Исходя из этого была предложена гипотеза, что главным источником образования пылевых частиц в силановой плазме является SiH<sub>2</sub>, поскольку этот короткоживущий радикал легко вступает в реакцию с молекулами SiH<sub>4</sub>, образуя при



Рисунок 1.5 – Концентрация и размеры пылевых частиц в плазме He+10%SiH<sub>4</sub> [103]

этом высшие силаны.

В эксперименте проведенном в [105] обнаружено, что процесс пылеобразования в силане имеет место когда в объеме имеются отрицательно заряженные кластеры. В работе были зарегистрированы такие кластеры с концентрацией, которая превышала концентрацию нейтралов.

Масс-спектрометрические исследования разряда в чистом силане проводились в работах [104, 106] с целью определения компонентов плазмы, которые вызывают начальный рост кремниевых кластеров. В [106] разряд инициировался при давлении 0,1 мбар и мощности 0,03 Вт/см<sup>3</sup>. При этом ВЧ напряжение модулировалось низкочастотным сигналом для обеспечения возможности детектирования катионов силана.

В нескольких теоретических работах были предприняты попытки моделирования временной динамика пылевых частиц в силановой плазме. Коагуляция частиц пыли моделировалась в работе [107].

Олигомеры – частицы Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (n<5). При (n > 5) частицы классифицируются как полисиланы, другой термин – пылевые частицы. Они содержат относительно небольшое количество водорода, и имеют полностью заполненные связи. Наибольшей химической активностью обладают соединения

 $Si_nH_{2n}$ . Существует ряд работ в которых проводилось моделирование кинетики роста олигомеров в силановой плазме [75, 107, 108]. Все расчеты такого рода опираются на определенную схему образования частиц, содержащую определенное количество ключевых реакций. В [108] проведено такое моделирование для схемы:

$$\begin{split} Si_{n}H_{2n+2} + SiH_{3} &\to Si_{n}H_{2n+1} + SiH_{4}; \\ Si_{n}H_{2n+2} + SiH_{2} &\to Si_{n+1}H_{2(n+1)+2}; \\ Si_{n}H_{2n+1} + SiH_{4} &\to Si_{n}H_{2n+2} + SiH_{3}; \\ Si_{n}H_{2n} + SiH_{4} &\to Si_{n+1}H_{2(n+1)+2}; \\ Si_{n}H_{2n} + SiH_{4} &\to Si_{n+1}H_{2(n+1)} + H_{2}, \end{split}$$

и в дополнение для описания химической кинетики компонентов силановой плазмы использовался набор реакций из [75].

Начальный этап образования пыли в силановой плазме изучался также в работах [109, 110] на основе численного исследования кинетики реакций полимеризации в рамках одномерной гидродинамической модели разряда.

На основании экспериментальных работ выделяются следующие ключевые аспекты поведения пылевых частиц в силановой плазме, которые носят достаточно общий характер.

1) В эволюции пыли прослеживается три стадии роста частиц быстрый рост частиц размером до 1–5 нм. Большая часть из них нейтральна. Далее коагуляция кластеров, при этом наблюдается размеры частиц 0,1–1 мкм. В последующем концентрация частиц практически не изменяется, а увеличение размера частиц происходит за счет осаждения нейтралов на их поверхность.

2) Находясь в газоразрядном объеме частицы в основном заряжены отрицательно. Процесс коагуляция частиц зависит от многих параметров

3) Начальный рост частиц обусловлен химическими реакциями си-

лановых радикалов. Вначале формирования частицы пыли практически монодисперсны и обладают небольшими значениями электрического заряда. Этот этап по настоящее время наименее изучен. Существуют два основных предположения относительно механизмов начального формирования кластеров. По одной гипотезе в качестве частиц определяющих появление кластеров выступают силановые катионы, обладающие очень высокой реакционной способностью. По другой гипотезе высокомолекулярные соединения образуются преимущественно в реакциях радикала SiH<sub>2</sub> с изомерами силана.

#### Модели разрядов с пылевыми частицами

Параллельно с экспериментальным изучением низкотемпературной пылевой плазмы разрабатывались модели разрядов, содержащие пылевые частицы.

В работах [12, 111–113] на основе численного решения уравнения Больцмана в двучленном приближении исследовано влияние пылевых частиц на кинетику электронов.

В [114] была предложена модель тлеющего разряда содержащего пылевые частицы. Модель состоит из двух частей – микроскопической и макроскопической. В первой с использованием метода Монте-Карло прослеживается взаимодействие электронов с частицами газа и считалось, что частицы движутся во внешнем поле. Взаимодействие с пылевыми частицами рассматривается отдельно методом молекулярной динамики. Для этого используется счет с более мелким шагом по времени в локальном электрическом поле частиц, потенциал которых принимался в виде экранированного кулоновского потенциала. Вторая часть – макроскопическая модель представляет собой двумерные уравнения переноса для электронов, ионов, нейтральных компонент плазмы в разряде с цилиндрической геометрией. Причем используются кинетические коэффициенты из кинетической подмодели. Вычисления проводились для тлеющего разряда в аргоне при давлениях 0,1–1 Торр и частицами радиусом 1 мкм. Показано, что наличие в плазме пылевых частиц приводит к обеднению высокоэнергичной части ФРЭЭ и как следствие существенному снижению константы скорости ионизации и других высокопороговых процессов. Авторы отмечают, что большее уменьшение скорости ионизации происходит при низких значениях... Средняя энергия электронов тоже снижается по сравнению с незапыленной плазмой, но в гораздо меньшей степени. Также из расчетов следует, что пыль оказывает значительное влияние на пространственное распределение электронов и возбужденных атомов аргона.

В [115] представлена кинетическая модель тлеющего разряда в аргоне содержащего частицы пыли. Существенным преимуществом этой модели является её полная «кинетичность» — плазма моделировалась методом частиц в ячейках, а для столкновений между частицами использовался метод Монте-Карло. Проводились расчеты для разряда в аргоне при давлении 0,1 Торр с частицами размером 0,1–1 мкм и концентрацией  $10^5 - 10^8$  см<sup>-3</sup>, т.е. были рассмотрены случаи  $\lambda_D \gg l$  и  $\lambda_D \sim l$ . В первом случае электростатическое взаимодействие между частицами пыли принципиально и результаты вычислений позволяют определить его потенциал. Расчеты показали, что в этих условиях среднее поле, температура электронов и потенциал частиц почти не изменяется при увеличении плотности разрядного тока. Небольшие значения потенциала частиц по сравнению с температурой электронов приводят к тому, что практически все электроны адсорбируются на поверхность пыли и форма функции распределения не претерпевает изменений. Если же расстояние между частицами КДФ становится сравнимым с радиусом Дебая, то увеличение потенциала частиц способствует уменьшению частоты столкновений электронов с пылью и как следствие к уменьшению поля при увеличении тока разряда. При дальнейшем увеличении плотности тока, радиус Дебая уменьшается и потенциал, становится меньше межчастичного расстояния. Потенциал пыли стремится к потенциалу изолированной частицы.

В [116] измерялись электрические поля в пылевой плазме и проводилось сравнение гидродинамической и кинетической модели разряда с пылевыми частицами. Экспериментально определялись размеры и концентрация частиц, образовавшихся в разряде силана, затем камера наполнялась аргоном и зажигался ВЧ разряд. Длительность первоначального разряда в силановой смеси выбиралось такой, чтобы частицы пыли слабо отличались по размерам. Сравнение результатов вычислений с экспериментальными измерениями показало, что гидродинамическая и кинетическая модели дают близкие значения и в целом достаточно хорошо описывают параметры разряда с КДФ. В качестве пыли авторы использовали частицы образовавшиеся в силановой плазме.

Г.Сухинин и А.Федосеев предложили модель разряда постоянного тока с пылевыми частицами [117], в которой совместно решаются неоднородное уравнение Больцмана для электронов, уравнение переноса положительных ионов плазмы в диффузионно-дрейфовом приближении и уравнение Пуассона по радиусу разрядной трубки. Распределение пыли задавалось в виде ступенчатой функции. С помощью итерационного алгоритма в модели определяется установившийся заряд пылевых частиц, профили концентраций плазмы, распределение потенциала.

Обнаружено экспериментально и подтверждено расчетами, что плазма с конденсированной дисперсной фазой становится более резистивной. Это одно из главных макроскопических свойств, которое проявляется в газоразрядной плазме при внесении или формировании в ней пылевых частиц.

#### Выводы по главе:

1) Современный этап теоретического описания газоразрядной плазмы характеризуется широким применением вычислительных методов. В настоящее время наметилась тенденция разработки математических моделей разрядов, в которых самосогласованное электромагнитное описание плазменной среды по возможности сочетается с полным охватом ключевых процессов в разрядной зоне. Такие модели позволяют проводить полномасштабные расчеты конкретных систем, вести параметрический поиск оптимальных режимов работы по разным критериям. По своей постановке они, так или иначе ориентированы на описание экспериментально воспроизводимых условий.

2) Структурно модели разрядов состоят из нескольких подсистем: подсистемы электронов, подсистемы переноса заряженных частиц, электромагнитных полей, химической кинетики.

3) Несмотря на наличие самосогласованных моделей газовых разрядов различных типов, свою актуальность сохраняют расчеты моделирующие отдельные подсистемы плазмы. Такие расчеты, не отвечающие требованию самосогласованности, тем не менее при условии разумного задания свободных параметров способны выявить основные закономерности в поведении плазменных компонентов. Их можно рассматривать как промежуточный этап в изучении конкретных плазмообразующих смесей и создания комплексных моделей газовых разрядов.

4) Как показывает анализ литературы, активно развивающимся направлением в этой области исследований является разработка гибридных моделей, сочетающих в себе преимущества детального описания электронной подсистемы и гидродинамического переноса тяжелых компонентов.

#### Глава 2. Подсистемы гидродинамических моделей газовых разрядов

Как отмечалось выше, модели газовых разрядов представляют собой описание движения многокомпонетной плазменной среды, которое в обязательном порядке дополняется определяющими соотношениями для электромагнитных полей. В данной главе рассмотрены некоторые теоретические положения, на которых основывается моделирование отдельных подсистем газоразрядной плазмы. Эти подсистемы, связанные с гидродинамическим подходом к явлениям переноса изображены на рисунке 2.1.

#### 2.1. Кинетическое уравнение Больцмана в двучленном приближении

Вопрос о нахождении функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) возникает в различных прикладных задачах, где объектом является неравновесная низкотемпературная плазма — плазмохимические реакторы [1, 4], газовые лазеры [34, 119, 120], ионосферная плазма [122], газоразрядные источники света [123] и др. Исключительная важность электронной подсистемы в плазменных средах обусловлена тем, что именно через электроны происходит передача энергии от внешних источников к нейтральным частицам газа и инициируются многие элементарные процессы в плазменном объеме. По этой причине во многих приложениях физики низкотемпературной плазмы первостепенное значение играет информация об энергетическом распределении электронов. В частности, при моделировании газовых разрядов, характеризующихся неравновесностью электронной компоненты, ФРЭЭ требуется для расчета констант скоростей электронноиндуцированных процессов и кинетических коэффициентов.

В статистической механике общепринятым подходом является рассмотрение кинетики частиц газа на основе функции распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , которая представляет собой плотность частиц в 6-мерном фазовом пространстве с координатами  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ , x, y, z. Используя функцию распреде-



Рисунок 2.1 – Структура гидродинамических моделей газового разряда

ления, оказывается возможным получить различные характеристики газа путем усреднения по ней. Уравнения для  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , называемые кинетическими, получаются из условия непрерывности этой функции в фазовом пространстве. В практических задачах функции распределения частиц находятся из уравнения Больцмана. При выводе уравнения используются следующие допущения: 1) все столкновения парные, 2)столкновения происходят мгновенно и точечно. Уравнение Больцмана для частиц с электрическим зарядом q и массой m движущихся в электромагнитном поле записывается в следующем виде: [124–129]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{q\mathbf{E} + [\mathbf{v}, \mathbf{H}]}{m} \nabla_{\upsilon} f = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{col}.$$
(2.1)

Здесь  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  — плотность электронов в конфигурационном пространстве, **E**, **H** — напряженности электрического и магнитного поля. Величина в правой части представляет собой интеграл столкновений, в который входят слагаемые, характеризующие изменение **Ф**Р в столкновительных процессах с частицами разных сортов.

Уравнение Больцмана, записанное в виде (2.1) представляет собой сложное интегро-дифференциальное уравнение. Если учитываются электрон-электронные столкновения, то оно будет ещё и нелинейным. Общих методов решения таких уравнений не существует. Аналитические решения получены для специальных случаев с набором упрощающих условий. Ана-
литические методы решения уравнения Больцмана обсуждаются в [39].

Большой класс задач имеет дело со средами, в которых плазма создается внешними электромагнитными полями. В таких ситуациях электрическое поле задает выделенное направление в пространстве. Поэтому производят разложение функции  $f(\mathbf{v}, t)$  в ряд по сферическим гармоникам [124, 125]:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{m=1} f_l^m(\mathbf{r}, \upsilon, t) Y_l^m(\theta, \phi)$$
(2.2)

Здесь  $\theta, \phi$  — углы вектора скорости **v** в сферической системе координат.  $f_m^{(l)}(\mathbf{r}, v, t) - l$ -ая компонента разложения,  $Y_l^m(\theta, \phi)$  — сферическая гармоника порядка l степени m, выражающаяся через присоединенные полиномы Лежандра  $P_l^m(\cos \theta)$ :

$$Y_l^{|m|} = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Нормировочные коэффициенты  $A_{lm}$  примем равными 1.

Общий прием получения соотношений для коэффициентов разложения (компонент  $f_k$ ) состоит в подстановке разложения (2.2) в уравнение (2.1) и его последующего интегрирования по угловым переменным с учетом ортогональных свойств полиномов Лежандра [127]. В итоге получается бесконечная система зацепляющихся дифференциальных уравнений для  $f_k$ , которую обрывают на определенном члене.

В слабых полях для электронов функция распределения почти изотропна и во многих случаях достаточным оказывается удержать два члена по *l* в ряде (2.2). Принимая во внимание  $P_0^0 = 1$ ,  $P_1^0 = \cos \theta$ ,  $P_1^1 = \sin \theta$ , получим явный вид гармоник  $Y_1^0 = \cos \theta = v_z/v$ ,  $Y_1^1 = \sin \theta \cos \phi = v_x/v$ ,  $Y_1^{-1} = \sin \theta \sin \phi = v_y/v$ . В векторной записи разложение примет вид:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \approx f_0(\mathbf{r}, \upsilon, t) + \frac{\mathbf{v}}{\upsilon} \mathbf{f}_1(\mathbf{r}, \upsilon, t).$$
(2.3)

Здесь приняты обозначения  $f_0^0 = f_0$ ,  $\mathbf{f}_1 = (f_1^{-1}, f_1^0, f_1^1)$ . Скалярная функция  $f_0(\mathbf{r}, v, t)$  является изотропной (симметричной) частью ФР и через нее

определяется средняя энергия заряженных частиц и другие моменты, зависящие от модуля скорости (константы скоростей, коэффициенты ). Анизотропия в пространстве скоростей характеризуется векторной компонентой  $\mathbf{f}_1(\mathbf{r}, v, t)$ , которая задает дрейфовую скорость частиц во внешнем поле, а также другие моменты ФР, зависящие от вектора **v**.

После подстановки (2.3) в исходное уравнение (2.1) и интегрирования по угловым переменным получается система из двух связанных уравнений для компонент разложения [125, 127]:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\upsilon}{3} \nabla \mathbf{f}_1 - \frac{e}{3m\upsilon^2} \frac{\partial}{\partial \upsilon} (\upsilon^2 \mathbf{E} \mathbf{f}_1) = S_0, 
\frac{\partial \mathbf{f}_1}{\partial t} + \upsilon \nabla f_0 - \frac{e \mathbf{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \upsilon} - \frac{e}{mc} (\mathbf{H} \times \mathbf{f}_1) = \mathbf{S}_1.$$
(2.4)

Столкновительные члены  $S_0$ ,  $\mathbf{S}_1$  определяются интегралами по сферическим угловым переменым  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ :

$$S_{0} = \frac{1}{4\pi} \int \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{col} d\Omega$$

$$S_{1k} = \frac{3}{4\pi} \int \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{col} \cos \theta_{k} d\Omega,$$
(2.5)

где  $S_{1k}$  — компоненты вектор-функции  $\mathbf{S}_1$ ,  $\theta_k$  — угол между осью k и вектором скорости.

Уравнения (2.4) составляют основу теоретического анализа кинетики электронов в слабоионизированной плазме. Рассмотрим частный случай пространственно однородной плазмы. Тогда в обоих уравнениях (2.4) выпадают вторые слагаемые. Кроме того далее будем считать, что плазма находится во внешнем электрическом поле, вектор напряженности которого направлен вдоль одной из координатных осей, например z. Вектор-функции  $f_1$  и  $S_1$  также как и вектор E будут иметь в таком случае, только по одной компоненте. Обозначим их  $f_{1z} = f_1$ ,  $S_{1z} = S_1$ ,  $E_z = E$ . Система (2.4) существенно упрощается и примет вид:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial f_0}{\partial t} - \frac{eE}{3mv^2} \frac{\partial}{\partial v} (v^2 f_1) = S_0, \\ \frac{\partial f_1}{\partial t} - \frac{eE}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} = S_1. \end{array} \right\}$$
(2.6)

Для решения практических задач на основе (2.6) необходимо в явном виде определить интеграл столкновений, который аддитивно включает в себя слагаемые, учитывающие рассеяние электронов в столкновениях разного типа. Всю совокупность процессов можно разбить на три группы элементарных процессов: упругие, неупругие и столкновения между заряженными частицами:

$$S = S_{\mathrm{ym}} + S_{\mathrm{Hy}} + S_{ee} + S_{ie}.$$

Для нужной газовой смеси определяется совокупность процессов, которые оказывают влияние на формирование ФР электронов. Это выбор делается на основе анализа сечений рассеяния для конкретного газа, режимов поддержания разряда.

Вывод интегралов столкновений содержится [119, 124, 125, 128, 129]. Здесь приведем только окончательные выражения для них в формах, которые обычно применяются при численном решении уравнения Больцмана.

В частично ионизованной плазме упругие столкновения электронов с нейтральными частицами происходят во всем диапазоне энергий электронов. Упругие процессы характеризуются значениями сечений порядка  $10^{-16}$  см<sup>2</sup> и с необходимостью включаются в  $(\delta f / \delta t)_{coll}$  для всех газов. Упругое рассеяние электронов на нейтральных частицах отличается малыми потерями энергии. Независимо от сечения рассеяния средняя доля энергии, теряемой электронами при одном упругом столкновении с тяжелыми частицами массы M, равна  $\delta_{yn} = 2m/M$ . Это дает  $\delta_{yn} \approx 10^{-3}$  для атомов H и  $\delta_{yn} \approx 3 \cdot 10^{-5}$  для атомов Ar. Затрудненность передачи энергии электронов в упругих столкновениях создает условия для «отрыва» температуры электронов от температуры нейтральных частиц, что и определяет интерес к неравновесным газовым разрядам в плазмохимии.

Если считать, что при упругом столкновении электрона с атомной частицей скорость электрона не меняется, то исходя из общего выражения для интеграла столкновений можно получить [128], что  $S_{0,yn} = 0$ , а измененение несимметричной части ФР в этом приближении равно $S_{1,yn} = -\nu_m f_1$ . Здесь  $\nu_m$  — эффективная частота передачи импульса, определяемая через транспортное сечение рассеяния  $\sigma_m(v)$ :

$$\nu_m = N \upsilon \sigma_m(\upsilon) = N \upsilon \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \sigma(\upsilon, \theta) d\theta.$$
(2.7)

Учет конечности изменения энергии электронов в упругих столкновениях с нейтральными частицами позволяет определить соответствующее изотропной составляющей  $f_0$  обусловленное этими процессами. С учетом теплового движения нейтралов с температурой T выражение для  $S_{0,yn}$  имеет вид [128]:

$$S_{0,y\pi} = \frac{1}{\upsilon^2} \frac{\partial}{\partial \upsilon} \left( \frac{m}{M} \nu_m \upsilon^3 f_0 + \frac{T}{M} \nu_m \upsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \upsilon} \right).$$
(2.8)

Время релаксации электронов по энергии  $\tau_{\varepsilon} = 1/(\delta \nu_{ij} \rho_{jj})$  гораздо больше, чем время релаксации по импульсу  $\tau = \frac{1}{\nu_{ij} \rho_{jj}}$ .

Несмотря на то, что частота неупругих столкновений гораздо меньше их влияние на изотропную часть ФР существенно. Они ответственны за отклонение формы  $f_0$  от максвелловского распределения. В терминах частот это опять  $\nu_{\varepsilon} = \delta \nu_m \sim \nu_{\text{ну}}$ . По этой причине в столкновительном интеграле  $S_0$  эти процессы, как правило, включаются. В интеграл  $S_1$  включение неупругих столкновений не проводится, т.к. это является превышением порядка точности.

Для одного неупругого процесса с энергетическим порогом  $\varepsilon^*$  и сечением рассеяния  $\sigma_{\rm Hy}$  интеграл столкновений записывается как:

$$S_{0,Hy} = N \left[ f_0(v + v^*) \sigma_{Hy}(v + v^*)(v + v^*) - f_0(v) \sigma_{Hy}(v)v \right], \quad v \ge v^*.$$
(2.9)

Аналогичное по форме соотношение имеет место для неупругих ударов 2-го рода (сверхупругих процесов), когда электроны сталкиваясь с возбужденными частицами приобретают энергию  $\varepsilon^*$ :

$$S_{0,\mathrm{Hy}}^{\star} = N^{*} \left[ f_{0}(v - v^{\star})\sigma_{\mathrm{Hy}}^{\star}(v - v^{\star})(v - v^{\star}) - f_{0}(v)\sigma_{\mathrm{Hy}}^{\star}(v)v \right], \qquad (2.10)$$

где  $N^*$  — концентрация возбужденных частиц,  $\sigma^*$  — сечение сверхупругого процесса.

Процессы ионизации сопровождаются появлением дополнительных электронов. Усложнение по сравнению с процессами возбуждения заключается в необходимости учета распределения остатка энергии между первичным и вторичным электроном. В предположении о нулевой энергии вторичного электрона запись интеграла столкновения совпадает с (2.9). Если считать, что излишек энергии распределяется между двумя электронами поровну, то придем к выражению:

$$S_{0,\text{Hy}}^{ion} = -Nf_0(v)\sigma_i(v)v + 2Nf_0(2v+v_i)\sigma_i(2v+v_i)(2v+v_i).$$
(2.11)

В общем случае энергия электрона после акта ионизациии задается плотностью вероятности  $\Psi(v, v')$ , с помощью которой учитывается попадание электронов с [v, v + dv] из всей высокоэнергетичной области с  $v > v_i$  [130]:

$$S_{0,\text{Hy}}^{ion} = -Nf_0(v)\sigma_i(v)v + 2N\int_{v+v_i}^{\infty} f_0(v')\sigma_i(v')v'\Psi(v,v')dv'.$$
 (2.12)

Очевидно, что для (2.11)  $\Psi(v,v')$  имеет вид дельта-функции:  $\Psi(v,v') = \delta(v' - (2v + v_i)).$ 

При высоких степенях ионизации становятся существенными столкновения между заряжеными частицами. Обмен энергией между электронами и ионами затруднен из-за большой разницы масс, поэтому при степенях ионизации меньше 10<sup>-4</sup> допущение о незначительности этих столкновений явлется очень хорошим [121]. В столкновении электронов между собой, напротив, передача энергии происходит очень эффективно, поэтому *e-е* столкновения, несмотря на то что они имеют частоту соизмеримую с ионэлектронными столкновениями, способны влиять на форму ФР при гораздо меньших степенях ионизации. Они максвеллизируют распределение электронов, т.е. нарушенное в хвосте ФР из-за неупругих потерь равновесие восстанавливается за счет интенсивного обмена энергией между электронами. С использованием потенциалов Розенблюта в [125] получен интеграл межэлектронных столкновений:

$$S_{ee} = \frac{2\nu_{ee}}{\upsilon^2} \frac{\partial}{\partial\upsilon} \left\{ f_0(\upsilon) \int_0^\upsilon f_0(\upsilon)\upsilon^2 d\upsilon + \frac{1}{3} \frac{\partial f_0}{\partial\upsilon} \left[ \upsilon^{-1} \int_0^\upsilon f_0(\upsilon)\upsilon^4 d\upsilon + \upsilon^2 \int_{\upsilon}^\infty f_0(\upsilon)\upsilon d\upsilon \right] \right\},$$

$$(2.13)$$

где частота e-e столкновений  $\nu_{ee}$  определяется через кулоновский логарифм  $L_e$  следующим образом:

$$\nu_{ee} = \frac{16\pi e^4 n_e}{m^2 v^3} L_e, \quad L_e = \ln\left(\frac{T_e^{3/2}}{e^3 n_e^{1/2}}\right). \tag{2.14}$$

В последнем выражении  $T_e$  выражается через интеграл от  $f_0$ . Из вида (2.13) ясно, что учет междуэлектронных столкновений сильно усложняет задачу решения кинетического уравнения, т.к. в нем появляется нелинейность. По этой причине добавление интеграла (2.13) должно быть обосновано. В частично-ионизованной плазме несмотря на выполнимость соотношения  $\nu_{ee} \ll \nu_m$ , характеризующее релаксацию импульса, возможны условия, когда потери энергии в *e-e* столкновениях превышают потери энергии в упругих столкновеиях, т.е.  $\nu_{en}^{\varepsilon} \ll \nu_{ee}$ , где  $\nu_m^{\varepsilon}$  – частота передачи энергии при столкновении электронов с нейтральными частицами. В общем случае  $\nu_{en}^{\varepsilon} = \nu_{yn}^{\varepsilon} + \nu_{Hy}^{\varepsilon}$ . В молекулярных газах из-за возбуждения колебательных и вращательных уровней важны оба слагаемых и выполнение условие

затруднено, т.е. пренебрежение *e-е* столкновениями оправдано. В очень слабых полях, когда энергии электронов недостаточно для возбуждения  $\nu_{en}^{\varepsilon} \approx \delta_{yn}\nu_m$  и межэлектронные столкновения играют существенную роль. В случае атомарной плазмы с высокими порогами возбуждения электронных уровней влияния *e-e* столкновений на ФРЭЭ по диапазону значений внешнего поля еще может быть еще шире. Используя (2.14), соотношение между частотами потерь энергии в упругих и электрон-электронных столкновениях [121, 122]:

$$p = \frac{\nu_{ee}}{\delta_{y\pi}\nu_m} = \frac{16\pi}{9} \frac{e^4}{\delta_{y\pi}\sigma_m T_e^2} \left(\frac{n_e}{N}\right) L_e.$$
(2.15)

Здесь  $T_e = (2/3)\varepsilon$ . В [122] предложен условный критерий для оценки влияния *e*-*e* столкновений. Для  $p \gg 5$  плазма считается сильно ионизованной и необходим их учет. В случае  $p \ll 5$  плазма ионизована слабо, электронэлектронные столкновения незначительны.

Интеграл столкновений для анизотропной части  $\Phi P$  в двучленном приближении представляется в виде:  $S_1 \approx -\nu_m f_1$ , что соответсвует допущению о незначительности вклада неупругих процессов в релаксацию импульса электронов. В завершение краткого обсуждения интегралов столкновений отметим, что точность их аппроксимации в (2.4, 2.6)должна соответствовать точности двучленного разложения. Более подробно этот момент обсуждается в [131].

После записи выражений для  $S_0$  и  $S_1$  окончательно формулируется система уравнений (2.6) для определения ФРЭЭ в двухчленном приближении. При гармоническом внешнем поле  $E = E_0 \cos \omega t$  уравнение для анизотропной части ФР  $f_1$  легко решается:

$$f_1 = \frac{eE_0}{m} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \upsilon}\right) \left(\frac{\nu_m}{\nu_m^2 + \omega^2} \cos \omega t + \frac{\omega}{\nu_m^2 + \omega^2} \sin \omega t\right).$$
(2.16)

В частном случае постоянного поля  $f_1=(eE/m
u_m)(\partial f_0/\partial \upsilon).$  И, следова-

тельно, уравнение для  $f_0$  согласно (2.6) приобретает вид:

$$-\frac{e^2 E^2}{3m^2 v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v^2}{\nu_m} \frac{\partial f_0}{\partial v}\right) = S_0 \tag{2.17}$$

Подставляя (2.16) в первое уравнение (2.6) можно получить более общее уравнение для  $f_0$ , которое будет содержать слагаемое, характеризующее квазистационарный нагрев в поле и модуляционные компоненты с частотой  $2\omega$  (подробнее см. [128]). В высокочастотном поле, когда  $\omega \gg \delta_{yn}\nu_m$  ФР очень слабо модулируется, тогда пренебрегая этим эффектом для изотропной части  $f_0$  получается уравнение:

$$-\frac{e^2 E_0^2}{6m^2 v^2} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\nu_m v^2}{\omega^2 + \nu_m^2} \frac{\partial f_0}{\partial v} \right) = S_0$$
(2.18)

В низкочастотном поле  $\omega \ll \delta_{yn}\nu_m$  за период поля происходит много столкновительных процессов и ФР изменяется в соответсвии с полем и для ФР справедливо уравнение (2.17), где E – имеет смысл мгновенного значения.

В переменных полях ФРЭЭ определяется уже не только параметром E/N, но и зависит от приведенной частоты внешнего поля  $\omega/N$ . В установившимся режиме между (2.18) и (2.17) можно установить формальное соответствие, если ввести эффективную напряженность поля:

$$E_{\mathfrak{s}\phi\phi} = \frac{\nu_m}{\sqrt{2\left(\omega^2 + \nu_m^2\right)}} E_0.$$

В высокочастотном пределе ( $\omega \gg \nu_m$ ) это дает  $E_{9\phi\phi} = E_0/\sqrt{2}$  и результаты расчета ФР для постоянного тока переносятся на ВЧ-поля однозначным образом. Более подробно особенности кинетики электронов в высокочастотных полях освещены в [133, 134].

На практике удобнее вместо симметричной ФР по скоростям использовать  $f_{\varepsilon}$  – ФР по энергии электронов (ФРЭЭ). При условии нормировки  $\int f_0 4\pi v^2 dv = 1$  эти функции связаны между собой соотношением  $f_0 =$ 

$$\sqrt{m^3/32\pi}f_arepsilon/\sqrt{arepsilon}$$
. Учитывая  $(\partial/\partial \upsilon)=\sqrt{2marepsilon}(\partial/\partialarepsilon)$ , получим:

$$\frac{\partial f_{\varepsilon}}{\partial t} - \frac{2e^2}{3m} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[ \frac{\varepsilon E_{\flat \varphi \varphi}^2}{\nu_m} \left( \frac{\partial f_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} - \frac{f_{\varepsilon}}{2\varepsilon} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ \frac{2m}{M} \nu_m \left[ \left( \varepsilon - \frac{T}{2} \right) f_{\varepsilon} + T\varepsilon \frac{\partial f_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} \right] \right\} + \sum_j \sqrt{\frac{2}{m}} N \left[ f_{\varepsilon} (\varepsilon + \varepsilon_j^*) \sigma_{\mathrm{Hy},j} (\varepsilon + \varepsilon_j^*) (\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{\varepsilon_j^*}) - f_{\varepsilon} (\varepsilon) \sigma_{\mathrm{Hy},j} (\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \right] + \sqrt{\frac{2}{m}} N \left[ 2f_{\varepsilon} (2\varepsilon + I) \sigma_i (2\varepsilon + I) (2\sqrt{\varepsilon} + \sqrt{I}) - f_{\varepsilon} (\varepsilon) \sigma_i (\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \right]. \quad (2.19)$$

Для нормировки функции  $f_{\varepsilon}$  используется соотношение:

$$\int_{\varepsilon}^{\infty} \sqrt{\varepsilon} f_{\varepsilon}(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

Уравнение (2.19) легко обобщается на случай многокомпонентного газа.

В работе [39, 127] показано, что параметром по которому проводится разложение является величина  $\xi = (m/M)^{1/2}$ . условием применимости которого является малость направленной (дрейфовой) скорости электронов по сравнению с хаотической.

Уравнение (2.19) неоднократно использовалось многими авторами для исследования кинетики электронов в различных прикладных задачах — в газоразрядной плазме, плазменных средах без источников поля или с импульсной/распадающейся плазмой и др. в [39] приведен обзор работ по расчету ФРЭЭ в однородной плазме следующих газов: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Достаточно полно методология исследования кинетики электронов на основе решения однородного уравнения Больцмана в двучленном приближении изложена в [135, 136] где выполнены расчеты для гелия и аргона. Отдельно стоит упомянуть о способе определения сечений столкновений электронов с нейтралами по результатам измерения коэффициентов диффузии и подвижности электронов в дрейфовых трубках. В этом методе фактически решается обратная коэффициентная задача для (2.19) — искомое сечение рассеяния восстанавливается путем итерационного решения уравнения Больцмана с варьируемой искомой величиной до наилучшего совпадения с экспериментальными значениями кинетических коэффициентов. Здесь на первый план выходит точность расчетов, которая определяется погрешностью двучленного приближения, а также и достоверностью тех сечений, которые считаются известными.

Оценить применимость приближения для конкретных систем можно с помощью следующего набора условий:

1) 
$$\nu_{\rm HV} \ll \nu_m$$
, 2)  $eE\lambda/\varepsilon \ll 1$ , 3)  $\lambda \ll \Lambda$ . (2.20)

Первое условие требует преобладания упругих столкновений над неупругими. В этом случае хаотическая скорость электронов существенно больше дрейфовой и ФР почти изотропна. Большая частота неупругих процессов приводит к значительной асимметрии ФР в пространстве скоростей. Такое возможно в молекулярных газах с большими сечениями неупругих процессов, тогда приближение (2.3) становится не точным и необходимо в разложении (2.2) удерживать члены более высокого порядка. Второе неравенство соответствует малости энергии получаемой электронами от поля на длине свободного пробега. В противном случае в достаточно сильных полях электроны успевают набрать значительную энергию и распределение становится "вытянутым" в направлении вектора напряженности поля. Наконец, третье неравенство является условием применимости диффузионного приближения, устанавливающее пространственный масштаб формирования  $\Phi P$  в пределах длины свободного пробега электронов. При  $\lambda \gtrsim \Lambda$ электроны движутся в свободномолекулярном режиме и кинетическое описание на основе уравнения Больцмана несправедливо.

Строго говоря, все оценки типа (2.20) носят апостериорный характер, поскольку фигурирующие в них величины  $\nu$ ,  $\varepsilon$ ,  $\lambda$  определяются искомым энергетическим распределением, а значит, заранее не известны.

Применимость двучленного разложения для электронного газа неод-

нократно исследовалась многими авторами. Полемическое обсуждение см. в [131], где приведены ссылки на работы по этому вопросу. Отметим публикации [137, 138], в которых в разложении (2.2) удерживалось шесть членов для ФР. Были проведены расчеты ФРЭЭ в азоте и показано, что двучленное приближение может давать существенную ошибку.

Значительное влияние на формирование ФРЭЭ могут оказывать процессы электронного и колебательного возбуждения. Последовательное описание кинетики электронов требует рассмотрения системы колебательных уровней и уровней электронного возбуждения молекул газа. Эта тема обсуждается во многих работах, например [139].

В большинстве работ 70-80-х годов прошлого века, где ставился вопрос об определении ФРЭЭ использовалось локальное приближение, т.е. пренебрегалось градиентным членом по пространственным координатам. Хотя еще начиная с публикации [140] был известен факт нелокальности ФРЭЭ. Новое развитие эта теория получила в работе Л.Д. Цендина [141]. В [142] были получены решения кинетического уравнения для электронов с учетом радиальной неоднородности плазмы положительного столба и поперечного поля. Позднее были выполнены исследования для разряда в молекулярном газе. В [141] введен параметр релаксации, характеризующий отношение радиального градиента  $f_0$  и изменение  $f_0$  за счет столкновений.

$$K = (\delta_{\rm yf} \nu_m + \nu_{\rm Hy} + \nu_{ee}) \tau_{df} = 4L^2 / \lambda_{\varepsilon}^2, \qquad (2.21)$$

где  $\tau_{df}$  – характерное время диффузии электронов. Если  $K \gg 1$ , то  $\Phi P$  локальна и градиентными членами в (2.4) можно пренебречь. В этом случае применима факторизация  $n(\mathbf{r})f(v)$  и справедлив переход к системе (2.6). Наоборот при  $K \ll 1$  имеет место нелокальный режим формирования  $\Phi P$ , т.к. диффузия электронов происходит быстрее, чем изменение энергии обусловленное столкновениями. В этом случае  $\Phi P$  нельзя представить в виде произведения отдельных функций по координатам и скоростям. В [143] отмечено, что учет нелокальности ФРЭЭ важен при интерпретации зондовых измерений, из которых восстанавливается ФРЭЭ. Эксперимент по обнаружению нелокальных свойств азотной плазме постоянного тока был проведен в [144]. Для локальной ФР вид функции для разных радиусов подобен. Для нелокальной наблюдается последовательная деформация ФР при движении по радиусу в направлении от центра трубки к стенке. Результаты теории [141, 142] были подтверждены также и статистическими расчета ФРЭЭ [145].

Развернутое изложение вопросов нелокальности спектра электронов в газоразрядной плазме содержится в обзорах [146, 147].

#### Метод численного решения кинетического уравнения Больцмана

Кинетические уравнение для электронов типа (2.19) могут быть решены только численно. Фактически имеем краевую задачу для уравнения второго порядка, рассматриваемую на конечном интервале  $\varepsilon \in [0, \varepsilon_{\text{max}}]$ . При этом ФРЭЭ должна удовлетворять следующим условиям: 1)  $f_{\varepsilon}(\varepsilon) > 0, 2$ )  $f_{\varepsilon}(\varepsilon_{\text{max}}) = 0$ , 3) существования моментов функции – быстрая сходимость к нулю (быстрее чем любая степенная функция):

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\varepsilon^n}{f_{\varepsilon}(\varepsilon)}\to 0.$$

Вероятно, первой работой в которой численно решалось уравнение Больцмана является публикация [148]. Заменой производных конечными разностями уравнение (2.19) сводится к системе линейных уравнений, которая решается стандартными методами вычислительной линейной алгебры. Для решения получающихся СЛАУ далее можно применять как прямые, так и итерационные методы. Детально конечно-разностная аппроксимация и алгоритм решения кинетического уравнения для электронов описаны в [119, 149]. Отметим также, что в работе [149] дано представление интеграла *e-e* столкновений в дивергентной форме и предложена схема его включения в конечно-разностную аппроксимацию уравнения Больцмана.Указанная выше схема решения уравнения Больцмана в двучленном приближении реализована в прикладных программах расчета ФРЭЭ в слабоионизованной плазме [150–152].

Общим достоинством вычисления ФРЭЭ из КУБ, по сравнению со статистческим моделированием, является относительно небольшой объем вычислений. Это позволяет использовать отлаженные подпрограммы расчета ФРЭЭ в составе комплексных программ моделирования газоразрядных процессов. Различные вопросы, касающиеся численного решения уравнения Больцмана, в контексте построения гидродинамических моделей газовых разрядов рассматриваются в обзоре [153].

Известная программа BOLSIG+ [152] широко применяется при моделировании кинетики электронов. Несмотря на алгоритмическую отлаженность и вариативность в части задания компонент рабочего газа, тем не менее область применения этой программы ограничивается задачами расчета ФРЭЭ и кинетических коэффициентов в чистой плазме. Для пылевой плазмы, например, необходимо добавить интегралы столкновений, учитывающих рассеяние на частицах пыли, т.е. изменить структуру уравнения Больцмана, что на пользовательском уровне сделать невозможно.

### 2.2. Формулировка моделей газовых разрядов в гидродинамическом приближении

Описание многокомпонентного частично-ионизованного газа, основанное на полной совокупности неоднородных кинетических уравнений Больцмана для каждого сорта частиц представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Поэтому при рассмотрении явлений в газоразрядной плазме вполне закономерным выглядит использование дальнейших упрощений, позволяющих, тем не менее, выявить основные закономерности в изучаемой плазменной среде. В гидродинамическом приближении плазма рассматривается как набор континуумов и вместо ФР рассматривается система уравнений для моментов — величин, являющихся интегралами от ФР.  $M_{ij\ldots}=\int v_iv_j\ldots f(\mathbf{v})d\mathbf{v}.$  Общая процедура перехода от кинетического описания к уравнениям переноса сплошной среды заключается в умножении уравнения Больцмана на комбинации компонент скорости (1,  $v_i$ ,  $v_i v_j$ ,  $v_i v_j v_k$ и т.д.) и последующем интегрировании (усреднении) всех слагаемых [154]. Уравнения для моментов выражают соответствующие законы сохранения (числа частиц, импульса, энергии и т.д.) и по сравнению с исходными кинетическим уравнением являются более простыми, т.к. не содержат зависимости от скорости. В общем случае такому переходу соответствует бесконечное число взаимосвязанных уравнений для моментов. Возможность разрешения такой системы появляется при её ограничении уравнением момента определенного порядка. Дополненные некоторыми упрощающими условиями, они составляют основу для математического моделирования разрядов. Здесь приведем лишь основные соотношения. Более подробная формулировка этих уравнений представлена, например, в обзоре [68]. Подчеркнем, что вывод уравнений макроскопических характеристик компонентов среды из соответствующих кинетических уравнений, неизбежно сопровождается априорными допущения о ФР частиц.

Уравнение для нулевого момента выражает закон сохранения числа частиц:

$$\frac{\partial n_{\alpha}}{\partial t} + \nabla (n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}) = S_{\alpha}$$
(2.22)

 $n_{\alpha}$  – концентрация частиц сорта  $\alpha$  (электроны, ионы),  $\mathbf{u}_{\alpha}$  – дрейфовая скорость частиц.  $S_{\alpha}$  – функция источника, учитывающая рождение и гибель частиц в результате столкновений.

Уравнение для импульса соответствует уравнению для первого момента ФР и в отсутствии магнитного поля может быть записано в виде:

$$m_{\alpha}n_{\alpha}\left(\frac{\partial \mathbf{u}_{\alpha}}{\partial t} + \mathbf{u}_{\alpha}\nabla\mathbf{u}_{\alpha}\right) = -\nabla p_{\alpha} - \nabla \pi_{\alpha} + q_{\alpha}n_{\alpha}\mathbf{E} + m_{\alpha}n_{\alpha}\left(\frac{\delta \mathbf{u}_{\alpha}}{\delta t}\right) \quad (2.23)$$

где  $m_{\alpha}$  – масса частиц,  $p_{\alpha}$  – парциальное давление частиц,  $\pi_{\alpha}$  – тензор вязких напряжений,  $m_{\alpha}n_{\alpha}(\delta \mathbf{u}_{\alpha}/\delta t)$  – изменение плотности импульса в результате столкновительных процессов. Из фемонологических соображений изменению плотности импульса можно сопоставить эффективную силу "трения", возникающую в результате столкновений. Считая, что определяющий вклад вносят только упругие столкновения, последнее слагаемое в (2.23) можно записать:

$$m_{\alpha}n_{\alpha}\left(\frac{\delta u_{\alpha}}{\delta t}\right) = n_{\alpha}\sum_{j}\mu_{\alpha j}\nu_{\alpha j}(\mathbf{u}_{\alpha}-\mathbf{u}_{j}), \qquad (2.24)$$

где  $\mu_{\alpha j}$ ,  $\nu_{\alpha j}$  – приведенная масса и частота сталкивающихся частиц,  $(\mathbf{u}_{\alpha} - \mathbf{u}_{j})$  – их относительная скорость. В общем случае, кроме силы "трения", должна включаться также и термосила  $\mathbf{R}^{T} \sim \nabla T$ , обусловленная градиентом частоты столкновений (см. [128]). Для электронов релаксация импульса происходит за время  $\tau \sim \nu_{m}^{-1}$  гораздо меньшее, чем период внешнего электрического поля, поэтому в (2.23) можно пренебречь инерционным членом (первое слагаемое в левой части). Второе слагаемое  $mn\mathbf{u}\nabla\mathbf{u} \approx nu^{2}/L$  мало по сравнению с градиентом давления  $\nabla p \approx (nT)/L$  при условии малости направленной скорости заряженных частиц. По этой же причине оказывается малым и влияние вязкости в уравнениях переноса. Сравнение компонент тензора вязкости  $|\pi| \approx (nT/\nu)u/L$  со скалярным давлением дает условие  $u \ll \nu L = wL/\lambda$ , т.к. помимо  $u \ll w$  для гидродинамического описания необходимо  $\lambda \ll L$  [128]. Совокупность этих упрощений приводит к диффузионно-дрейфовому приближению, когда из (2.23) с учетом (2.24) выражается поток частиц в форме:

$$\Gamma_{\alpha} = n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} = -\frac{\nabla p_{\alpha}}{m_{\alpha} \nu_{\alpha}} - \frac{q n_q \mathbf{E}}{m_{\alpha} \nu_{\alpha}}.$$
(2.25)

Применительно к электронам, используя уравнение состояния  $p_e = n_e T_e$ ( $T_e$  в энергетических единицах), поток электронов определяется как:

$$\Gamma_e = -n_e \mu_e \mathbf{E} - \nabla \left( D_e n_e \right) \tag{2.26}$$

где  $\mu_e = e/(m_e \nu_m)$ ,  $D_e = T_e/(m_e \nu_m)$  — коэффициент подвижности и диффузии соответственно. Здесь использовано также условие  $\nabla(n_e T_e) \approx T_e \nabla n_e$ .

Точно такое же диффузионно-дрейфовое приближение в виде (2.26) часто применяется и для ионов. Однако пренебрежение инерционными членами в (2.23) в ВЧ-полях далеко не всегда оправдано. Поэтому корректное описание ионов требует использования полной формы уравнения движения [68]:

$$\frac{\partial(n_i \mathbf{u}_i)}{\partial t} = -\nabla(n_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) \pm \frac{e}{M_i} n_i \mathbf{E} - \nu_i^{\Sigma} n_i \mathbf{u}_i - \frac{\nabla p_i}{M_i}$$
(2.27)

 $\nu_i^{\Sigma}$  — эффективная частота столкновений ионов, знак "+" соответствует положительным, а знак "-" соответствует отрицательным ионам. Расписывая левую часть (2.27) и используя уравнение непрерывности (2.22) ( $\alpha = i$ ) с источниковым слагаемым  $S_i = \nu_{\text{ион}} n_i$ , а также пренебрегая относительным градиентом тепературы ( $\nabla T_i/T_i \ll \nabla n_i/n_i$ ) можно прийти к нелинейному уравнению движения:

$$n_i \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} = -n_i \mathbf{u}_i \nabla \mathbf{u}_i - \nu_{\text{MOH}} n_i \mathbf{u}_i \pm \frac{e}{M_i} n_i \mathbf{E} - \nu_i^{\Sigma} n_i \mathbf{u}_i - \frac{T_i \nabla n_i}{M_i}, \qquad (2.28)$$

которое допускает численное решение. Однако, (2.28) допускает представление аналогичное (2.25), если ввести формально эффективное поле или эффективную подвижность [68], содержащее в себе нелинейное слагаемое. Используя понятие эффективного поля поток ионов записывается в диффузионно-дрейфовом виде:

$$n_i \mathbf{u}_i = \pm \mu_i n_i \mathbf{E}_i^{\mathsf{p} \phi \phi} - D_i \nabla n_i, \qquad (2.29)$$

где  $\mu_i = e/(M_i \nu_i^{\Sigma})$  – подвижность ионов,  $D_i = T_i/(M_i \nu_i^{\Sigma})$ ,  $\mathbf{E}^{\mathbf{i} \phi \phi}$  – эффективное поле ионной компоненты, которое определяется из условия удовлетво-

рения исходному уравнению (2.28):

$$\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} = -\mathbf{u}_i \nabla \mathbf{u}_i - \nu_{\text{HOH}} \mathbf{u}_i \pm \frac{e}{M_i} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_i^{\mathsf{s}\phi\phi})$$
(2.30)

Такой прием оказывается очень удобным с точки зрения организации вычислений, так как появляется возможность использовать одни и те же вычислительные процедуры и для электронов и для всех типов ионов. Из (2.29) и (2.30), считая коэффициенты переноса неизменными, получается уравнение для **E**<sup>эфф</sup>[68]:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_{i}^{\flat \phi \phi}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{u}_{i} \nabla \mathbf{u}_{i}}{\mu_{i}} - \frac{\nu_{\text{HOH}} \mathbf{u}_{i}}{\mu_{i}} \pm \nu_{i}^{\Sigma} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_{i}^{\flat \phi \phi})$$
(2.31)

В случае, если пренебречь в правой части нелинейным по скорости слагаемым, а также вторым слагаемым, то в первом приближении получим простое уравнение для определения напряженности эффективного поля:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_{i}^{\flat \phi \phi}}{\partial t} \approx \pm \nu_{i}^{\Sigma} \left( \mathbf{E} - \mathbf{E}_{i}^{\flat \phi \phi} \right).$$
(2.32)

Уравнения (2.23), (2.25), дополненные соотношением для определения электрического поля образуют систему уравнений для простейшей модели разряда в диффузионно-дрейфовом приближении. Выпишем уравнения для случая, когда плазма рассматриваются только как совокупность электронов и однократно заряженных ионов одного сорта:

$$\frac{\partial n_{\alpha}}{\partial t} + \nabla (n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}) = S_{\alpha},$$

$$n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} = \begin{cases} \pm \mu_{i} n_{i} \mathbf{E}_{i}^{\flat \phi \phi} - D_{i} \nabla n_{i}, & \alpha = i \\ -\mu_{e} n_{e} \mathbf{E} - D_{e} \nabla n_{e}, & \alpha = e \end{cases}$$

$$\Delta \varphi = e \left( \sum_{j \in p} n_{j} - \sum_{k \in n} n_{k} - n_{e} \right)$$
(2.33)

 $S_{\alpha}$  здесь функции источников электронов и ионов. Они определяются константами скоростей процессов рождения и гибели частиц в результате актов ионизации, рекомбинации и прилипания. Величины коэффициентов  $\mu_e, \mu_i, D_e, D_i$  в гидродинамических моделях задаются внешним образом. Для этого аппроксимируют имеющиеся эмпирические зависимости этих коэффициентов или же прибегают к теоретическим оценкам, выполняемым, как правило, для равновесных условий. Для ионов использование равновесных значений оправдано во многих случаях. Для электронов же ввиду их сильной неравновесности это приводит к значительным ошибкам. Более последовательный подход основан на вычислении электронных кинетических коэффициентов исходя из решения уравнения Больцмана. Для получения кинетических коэффициентов как функций от пространственных координат необходимо определять ФР в полном конфигурационном пространстве, т.е. решать неоднородное уравнение Больцмана, что равносильно отказу от гидродинамического приближения со всеми его преимуществами. Невыводимость коэффициентов переноса – принципиальная черта всех гидродинамических моделей. Поэтому, для того чтобы учесть в уравнениях переноса (2.33) нелокальность коэффициентов  $\mu_e$ ,  $D_e$ , а также констант скоростей используют компромиссный подход. Коэффициенты, включая среднюю энергию электронов вычисляются из решения однородного уравнения Больцмана в достаточно широком диапазоне значений приведенного поля E/N. В процессе решения (2.33) в каждой точке пространстве из известной зависимости  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(E/N)$  значению средней энергии электронов ставится в соответствие величина E/N. В свою очередь, из зависимости a = a(E/N), рассматриваемой как обратную функцию, определяется значение коффициента а. Этот способ, известен как приближение локальной энергии [61, 68]. При этом систему гидродинамических уравнений переноса приходится дополнять ещё одним уравнением — уравнением переноса электронной энергии  $\varepsilon_e$ :

$$\frac{\partial(n_e\varepsilon_e)}{\partial t} + \nabla \mathbf{q}_e = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{\Gamma}_e + \left(\frac{\delta n_e\varepsilon_e}{\delta t}\right)$$
(2.34)

где

$$\mathbf{q}_e = -\kappa_e \nabla T_e + \varepsilon_e \boldsymbol{\Gamma}_e$$

— поток энергии электронов,  $\kappa_e$  — коэффициент теплопроводности электронов,  $T_e = 2\varepsilon_e/3$  – температура электронов,  $\Gamma_e$  — поток электронов, определяемый согласно (2.26), ( $\delta n_e \varepsilon_e / \delta t$ ) — изменение плотности энергии электронов в результате столкновений.

Что касается нейтральных частиц плазмы, поток для них определяется как  $\Gamma_n = n_n \mathbf{v}_n = -D_n \nabla n_n$  и (2.22) принимает вид уравнения диффузии:

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} - \nabla (D_n \nabla n_n) = S_n. \tag{2.35}$$

Здесь  $S_n$  — слагаемое, учитывающее рождение и убыль частиц сорта n в химических реакциях. В гл.4 на основе (2.35) предложена модель диффузионного переноса химически-активных нейтральных компонентов аргонсилановой плазмы в цилиндрическом реакторе.

## 2.3. Элементарные процессы при моделировании низкотемпературной плазмы

Исходными данными для моделирования плазмохимических сред являются сечения различные столкновительных процессов, константы скоростей химических реакций, коэффициенты переноса заряженных и нейтральных частиц, вероятности прилипания частиц к стенкам, коэффициенты вторичной эмиссии электронов и т.д. В слабоионизованной неравновесной плазме столкновительные процессы определяют энергетический спектр свободных электронов, поэтому для численного решения кинетических уравнений или имитационного моделирования необходим адекватный набор сечений столкновений электронов с компонентами плазмы. Сюда относятся сечения упругого рассеяния электронов, ионизации, электронного возбуждения, для молекул добавляются сечения колебательного и вращательного возбуждения, диссоциации, электронного прилипания и др. Для статистических моделей плазмы часто также требуется информация о дифференциальных сечениях рассеяния.

Степень детализации и полнота описания столкновений в каждой конкретной модели определяет требуемый набор сечений этих элементарных процессов. Данные по сечениям процессов публикуются во многих журналах. Поиск и подготовка сечений может являться самостоятельной задачей. Некоторые сечения рассеяния электронов определяются косвенным методом и для их восстановления с неизбежностью привлекаются сечения параллельно происходящих других процессов рассеяния. По этой причине использование такого сечения в составе определенного набора предопределяет подмножество входящих в него сечений, на основании которого он восстанавливался. Это усложняет работу по составлению согласованных наборов сечений электронного рассеяния. С целью свободного предоставления научному сообществу данных по элементарным процессам в низкотемпературной плазме, которые были накоплены различными исследователями в 2010 г. был инициирован проект LXCat [156]. Проект, являясь банком данным, содержит наборы сечений рассеяния электронов и ионов на атомах и молекулах, коэффициенты подвижности, диффузии электронов и ионов, а также другие данные востребованные при моделировании явлений в низкотемпературной плазмы.

Для задач моделирования погрешность сечений процессов на уровне 10-15% оказывается в большинстве случаев приемлемой. Иная ситуация в случае, когда сами сечения восстанавливаются из решения уравнения Больцмана (эксперименты с электронными роями). Методы с помощью которых определяются сечения элементарных процессов можно сгруппировать следующим образом:

1) рассеяние пучков электронов на атомах (молекулах) исследуемого газа;

2) эксперименты в дрейфовых трубках. В этом методе измеряются транспортные коэффициенты (подвижность) электронных роев. Далее из решения уравнения Больцмана восстанавливается сечение путем подгонки вычисляемых коэффициентов переноса к измеренным (т.е решается обратная задача). Обзор [157] содержит подробное описание технических средств измерений и самой методики восстановления.

Существенное значение имеют и квантовомеханические расчеты сечений. Современный уровень развития вычислительной техники позволяет проводить детальные расчеты *ab initio* сечений рассеяния электронов на многоатомных молекулах. Сводку теоретических положение и методов, которые применяются для расчета сечений, а также соответствующую библиографию см. в [158]. Отметим, что результаты таких расчетов привлекаются также и при обработке экспериментальных данных, когда нужно знать долевое распределение реагента по нескольким возможным каналам [159].

Для многих молекул информация о сечениях процессов представлена в зависимостях, которые отражают суммарный выход конкретного процесса без учета его многоканальности. Интегральные и парциальные сечения процессов диссоциации, ионизации, диссоциативной ионизации, диссоциативного возбуждения электронным ударом неплохо аппроксимируются выражением:

$$\sigma = A\left(1 - \frac{\varepsilon_{th}}{\varepsilon}\right) \frac{1}{\varepsilon} \ln(e + c\varepsilon), \qquad (2.36)$$

где A — константа или, в отдельных случаях, слабозависящий от  $\varepsilon$  множитель, e = 2,71828 — основание натурального логарифма,  $\alpha$  — постоянная. Первый множитель отражает энергетическую зависимость сечения вблизи порога процесса, а множитель  $\ln(e + c\varepsilon)/\varepsilon$ ) — в области больших энергий.

#### Сечения рассеяния электронов на молекулах SiH $_4$

Сечения столкновения электронов с молекулами SiH<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> обобще-

ны в ряде работ: [163] — обзор специально посвященный элементарным процессам с участием силана, [164] — ряд уточнений для сечений, приведенных в [163], [165] — приведены аналитические выражения для всех основных каналов столкновений электронов с  $\text{SiH}_y$  ( $1 \le y \le 4$ ) и парциальные выходы по каналам реакций, [166] — наиболее актуальные данные по сечениям упругого рассеяния.

Упругое рассеяние. Абсолютные значения дифференциального сечения упругого рассеяния электронов на SiH<sub>4</sub> определены методом пересекающихся пучков в работе [167].Сечения измерены в диапазоне 1.8-100 эВ при углах рассеяния  $10-130^{\circ}$  с погрешностью 15%. Интегральное сечение  $Q_t$ , а также сечение передачи импульса  $Q_m$  вычислены из дифференциальных сечений, при этом из-за отсутствия значений в области малых и больших углов рассеяния используется экстраполяция данных.

**Ионизация.** Сечения ионизации молекул силана экспериментально измерялись в нескольких работах, ссылки на которые приведены в [163], см. также [168, 169].

В реакциях экспериментально не наблюдалось ионов  $SiH_4^+$ , т.е. ионизация для молекул моносилана имеет сугубо диссоциативный характер. Парциальный вклад в суммарное сечение процесса ионизации по данным работы [168] для ионов  $SiH_3^+$ ,  $SiH_2^+$ ,  $SiH^+$ ,  $Si^+$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$  составляет 32%, 42%, 10%, 8.5%, 7%, 0.5% соответственно.

**Диссоциация.** Для численного моделирования разрядов в силанах важной информацией является сечения диссоциации — как суммарное, так по отдельным каналам. Полное (интегральное) сечение диссоциации моносилана на нейтральные фрагменты может быть получено путем вычитания сечения ионизации из суммарного сечения диссоциации на ионы и нейтралы. Последнее было определено в работе [170]. В области энергий от 8 эВ до 15 эВ диссоциация на нейтральные фрагменты преобладает среди других неупругих процессов.



Рисунок 2.2 – Сечения столкновений электронов с молекулами SiH<sub>4</sub> (Morgan database [156])

Колебательное возбуждение. Запас энергии в колебательных степенях свободы молекул рабочего газа может быть значительным, поэтому с практической точки зрения в плазмохимических системах уделяется большое внимание колебательной кинетике, т.к. это позволяет осуществить основной процесс с высокой эффективностью [1]. Колебательно-возбужденные состояния наряду с электронными могут оказывать значительное влияние и на формирование ФРЭЭ. Последовательное описание кинетики электронов требует рассмотрения системы колебательных уровней молекул и уровней электронного возбуждения.

Используемые в данной работе сечения заимствованы из базы Morgan database проекта LXCat [156]. Для моносилана набор сечений изображен на рисунке 2.2. Он включает процессы упругого рассеяния  $Q_m$ , возбуждения колебательных мод  $Q_{v24}$  и  $Q_{v13}$ , электронного возбуждения  $Q_{ex}$ , электронного прилипания  $Q_{at}$  и ионизации  $Q_{ion}$ .

Отметим, что с практической точки зрения в компьютерных программах сечения элементарных процессов удобно хранить в виде аппроксимаций. Такая форма отличается компактностью, и позволяет отказаться от

процедур интерполяции данных в каждом вычислительном сеансе. При этом ошибка аппроксимации не должна превышать погрешности исходных сечений. В [171] для этих целей предложено использовать В-сплайны и приведены таблицы коэффициентов сплайнов для 15 веществ, включая H, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N.

При отладке алгоритмов вычисления ФРЭЭ путем решения уравнения Больцмана или статистическим методом может оказаться удобным использовать аналитические аппроксимации для сечений рассеяния. В литературе известен модельный газ Рейда [172] — атомарный газ имитирующий частицы гелия в пренебрежении их тепловым движением. Параметры газа Рейда, а также аппроксимации сечений для гелия и аргона приведены в приложении А.

#### Глава 3. Кинетика электронного газа в присутствии частиц пыли

В экспериментах по рассеянию лазерного излучения в силановой плазме были определены размеры и концентрации пылевых частиц, которые для типичных технологических режимов осаждения составляют 20-200 нм и  $10^{6}$ – $10^{9}$  см<sup>-3</sup> соответственно (см. главу 1). Значительное содержание пылевой компоненты изменяет свойства плазмы, поэтому их учет позволяет дать более точное описание, как всего разряда, так и его отдельных подсистем — в первую очередь электронов. Кинетика электронов в газоразрядной плазме инертных газов с пылевыми частицами исследовалась в работах [12, 111, 112, 118], но влияние на электронные транспортные коэффициенты не обсуждалось. Значения этих коэффициентов между тем, являются необходимыми, например, для построения гидродинамических моделей газовых разрядов. В таких моделях коэффициенты переноса заряженных частиц считаются заданными характеристиками среды. Их аппроксимация в приближении максвелловского распределения частиц оправдана только для ионов. Для электронов, ввиду неравновесности плазмы, это может приводить к значительным ошибкам. По этой причине в практике моделирования газовых разрядов в настоящее время принято вычислять необходимые электронные коэффициенты переноса через функцию распределения электронов, которая в свою очередь может находится путем численного решения кинетического уравнения или же статистическими методами. Ниже на основе численного решения однородного уравнения Больцмана рассмотрено влияние пылевых частиц на ФРЭЭ и коэффициенты переноса электронов в слабоионизованной плазме инертных газов, в смеси Ar+5%SiH<sub>4</sub>, а также в чистом силане.

### 3.1. Уравнение Больцмана с учетом столкновений электронов с частицами пыли

В зависимости от параметров пылевой компоненты в в плазме реализуются разные режимы. Если концентрация частиц пыли  $n_d$  такова, что межчастичное расстояние  $l \sim n_d^{-1/3}$  больше радиуса дебаевской сферы  $\lambda_L$ , то пыль не сильно возмущает плазму. Влияние пыли на кинетику электронов в этом случае можно изучать оставаясь в рамках больцмановского подхода (парность и кратковременность столкновений). Это дает возможность для неравновесной плазмы провести анализ изменения ФРЭЭ и связанных с ней кинетических коэффициентов в зависимости от объемного пылесодержания.

Воспользуемся уравнением Больцмана в двучленном приближении (3.37), обсуждавшееся в главе 2. Для симметричной части функции распределения однородное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{2E^2}{3m_e\sqrt{\varepsilon}}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon^{3/2}}{\nu_m(\varepsilon)}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right) + S_{\rm y\pi} + S_{\rm Hy},\tag{3.37}$$

где  $f_{\varepsilon}$  — функция распределения в пространстве энергий ([ $f_{\varepsilon}$ ] = эB<sup>-1</sup>),  $m_e$ — масса электрона;  $\nu_m(\varepsilon)$  — суммарная частота упругих столкновений; E— напряженность электрического поля,  $S_{yn}$  и  $S_{hy}$  — интегралы упругих и неупругих столкновений соответственно, выражения для которых приведены в главе 2

Учет присутствия пыли в объеме плазмы сводится во включении в уравнение Больцмана двух дополнительных (по сравнению с незапыленной плазмой) столкновительных процессов отвечающих за упругое и неупругое взаимодействие электронов с пылевыми частицами.

Взаимодействие электрона с отрицательно заряженной макрочастицей радиуса a, может быть при  $l \gg \lambda_L$  аппроксимировано экранированным

кулоновским потенциалом [111]:

$$\varphi(r) = \varphi_s\left(\frac{a}{r}\right) \exp\left[-(r-a)/\lambda_L\right],$$
(3.38)

где  $\varphi_s$  – потенциал поверхности частицы ( $\varphi_s < 0$ ). Исходя из данного потенциала взаимодействия в соответствии с классической теорией столкновений можно получить сечение упругого рассеяния электрона на пылевой частице  $\sigma_d^{\rm yn}$  [111]:

$$\sigma_d^{\text{yn}}(\varepsilon) = \pi a^2 \left(\frac{e\varphi_s}{\varepsilon}\right)^2 \exp\left(2a/\lambda_L\right) \ln\Lambda, \qquad (3.39)$$
$$\ln\Lambda \approx \left(\frac{\lambda_L T_e}{ae\varphi_s}\right),$$

где  $T_e$  — электронная температура в эВ, a — радиус пылевой частицы,  $\ln \Lambda$  — кулоновский логарифм.

Неупругое сечение прилипания электронов  $\sigma_d^{\text{ну}}$  [118]:

$$\sigma_d^{\rm Hy}(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < e\varphi_s \\ \pi a^2 \left(1 - e\varphi_s/\varepsilon\right), & \varepsilon \ge e\varphi_s \end{cases} .$$
(3.40)

Сечения рассеяния зависят от потенциала частиц пыли, который в свою очередь определяется током электронов (а значит и ФРЭЭ) и ионов на макрочастицы. При условии пренебрежения термо-, фото- и вторичной электронной эмиссией электрический заряд макроскопического тела определяется только электронным  $I_e$  и ионным током  $I_i$  на его поверхность. В этом приближении уравнение зарядки пылевых частиц имеет вид:

$$\frac{dQ_d}{dt} = I_e + I_i, \tag{3.41}$$

где  $Q_d$  — заряд пылевой частицы,  $I_e I_i$  — электронный и ионный ток на пылевую частицу.

На основе (3.40) определяется ток электронов:

$$I_e = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \pi a^2 e n_e \int_{e\varphi_s}^{\infty} \left(1 - \frac{e\varphi_s}{\varepsilon}\right) f_0(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$
(3.42)

Ток моноэнергетичных ионов с массой  $M_i$  и кинетической энергией  $E_i$ в приближении ограниченного орбитального движения частиц в притягивающем потенциале определяется выражением [111]:

$$I_i = -\sqrt{\frac{2E_i}{M_i}} \pi a^2 e n_i \left(1 + \frac{e\varphi_s}{E_i}\right)$$
(3.43)

Для выполнения закона сохранения электрического заряда воспользуемся условием квазинейтральности плазмы:

$$n_i = n_e + |Q_d| n_d \tag{3.44}$$

В (3.44)  $n_i$ ,  $n_e$ ,  $n_d$  — объемные концентрации ионов, электронов и пылевых частиц соответственно.

Совместное решение уравнений (3.37), (3.41)–(3.44) с учетом (3.42), (3.43) позволяет найти равновесный заряд пылевых частиц и соответствующее этому заряду энергетическое распределение электронов и далее интересующие кинетические коэффициенты.

Нестационарное уравнение Больцмана интегрировалось на основе неявной двухшаговой схемы по времени. Применялась конечно-разностная аппроксимация на равномерную сетку в пространстве энергий [119]. В результате уравнение (3.37) примет вид:

$$\frac{f^{k+1} - f^k}{\Delta t} = Cf^{k+1}.$$
(3.45)

Здесь C — матрица коэффициентов дискретизации правой части уравнения Больцмана, имеющая диагональную структуру (подробнее см.[119]),  $\Delta t$  шаг интегрирования по времени. При численном интегрировании уравнения зарядки (3.41) использовалось то обстоятельство, что в выражении для ионного тока (3.43) легко выделяется слагаемое пропорциональное  $Q_d$ . Поэтому для повышения устойчивости использовалась полунеявная схема относительно  $Q_d$ :

$$\frac{Q_d^{k+1} - Q_d^k}{\Delta t} = I_e(Q_d^k) + I_i(Q_d^{k+1}).$$

Подставляя выражения для  $I_i$ , имея ввиду  $\varphi_s = Q_d^{k+1}/a$ , распишем:

$$\frac{Q_d^{k+1} - Q_d^k}{\Delta t} = I_e(Q_d^k) - \pi a^2 e n_i \sqrt{\frac{2E_i}{M_i}} \left(1 + \frac{eQ_d^{k+1}}{aE_i}\right),$$

и выделяя  $Q_d^{k+1}$  окончательно получим выражение для вычисления заряда пылевой частицы на k+1-м временном шаге:

$$Q_{d}^{k+1} = \frac{Q_{d}^{k} + I_{e}(Q_{d}^{k})\Delta t - \pi a^{2}e\Delta tn_{i}\sqrt{\frac{2E_{i}}{M_{i}}}}{1 + \pi ae^{2}\Delta tn_{i}\sqrt{\frac{2}{M_{i}E_{i}}}}.$$
(3.46)

В конце каждого шага по времени вычисляется новое значение концентрации электронов из уравнения (3.44):

$$n_e^{k+1} = n_i - |Q_d^{k+1}| n_d. aga{3.47}$$

На каждом временном шаге вычисления выполняются в следующем порядке. Сначала определяется  $\Phi P \Im \Im$  из (3.45). Затем обновляется заряд пылевой частицы в соответствии с (3.46) и последним этапом корректируется концентрация электронов. Вычислительный цикл продолжается до достижения стационарного значения заряда частиц  $Q_d$ , соответствующего равенству электронного и ионного токов на пылевую частицу.

Верификация алгоритма решения уравнения Больцмана выполнялась путем сравнения результатов расчетов с решениями получаемыми с помощью известной программы BOLSIG+ [152]. На рисунке 3.1 приведены зависимости средней температуры электронов в чистой плазме аргона. Тестовые расчеты выполнялись на основе сечений столкновений, которые включены в базу BOLSIG+. Как видно, значения электронной температуры достаточно хорошо согласуются.

В пределах применимости двучленного приближения кинетические коэффициенты выражаются через симметричную часть функции распределения [128, 173]:



Рисунок 3.1 – Сравнение температуры электронов в плазме аргона, полученной с помощью программы расчета ФРЭЭ данной работы (сплошная линия) и с помощью программы BOLSIG+

коэффициент диффузии электронов —

$$D_e = \frac{2}{3m_e} \int_0^\infty \frac{\varepsilon f_{\varepsilon}(\varepsilon)}{\nu_m(\varepsilon)} d\varepsilon, \qquad (3.48)$$

скорость дрейфа —

$$v_{\mu} = -\frac{2eE}{3m_e} \int_{0}^{\infty} \left( \varepsilon \frac{\partial f_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} - \frac{f_{\varepsilon}}{2} \right) \frac{d\varepsilon}{\nu_m(\varepsilon)}, \tag{3.49}$$

подвижность электронов -

$$\mu_e = \frac{v_{\pi}}{E}.\tag{3.50}$$

константа скорости для столкновительного процесса с сечением  $\sigma_j$  –

$$k_j = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \sigma_j(\varepsilon) f_\varepsilon d\varepsilon.$$
(3.51)

Как следует из (3.48)-(3.50), влияние пыли на кинетические коэффициенты переноса может осуществляться двояким образом: во-первых,



Рисунок 3.2 – Сечения столкновений электронов с атомами: a) аргона, б) гелия.  $Q_m$  — транспортное,  $Q_{\Sigma}^*$  — полное сечение электронного возбуждения,  $Q_{meta}^*$  — возбуждение метастабильных уровней,  $Q_i$  — сечение ионизации (Morgan database, LXCat [156])

через добавку в  $\nu_m$ , обусловленную упругим рассеянием электронов на частицах пыли, а во-вторых, через деформацию ФРЭЭ. Доля потерь энергии электронами в упругих столкновениях с пылью очень мала из-за большой массы макрочастиц. Поэтому, во многих случаях, влияние пыли на энергобаланс электронов преимущественно определяется процессом прилипания (3.40). Этот процесс в интеграл St<sup>ну</sup> уравнения Больцмана включается в виде частоты неупругих столкновений электронов с частицами пыли –  $\nu_d^{\rm Hy} = n_d \sigma_d^{\rm Hy} \sqrt{2\varepsilon/m_e}$ , где  $n_d$  — объемная концентрация пылевых частиц. Отсюда и из (3.40) видно, что значение  $\nu_d^{\rm Hy}$  определяется параметрами пылевой компоненты  $n_d$  и  $a^2$ . Таким образом, при условии незначительности вклада упругого рассеяния на пыли комбинацию  $\xi_d = n_d a^2$  можно считать параметром подобия, который характеризует величину пылесодержания в объеме газового разряда. Из (3.40) также следует физический смысл  $\xi_d$  это величина пропорциональная обратной длине свободного пробега электронов в неупругих столкновениях с частицами пыли.

# 3.2. Коэффициенты переноса электронов в газоразрядной плазме инертных газов

Расчеты были выполнены для плазмы тлеющего разряда при температуре рабочего газа 300 К, давлении 0,1 Торр и частоте внешнего поля f = 13,56 МГц. Набор сечений столкновений электронов с атомами помимо упругого рассеяния включал: полное электронное возбуждение, сечение возбуждения метастабильных состояний и сечение ионизации (см. рисунок 3.2). Во всех расчетах принималось, что частицы сферической формы имеют массовую плотность  $\rho_d = 1$  г/см<sup>3</sup>. Концентрация пылевых частиц выбиралась из диапазона  $n_d = 10^6 - 10^7$  см<sup>-3</sup>, радиус частиц  $a = 4 \cdot 10^{-6} - 1, 4 \cdot 10^{-5}$  см, что соответствует значениям параметр  $\xi_d = 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Фиксированная концентрации ионов составляла  $n_i = 10^{10}$  см<sup>-3</sup>.

Необходимые для расчета ионного тока (3.43) значения энергии ионов  $E_i$  во всем диапазоне E/N вычислялись через их скорость дрейфа, которая в свою очередь, определялась по аппроксимационной формуле Б.М. Смирнова [174]:

$$v_d(E/N) = v_d(0) \left[ 1 + 0.13 \left( \frac{e \cdot (E/N)}{2kT\sigma_T} \right)^2 \right]^{-1/4}$$

$$v_d(0) = \frac{0.341}{\sqrt{MkT}} \frac{e \cdot (E/N)}{\sigma_T}$$
(3.52)

где  $v_d(0)$  — скорость дрейфа в пределе слабого поля,  $\sigma_T$  — полное сечение резонансной перезарядки ионов на атомах собственного газа. При этом использовались константные значения сечения перезарядки ионов на атомах собственного газа. Для аргона и гелия соответственно  $\sigma_T = 7,2 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_T = 3,4 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> [175].

На рисунке 3.3 представлены зависимости коэффициента диффузии  $D_e$  и подвижности электронов  $\mu_e$  в аргоновой плазме от приведенного поля E/N для незапыленной плазмы и для плазмы, содержащей монодисперсные пылевые частицы. При  $\xi_d = 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> значения коэффициента диф-



Рисунок 3.3 – Коэффициенты а) диффузии и б) подвижности электронов в аргоне при наличии частиц пыли

фузии мало отличаются от чистой плазмы. С увеличением же содержания пыли его величина прогрессивно увеличивается в диапазоне малых E/N, с сохранением неизменных значений при  $E/N \gtrsim 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>. Аналогичным оказывается влияния пылевой компоненты на  $\mu_e$  в зависимости от E/N. Добавка пыли приводит к заметному увеличению коэффициента в области малых E/N.

На первый взгляд, несколько необычным выглядит повышение коэффициентов переноса в пылевой плазме аргона при малых E/N, когда температура электронов уменьшается (см. рисунок 3.5). Дополнительное рассеяние на частицах пыли может только повысить полную частоту упругих столкновений  $\nu_m$  и поскольку  $D_e \sim \varepsilon/\nu_m \sim \sqrt{\varepsilon}/Q_m(\varepsilon)$ , то этот фактор сам по себе приводит только к уменьшению коэффициента диффузии. Из выражения (3.48) следует, что большее значение интеграла при сдвиге спектра электронов в область меньших энергий возможно в тех случаях, когда тело ФРЭЭ полностью располагается или в значительной мере перекрывает участок энергий, в котором  $dQ_m/d\varepsilon > 0$ . Тогда сжатие ФРЭЭ влево обеспечивает большее перекрытие усредняемой величины. В транспортном сечении аргона вблизи 0,2 эВ отчетливо располагается минимум Рамзауэра



Рисунок 3.4 – Коэффициенты а) диффузии и б) подвижности электронов в гелии с частицами пыли

(рисунок 3.2,а), который и является причиной увеличения коэффициента диффузии электронов при добавлении частиц пыли.

Можно ожидать, что наличие частиц пыли не должно сильно увеличивать коэффициенты  $D_e$  и  $\mu_e$  в плазме тех атомарных газов, в которых рамзауэровский минимум отсутствует. Решение задачи с аналогичными внешними параметрами для разряда в гелии показывает (рисунок 3.4), что увеличение коэффициентов диффузии и подвижности в этом случае действительно не имеет места. Заметное изменение подвижности наблюдается только при повышенном содержании пылевых частиц  $\xi_d = 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>.

Закономерным является и менее сильное влияние пыли на температуру электронов в гелиевой плазме по сравнению с аргоновой. Причем в гелии при том же пылесодержании небольшое уменьшение  $T_e$  наблюдается только в области промежуточных значений E/N (рисунок 3.5,6).

С ростом *E*/*N* наличие пыли все меньше изменяет ФРЭЭ. Поэтому, температура электронов в аргоне (рисунок 3.5,а) постепенно приближается к значениям в чистой плазме. Т.е. в достаточно сильных полях процессы столкновений электронов с пылевыми частицами перестают играть замет-



Рисунок 3.5 – Температура электронов в а) аргоне; б) гелии при наличии частиц пыли

ную роль в формировании ФРЭЭ. Это видно также и из распределения потерь энергии электронами в упругих и неупругих столкновениях представленные на рисунке 3.6,а. Начиная с  $E/N = 2 \cdot 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup> баланс энергии электронов не отличается для чистой и запыленной плазмы (кривые соответствующие этим двум каналам начинают совпадать), что свидетельствует о незначительности влияния пыли на кинетику электронов.

В слабых полях ( $E/N < 4 \cdot 10^{-17}$ ) В·см<sup>2</sup> наблюдается принципиальное отличие в распределении потерь. В чистой плазме они обусловлены в основном упругими столкновениями, т.к. электронов с энергией выше порогов возбуждения и ионизации крайне мало. Наличие пыли приводит к появлению дополнительного неупругого процесса с порогом равным потенциалу заряженной пылевой частицы. В слабых полях энергия электронов мала и, соответственно, потенциал пыли тоже небольшой. Для грубой оценки воспользуемся результатами теории тока на электрический зонд, в которой показано [176], что потенциал изолированного зонда в неизотермической плазме определяется выражением  $e\varphi_s \approx \ln(0.7\sqrt{M_i/m_e})T_e$ . Что дает  $e\varphi_s \approx 5.3 \cdot T_e$  для аргона и  $e\varphi_s \approx 4.1 \cdot T_e$  для гелия. В слабых по-



Рисунок 3.6 – Распределение потерь энергии электронов в а) аргоне, б) гелии в чистой плазме и при наличии пыли с параметрами  $\xi_d = 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> ( $r_d = 10^{-5}$  см  $n_d = 10^7$  см<sup>-3</sup>)

лях это ниже (см. рисунок 2 для значений  $T_e$ ), чем пороги электронного возбуждения (11,55 эВ и 19,82 эВ для возбуждения метастабильных состояний аргона и гелия соответственно), поэтому электроны эффективно теряют энергию в процессе поддержания потенциала пыли. В сильных полях потенциал пылевой частицы становится сравнимым с потенциалами электронного возбуждения, и основные потери электронов приходятся уже на неупругие столкновения с атомными частицами. Плавающий потенциал макрочастиц обеспечивается небольшим количеством сильно разогретых электронов из хвоста функции распределения.

В гелиевой плазме при том же пылесодержании в малых внешних полях доля потерь энергии в упругих процессах сопоставима с неупругими (см. рисунок 3.6,б), но при увеличении *E*/*N* как и в аргоне она постепенно уменьшается.

Скорость диффузии и характеристическая энергия  $W = D_e/\mu_e$  как функции от приведенного поля приведены на рисунке 3.7 для аргона и на рисунке 3.8 для гелия. Поведение кривых подтверждает общую зако-
номерность, которую можно было наблюдать на графиках коэффициентов переноса представленных выше — влияние пылевых частиц на кинетику электронов при прочих равных условиях в аргоновой плазме проявляется сильнее чем в гелиевой.



Рисунок 3.7 – а) Скорость дрейфа и б) характеристическая энергия в пылевой плазме аргона



Рисунок 3.8 – а) Скорость дрейфа и б) характеристическая энергия электронов в пылевой плазме гелия

# 3.3. Кинетические коэффициенты электронов в газоразрядной аргон-силановой плазме

Аналогичные расчеты с параметрами разряда указанными выше выполнены для смеси Ar+5%SiH<sub>4</sub>. При значениях пылевой компоненты  $\xi_d = 10^{-4} - 2 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup>, соответствующие значения концентрации и размеров пылевых частиц приведены в таблице 1. Концентрация ионов принималась равной  $n_i = 5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Набор сечений рассеяния электронов на молекулах SiH<sub>4</sub> взят из базы LXCat [156] (см. рисунок 2.2).

Графики ФРЭЭ для слабого ( $E/N = 5 \cdot 10^{-17}$  В ·см<sup>2</sup>) и среднего поля ( $E/N = 1 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>) приведены на рисунке 3.9. В первом случае присутствие пыли достаточно сильно возмущает ФРЭЭ. В умеренно сильном поле вид ФРЭЭ почти не изменяется слабо — наблюдается лишь небольшой Таблица 1 — Параметры пылевых частиц, использованных в расчете

<i>r</i> <sub><i>d</i></sub> , см	$n_d$ , cm <sup>-3</sup>	$\xi_d$ , cm <sup>-1</sup>
$10^{-5}$	$10^{6}$	$1\cdot 10^{-4}$
$4\cdot 10^{-6}$	$3,\!13\cdot 10^7$	$5\cdot 10^{-4}$
$10^{-5}$	$10^{7}$	$1\cdot 10^{-3}$
$1{,}4\cdot10^{-5}$	$10^{7}$	$2 \cdot 10^{-3}$

сдвиг в сторону меньших энергий. Коэффициенты переноса с увеличением объемного содержания пыли уменьшаются (рисунок 3.10). Как и в случае атомарной плазмы эффект сильнее всего выражен в области малых полей.

Отметим, что в присутствии пылевых частиц наблюдается сглаживание максимума на кривой зависимости  $D_e(E/N)$  (рисунок 3.10,а), а также участка отрицательной дифференциальной проводимости на графике скорости дрейфа  $v_{\rm d}(E/N)$  (рисунок 3.11,а).

Характеристическая энергия, определяемая как  $W_{ch} = D_e/\mu_e$  наиболее сильно изменяется (уменьшается) в области сильных полей. Причем уменьшение по сравнению с чистой плазмой проявляется начиная  $\xi_d \ge 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Из кривой рисунка 3.11,6 можно заключить, что с повышением напряжен-



Рисунок 3.9 – ФРЭЭ в смеси Ar+SiH<sub>4</sub> при наличии частиц пыли а)  $E/N = 5 \cdot 10^{-17}$  В·см<sup>2</sup> б)  $E/N = 1 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>

ности поля в присутствии пыли скорость спада коэффициента диффузии  $D_e$  становится меньше, чем скорость спада подвижности  $\mu_e$ .

Температура электронов в плазме Ar+5%SiH<sub>4</sub> с учетом частиц пыли почти не изменяется. Небольшое уменьшение  $T_e$  из-за пыли наблюдается в области значений поля  $10^{-16} < E/N < 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup>, только при пылесодержании  $\xi_d = 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> (рисунок 3.13,а).

Зависимости константы скорости диссоциации как функции приведенного поля в чистой и пылевой аргон-силановой плазме приведены на рис. 3.13,6. Отклонения от незапыленной плазмы проявляются при  $\xi_d \gtrsim 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. В области сильных полей ( $E/N \gtrsim 1 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>) наличие частиц не изменяет кинетические коэффициенты существенным образом. Однако при не очень больших значениях E/N уменьшение значительно. Так, при  $E/N = 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup> и  $\xi_d = 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> константа скорости уменьшается почти на порядок. Поскольку при моделировании разрядов привлекаются функциональные зависимости k(E/N) перекрывающие весь диапазон значений E/N, предварительный расчет ФРЭЭ с учетом пылевых частиц в целом позволяет получить более точные значения констант скоростей. Распределение потерь энергии электронами в каналах неупругого рассе-



Рисунок 3.10 – Коэффициент а) диффузии; б) подвижности электронов в плазме Ar+5%SiH<sub>4</sub> при наличии частиц пыли



Рисунок 3.11 – а) Скорость дрейфа электронов б) характеристическая энергия электронов в плазме Ar+5%SiH<sub>4</sub> с частицами пыли



Рисунок 3.12 – Распределение потерь энергии в неупругих столкновениях в плазме Ar+5%SiH<sub>4</sub> при пылесодержании а)  $\xi_d = 1 \cdot 10^{-3}$  см  $^{-1}$ , б)  $\xi_d = 5 \cdot 10^{-3}$  см  $^{-1}$ . Ar: 1– возбуждение ние метастабильных уровней  ${}^{3}P_{0,2}$ ; 2 – полное возбуждение; 3 – ионизация. SiH<sub>4</sub>: 4 – колебательное возбуждение моды v24; 5 – колебательное возбуждение моды v13; 6, 7 – электронное возбуждение; 8 – ионизация, 9 – прилипание к пыли



Рисунок 3.13 – а) температура электронов; б) константа скорости диссоциации молекул SiH<sub>4</sub> в плазме Ar+5%SiH<sub>4</sub> при наличии частиц пыли

яния приведены на рисунке 3.12. При  $\xi_d = 1 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> прилипание на частицах пыли незначительно почти во всем диапазоне E/N. При увеличении пылесодержания ( $\xi_d = 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>, рисунок 3.12,6) доля таких потерь увеличивается, при этом максимум приходится на область промежуточных значений приведенного поля. Последнее можно объяснить тем, что при этих значениях поля средняя энергия электронов еще ниже порогов процессов ионизации и электронного возбуждения и в то же время сечения колебательного возбуждения здесь уже не настолько велики как в низкоэнергетичной области. В области низких E/N неупругие потери на пыли конкурируют с колебательным возбуждением молекул силана. Поэтому влияние пылевых частиц в области малых E/N ослаблено.

Влияние пылевых частиц на коэффициенты диффузии, подвижности и скорость дрейфа электронов в чистой плазме силана представлены на рисунке 3.14, 3.15,а) при тех же внешних параметрах, что брались для газов Ar, He, Ar+5%SiH<sub>4</sub>.

Из коэффициентов только  $D_e$  уменьшается значительным образом.



Рисунок 3.14 – Коэффициент а) диффузии; б) подвижности электронов в плазме 100%SiH<sub>4</sub> при наличии частиц пыли

Температура электронов при этом практические не изменяется (рисунок 3.15,6). Ещё большая частота столкновений электронов с колебательным



Рисунок 3.15 – а) скорость дрейфа и б) температура электронов в плазме 100%SiH<sub>4</sub> с частицами пыли

возбуждением SiH<sub>4</sub> по сравнению с смесью Ar+5%SiH<sub>4</sub> приводит к тому, что потери энергии электронами на прилипание к пыли на фоне остальных процессов оказываются очень малыми.

#### Выводы по главе

В данной главе на основе численного решения уравнения Больцмана исследовано влияние пылевых частиц на ФРЭЭ и кинетические коэффициенты электронов в слабоионизованной плазме аргона, гелия и смеси  $Ar+SiH_4$ . Сравнительный анализ ФРЭЭ и кинетических коэффициентов в чистой плазме и плазме, содержащей частицы пыли, выполнен в предположении неизменности параметра E/N в разрядной зоне, что может быть интерпретировано как работа системы питания разряда в режиме источника тока. Резюмируя полученные в главе результаты, можно сделать следующие выводы.

1) Коэффициенты переноса в слабоионизованной плазме аргона с частицами пыли субмикронного размера ( $\xi_d \approx 10^{-4} - 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>) по сравнению с незапыленной плазмой увеличиваются в области малых и средних полей в случае, если после добавления пыли параметр E/N сохраняет первоначальное значение. Эффект обусловлен наличия глубокого минимума Рамзауэра в транспортном сечении рассеяния электронов и, поэтому, должен наблюдаться в других инертных газам с похожей структурой сечения (криптон, ксенон).

2) Анализ распределения потерь электронной энергии в неупругих столкновениях показывает, что в аргон-силановой плазме наличие пыли сказывается на кинетике электронов только в области средних значений приведенного поля. В области малых полей прилипание электронов к частицам пыли протекает параллельно с колебательным возбуждением молекул SiH<sub>4</sub>, что в целом ослабляет их воздействие на кинетические коэффициенты. Можно предположить, что указанная закономерность ослабления влияния пыли носит общий характер, т.е. справедлива для любых газов обладающими большими сечениями возбуждения с низкими порогами.

3) Учет наличия пылевых частиц в плазме в смеси Ar+SiH<sub>4</sub> приводит к снижению кинетических коэффициентов при условии поддержания неизменной напряженности поля в разрядной зоне. Наиболее сильные изменения коэффициентов диффузии и подвижности приходятся на диапазон  $1 \cdot 10^{-17} \leq E/N \leq 1 \cdot 10^{-16} \text{ B} \cdot \text{см}^2$ . Для значений параметра пылесодержания  $\xi_d = 1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  коэффициенты переноса снижаются в 1,5-4 раза.

4) Средняя температура электронов  $T_e$  в аргон-силановой плазме не изменяется значительным образом при при параметрах пылесодержания  $\xi_d \leq 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Анализ баланса неупругих электронных потерь показывает, что в отличии от плазмы аргона в смеси Ar+SiH<sub>4</sub> влияние пыли на  $T_e$  в большей степени проявляется только в области средних значений приведенного поля.

5) В плазме как атомарных, так и молекулярных газов в области сильных полей ( $E/N > 1 \cdot 10^{-15} \text{ B} \cdot \text{сm}^2$ ) наличие пыли с  $\xi_d \leq 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> не изменяет кинетические коэффициенты существенным образом.

Таким образом, в тех газоразрядных средах, в которых содержание пылевой компоненты значительно, описание электронной кинетики с учетом процессов столкновений на частицах пыли, позволяет более точно/корректно определить электронные коэффициенты переноса. Уточненное описание может оказаться полезным, например, при построении гидродинамических моделей таких разрядов.

## Глава 4. Химическая кинетика радикалов в аргон-силановой плазме пониженного давления

Условием для эффективного разложения молекулярного газа при низких поступательных температурах является использование сильно неравновесной плазмы. С этой целью, как правило, применяют разряды пониженного давления, в объеме которых осуществляется синтез продуктов. С практической точки зрения на этапе оптимизации необходимо иметь количественные оценки концентраций продуктов плазмохимического процесса в широком диапазоне внешних параметров. С этой точки зрения подход, основанный на математическом моделировании является наиболее универсальным.

Характер движения компонентов внутри реактора определяется многими факторами — способом подачи газа в рабочий объем, расходом газа, геометрией реактора, рабочим давлением, свойствами поверхности внутренних стенок и др. Рассмотрим цилиндрическом реактор с длиной L и радиусом трубки R. Для стационарного режима примем следующие упрощения: газ с равномерной плотностью потока поступает в реактор через границу и выносится через отверстие в границе, поток ламинарный. Тогда устанавливаемый расход смеси Q и поддерживаемое внутри объема операционное давление p будут определять время пребывания газа  $t_{np} = \pi R^2 L/Q$ и конвективную скорость газа  $u = L/t_{np}$ . Выражая объемный расход в единицах стд.см<sup>3</sup>/мин, а давление в реакторе в Торр, и считая, что перемешивание газа отсутствует, получим оценку числа Пекле:

$$Pe = \frac{uL}{D} = 4,03 \frac{LQ}{pR^2} \frac{1}{D}, \quad [Q] =$$
стд.см<sup>3</sup>/мин,  $[p] =$  Topp (4.53)

для реагента с коэффициентом диффузии *D*. В рассматриваемой далее модели конвективным движением среды пренебрегается. Т.е. считается что доминирует молекулярный механизмом переноса тяжелых частиц (Ре«

1). Оценки числа Ре, соответствующие рабочим режимам моделируемого плазмохимического реактора, приведены ниже.

### 4.1. Описание математической модели и метод решения

Математической основой модели служат уравнения диффузии нейтральных частиц в газоразрядной камере цилиндрической геометрии с учетом химических реакций протекающих в газовой фазе:

$$\frac{\partial n_k(r,z)}{\partial t} = \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_k\frac{\partial n_k}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_k\frac{\partial n_k}{\partial z}\right)\right) + S_k(r,z),\tag{4.54}$$

где  $n_k$  — концентрация нейтральных частиц сорта  $k, k = 1, 2...N. D_k$  — их скалярный коэффициент диффузии,  $S_k(r, z)$  — источниковое слагаемое, учитывающее рождение и гибель реагентов сорта k в результате химических реакций. Если ограничиться только бимолекулярными реакциями, то выражение для этого члена можно представить в виде:

$$S_k(r,z) = \sum_{i=1}^{L_k} w_{k,i} k_i n_{A(i)} n_{B(i)} - n_k \sum_{j=1}^{P_k} k'_j n_{C(j)}$$
(4.55)

Прирост концентрации определяет первая сумма в (4.55), где  $w_{k,i}$  — стехиометрический коэффициент k-го компонента, рождающегося в i-ой реакции;  $n_{A(i)}$ ,  $n_{B(i)}$  обозначают концентрации реагентов сортов A(i) и B(i) в реакции с порядковым номером i и константой скорости  $k_i$ . Здесь индексная запись вида A(i) указывает на зависимость сорта реагентов от i-ой реакции. Второе слагаемое в (4.55) учитывает полную убыль компонента в различных реакциях с частицами сортов C(j) протекающих с константами скоростей  $k'_j$ . Пределы сумм  $L_k$  и  $P_k$  — количество реакций, отвечающих за прирост и убыль компонента k соответственно.

Для всех компонент на границе расчетной области используются соотношения вытекающие из равенства падающего и отраженного потоков. Вероятность прилипания при этом характеризуется эффективным коэффициентом прилипания  $s_k$ . На оси r = 0 ставится условие симметрии радиального потока:

$$D_k \left. \frac{\partial n_k}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \tag{4.56a}$$

$$D_k \left. \frac{\partial n_k}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{s_k n_k v_T}{2(2-s_k)}, \tag{4.56b}$$

$$D_k \left. \frac{\partial n_k}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{s_k n_k v_T}{2(2-s_k)}, \tag{4.56c}$$

$$D_k \left. \frac{\partial n_k}{\partial z} \right|_{z=L} = -\frac{s_k n_k v_T}{2(2-s_k)}, \tag{4.56d}$$

где  $v_T = \sqrt{8kT/\pi M}$  — тепловая скорость частиц с массой M.

#### Метод решения

В внутренней области цилиндрического реактора  $\Omega = [0, R] \times [0, L]$  введем квазиравномерную пространственную сетку  $\omega_{ij} = (\omega_i, r_i = r_{i-1} + h_{r,i}) \times (\omega_j, z_j = z_{j-1} + h_{z,j})$ , где  $h_{r,i} = r_{i+1} - r_i$ ,  $h_{z,j} = z_{j+1} - z_j$  — шаги пространственной сетки по координатам r и z соответственно,  $r_0 = 0, i = 0, 1, \ldots, N$ ,  $z_0 = 0, j = 0, 1, \ldots, M$ .

Для радиальной координаты сгущение выполняется только к правому краю. Для отрезка [0, R] преобразование равномерного разбиения с узлами  $t_i = iR/N$  в узлы сгущающейся сетки имеет вид:

$$r_i = R \frac{e^{\alpha_r t_i} - 1}{e^{\alpha_r} - 1}.$$
(4.57)

По длине разрядной трубке сетка сгущается вблизи обоих краев.

$$z_{j} = \begin{cases} \frac{L}{2} \frac{e^{2\alpha_{z}t_{j}} - 1}{e^{\alpha_{z}} - 1}, & \text{если } 0 \le t_{j} \le 0,5\\ \frac{L}{2} \left(1 + \frac{e^{-2\alpha_{z}(t_{j} - 0.5)} - 1}{e^{-\alpha_{z}} - 1}\right), & \text{если } 0,5 < t_{j} \le 1 \end{cases}$$
(4.58)

Здесь аналогично  $t_j = jL/M$  — узлы равномерной сетки. В (4.57),(4.58)  $\alpha_r < 0$  и  $\alpha_z$  — параметры сгущения сетки по координатам r и z соответственно. Интервал интегрирования по времени [0,T] разбивается равномерно:  $t_m=m\tau, m=0,\ldots,K.$ 

Уравнения системы (4.54) с граничными условиями (4.56) будем решать конечно-разностным методом по двухслойной продольно-поперечной схеме, в которой на первом временном полуслое уравнения решаются неявно относительно значений по координате r. Обозначим искомое значение концентрации на этом полуслое как  $\bar{n}$ . На втором полуслое схема неявна по координате z и будем обозначать значение концентрации на нем как  $\hat{n}$ . Учтем также следующее обстоятельство. Согласно (4.55) функцию источника S(r, z) для каждого компонента можно представить в виде  $S = S^+ - S^- n$  с явным выделением функций истока  $S^+$  и стока  $S^- n$ . Для повышения устойчивости стоковое слагаемое  $S^- n$  будем брать на верхнем полуслое, т.е. учитывать неявно.

Рассмотрим аппроксимацию одного из уравнений системы (4.54) (опустим индекс по компонентам). Для получения разностных уравнений воспользуемся интегро-интерполяционным методом. Выполняя интегрирование уравнения (4.54) в окрестности узла *i* по ячейке  $[r_{i-1/2}, r_{i+1/2}]$ ,  $[t_m, t_{m+1/2}]$ можно получить для каждого фиксированного значения  $z_j$  СЛАУ:

$$a_i \bar{n}_{i-1,j} + b_i \bar{n}_{i,j} + c_i \bar{n}_{i+1,j} = d_i, \tag{4.59}$$

где коэффициенты определяются выражениями:

$$a_{i} = \frac{\tau}{h_{r,i-1} + h_{r,i}} \frac{r_{i-1/2}}{h_{r,i-1}r_{i}} D_{i-1/2},$$

$$b_{i} = -\left[1 + \frac{\tau}{h_{r,i-1} + h_{r,i}} \left(\frac{r_{i-1/2}}{h_{r,i-1}r_{i}} D_{i-1/2} + \frac{r_{i+1/2}}{h_{r,i}r_{i}} D_{i+1/2}\right) + S_{ij}^{-}\right],$$

$$c_{i} = \frac{\tau}{h_{r,i-1} + h_{r,i}} \frac{r_{i+1/2}}{h_{r,i}r_{i}} D_{i+1/2},$$

$$d_{i} = -n_{i} - \frac{\tau}{2} \mu_{r}(r_{i}, z_{j}), \mu_{r}(r_{i}, z_{j}) = \Lambda_{z}n_{ij} + S_{ij}^{+}.$$
(4.60)

Подобным образом на втором полуслое интегрирование уравнения при фиксированном r по ячейке  $[z_{j-1/2}, z_{j+1/2}]$ ,  $[t_{m+1/2}, t_m]$  дает СЛАУ для каждого значения  $r_i$ :

$$e_j \hat{n}_{i,j-1} + f_j \hat{n}_{i,j} + g_j \hat{n}_{i,j+1} = h_j, \qquad (4.61)$$

где коэффициенты находятся по формулам:

$$e_{j} = \frac{\tau D_{j-1/2}}{(h_{z,j-1} + h_{z,j})h_{z,j-1}},$$

$$f_{j} = -\left[1 + \frac{\tau}{h_{z,j-1} + h_{z,j}} \left(\frac{D_{j-1/2}}{h_{z,j-1}} + \frac{D_{j+1/2}}{h_{z,i}}\right) + S_{ij}^{-}\right],$$

$$g_{j} = \frac{\tau D_{j+1/2}}{(h_{z,j-1} + h_{z,j})h_{z,j}},$$

$$h_{j} = -\bar{n}_{j} - \frac{\tau}{2}\mu_{z}(r_{i}, z_{j}), \mu_{z}(r, z) = \Lambda_{r}\bar{n}_{ij} + S_{ij}^{+}.$$
(4.62)

Порядок аппроксимации схемы равен  $O(\tau + h_r^2 + h_z^2)$ .

## Аппроксимация краевых условий

Соотношения (4.56) аппроксимируем с использованием формул второго порядка точности. Подробно способ обоснован в [177]. Далее в промежуточных выражениях не будем указывать второй пространственный индекс, соответствующий свободной координате. При r = 0 уравнение имеет особенность. Т.к.  $\lim_{r\to 0} \frac{1}{r} \left( D \frac{\partial n}{\partial r} \right) \rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \left( D \frac{\partial}{\partial r} \right) \Big|_{r=0}$ , то из самого уравнения следует:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( D \frac{\partial n}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial n}{\partial t} - \mu_1(r, z) \right) \Big|_{r=0},$$

где  $\mu_1(r,z) = \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + S(r,z)$ . С другой стороны в окрестности точки  $r + \Delta r$ , где  $\Delta r = h_r/2$  поток аппроксимируется формулой:

$$D\frac{\partial n}{\partial r}\left(r+\Delta r\right) \approx \left. D\frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=0} + \left. \frac{h_r}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D\frac{\partial n}{\partial r} \right) \right|_{r=0} + O(h_r^2).$$

И с учетом выражения для производной потока в точке r = 0 получим для краевого условия соотношение повышенной точности:

$$D\frac{\partial n}{\partial r}\Big|_{r=0} \approx \frac{h_r}{4} \left(\frac{\partial n}{\partial t} - \mu_1(r,z)\right)\Big|_{r=0}$$

Для временного усреднения значение потока берется на двух полуслоях с весами (см. [177]):

$$\sigma \left. D \frac{\partial \hat{n}}{\partial r} \right|_{r=0} + (1-\sigma) \left. D \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=0} = \frac{h_r}{4} \left( \frac{\hat{n}_0 - n_0}{\tau/2} - \mu_1(r, z) \right) \right|_{r=0}$$

Заменяя производные конечными разностями, приведем это соотношение к форме, связывающее значения в двух соседних узлах на верхнем полуслое:

$$\hat{n}_0 = \kappa_1 \hat{n}_1 + \nu_1, \tag{4.63}$$

где

$$\kappa_{1} = \left[1 + \frac{h_{r}^{2}}{2\sigma\tau D}\right]^{-1},$$
  

$$\nu_{1} = \kappa_{1} \left[ (1 - \sigma)(n_{1} - n_{0}) + \frac{h_{r}^{2}}{2\sigma D} \left(\frac{n_{0}}{\tau} + \frac{\mu_{1}(0)}{2}\right) \right]$$

Рассмотрим аппроксимацию краевого условия (4.56с) при z = 0. В [177] показано, что выражение при переходе на полуслой по времени с  $\tau/2$ :

$$\sigma(D\hat{n}_z - \beta_3\hat{n})_0 + (1 - \sigma)(Dn_z - \beta_3n)_0 = \frac{h_z}{2}\frac{\hat{n}_0 - n_0}{\tau/2} - \frac{h_z}{2}\mu_3(0),$$

в котором

$$\mu_3(0) = \mu_3|_{z=0} = \left[(\Lambda_r n)_0 + S(r,0)\right]$$

обеспечивает аппроксимацию краевого условия (4.56с) с порядком  $O(h_z^2 + \tau)$ . Выражая  $\hat{n}_0$  из последнего выражения получим запись в форме, требуемой для расчетов.

$$\hat{n}_0 = \kappa_3 \hat{n}_1 + \nu_3, \tag{4.64}$$

где

$$\kappa_3 = \left[1 + \frac{\beta_3 h_z}{D} + \frac{h_z^2}{\sigma \tau D}\right]^{-1},$$
  

$$\nu_3 = \kappa_3 \left[\frac{(1-\sigma)}{\sigma} \left(n_1 - \left[1 + \frac{\beta_3 h_z}{D}\right] n_0\right) + \frac{h_z^2}{\sigma D} \left(\frac{n_0}{\tau} + \frac{\mu_3(0)}{2}\right)\right]$$

Аналогичным образом аппроксимируются краевые условия при z = L, r = R. При симметричных весах ( $\sigma = 0.5$ ) порядок аппроксимации  $O(h_z^2 + \tau^2)$ . Именно этот вариант аппроксимации применяется в разработанном нами вычислительном алгоритме. Вернемся к двухиндексной записи,

отражающей двумерность сетки. Согласно записи (4.54) на первом полуслое уравнение решается относительно координаты *r*, а на втором — по *z*. Тогда разностные аналоги краевых условий (4.56) с учетом продвижения по времени примут вид:

$$\bar{n}_{0,j} = \kappa_1 \bar{n}_{1,j} + \nu_1,$$
 (4.65a)

$$\bar{n}_{N,j} = \kappa_2 \bar{n}_{N-1,j} + \nu_2,$$
 (4.65b)

$$\hat{n}_{i,0} = \kappa_3 \hat{n}_{i,1} + \nu_3,$$
 (4.65c)

$$\hat{n}_{i,M} = \kappa_4 \hat{n}_{i,M-1} + \nu_4.$$
 (4.65d)

Выражения для коэффициентов в (4.65) имеют вид:

$$\kappa_{1} = \left[1 + \frac{h_{r}^{2}}{\tau D}\right]^{-1},$$

$$\nu_{1} = \kappa_{1} \left[n_{1,j} + \left(\frac{h_{r}^{2}}{\tau D} - 1\right)n_{0,j} + \frac{h_{r}^{2}\mu_{1}(0, z_{j})}{2D}\right].$$
(4.66)

$$\kappa_{2} = \left[1 + \frac{\beta_{2}h_{r}}{D}\left(1 + \frac{h_{r}}{2R}\right) + \frac{2h_{r}^{2}}{\tau D}\right]^{-1},$$

$$\nu_{2} = \kappa_{2}\left[n_{N-1,j} + \left(\frac{2h_{r}^{2}}{\tau D} - 1 - \left(1 + \frac{h_{r}}{2R}\right)\frac{\beta_{2}h_{r}}{D}\right)n_{N,j} + \frac{h_{r}\mu_{2}(R, z_{j})}{D}\right].$$
(4.67)

$$\kappa_{3} = \left[1 + \frac{\beta_{3}h_{z}}{D} + \frac{2h_{z}^{2}}{\tau D}\right]^{-1},$$

$$\nu_{3} = \kappa_{3} \left[\bar{n}_{i,1} + \left(\frac{2h_{z}^{2}}{\tau D} - 1 - \frac{\beta_{3}h_{z}}{D}\right)\bar{n}_{i,0} + \frac{h_{z}^{2}\mu_{3}(r_{i},0)}{D}\right].$$
(4.68)

$$\kappa_{4} = \left[1 + \frac{\beta_{4}h_{z}}{D} + \frac{2h_{z}^{2}}{\tau D}\right]^{-1},$$

$$\nu_{4} = \kappa_{4} \left[\bar{n}_{i,M-1} + \left(\frac{2h_{z}^{2}}{\tau D} - 1 - \frac{\beta_{4}h_{z}}{D}\right)\bar{n}_{i,M} + \frac{h_{z}^{2}\mu_{4}(r_{i},L)}{D}\right].$$
(4.69)

Итак, совокупность соотношений для двухслойной схемы, аппрокси-

мирующей уравнение переноса одного из компонент системы (4.54):

$$\begin{cases}
 a_{i}\bar{n}_{i-1,j} + b_{i}\bar{n}_{i,j} + c_{i}\bar{n}_{i+1,j} = d_{i}, & i = 1, \dots N - 1 \\
 \bar{n}_{0,j} = \kappa_{1}\bar{n}_{1,} + \nu_{1}, & \bar{n}_{N,j} = \kappa_{2}\bar{n}_{N-1,j} + \nu_{2}, \\
 e_{j}\hat{n}_{i,j-1} + f_{j}\hat{n}_{i,j} + g_{j}\hat{n}_{i,j+1} = h_{j}, & j = 1, \dots M - 1 \\
 \hat{n}_{i,0} = \kappa_{3}\hat{n}_{i,1} + \nu_{3}, & \hat{n}_{i,M} = \kappa_{4}\hat{n}_{i,M-1} + \nu_{4}
\end{cases}$$

$$(4.70)$$

Системы линейных уравнений (4.70) решаются методом прогонки на каждом временном полуслое.

## 4.2. Модель в приложении к газоразрядной аргон-силановой плазме

Выбор количества компонентов и связанных с ними реакций, включаемых в модель, в полимеризующемся газе, к которым относится силан, не вполне однозначен. В первую очередь это касается элементов, появляющихся в результате вторичных реакций. Для них априорно сложно предсказать кинетические взаимосвязи и скорость накопления в объеме разряда. Здесь был использован набор, который помимо рабочего газа Ar+SiH<sub>4</sub> включает следующие компоненты: SiH<sub>x</sub> (x=1–3), Si, H, H<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>y</sub> (y=2–6), Si<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, а также метастабильные состояния аргона Ar<sup>M</sup>. Такой набор можно считать достаточным для описания начальных стадий полимеризации силана. Ниже будет показано, что если специальным образом не интересоваться кинетикой тяжелых радикалов, то для не слишком больших времен пребывания газа компонентный состав модели может быть сокращен.

Коэффициенты диффузии компонентов *D<sub>k</sub>* предварительно рассчитывались по формуле Уилке для многокомпонентных смесей [80]:

$$D_{k} = (n - n_{k}) \left[ \sum_{j, j \neq k} n_{j} / D_{kj} \right]^{-1}, \qquad (4.71)$$

где n — суммарная концентрация смеси,  $n_k$  — концентрация k-го компонента,  $D_{jk}$  — коэффициенты бинарной диффузии, которые в свою очередь вычислялись по формуле молекулярно-кинетической теории через параметры потенциала Леннарда-Джонса [154]:

$$D_{jk} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{4\pi k_{\rm B} T/2\mu_{jk}}}{N\pi\sigma_{jk}^2 \Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} = 1.412308 \frac{\sqrt{T^3/\mu_{kj}}}{p\sigma_{jk}^2 \Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)} \frac{\rm cm^2}{\rm c}$$
(4.72)

В последнем выражении (4.72) T — температура газа в К,  $\mu_{jk} = m_j m_k/(m_j + m_k)$  — приведенная масса частиц *j*-го и *k*-го сортов в а.е.м.,  $p = Nk_{\rm B}T$  — давление в Торр,  $\sigma_{jk} = (\sigma_j + \sigma_k)/2$  — эффективный диаметр сечения столкновения частиц в ангстремах.  $T_{jk}^* = k_{\rm B}T/\varepsilon_{jk}$  — характеристическая температура, где  $\varepsilon_{jk} = (\varepsilon_j \varepsilon_k)/2$  — глубина ямы потенциала межмолекулярного взаимодействия,  $\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)$  — интеграл столкновений для переноса массы, нормированный на  $\Omega$ -интеграл для модели твердых сфер. Вычисление  $\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*)$  проводится по аппроксимационной формуле приведенной в [163]:

$$\Omega_{jk}^*(T_{jk}^*) = A \cdot (T_{jk}^*)^{-B} + C \exp(-DT_{jk}^*) + E \exp(-FT_{jk}^*) + G \exp(-HT_{jk}^*)$$

с константами A = 1,06036, B = 0,15610, C = 0,19300, D = 47635, E = 1,03587, F = 1,52996, G = 1,76474, H = 3,89411. Параметры  $\sigma_j, \varepsilon_j$  для компонентов модели взяты из [75, 163].

Значения  $D_k$  и коэффициентов прилипания  $s_k$ , использованные в расчете приведены в таблице 1. Список химических реакций, включенных в модель, представлен в таблице 2. Константы скоростей процессов с участием электронов, (реакции R1-R9), определяются в модели по функции распределения электронов по энергии путем численного решения однородного уравнения Больцмана (в таблице они отмечены символом F). При расчете ФРЭЭ использовались данные по сечениям столкновений электронов с Ar и SiH<sub>4</sub> [163]. Значения остальных констант скоростей взяты из [75, 77, 163].

Связь системы уравнений (4.54) с плазменными параметрами в данной модели осуществляется через пространственный профиль концентрации

Компонент	σ, Α	$\varepsilon/k_{\rm B}T$	$D$ ,см $^2$ /с	s
SiH <sub>4</sub>	4,084	207,6	140,30	0,00
Ar	3,542	93,3	167,78	0,00
SiH <sub>3</sub>	3,943	170,3	150,42	0,15
$SiH_2$	3,803	133,1	162,10	1,00
SiH	3,662	95,8	176,18	1,00
Si	2,910	3036,0	123,41	1,00
Н	2,50	30,0	1149,40	0,20
$H_2$	2,915	59,7	677,96	0,00
$Si_2H_2$	4,383	323,8 106,41		1,00
$Si_2H_3$	4,494	318,2	103,40	1,00
$Si_2H_4$	4,601	312,6	100,62	1,00
$Si_2H_5$	4,717	306,9	97,75	0,15
$Si_2H_6$	4,828	301,3	95,12	0,00
$Si_3H_8$	5,562	331,2 74,21		0,00
$Si_3H_7$	5,08	120,0 93,77		0,15
$Si_4H_9$	5,80	331,2	67,91	0,15
$Si_4H_{10}$	5,80	331,2	67,84	0,00
$Si_5H_{11}$	6,50	331,2	57,35	0,15
$Si_5H_{12}$	6,50	331,2	57,31	0,00
$Ar^{M}$	3,44	331,2	148,59	0,00

Таблица 1 — Параметры потенциала Ленарда-Джонса, коэффициенты диффузии (*p* = 0,1 Торр, *T* = 500 К) и прилипания [163]

электронов и значения констант скоростей электронно-индуцированных процессов, фигурирующих в членах  $S_k(r, z)$ .

## 4.3. Кинетика нейтральных компонентов плазмы Ar+SiH<sub>4</sub>

Расчет состава выполнялся для плазмохимического реактора с радиусом R = 6 см длиной L = 3 см, Задавались следующие параметры: рабочий газ Ar+5% SiH<sub>4</sub>, давление в реакторе p = 0,1 Topp, среднемассовая температура газа T = 500 К. Величина приведенного поля E/N, необходимая для расчета ФРЭЭ, принималось равной  $1 \cdot 10^{-15}$  B·см<sup>2</sup>. Концентрации электронов устанавливалась равной  $n_e = 10^9 \ {\rm cm}^{-3}.$  По длине разрядного проме-

№	Реакция	<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с	№	Реакция	<i>k</i> , см <sup>3</sup> /с
1	$e + SiH_4 = e + SiH_3 + H$	F	30	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4 + \mathrm{H}_2 = \mathrm{Si}\mathrm{H}_4 + \mathrm{Si}\mathrm{H}_2$	$3{,}56\cdot10^{-9}$
2	$e + SiH_4 = e + SiH_2 + 2H$	F	31	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 + \mathrm{H} = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4 + \mathrm{H}_2$	$1,\!00\cdot 10^{-10}$
3	$e + SiH_4 = SiH + H + H_2 + e$	F	32	$Si_2H_6 + H = SiH_4 + SiH_3$	$6,70\cdot 10^{-12}$
4	$e + SiH_4 = SiH_2 + H_2 + e$	F	33	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{H} = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 + \mathrm{H}_2$	$1,30 \cdot 10^{-12}$
5	$e + H_2 = e + 2H$	F	34	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_3 + \mathrm{H}_2 = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5$	$1,70\cdot 10^{-12}$
6	$e + Si_2H_6 = e + SiH_4 + SiH_2$	F	35	$\mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8 + \mathrm{H} = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 + \mathrm{Si}\mathrm{H}_4$	$1,97 \cdot 10^{-11}$
7	$e + Si_2H_6 = e + Si_2H_4 + H_2$	F	36	$\mathrm{Ar^{M}} + \mathrm{SiH_{4}} = \mathrm{SiH_{2}} + \mathrm{2H} + \mathrm{Ar}$	$2,\!60\cdot 10^{-10}$
8	$e + Ar = e + Ar^M$	F	37	$\mathrm{Ar^{M}} + \mathrm{SiH_{4}} = \mathrm{SiH_{3}} + \mathrm{H} + \mathrm{Ar}$	$1,\!40\cdot 10^{-10}$
9	$e + Ar^M = e + Ar$	F	38	$Ar^{M}+H_{2} = 2H + Ar$	$7,\!00\cdot 10^{-11}$
10	$e + Ar^{M} = e + Ar^{+} + e$	F	39	$Ar^{M} + SiH_{3} = SiH_{2} + H + Ar$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
11	$SiH_4 + H = SiH_3 + H_2$	$2,80\cdot 10^{-11}$	40	$Ar^{M} + SiH_{2} = SiH + H + Ar$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
12	$SiH_4 + SiH = Si_2H_3 + H_2$	$2,18 \cdot 10^{-11}$	41	$Ar^{M} + SiH = Si+H+Ar$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
13	$SiH_4 + SiH = Si_2H_5$	$2,50\cdot 10^{-12}$	42	$\mathrm{Ar}^{\mathrm{M}} + \mathrm{Si}_{2}\mathrm{H}_{6} = \mathrm{Si}_{2}\mathrm{H}_{4} + 2\mathrm{H} + \mathrm{Ar}$	$6,\!60\cdot 10^{-10}$
14	$SiH_3 + H = SiH_2 + H_2$	$5,\!00\cdot 10^{-10}$	43	$\mathrm{Ar}^{\mathrm{M}} + \mathrm{Si}_{2}\mathrm{H}_{6} = \mathrm{Si}_{2}\mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{H} + \mathrm{Ar}$	$6,\!60\cdot 10^{-10}$
15	$SiH_2 + H_2 = SiH_4$	$7,\!66\cdot 10^{-15}$	44	$Ar^{M} + Ar^{M} = Ar^{+} + Ar + e$	$8,\!00\cdot 10^{-9}$
16	$SiH_2 + H = SiH + H_2$	$2,31 \cdot 10^{-11}$	45	$\mathrm{SiH}_2 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6 = \mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8$	$2,03 \cdot 10^{-11}$
17	$SiH_2 + SiH = Si_2H_3$	$7,22 \cdot 10^{-13}$	46	$SiH + Si_2H_6 = Si_3H_7$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
18	$\mathrm{SiH}_3 + \mathrm{SiH}_3 = \mathrm{SiH}_4 + \mathrm{SiH}_2$	$3,\!00\cdot 10^{-11}$	47	$\mathrm{SiH}_2 + \mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8 = \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
19	$\mathrm{SiH}_2 + \mathrm{SiH}_2 = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_2 + \mathrm{H}_2$	$1{,}08\cdot10^{-9}$	48	$\mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8 + \mathrm{Si}\mathrm{H}_3 = \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_9 + \mathrm{H}_2$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
20	$\mathrm{SiH}_3 + \mathrm{SiH}_2 = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5$	$3,77\cdot 10^{-13}$	49	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 = \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10}$	$1,\!00\cdot 10^{-11}$
21	$\mathrm{Si}\mathrm{H}_4 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4 = \mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8$	$1,\!00\cdot 10^{-10}$	50	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6 = \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10}$	$1,\!00\cdot 10^{-11}$
22	$SiH + H = Si + H_2$	$1,70\cdot 10^{-10}$	51	$\mathrm{Si}_3\mathrm{H}_7 + \mathrm{H} = \mathrm{Si}_3\mathrm{H}_8$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
23	$SiH_4 + Si = Si_2H_2 + H_2$	$1,\!62\cdot 10^{-13}$	52	$SiH + Si_3H_8 = Si_4H_9$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
24	$SiH_2 + Si = Si_2H_2$	$4,53 \cdot 10^{-13}$	53	$\mathrm{Si}_4\mathrm{H}_9 + \mathrm{H} = \mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
25	$\mathrm{SiH}_4 + \mathrm{SiH}_2 = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6$	$1,05 \cdot 10^{-11}$	54	$\mathrm{SiH}+\mathrm{Si}_4\mathrm{H}_{10}=\mathrm{Si}_5\mathrm{H}_{11}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
26	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_2+\mathrm{H}=\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_3$	$4,94 \cdot 10^{-11}$	55	$SiH_2 + Si_4H_{10} = Si_5H_{12}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
27	$\mathrm{Si}_2\mathrm{H}_2 + \mathrm{H}_2 = \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_4$	$1,40\cdot 10^{-11}$	56	$SiH_3 + Si_4H_{10} = Si_5H_{11} + H_2$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
28	$\mathrm{SiH}_4 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5 = \mathrm{SiH}_3 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6$	$5,00 \cdot 10^{-13}$	57	$Si_5H_{11} + H = Si_5H_{12}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$

Таблица 2 — Химические реакции и константы их скоростей

жутка распределение электронов задавалось равномерным, а по радиусу аппроксимировалось косинусоидальным спадом. Начальная относительная заселенность метастабильных состояний аргона принималась равной  $n_{Ar^M}/n_{Ar} = 10^{-6}$ . Интервал моделирования ограничивался временем T = 0,1 сек.

 $2.76 \cdot 10^{-12}$ 

 $\mathrm{SiH}_3 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6 = \mathrm{SiH}_4 + \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_5$ 



Рисунок 4.1 – Концентрации компонентов в аргон-силановой плазме (Ar+5%SiH<sub>4</sub>, p = 0,1 мм. рт.стб.,  $E/N = 1 \cdot 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup>)

В соответствии с выражением (4.53) и исходя из значений D приведенных в таблице 4.2 приведем верхнюю оценку числа Пекле, для объемного расхода рабочей смеси Q = 1 стд.см<sup>3</sup>/мин. Для самой тяжелой молекулы из списка — Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> следует, что Pe  $\approx 0,06$ . Для остальных компонентов это число еще меньше. По критерию Pe  $\leq 0,1$  для того же соединения получим допустимый в этом приближении расход газа  $Q \leq 1,7$  стд.см<sup>3</sup>/мин. при котором диффузионное приближение для описание переноса нейтральных компонентов ещё допустимо. Это тем более оправдано, если учесть, что высокомолекулярные соединения были включены в модель с «запасом», т.е. их вклад в химическую кинетику основных продуктов разложения не должен быть определяющим. При незначительном вкладе высших силанов, ограничив компонентный набор модели (понижение молекулярности соединений увеличивает их коэффициент диффузии), можно расчитывать на её применимость и при несколько больших значениях по параметру Q.

Зависимости относительных концентраций компонентов от времени приведены на рисунке 4.1. Все значения концентраций нормированы на

начальную концентрацию моносилана N<sub>SIH4</sub>. Из графика видно, что концентрация радикала SiH<sub>3</sub>, наиболее важного для осаждения пленок, относительно медленно выходит на стационарный уровень. Время выхода на стационар  $\approx 10^{-2}$  с. Примерно такое же время выхода у атомарного водорода. Концентрации радикала SiH и молекулярного водорода, который имеет значительное содержание в составе плазмы, принимают стационарные значения в течение  $\sim 10^{-3}$  с. Несколько позже устанавливается концентрация SiH<sub>2</sub>. Обращает на себя внимание большое количество синтезируемого дисилана Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, который как и H<sub>2</sub>, накапливается в объеме. Это свидетельствует о прогрессирующей полимеризации газа. Концентрация Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> на момент времени  $t = 10^{-2}$  с. становится сопоставимой с концентрацией SiH<sub>3</sub>, а впоследствии превышает её. Из радикалов дисилана наибольшее объемное содержание приобретают  $Si_2H_3$  и  $Si_2H_5$ . Концентрации этих радикалов для указанного временного интервала примерно на 2 порядка меньше, чем концентрации радикалов SiH<sub>3</sub>, но скорость накопления этих компонентов достаточно высокая.

#### Анализ кинетики химических реакций

На рис. 4.2–4.6 представлены удельные вклады химических реакций, наиболее существенным образом влияющих на кинетику изменения некоторых компонентов аргон-силановой плазмы. Из рисунка 4.2,а видно, что прирост SiH<sub>3</sub> обусловлен диссоциацией силана электронным ударом — реакция R1 (имена реакций Rx соответствуют их порядковым номерам в табл.1), столкновениями с метастабильными атомами аргона — реакция R37, а также реакцией R11, вклад которой в образование SiH<sub>3</sub> возрастает по мере увеличения времени. Это может быть объяснено постепенным накоплением водорода в реакторе. В структуре каналов убыли SiH<sub>3</sub> (рисунок 4.2,6) со временем тоже происходят изменения. В начальный период преобладают реакции R14 и R39, которые по мере накопления SiH<sub>3</sub> постепенно вытесняются реакцией R18, ограничивающей дальнейший рост концентра-



Рисунок 4.2 – Относительный вклад реакций в прирост и убыль радикалов SiH<sub>3</sub>

ции этого радикала. Кроме того, после 10<sup>-2</sup> сек. начинает возрастать вклад реакции R29, в которой SiH<sub>3</sub> взаимодействует с Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Для радикалов SiH<sub>2</sub>, SiH с течением времени не наблюдается существенных изменений в кинетике процессов образования и убыли. Реакции электронного удара R2,R4 и диссоциация метастабильными частицами аргона R36 управляют накоплением SiH<sub>2</sub>. По мере увеличения концентрации SiH<sub>3</sub> вклад начинают вносить также реакции R14 и R18 (рисунок 4.3,а). Убыль SiH<sub>2</sub> обусловлена практически только реакцией R25 ( $\approx$  99% на протяжении всего времени).

Подавляющий вклад (≈ 98%) в прирост SiH дает диссоциация электронным ударом R3. Процесс диссоциации атомарным водородом по каналу R22 вклада практически не дает, несмотря на значительную константу скорости. Реакции R12 и R13 с неизменным вкладом 90% и 10% соответственно, определяют убыль SiH.

С точки зрения эффективности плазмохимического процесса представляет интерес информация о кинетике реакций, определяющих деструкцию



Рисунок 4.3 – Относительный вклад реакций в прирост радикала SiH<sub>2</sub> и атомарного кремния



Рисунок 4.4 – Относительный вклад реакций в убыль SiH<sub>4</sub> и метастабильных состояний аргона

SiH4 и его уход в высшие силаны. Из рисунка 4.4 реакций убыли SiH<sub>4</sub> видно, что с течением времени в к реакциям диссоциации электронным ударом (R1, R2) и метастабильными частицами Ar<sup>M</sup> (R36, R37) добавляется канал R11 — диссоциации моносилана водородом. При  $t = 10^{-4}$  сек. на долю электронных процессов R1 и R2 приходится около 50%, и 33% на реакции R36 и R37. При  $t = 10^{-1}$  сек. реакции R1, R2 дают только  $\sim 35\%$ , доля реакций с метастабильными частицами аргона снижается до  $\sim 13\%$ , а около 40% прореагировавшего газа диссоциирует уже по реакции R11 с участием водорода. При этом существенным становится также вклад реакции полимеризации R25 ( $\sim 13\%$ ), которая замещает «полезные» процессы деструкции. При  $t = 10^{-3}$  сек. роль этой реакции еще относительно невелика.

Как отмечалось выше, диссоциация силана метастабильными частицами  $Ar^{M}$  дает существенный вклад в прирост радикалов SiH<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>. Эти два канала, «полезные» с точки зрения наработки указанных радикалов, и являются основными для убыли  $Ar^{M}$  (см. рисунке 4.4,6). Доля девозбуждения метастабильных атомов электронами (сверхупругий процесс R9) по результатам расчетов не превышала  $10^{-4}$ %.

Одновременно с процессом разложения силана происходит активное образование водорода Н и H<sub>2</sub>. Кинетика реакций отвечающих за прирост атомарного водорода со временем кардинально не изменяется (рисунок 4.5). Вклад реакций с участием метастабильных частиц (R36, R37) ко времени  $t = 10^{-3}$  сек. снижается на 20%, но в дальнейшем их доля, сохраняется. Такое перераспределение связано с уменьшением концентрации метастабильных частиц (см. рисунок 4.1, а). Убыль водорода Н обусловлена реакцией R11, в которой происходит отрыв одной из водородных связей у силана. Вклад процесса составляет не менее 99% в течение всего расчетного интервала времени. Эта же реакция, главным образом (95% вклада), определяет прирост H<sub>2</sub>. Возвратные (по отношению к R11) процессы диссо-



Рисунок 4.5 – Относительный вклад реакций в прирост атомарного водорода и Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

циации молекул водорода электронным ударом и метастабильными частицами аргона (реакции R5, R38) являются основными каналами убыли H<sub>2</sub>, но в приросте H они не существенны. Молекулярный водород эффективно заполняет недостающие водородные связи у радикалов Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \ge 2$ ). Поэтому с накоплением таких радикалов в убыли H<sub>2</sub> начинают сказываться дополнительные каналы – примерно с  $t = 10^{-3}$  сек. добавляются процессы R27, R30, R34 с участием радикалов дисилана (рисунок 4.6,б).

Пространственное распределение концентрации продуктов разложения соответствует типичным диффузионным профилям (см. рисунок 4.7,а). В случае применения традиционной диодной схемы осаждения, подложка располагается на одном из электродов (с торцевой стороны реактора цилиндрической формы). Тогда на равномерность покрытия по толщине влияет неравномерность потоков пленкообразующих радикалов и водорода. Потоки частиц на торцевую поверхность цилиндра (при z = L) как функции радиальной координаты приведены на рисунке 4.7,6). Выраженный радиальный спад потока отмечается только у радикала SiH.



Рисунок 4.6 – Относительный вклад реакций в прирост и убыль молекулярного водорода



Рисунок 4.7 – а) Пространственное распределение SiH<sub>3</sub> (относительная концентрация); б) аксиальные плотности потоков частиц на торцевую поверхность разрядной камеры при z = L



Рисунок 4.8 – Относительная концентрация SiH<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub> для смесей с различным содержанием моносилана

Изменение парциальной доли моносилана в исходной рабочей смеси изменяет относительное содержание продуктов разложения и время выхода. Результаты решения задачи для смесей с долей моносилана 1–10% при тех же внешних параметрах, что указывались выше приведены на рис. 4.8–4.10. Из графиков можно заключить, что более сильное разбавление моносилана буферным газом приводит к увеличению относительной концентрации почти всех продуктов разложения на протяжении всего временного интервала, что свидетельствует о более высокой степени конверсии исходного газа. Исключение составляет H<sub>2</sub>, для которого при  $t \leq 10^{-3}$  сек., наоборот, наблюдается небольшое снижение (рисунок 4.9,б). Кроме этого, при меньшем процентном содержании SiH<sub>4</sub> в смеси почти для всех компонентов увеличивается время установления равновесной концентрации.

На рассматриваемых временах пребывания газа в разрядной зоне ( $t \ge 10^{-2}$  сек.) вклад реакций с участием тяжелых радикалов Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \ge 3$ ) в прирост и убыль наиболее важных компонентов, приведенных на рисунке 4.2 –4.6 очень мал. Следовательно, влиянием этих компонентов на химическую кинетику можно пренебречь и допустимо их исключить из модели.



Рисунок 4.9 – Относительная концентрация атомарного и молекулярного водорода для смесей с различным объемным содержанием моносилана



Рисунок 4.10 – Относительная концентрация атомарного кремния и метастабильных частиц аргона для смесей с различным содержанием моносилана

Мы провели моделирование состава для тех же самых параметров, что были указаны выше, но исключили из модели компоненты Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \ge 3$ ). Из списка реакций, представленных в таблице 2, были оставлены только те реакции с их участием, в которых эти компоненты рождаются при столкновении более легких частиц. Такие реакции являются каналами гибели для радикалов Si<sub>2</sub>H<sub>x</sub>, поэтому должны быть сохранены. Итого, в сокращенной модели рассматривалось 14 компонентов и 47 реакций. Для времени моделирования  $t = 10^{-1}$  сек., полученные в такой модели концентрации радикалов SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, водорода H и H<sub>2</sub>, а также Si<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> практически совпали с вышеприведенными результатами более полной модели (20 компонентов и 57 реакций) (рисунок 4.1). Этот результат подтверждает предположение о незначительности вклада компонент Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \ge 3$ ).

Таким образом, численный анализ химической кинетики радикалов позволяет, исходя из относительно полного набора компонентов и химических реакций для определенной рабочей смеси, выявить подмножество, которое является достаточным для описания изучаемого плазмохимического процесса на определенном интервале времени.

Из приведенного анализа реакций в аргон-силановой плазме следует, что режимы плазмохимического процесса, в которых реализуется время пребывания рабочего газа  $t > 10^{-3}$  сек., являются не оптимальными с точки зрения осаждения пленок кремния. При больших временах в рабочем объеме успевают накапливаться полисиланы и их радикалы Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub> ( $n \ge 2$ ), которые способствуют дальнейшей полимеризации рабочего газа. Для рассматриваемой плазмохимической системы с параметрами указанными выше (геометрические размеры R = 6 см, L = 3 см, давление p = 0,1 Topp) выполнение условия  $t \le 10^{-3}$  сек. в приближении идеального вытеснения соответствует большому натеканию газа  $Q \ge 2500$  стд.см<sup>3</sup>/мин, что не экономично с точки зрения расхода рабочей смеси. Естественный способ достижения необходимой скорости прокачки газа через разрядный промежуток при приемлемых расходах газа заключается в уменьшении объема реактора. Но в традиционных схемах осаждения уменьшение объема камеры ограничивается размерами подложки, располагаемой на одном из электродов. Такое ограничение отсутствует в струйном плазмохимическом способе [23], где осаждение продуктов разложения происходит в объеме конструктивно отделенным от области генерации плазмы. Объем разрядной камеры при этом может быть достаточно малым, поэтому реализовать необходимые условия по времени пребывания газа в рабочей зоне заметно проще.

#### Выводы по главе

1) Предложена модель переноса нейтральных частиц в газоразрядной плазме, основывающаяся на уравнениях диффузии с учетом протекания химических реакций в газовой фазе. В рассматриваемом в данной работе плазмохимическом реакторе с геометрическими размерами R = 6 см, L = 3 см применимость диффузионного приближения ограничивается допустимым объемным расходом рабочего газа  $Q \leq 2$  стд.см<sup>3</sup>/мин.

2) На основе модели выполнены расчеты применительно к рабочей смеси Ar+(1-10)%SiH<sub>4</sub> с параметрическим заданием концентрации электронов и приведенного поля. Для продуктов разложения моносилана определены: время установления равновесной концентрации пространственные профили концентраций, а также проанализирована кинетика реакций, определяющих образование и гибель основных компонентов. При  $t < 10^{-3}$  сек. превалирующими каналами образования радикала SiH<sub>3</sub> является диссоциация SiH<sub>4</sub> электронным ударом и метастабильными частицами аргона. При  $t > 10^{-3}$  в появлении SiH<sub>3</sub> существенную роль играет реакция диссоциации SiH<sub>4</sub> атомарным водородом.

3) При времени пребывания газа  $t > 10^{-3}$  сек., радикалы силана начинают активно участвовать в процессе полимеризации. При этом в рабочем

объеме наблюдается рост концентраций соединений Si<sub>2</sub>H<sub>x</sub> ( $2 \le x \le 6$ ). Реакции взаимодействия этих компонент с силаном, его радикалами и водородом, «запускают» следующую ступень полимеризации — формирование соединений с еще большим содержанием кремния. В этой связи можно считать, что при времени пребывания газа  $t > 10^{-3}$  сек. компонентный состав плазмы изменяется, и условия для получения кремниевых пленок ухудшаются.

4) Временной анализ кинетики реакций, определяющих рост и убыль компонент, может использоваться в качестве метода определения такого минимального набора реагентов и реакций, включаемых в модель, которые достаточны для количественного описания ключевых компонентов плазмы при заданном временном интервале. Редукция к модели с меньшим количеством реагентов позволяет снизить вычислительные затраты с сохранением точности расчетов.

#### Заключение

В диссертационной работе представлены результаты математического моделирования кинетики электронов и процессов переноса нейтральных компонентов в аргон-силановой ВЧ-плазме пониженного давления. В значительной части расчетов используемые внешние параметры соответствуют режимам работы установок по осаждению пленок аморфного и микрокристаллического кремния. Исследовано влияние пылевых частиц субмикронного размера, неизбежно присутствующих в плазме силана, на энергетический спектр электронов и их коэффициенты переноса. Предложена модель переноса нейтральных частиц плазмы в диффузионном приближении и на её основе численно проанализирована кинетика химических реакций в смеси Ar+SiH<sub>4</sub>, которые определяют объемную концентрацию наиболее важных с точки зрения формирования пленок компонентов.

Основные выводы, следующие из полученных в работе результатов:

1. На основе численного решения однородного уравнения Больцмана в двучленном приближении показано, что влияние монодисперсных пылевых частиц радиусом a и объемной концентрацией  $n_d$  на кинетику электронов в неравновесной плазме газового разряда допустимо характеризовать одним параметром пылесодержания  $\xi_d = n_d a^2$ .

2. Проведены расчеты ФРЭЭ в слабоионизированной пылевой ВЧплазме аргона и гелия в широком диапазоне значений приведенного поля E/N. Выявлено, что наличие пылевых частиц наиболее сильно изменяет кинетические коэффициенты электронов в области малых значений приведенного поля E/N. Обнаружено, что коэффициенты диффузии и подвижности электронов в плазме аргона при добавке частиц пыли со значением  $\xi_d \ge 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> увеличиваются по сравнению с чистой плазмой при условии сохранения E/N неизменным (схема питания разряда работает в режиме источника тока). Показано, что эффект увеличения кинетических коэффициентов обусловлен наличием минимума Рамзауэра в транспортном сечении рассеяния электронов на атомах аргона.

3. Выполнены расчеты ФРЭЭ и кинетических коэффициентов в аргон-силановой плазме, содержащей пылевые частицы со значениями  $\xi_d = 1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Установлено, что учет наличия пылевых частиц приводит к снижению коэффициентов переноса электронов в 1,5–4 раза. Наиболее сильные изменения коэффициентов диффузии и подвижности приходятся на диапазон  $1 \cdot 10^{-17} \leq E/N \leq 1 \cdot 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup>. Показано, что в отличии от запыленной плазмы аргона, воздействие пыли на кинетику электронов при малых значениях приведенного поля ослаблено процессами колебательного возбуждения молекул моносилана.

4. Разработана модель переноса нейтральных частиц химически-активной плазмы в диффузионном приближении для реактора цилиндрической геометрии. Проведены расчеты химического состава аргон-силановой плазмы для реактора с размерами L = 3 см и R = 6 см, среднемассовой температурой газа T = 500 К. Установлено, что при давление газа p = 0,1 Торр равновесное значение концентрации пленкообразующего радикала SiH<sub>3</sub>, достигается при  $t \approx 10^{-3}$  сек.

5. Выполнен численный анализ химической кинетики нейтральных компонентов плазмы  $Ar+SiH_4$  при давлении газа p = 0,1 Topp. Установлено, что основными каналами образования  $SiH_3$  являются реакции электронного удара, столкновения с метастабильными частицами аргона, а также деструкция моносилана атомарным водородом, которая вносит наибольший вклад при времени пребывания газа в разрядной зоне  $t > 10^{-3}$  сек. Прирост водорода в этих условиях обусловлен в основном за счет диссоциации SiH<sub>4</sub> метастабильными частицами  $Ar^M$ .

6. Показано, что на временах  $t \leq 10^{-2}$  сек. включение в расчет полисиланов Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ( $x \geq 3$ ) практически не влияет на химическую кинетику основных продуктов разложения и поэтому компонентный набор для моделирования нейтральных компонент аргон-силановой плазмы может быть ограничен до соединений Si<sub>2</sub>H<sub>x</sub> (x=2−6) включительно. При  $t \ge 10^{-3}$  сек. в рабочем объеме наблюдается рост концентраций соединений Si<sub>2</sub>H<sub>x</sub>.

В дальнейшем планируется расширить предложенную модель переноса нейтральных компонентов плазмы, дополнив её описанием процессов переноса заряженных частиц в самосогласованном электрическом поле, т.е. развить её до полной модели газового разряда. Кроме этого представляется значимым проработка следующих вопросов: 1) проведение сравнительных расчетов ФРЭЭ в слабоионизованной плазме с пылевыми частицами статистическим методом (методом Монте-Карло) и методом решения уравнения Больцмана в двучленном приближении для установления границ применимости последнего; 2) включение в модель разряда упрощенного параметризованного описания динамики изменения концентрации и размеров пылевых частиц, аппроксимирующего известные феноменологические закономерности их роста в силановой плазме. Это позволит выявить влияние пылевой компоненты с эволюционирующими во времени характеристиками на параметры разряда и кинетику физико-химических процессов.

## Список сокращений

- ВАХ вольт-амперная характеристика
- ВЧ высокочастотный
- КДФ конденсированная дисперсная фаза
- КУБ кинетическое уравнение Больцмана
- СВЧ сверхвысокочастотный
- СЛАУ система линейных алгебраических уравнений
- ФР функция распределения
- ФРЭЭ функция распределения электронов по энергии
- GEC gaseous electronic conference (газоразрядная ячейка GEC)
- DMCS direct Monte-Carlo simulation
- HFCVD hot-filament chemical vapour deposition
- LEPECVD low energy plasma enhanced chemical vapour deposition
- LIPEE laser induced particle explosive evapouration
- PECVD plasma enhanced chemical vapour deposition
- PIC/MCC particle-In-Cell/Monte-Carlo Collissions
## Список литературы

- Русанов, В. Д. Физика химически активной плазмы / В.Д. Русанов, А.А. Фридман; отв. ред. акад. В.А. Легасов. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
- Fridman, A. Plasma chemistry / A. Fridman. New York: Cambridge University Press, 2008. – 1022 p.
- Donnelly, V. M. Plasma etching: yesterday, today, and tomorrow / V.M. Donnelly, A.Kornblit // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2013. – v.31. – 050825.
- Graves, D. B. Influence of modeling and simulation on the maturation of plasma technology: feature evolution and reactor design / D.B. Graves, M.J. Kushner // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – v.21. – P. 152–156.
- Lieberman, L. A. Principles of plasma discharges and materials processing / L.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. – 757 p.
- COMSOL: модуль Plasma для моделирования источников и систем низкотемпературной плазмы. [Электронный pecypc]/ COMSOL Inc. – 2018. – Режим доступа: http://www.comsol.ru/plasma-module/
- Kushner, M.J. Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design / M.J. Kushner // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – v.42. – 194013.
- Ong, Y. Y. Process analysis and optimization on PECVD amorphous silicon on glass substrate / Y.Y. Ong, B.T. Chen, F. Tay et.al.// J. Phys.: Conf. Ser. – 2006. – v.34 – P. 812–817.
- Roca i Cabarrocas, P. Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: a strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells / P. Roca i Cabarrocas, Y. Djeridane, Th. Nguyen-Tran et.al. // Plasma Phys. Control. Fusion –

2008. – v.50. – 124037.

- Струнин, В.И. Морфология и состав тонких пленок аморфного кремния, полученных при критических режимах / В.И. Струнин, Л.В. Баранова, А.А. Ляхов, Г.Ж. Худайбергенов // Вестник Омского университета. – 2014. – вып.4. – С. 47–50.
- Струнин, В.И. Влияние микроскопических образований на электронейтральность плазмы и энергетическое распределение электронов / В.И. Струнин, А.А. Ляхов, А.А. Сартаков и др. // Вестник Омского университета. – 2013. – вып.4. – С.107–109.
- Струнин, В.И. Кинетика высокочастотного разряда низкого давления с конденсированной фазой / В.И. Струнин, А.А. Ляхов, Г.Ж. Худайбергенов и др. // Жур тех. физики. – 2004. – Т.74, вып.4. – С. 126–128.
- Аморфные полупроводники / пер. с англ., под ред. М. Бродски М.: Мир. 1982. – 419 с.
- 14. Аморфные полупроводники и приборы на их основе /под ред.
   Й. Хамакава М.: Металлургия, 1986. 376 с.
- Andreu, J. Distribution of electron energy in an electrostatically confined silane plasma / J. Andreu, G. Sardin, A. Lioret et al. // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol.63. – P. 1230–1232.
- Morimoto, M. Parameters measurement of ECR silane plasma / M. Morimoto, Y. Ueda, Sh Heijima et.al. //Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. 4659–4663.
- Delmotte, F. Langmuir probe analysis of distributed electron cyclotron resonance silicon nitride deposition plasma / F. Delmotte, M.C. Hugon, B. Agius et.al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – v.72 – P. 1448–1450.
- da Silva Zambom, L. Silicon nitride deposited by inductively coupled plasma using silane and nitrogen / L. da Silva Zambom, R.D. Mansano, R. Furlan// Vacuum. – 2002. – Vol. 65. – P. 213–220.

- 19. Fantz, U. Spectroscopic diagnostics and modelling of silane microwave plasmas / U. Fantz // Plasma Phys. Control. Fusion 1998. Vol. 40. P. 1035–1056.
- 20. Шарафутдинов, Р.Г. / Р.Г. Шарафутдинов, М.Р. Бакланов,
  Б.М. Аюпов и др.// Жур тех. физики. 1995. Т.65, вып.1. –
  С. 181–185.
- 21. van de Sanden, M. C. M. Deposition of a-Si:H and a-C:H using an expanding thermal arc plasma / M.C.M van de Sanden, R.J. Severens, J.W. Gielen et.al.// Plasma Sources Sci. Tech. – 1996. – Vol. 5. – P. 268–274
- van de Sanden, M. C. M Plasma chemistry aspects of a-Si:H deposition using an expanding thermal plasma / M.C.M van de Sanden, R.J. Severens, W.M.M. Kessels et al. //J. Appl. Phys. - 1998. - Vol. 84. - P. 2426-2435.
- 23. Способ нанесения пленок аморфного кремния и устройство для его осуществления: пат. Рос. Федерация 2188878 // Баранова Л.В., Струнин В.И., Худайбергенов Г.Ж. и др. – № 2000119336/28
- 24. Артамонов, А.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов / А.Г. Артамонов, В.М. Володин, В.Г. Авдеев. – М.: Химия, 1989. – 232 с.
- 25. Lister, G.G. Low-pressure gas discharge modelling / G.G. Lister // J.
  Phys. D: Appl. Phys. 1992. Vol. 25. P. 1649-1680.
- 26. Kim, H. C. Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects / H.C. Kim, F. Iza, S.S. Yang et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – R283–R301.
- 27. Dijk, van J. Plasma modelling and numerical simulation / J. van Dijk,
  A. Bogaerts // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. 190301.
- 28. IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. Vol. 19, is.2.
- 29. IEEE Trans. Plasma Sci. 1995. Vol. 23, is.4.

- Special Issue: Advances in Low Temperature RF Plasmas // Appl. Surf.
   Sci. 2002. Vol. 192, is.1-4. P. 1-342.
- Special issue on modeling and simulation of collisional or nearcollisionless low-temperature plasmas // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2003. – Vol. 31., is.4, part 1.
- 32. Special Issue on the Numerical Simulation of Plasmas // IEEE Trans.Plasma Sci. 2010. Vol. 38, is.9, part 1.
- Special Issue on Numerical Modelling of Low-Temperature Plasmas for Various Applications – Part I: Review and Tutorial Papers on Numerical Modelling Approaches // Plasma Process. Polym. – 2017. – Vol. 14, is.1–2.
- 34. Райзер, Ю.П. Высокочастотный емкостной разряд. Физика. Техника эксперимента. / Ю.П. Райзер, М.Н. Шнейдер, Н.А. Яценко. М.: Физматлит, 1995. – 320 с.
- 35. Makabe, T. Plasma electronics: applications in microelectronic device fabrication / T. Makabe, Z. Lj. Petrovic. N.Y.: Taylor & Francis, 2012. 367 p.
- 36. Суржиков, С.Т. Физическая механика газовых разрядов
  / С.Т. Суржиков. М.: МГТУ им. Баумана Н.Э.Баумана, 2006.
   640 с.
- 37. David, N. Molecular-dynamic calculation of the relaxation of the electron energy distribution function in a plasma / N. David, S.M. Hooker// Phys. Rev. E 2003. Vol. 68. 056401.
- Donko, Z. First principles calculation of the effect of Coulomb collisions in partially ionized gases / Z. Donko // Phys. Plasma – 2014. – Vol. 21. – 043504.
- 39. Александров, Н. Л. Энергетическое распределение и кинетические коэффициенты электронов в газах в электрическом поле / Н.Л. Александров, Э.Е. Сон // Химия плазмы, вып.7; под ред.

Б.М. Смирнова. – М.: Энергоатомиздат, 1980. – С. 35–75.

- 40. Longo, S. Monte Carlo models of electron and ion transport in non-equilibrium plasmas / S. Longo // Plasma Sources Sci. Technol. 2000.
   Vol. 9. P. 468–476.
- 41. Yousfi, M. Monte Carlo simulation of electron swarms at low reduced electric fields / M. Yousfi, A. Hennad, A. Alkaa // Phys. Rev. E. 1994.
   Vol.49. P. 3264–3273.
- 42. Бэдселл, Ч. Физика плазмы и численное моделирование / Ч. Бэдселл,
  А.Б. Ленгдон. М.: Энергоатомиздат, 1989. 452 с.
- 43. Хокни, Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни, Дж. Иствуд. – М.: Мир, 1987. – 640 с.
- 44. Григорьев, Ю. Н. Численное моделирование методами частиц-вячейках / Ю.Н. Григорьев, В.А. Вшивков, М.П. Федорук; под ред. Ю.Н. Григорьева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 358 с.
- Birdsall, C. K. Particle-in-cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC / C.K. Birdsall // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – Vol. 19. – P. 65–85.
- 46. Surendra, M. A Monte Carlo collision model for the partcle-in-cell method: applications to argon and oxygen discharges / M. Surendra, V. Vahedi // Comp. Phys. Commun. – 1995. – Vol. 87. – P. 179–198.
- Lapenta, G. Particle-in-cell simulation of glow discharges in complex geometries / G. Lapenta, G., F. Iinoya, J. Brackbill // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1995. – Vol. 23. – P. 769–779.
- 48. Aleksandrov, A. L. Two-dimensional PIC-MCC simulations of a capacitively coupled radio frequency discharge in methane // A.L. Aleksandrov, I.V. Shveigert // Plasma Sources Sci. Technol. – 2005. – Vol. 14. – P. 209–218.
- 49. Proshina, O. V. Particle-in-cell Monte-Carlo simulation of an rf discharge in methane: frequency and pressure features of the ion energy

distribution function / O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov // Plasma Sources Sci. Technol. - 2006. - Vol. 15. - P. 402-409.

- 50. Graves, D.B. A continuum model of DC and RF discharges / D.B. Graves, K.F. Jensen // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1986. – Vol. 14 – P. 78–91.
- 51. Barnes, M.S. Large-signal time-domain modeling of low-pressure rf glow discharges / M.S. Barnes, T.J. Cotler, M.E. Elta // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. P. 81–89.
- 52. Швейгерт, В.А. Высокочастотный разряд низкого давления в электроотрицательных газах / В.А. Швейгерт. // Препринт №8-90. – Новосибирск: ИТПМ, 1990. – 52 с.
- 53. Boeuf, J. P. Numerical modeling of rf glow discharges / J.P. Boeuf
  // Phys. Rev. A 1987. Vol. 36. P. 2782-2792.
- 54. Gogolides, E. Comparison of experimental measurements and model predictions for radio-frequency Ar and SF<sub>6</sub> discharges / E. Gogolides, J.P. Nicolai, H.H. Sawin // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1989. – Vol. 7. – P. 1001–1006.
- 55. Park, S. K. Analysis of low pressure RF glow discharges using a continuum model / S.K. Park, D.J. Economou // J. Appl. Phys. 1990.
   Vol. 68. P. 3904–3915.
- 56. Gogolides E. Continuum modeling of radio-frequency glow discharges.
  I. Theory and results for electropositive and electronegative gases
  / E. Gogolides, H.H. Sawin // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. P. 3971–3987.
- 57. Boeuf, J. P. A two-dimensional model of DC glow discharges / J.P. Boeuf
  // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. P. 1342-1349.
- 58. Passchier, J. D. A two-dimensional fluid model for an argon RF discharge / J.D. Passchier, W.J. Goedheer // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 3744–3751.

- 59. Hargis, P. J. The gaseous electronics reference cell: A defined parallel plate radio frequency system for experimental and theoretical studies of plasma processing discharges / P.J. Hargis, K.E. Greenberg, P.A. Miller et al. // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – Vol. 65. – P. 140–154.
- Olthoff, J. K. The Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell–An Introduction / J.K. Olthoff, K.E. Greenber // J. Res. NIST. – 1995. – Vol. 100. – P. 327–340.
- Boeuf, J. P. Two-dimensional model of a capacitively coupled rf discharge and comparisons with experiments in the Gaseous Electronics Conference Reference Reactor / J.P. Boeuf, L.C. Pitchford // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. P. 1376-1390.
- 62. Специальный выпуск, посвященный диагностике и моделированию низкотемпературной плазмы в эталонной газоразрядной камере GEC // J. Res. NIST. – 1995. – Vol. 100, is.4. – Р. 327–500.
- 63. Волкова, Е.А. Численный анализ диффузионно-дрейфовой и кинетической моделей ВЧ разряда низкого давления / Е.А. Волкова, А.М. Попов, О.Б. Поповичева и др. // Физ. плазмы. – 1992. – Т.18. – С. 1452–1460.
- 64. Nitschke, T.E. Comparison of fluid and particle-in-cell methods
  / T.E. Nitschke, D.B. Graves // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 74. –
  P. 5646–5660.
- 65. Surrendra, M. Radiofrequency benchmark model comparison
  / M. Surrendra // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. Vol. 4.
   P. 56-73.
- 66. Ivanov, V. Comparison of a one-dimensional particle-in-cell-Monte Carlo model and a one-dimensional fluid model for a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> capacitively coupled radio frequency discharge / V. Ivanov, O. Proshina, T. Rakhimova // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 6296-6302.
- 67. Alves, L. L. Fluid modelling of the positive column of direct-current glow

discharges / L.L. Alves // Plasma Sources Sci. Technol. – 2007. – Vol. 16. – P. 557–569.

- Salabas, A. Two-dimmensional modelling of charged particle transport in radio frequency capacitively coupled discharges / A. Salabas, G. Gousset, L.L. Alves // Plasma Sources Sci. Tech. – 2002. – Vol. 11. – P. 448–465.
- Porteous, R. K. Modeling and simulation of magnetically confined low-pressure plasmas in two dimensions / R.K. Porteous, D.B. Graves // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – Vol. 19. – P. 204–213.
- Porteous, R. K. A two-dimensional axisymmetric model of a magnetized glow discharge plasma / R.K. Porteous, H.M. Wu, D.B. Graves // Plasma Sources Sci. Technol. - 1994. - Vol. 3. - P. 25-39.
- Sommerer, T. J. Numerical investigation of the kinetics and chemistry of rf glow discharge plasma sustained in He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>He/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>He/CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> using a Monte-Carlo fluid hybrid model / T.J. Sommerer, M.J. Kushner // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71. – P. 1654–1673.
- 72. Ventzek, P.L. Two-dimensional modeling of high plasma density inductively coupled sources for materials processing / P.L.G. Ventzek, R.J. Hoekstra, M.J. Kushner // J. Vac. Sci. Technol.B. 1994. Vol. 12. P. 461–477.
- 73. Bogaerts, A. Hybrid modeling of a capacitevely coupled radio frequency glow discharge in argon: combined Monte Carlo and fluid model / A. Bogaerts, R. Gijbels, W.J. Goedheer // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. P. 4404-4415.
- 74. Heil, B.G. A hybrid, one-dimensional model of capacitively coupled radiofrequency discharges / B.G. Heil, R.P. Brinkmann, U. Czarnetzki // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – Vol. 41. – 225208.
- 75. Kushner, M. J. A model for discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon / M.J. Kushner // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. P. 2532–2551.

- 76. Sato, N. A hybrid Monte Carlo/fluid model of RF plasmas in a SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixture / N. Sato, H. Tagashira // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. Vol. 19. P. 102–112.
- Leroy, O. Two-dimensional modeling of SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> radiofrequency discharges for a-Si:H deposition / O. Leroy., G. Gousset, L.L. Alves et al. // Plasmas Sources Sci. Technol. 1998. Vol. 7. P. 348–358.
- Швейгерт, В.А. Моделирование моносилановой плазмы ВЧ-разряда /В.А. Швейгерт, М.И. Жиляев, И.В. Швейгерт // Прикладная механика и техн. физика. – 1994. – Т.35, вып.1. – С. 13–21.
- Горбачев, Ю. Е. Моделирование роста пленок аморфного гидрированного кремния из ВЧ разрядной плазмы / Ю.Е. Горбачев, М.А. Затевахин, И.Д. Каганович // Журн. техн. физики. 1995. Т.66, вып.12. С. 89–110.
- 80. Горбачев, Ю.Е. Особенности скорости роста пленок гидрированного аморфного кремния в PECVD-реакторах / Ю.Е. Горбачев М.А/Затевахин, В.В. Кржижановская и др.// Жур. тех. физики. – 2000. – Т.70, вып.8. – С. 77–86.
- 81. Nienhuis, G.J. A self-consistent fluid model for radio-frequency discharges in SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> compared to experiments / G.J. Nienhuis, W.J. Goedheer, E.A. Hamers et al. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 2060–2071.
- 82. Sato, N. Two-dimensional fluid model of rf plasmas in SiH<sub>4</sub>/Ar mixtures
  / N. Sato, Y. Shida // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. P. 4794–4798.
- Струнин, В.И. Моделирование процесса разложения силана в высокочастотной плазме В.И. Струнин, А.А. Ляхов, Г.Ж. Худайбергенов и др. // Жур тех. физики. – 2002. – Т. 72, вып.6. – С. 109–114.
- 84. Kwon, D.-Ch. Development of a two-dimensional fluid simulator for a SiH<sub>4</sub> discharge in transformer coupled plasma sources /D.-Ch. Kwon,

W.-G. Lee, N.-S. Yoon // J. Korean Phys. Soc. - 2010. - Vol. 57. - P. 1919-1924.

- 85. Mosburg, E. R. Use of electric probes in silane radio frequency discharge / E.R. Mosburg, R.C. Kerns, J.R. Abelson // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54. – P. 4916–4927.
- 86. Moiseev, T. Langmuir probe plasma parameters and kinetic rates in a Ar-SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma during nc-Si films deposition for photovoltaic applications / T. Moiseev, G. Sella, D. Chrastina et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – 225202.
- 87. Kushner, M. J. Mechanisms for power deposition in Ar/SiH<sub>4</sub> capacitively coupled rf discharges / M.J. Kushner // IEEE Trans. Plasma Sci. 1986.
   Vol. 14. P. 188–196.
- 88. Yan, M. A PIC-MC simulation of the effect of frequency on the characteristics of VHF SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> discharges / M. Yan, W.J. Goedheer // Plasma Sources Sci. Technol. – 1999. – Vol. 8. – P. 349–354.
- 89. Capitelli, M. On the modulation of electron energy distribution function in radiofrequency SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> bulk plasmas / M. Capitelli, C. Gorse, R. Winkler et al. // Plasma Chem. Plasma Process. – 1988. – Vol. 8 – P. 399–424.
- 90. Pfau, S. Electron collision rates and transport coefficients of a weakly ionized dc plasma in Ar/SiH<sub>4</sub>-mixtures / S. Pfau, R. Winkler // Contrib. Plasma Phys. - 1990. - Vol. 5. - P. 587-597.
- 91. Yan, M. Electron energy distribution function in capacitevly coupled RF discharges: difference between electropositive Ar and electronegative SiH<sub>4</sub> discharges / M. Yan, A. Bogaerts, W.J. Goedheer et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2000. – Vol. 9. – P. 583–591.
- 92. Emeleus, K.G. Notes on the effect of dust in positive columns / K.G. Emeleus, A. Breslin // Int. J. Elect. – 1970. – Vol. 29. – P. 1–18.

- 93. Chu, J. H. Coulomb lattice in a weakly ionized colloidal plasma
  / J.H. Chu, I. Lin // Physica A. 1994. Vol. 205. P. 183-190.
- 94. Thomas, H. M. Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a dusty plasma / H.M. Thomas, G.E. Morfill, V. Demmel et.al.// Phys.Rev.Lett. 1994. Vol. 73 P. 652–655.
- 95. Цытович, В.Н. Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака / В.Н. Цытович // Успехи физ. наук. – 1997. – Т.167, вып.1. – С. 57–99.
- 96. Fridman, A. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach / A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid et al. // J. Appl. Phys. - 1996. - Vol. 79. - P. 1303-1314.
- 97. Иванов, В.В. Влияние пылевой компоненты на скорости элементарных процессов в низкотемпературной плазме / В.В. Иванов, А.Ф. Паль, Т.В. Рахимова и др. // Журн. экспер. и теор. физики. – 1999. – Т.115, вып.6. – С. 2020–2036.
- 98. Bouchoule A. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge / A. Bouchoule L. Boufendi // Plasma Sources Sci. Technol. - 1993. - Vol. 2 - P. 204-213.
- 99. Олеванов, М. А. О влиянии пылевых частиц на свойства низкотемпературной плазмы / М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова // Журн. экспер. и теор. физики. 2003. Т.123, вып.3. С.503–517.
- 100. Roth, R. M. Spatial dependence of particle light scattering in an rf silane discharge / R.M. Roth, K.G. Spears, G.D. Stein et al. // Appl. Phys. Lett. - 1985. - Vol. 46. - P. 253-255.
- 101. Spears, K.G. Particle distributions and laser-particle interactions in an rf discharge of silane / K.G. Spears, T.J. Robinson, R.M. Roth // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1986. – Vol. 14. – P. 179–187.
- 102. Boufendi, L. Particle nucleation and growth in a low pressure argonsilane discharge / L. Boufendi, A. Bouchoule // Plasma Sources Sci.Tech. – 1994. – Vol. 3. – P. 262–267.

- 103. Shiratani, M. Particle growth kinetics in silane RF discharges /M. Shiratani, T. Fukuzawa, Y. Watanabe // Jpn. J. Appl.Phys. 1999.
   Vol. 38. P. 4542–4549.
- 104. Hollenstein, C. Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering / C. Hollenstein, J.-L. Dorier, J. Dutta et.al. // Plasma Sour. Sci. Tech. 1994. Vol. 3. P. 278–285.
- 105. Courteille, C. / C. Courteille, J.L. Dorrier, C. Hollenstein et.al. //Plasma Sources Sci. Technol. – 1996. – Vol. 5. – P. 210–215.
- 106. Howling, A. From molecules to particles in silane plasmas
  / A.A. Howling, C. Courteille, J.-L. Dorier et.al.// Pure Appl.Chem. –
  1996. Vol. 68. P. 1017–1022.
- 107. Bhandarkar, U.V. Modelling of silicon hydride clustering in a lowpressure silane plasma / U.V. Bhandarkar, M.T. Swihart, S.L. Girshich, U.R. Kortshagen // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 2731–2746.
- 108. Горбачев, Ю. Е. Роль олигомеров в процессе роста пленки аморфного кремния в PECVD-реакторе / Ю.Е. Горбачев // Журн. техн. физики. 2006. Т.76, вып.6. С. 55-61.
- 109. Akdim, M.R. Modeling of dust in a silane/hydrogen plasma
  / M.R. Akdim, W.J. Goedheer // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 104-109.
- 110. De Bleecker, K. Numerical investigation of particle formation mechanisms in silane discharges / K. De Bleecker, A. Bogaerts, R. Gijbels // Phys. Rev. E. - 2004. - Vol. 69. - 056409.
- 111. Wang, D. Kinetics of low pressure rf discharges with dust particles/ D. Wang, J. Dong // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 38-42.
- 112. Denisenko, I. A kinetic model for an argon plasma containing dust grains
  / I.Denisenko, M.Y.Yu, K.Ostrikov et.al. // Phys. Plasmas. 2004. -

Vol. 11. – P. 4959–4967.

- 113. Струнин, В.И. Влияние конденсированной дисперсной фазы на ионизационное равновесие плазмы ВЧ разряда / В.И. Струнин, А.А. Ляхов, Г.Ж. Худайбергенов и др.// Вестник Омского университета. – 2013. – вып.2. – С. 100–103.
- McCaughey, M. A model for particulate contaminated glow discharges
  / M. McCaughey, M.J. Kushner // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 6952-6961.
- 115. Boeuf, J. P. Characteristics of a dusty nonthermal plasma from particle-in-cell Monte Carlo simulation / J.P. Boeuf // Phys. Rev. A 1992. Vol. 46. P. 7910–7922.
- 116. Belenguer, Ph. Numerical and experimental diagnostics of rf discharges in pure and dusty argon / Ph. Belenguer, J.Ph. Blondeau, L. Boufendi et.al. // Phys. Rev. A – 1992. – Vol. 46. – P. 7923–7933.
- 117. Sukhinin, G. I. Radial distributions of dusty plasma parameters in a dc glow discharge / G.I. Sukhinin, A.V. Fedoseev // Contrib. Plasma Phys. 2012. Vol. 52. P. 756–760.
- 118. Choi, S. A particle-in-cell simulation of dust charging and shielding in low pressure glow discharge / S. Choi, M.J. Kushner // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1994. – v.22. – P. 138–149.
- 119. Смит, К. Численное моделирование газовых лазеров / К.Смит,
   Р. Томпсон. М.: Мир, 1981. 520 с.
- 120. Ledig, T. Electron energy distribution functions and power transfer data for radio-frequency discharges in CO2 laser gas mixtures / T. Ledig, B. Schroder // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. Vol. 23. P. 1624-1632.
- 121. Биберман, Л. М. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы / Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов. – М.: Наука, 1982. – 376 с.

- 122. Гуревич, А. В. Нелинейная теория распространения радиоволн в ионосфере / А.В. Гуревич, А.Б. Шварцбург. – М.: Наука, 1973. – 272 с.
- 123. Lister, G.G. The physics of discharge lamps / G. G. Lister, J.E. Lawler,
  W.P. Lapatovich et al. // Rev. Mod. Phys. 2004. Vol. 76. P. 541-598.
- 124. Holstein, T. Energy distribution of electrons in high frequency gas discharge / T. Holstein // Phys. Rev. - 1946. - Vol. 70. - P. 367-384.
- 125. Шкаровский, И. Кинетика частиц плазмы / И. Шкаровский,
   Т. Джонстон, М. Бачинский. М.: Атомиздат, 1966. 396 с.
- 126. Гинзбург, В. Л. Распространение электромагнитных волн в плазме
  / В.Л. Гинзбург; Изд. 2-е, перераб. М.: Наука, 1967. 684 с.
- 127. Гинзбург, В. Л. Нелинейные явления в плазме, находящейся в переменном электромагнитном поле / В.Л. Гинзбург, А.В. Гуревич // Успехи физ. наук. – 1960. – Т.70. – С. 201–246.
- 128. Голант, В. Е. Основы физики плазмы / В.Е. Голант, А.П. Жилинский,
  И.Е. Сахаров. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
- 129. Лифшиц, Е. М. Физическая кинетика / Е.М. Лифщиц,
   Л.П. Питаевский; 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2002. 536 с.
- 130. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. М.: Наука,
  1987. 592 с.
- 131. White, R. D. Is the classical two-term approximation of electron kinetic theory satisfactory for swarms and plasmas? / R.D. White, R.E. Robson, B. Schmidt et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 3125-3131.
- 132. White, R. D. Recent advances in the application of Boltzmann equation and fluid equation methods to charged particle transport in nonequilibrium plasmas / R.D. White, R.E. Robson, S. Dujko et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2009. - Vol. 42. - 194001.
- 133. Дятко, Н.А. Кинетика электронов в СВЧ разряде / Н.А. Дятко,

И.В. Кочетов, А.П. Напартович // Высокочастотный разряд в волновых полях / под ред. А.Г. Литвака. – Горький: Инст-т прикл. физики, 1988. – С. 9–40.

- 134. Kortshagen, U. Electron and ion distribution functions in RF and microwave plasmas / U. Kortshagen // Plasma Sources Sci. Technol. - 1995. - Vol. 4. - P. 172-182.
- 135. Alves, L. L. Electron kinetics in weakly ionized helium under DC and HF applied fields / L.L. Alves, C.M. Ferreire// J. Phys. D: Appl. Phys. - 1991. - Vol. 24. - P. 581-592.
- 136. Ferreire, C. M. Electron energy distributions and excitation rates in highfrequency argon discharges / C.M. Ferreire, J. Loureiro // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1983. – Vol. 16. – P. 2471–2483.
- 137. Pitchford, L.C. Extended Boltzmann analysis of electron swarm experiments / L.C. Pitchford, S.V. O'Neil, J.R. Rumble // Phys. Rev. A. 1981. Vol. 23. P. 294–304.
- 138. Pitchford, L. C. Comparative calculations of electron-swarm properties in N<sub>2</sub> at moderate E/N values / L.C. Pitchford, A.V. Phelps // Phys. Rev. A. 1982. Vol. 25. P. 540-554.
- 139. Capitelli, M. Coupling of plasma chemistry, vibrational kinetics, collisional-radiative models and electron energy distribution function under non-equilibrium conditions /M. Capitelli? G. Colonna, G. D'Ammando et.al. // Plasma Process. Polym. 2017. Vol. 14, is.1–2. 1600109.
- 140. Bernstein, J. B. Electron energy distributions in stationary discharges
  / J.B. Bernstein, T. Holstein // Phys. Rev. 1954. Vol. 94. P.
  1475-1482.
- 141. Цендин, Л. Д. Распределение электронов по энергии в слабоионизированной плазме с током и поперечной неоднородностью / Л.Д. Цендин
  // Журн. экспер. и теор. физики. 1974. Т.66, вып.5. С.

1638–1650.

- 142. Цендин, Л. Д. Теория положительного столба разряда при малых электронных концентрациях и низких давлениях. І. Функция распределения электронов по энергии / Л.Д. Цендин, Ю.Б. Голубовский // Журн. техн. физики. – 1977. – Т.47. – С. 1839–1851.
- 143. Демидов, В.И. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы / В.И. Демидов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 240 с.
- 144. Горбунов, Н. А. Формирование нелокальной функции распределения электронов по энергиям в разрядной плазме молекулярных газов / Н.А. Горбунов, К.И. Иминов, А.А. Кудрявцев // Журн. техн. физ. – 1988. – Т.58, вып.12. – С. 2301–2309.
- 145. Kortshagen, U. Comparison of Monte Carlo simulations and nonlocal calculations of the electron distribution function in a positive column plasma / U. Kortshagen, G. Parker, J. Lawler // Phys. Rev. E. – 1996. – Vol. 54. – P. 6746–6761.
- 146. Kolobov, V.I. Nonlocal electron kinetics in collisional gas discharge plasma / V.I, Kolobov, V.A. Gogyak // IEEE Trans. Plasma Sci. 1995.
   Vol. 23. P. 503–531.
- 147. Цендин, Л. Д. Нелокальная кинетика электронов в газоразрядной плазме / Л.Д. Цендин // Успехи физ. наук. 2010. Т.180. С. 139–164.
- 148. Frost, L.S. Rotational excitation and momentum transfer cross sections for electrons in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from transport coefficients / L.S. Frost, A.V. Phelps // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 1621–1633.
- 149. Rockwood, S. D. Elastic and inelastic cross sections for electron-Hg scattering from Hg transport data / S.D. Rockwood // Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8. P. 2348–2358.
- 150. Morgan, W.L. ELENDIF: A time-dependent Boltzmann solver for

partially ionized plasmas / W.L. Morgan, B.M. Penetrante // Comp. Phys. Comm. - 1990. - Vol. 58. - P. 127-152.

- 151. Гордеев, О. А. Пакет программ для кинетических свойств плазмы газовых разрядов / О.А. Гордеев, Д.В. Шмара // Математич. моделир. – 2001. – Т.13, вып.9. – С. 3–22.
- 152. BOLSIG+: Electron Boltzmann equation solver [Электронный ресурс]
  / G.J.M. Hagelaar. Toulouse: Universite Paul Sabatier. 2018. Режим доступа: http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/
- 153. Hagelaar, G. J. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models / G.J. Hagelaar, L.C. Pitchford // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. Vol. 14. P. 722–733.
- 154. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 939 с.
- 155. Date, H. Boltzmann equation description of electron transport in an electric field with cylindrical or spherical symmetry / H. Date, M. Shimozuma // Phys. Rev. E. - 2001. - Vol. 64. - 066410.
- 156. LXCat Project [Электронный ресурс] / LXCat team. 2018. Режим доступа: http://lxcat.net.
- 157. Crompton, R. W. Benchmark measurements of cross sections for electron collisions: electron swarm methods / R.W. Crompton // Adv. Atom. Mol. Phys. - 1994. - Vol. 32. - P. 97-148.
- 158. Burke, Ph. Electron-atom, electron-ion, and electron-molecule collisions
  / Ph. Burke. Springer Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics. Springer, 2006. – P. 705–729.
- 159. Brunger, M. J. Electron-molecule scattering cross-sections.
  I.Experimental techniques and data for diatomic molecules
  / M.J. Brunger, S.J. Buckman // Phys. Rep. 2002. Vol. 357.

– P. 215–458.

- 160. Phelps, A. V. A compilation of atomic and molecular data [Электронный pecypc] / A.V. Phelps – Colorado: JILA. – 2005. – Режим доступа: http://jilawww.colorado.edu/~avp/collision\_data/
- 161. Phelps, A. V. Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons / A.V. Phelps, Z.Lj. Petrovic // Plasma Sources Sci. Technol. – 1999. – Vol. 8. – R21–R44.
- 162. Morgan, W. L. Electron collision data for plasma chemistry modeling / W.L. Morgan // Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics. - 2000. - Vol. 43. - P. 79-110.
- 163. Perrin, J. Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry / J. Perrin, O. Leroy, M.C. Bordage // Contrib. Plasma Phys. – 1996. – Vol. 36. – P. 3–49.
- 164. Karwasz, G. P. One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: a critical review of integral cross-sections II. – Polyatomic molecules / G.P. Karwasz, G.P. Brusa, A. Zecca // Rivista del Nuovo Cimento. – 2001. – Vol. 24. – P. 1–118.
- 165. Janev, R. K. Collision processes of hydride species in hydrogen plasmas: III.The silane family / R.K. Janev, D. Reiter // Contrib. Plasma Phys. – 2003. – Vol. 43. – P. 401–417.
- 166. Yoon, J.-S. Elastic cross sections for electron collisions with molecules relevant to plasma processing / J.-S. Yoon, M.-Y. Song, H. Kato et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2010. – Vol. 39. – P. 1–24.
- 167. Tanaka, H. Elastic and vibrational differential cross sections for collisions of low- and intermediate-energy electrons with silane / H. Tanaka, L. Boesten, H. Sato et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. Vol. 23. P. 577-588.
- 168. Krishankumar, E. Ionization cross sections of silane and disilane by

electron impact / E. Krishankumar, S.K. Srivastava // Contrib. Plasma Phys. – 1995. – Vol. 35. – P. 395–404.

- 169. Basner, R. Dissociative ionization of silane by electron impact / R. Basner, M. Schmidt, V. Tarnovsky et al. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. - 1997. - Vol. 171. - P. 83-93.
- 170. Perrin, J. Dissociation cross sections of silane and disilane by electron impact / J. Perrin, J.P. Schmitt, G. de Rosny et al. // Chem. Phys. 1982. Vol. 73. P. 383–394.
- 171. Шляхов, Н. М. Сплайн-апроксимация транспортных сечений рассеяния электронов на некоторых атомах и молекулах / Н.М. Шляхов // Математич. моделиров. – 2009. – Т.21, вып.6. – С. 121–128.
- 172. Reid, I. An investigation of the accuracy of numerical solutions of Boltzmann's equation for electron swarms in gases with large inelastic cross sections / I. Reid // Aust. J. Phys. – 1979. – Vol. 32. – P. 231–254.
- 173. Хаксли, Л. Диффузия и дрейф электронов в газах / Л. Хаксли,
  Р. Кромптон. М.: Мир, 1977. 672 с.
- 174. Мак-Даниель, И. Подвижность и диффузия ионов в газах /
  И. Мак-Даниель, Э. Мэзон. М.: Мир, 1976. 424 с.
- 175. Smirnov, B.M. Tables for cross sections of the resonant charge exchange process / B.M. Smirnov // Phys. Scripta. – 2000. – Vol. 61. – P. 595–602.
- 176. Козлов, О.В. Электрический зонд в плазме / О.В. Козлов. М.: Атомиздат, 1969. – 292 с.
- 177. Самарский, А.А. Теория разностных схем / А.А. Самарский. М.: Наука, 1977. – 636 с.

## Приложение А

## Апроксимационные выражения для сечений рассеяния электронов на атомах аргона и гелия

1. Модельный газ Рейда [172].

Молекулярная масса	M=4 а.е.м.	
Сечение упругих столкновений	$σ_m = 6 \cdot 10^{-16}$ cm <sup>2</sup>	
Сечение непругих столкновений	$\sigma^*_{\rm hy} = \begin{cases} 0, \\ 10 \cdot 10^{-16} (\varepsilon - 0.2) \ {\rm cm}^2, \end{cases}$	$\begin{aligned} \varepsilon &< 0,2 \mathrm{\Im}\mathrm{B} \\ \varepsilon &\geq 0,2 \mathrm{\Im}\mathrm{B} \end{aligned}$
Температура газа	T = 0  K	
Концентрация газа	$N = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	

2. Аппроксимационный набор сечений для гелия [65].

$$\begin{split} \sigma_m &= \frac{8,5 \cdot 10^{-15}}{(10 + \varepsilon)^{1,1}} \,\mathrm{cm}^2 \\ \sigma^* &= \begin{cases} 0, & \varepsilon \leq 19,8 \,\mathrm{sB} \\ 2,08 \cdot 10^{-18} (\varepsilon - 19,8) \,\mathrm{cm}^2, & 19,8 < \varepsilon \leq 27 \\ 3,4 \cdot 10^{-15} / (200 + \varepsilon) \,\mathrm{cm}^2, & \varepsilon > 27 \,\mathrm{sB} \\ 3,4 \cdot 10^{-15} / (200 + \varepsilon) \,\mathrm{cm}^2, & \varepsilon > 27 \,\mathrm{sB} \\ \frac{1 \cdot 10^{-13} (\varepsilon - 24,5)}{(50 + \varepsilon) (300 + \varepsilon)^{1,2}} \,\mathrm{cm}^2, & \varepsilon > 24,5 \,\mathrm{sB}. \end{cases}$$

 $\sigma_m$ ,  $\sigma^*$ ,  $\sigma_i$  — сечения упругого рассеяния, полного электронного возбуждения и и ионизации соответственно.

3. Аппроксимационный набор сечений для аргона [161].

$$\begin{split} \sigma_m(\varepsilon) &= \left| \frac{6}{(1 + \varepsilon/0.1 + (\varepsilon/0.6)^{1.2})^{3.3}} - \frac{1.1 \cdot \varepsilon^{1.4}}{(1 + (\varepsilon/15)^{1.2}) \cdot (1 + (\varepsilon/5.5)^{2.5} + (\varepsilon/60)^{4.1})^{0.5}} \right| \\ &+ \frac{0.05}{(1 + \varepsilon/10)^2} + \frac{0.01 \cdot \varepsilon^3}{1 + (\varepsilon/12)^6}, \times 10^{-16} \, \mathrm{cm}^2 \end{split}$$

$$\begin{split} \sigma^*(\varepsilon) &= \frac{0.034 \cdot (\varepsilon - 11.5)^{1.1} \left[ 1 + (\varepsilon/15)^{2.8} \right]}{1 + (\varepsilon/23)^{5.5}} \\ &+ \frac{0.023 \cdot (\varepsilon - 11.5)}{(1 + \varepsilon/80)^{1.9}}, \times 10^{-16} \, \mathrm{cm}^2 \\ \sigma_i(\varepsilon) &= \frac{970(\varepsilon - 15.8)}{(70 + \varepsilon)^2} + 0.06(\varepsilon - 15.8)^2 \exp(-\varepsilon/9), \times 10^{-16} \, \mathrm{cm}^2 \end{split}$$

4. Аппроксимационный набор сечений для аргона [155].

$$\sigma_m(\varepsilon) = \begin{cases} (1.0 - 3.66)\sqrt{\varepsilon - 0.001} \cdot \exp\left(-\varepsilon/0.4\right), \times 10^{-15} \operatorname{cm}^2 & \varepsilon < 0.2 \operatorname{\mathfrak{s}B} \\ \left(\frac{10}{\varepsilon}\right)^{-1.177184}, \times 10^{-15} \operatorname{cm}^2 & 0.2 \le \varepsilon < 10 \operatorname{\mathfrak{s}B} \\ \left(\frac{10}{\varepsilon}\right)^{0.7}, \times 10^{-15} \operatorname{cm}^2 & \varepsilon \ge 10 \operatorname{\mathfrak{s}B} \end{cases}$$
  
$$\sigma^*(\varepsilon) = 0.3 \cdot \sqrt{\varepsilon - 11.55} \cdot \exp\left(-\varepsilon/150\right), \times 10^{-16} \operatorname{cm}^2 \quad \varepsilon \ge 11.55 \operatorname{\mathfrak{s}B} \\ \sigma_i(\varepsilon) = 0.5 \cdot \sqrt{\varepsilon - 15.76} \cdot \exp\left(-\varepsilon/200\right) \times 10^{-16} \operatorname{cm}^2, \quad \varepsilon \ge 15.76 \operatorname{\mathfrak{s}B} \end{cases}$$