ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ и ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПЛАЗМА ХЛОРА СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

А.М. Ефремов В.И. Светцов ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ФИЗИКА

А.М. Ефремов В.И. Светцов

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПЛАЗМА ХЛОРА свойства и применение



МОСКВА ФИЗМАТЛИТ[®] 2012 УДК 537.525 ББК 24.5 Е 92

Ефремов А.М., Светцов В.И. Неравновесная плазма хлора: свойства и применение. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. — 216 с. — ISBN 978-5-9221-1406-6.

В книге рассмотрены результаты экспериментального и теоретического исследования кинетики и механизмов физико-химических процессов в неравновесной низкотемпературной плазме хлора и его смесей с инертными и молекулярными газами.

Проанализировано влияние внешних параметров разряда на энергетическое распределение электронов, транспортные и кинетические характеристики электронного газа. Проведен анализ кинетики нейтральных и заряженных частиц; установлены взаимосвязи задвавемых параметров плазмы и начального состава плазмообразующих смесей со стационарными концентрациями активных частиц и плотностями их потоков на поверхность, ограничивающую зону плазмы. Приводятся результаты исследований кинетических закономерностей и механизмов взаимодействия активных частиц плазмы с рядом металлов и полупроводников.

Книга предназначена научно-техническим работникам в области неравновесной плазмохимии и плазмохимической технологии, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-9221-1406-6

© ФИЗМАТЛИТ, 2013
© А. М. Ефремов, В. И. Светцов, 2013

оглавление

Введение	5 8
Глава 1. Методические вопросы исследования параметров плазмы	
и гетерогенных плазменных процессов	10
§ 1.1. Общая характеристика экспериментальных установок и обору- лования	10
§19 Получение газов и приготовление газовых смесей	12
§ 1.2. Полутение таков и приготовление таковых смесси	14
§ 1.9. Определение температуры пентраявных невозоулденных негта § 1.4. Определение приведенной напряженности электрического поля	19
§ 1.5. Измерение концентраций нейтральных невозбужденных частиц	21
§ 1.6. Измерение плотности потока положительных ионов на стенку	21
реактора	31
§ 1.7. Ооъекты исследования и измерение скоростеи травления	33
§ 1.8. Моделирование плазмы § 1.9. Гетерогенные процессы травления в условиях ННГП: основные	34
понятия и подходы к анализу	39
Литература	46
Глава 2. Параметры плазмы и закономерности образования и ги-	
бели активных частиц при разряде в хлоре	53
§ 2.1. Кинетическая схема процессов в плазме хлора	53
§ 2.2. Сечения процессов под действием электронного удара	61
§ 2.3. Результаты экспериментального исследования ННГП в хлоре.	65
8.9.4 Кинетика образования и гибели нейтральных настии. Станио-	00
нарный массовый состав нейтральной компоненты газовой фазы	70
§ 2.5. Кинетика образования и гибели заряженных частиц. Массовыи	74
состав ионной компоненты газовой фазы	14
§ 2.0. Излучение разряда в хлоре	80
в хлорной плазме	90
Заключение	93
Литература	94
Глава 3. Механизмы образования и гибели активных частиц	
в плазме смесей хлора с Ar, N ₂ , H ₂ и O ₂	104
§ 3.1. Результаты экспериментального исследования плазмы бинарных смесей хлора с Аг. N2, Н2 и О2	106
§ 3.2. Электрофизические и кинетические параметры плазмы в смеси	
хлор-аргон	110
у э.э. электрофизические и кинетические параметры плазмы в смеси клов. соот.	191
мюр-азот	121

§ 3.4. Электрофизические и кинетические параметры плазмы в смеси	
хлор-кислород	132
§ 3.5. Электрофизические и кинетические параметры плазмы в смеси	
хлор-водород	142
§ 3.6. Анализ возможных механизмов влияния начального состава	
смеси на скорость травления	154
Заключение	160
Литература	161
Глава 4. Кинетика и механизмы травления Cu, GaAs и Si в плазме	
хлора и его смесей с Ar, N_2 , \hat{H}_2 и O_2	170
§ 4.1. Кинетика и механизмы травления Си в плазме Cl ₂ и Cl ₂ /Ar	172
§ 4.2. Кинетика и механизмы травления GaAs в плазме Cl ₂ и в смесях	
Cl ₂ /Ar, Cl ₂ /N ₂ , Cl ₂ /O ₂ и Cl ₂ /H ₂	187
§ 4.3. Кинетика и механизмы травления монокристаллического крем-	
ния в плазме Cl ₂ и в смеси Cl ₂ /Ar	199
Заключение: анализ механизмов влияния начального состава	
смеси на скорость травления	206
Литература	208

введение

Низкотемпературная неравновесная газоразрядная плазма (ННГП) представляет собой слабоионизованный газ при давлениях $10^{-1}-10^3$ Па со степенью ионизации $10^{-5}-10^{-3}$. Средняя энергия электронов составляет 1–10 эВ (концентрация электронов 10^9-10^{12} см⁻³), а средняя энергия тяжелых частиц (атомов, молекул и ионов) ниже в среднем на два порядка этой величины. Состояние $T_e \gg T_i \approx T_g$ поддерживается при относительно небольшом выделении джоулевой теплоты за счет высокой теплоемкости газа тяжелых частиц и быстрого уноса теплоты из зоны разряда [1, 2].

К внешним (задаваемым) параметрам ННГП относятся: тип плазмообразующего газа, его давление и расход, ток разряда (в случае ВЧ и СВЧ разрядов — удельная мощность, вкладываемая в разряд), а также геометрия плазмохимического реактора и его конструкционные материалы, находящиеся в контакте с зоной разряда и послесвечения. Одним из определяющих факторов, формирующих стационарное состояние плазмы, является кинетика процессов при электронном ударе [1, 3, 4], которая, в свою очередь, определяется функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). К параметрам, определяющим вид ФРЭЭ, следует отнести приведенную напряженность электрического поля (E/N) или E/P, где N — общая концентрация нейтральных частиц в реакторе, Р – давление газа), транспортные коэффициенты электронов, а также первичный состав нейтральных частиц [1]. Величина E/N и другие внутренние параметры устанавливаются на уровне, обеспечивающем баланс скоростей образования и гибели заряженных частиц. Таким образом. ННГП является сложной самоорганизующейся и самосогласованной системой, в которой внутренние параметры, определяющие кинетику и механизмы плазменных процессов, сами зависят от скоростей и направлений этих процессов.

Использование ННГП в практических целях сосредоточено, в основном в секторе производства изделий электронной техники, где плазменные технологии работают в трех основных направлениях [2, 5–10], представленных ниже (рис. 1).

 Плазменное осаждение покрытий, включающее плазменное напыление и стимулированное плазмой осаждение из газовой фазы. Тонкие пленки металлов, используемые в качестве функциональных слоев и межэлементных соединений в ИМС (интегральные микросхемы), получают в процессах распыления в среде инертных газов в диодных, триодных и магнетронных системах [5, 11]. При использовании в качестве плазмообразующего газа кремнийсодержащих соединений (например, SiCl₄ и SiH₄) возможно осаждение поликристаллического кремния, а с добавками кислорода, оксида азота, аммиака и углеводородов (метан, этилен) — SiO₂, Si₃N₄ и SiC. Плазма в среде углеводородов обеспечивает процессы плазменной полимеризации, позволяя получать кремний и металлсодержащие полимеры с уникальными свойствами [5, 12].

- Плазменная модификация поверхности. Этот процесс позволяет вносить локальные изменения в свойства обрабатываемой поверхности (гидрофильность, адгезионные характеристики, химический состав и т. д.) при сохранении неизменными объемных свойств. Основными объектами здесь служат полимерные материалы (полиимид, полиэтилен), а в качестве плазмообразующих сред используются Аг, О₂, NO, NH₃, их смеси и воздух [8, 13].
- Плазменное травление и очистка поверхности. Типичными представителями этой группы процессов являются травление фоторезиста в кислородной плазме, а также травление металлов и полупроводников в плазме галогенсодержащих газов. В качестве последних наиболее широко используются фтор- и хлорсодержащие соединения [6, 11].



Рис. 1. Основные области использования процессов с ННГП в технологии микроэлектроники (по данным работ [5, 6, 8-10])

ННГП в среде галогенсодержащих газов используется в технологии микроэлектроники при проведении процессов «сухого» травления микроструктур [14–16]. Одним из первых процессов, получившим промышленное применение в середине 70-х гг. прошлого века, явилось плазменное травление нитрида кремния в смеси CF₄/O₂ [17]. В качестве основных направлений плазменного травления материалов следует отметить очистку и формирование рельефа поверхности полупроводниковых пластин, а также создание межэлементных соединений ИМС в тех случаях, когда применение жидкостных методов невозможно из-за высоких требований к чистоте процесса и размерам элементов [14]. В технологии кремниевой электроники доминировали фторсодержащие плазмообразующие газы (CF₄, SF₆ и др.), которые обеспечивали технологически приемлемые скорости взаимодействия с кремнием, SiO₂, Si₃N₄ и рядом металлов, а также удовлетворяли требованиям по анизотропии процесса и селективности для большинства маскирующих покрытий. Внедрение в технологический процесс новых материалов показало, что возможности фторсодержаших плазмообразующих сред ограничены. Основные проблемы здесь связаны с травлением некоторых полупроводников (GaAs, InP, InGaP и др.) и металлов (Cu, Cr, Al, Pb, Ti, Bi, Zr), которые при взаимодействии с атомами фтора образуют труднолетучие соединения. Исследования показали, что плазменное травление таких материалов является предпочтительным в среде хлорсодержащих газов. Кроме того, плазма хлорсодержащих газов применима для травления как поли-, так и монокристаллического кремния. В последнем случае процесс характеризуется более низкими скоростями по сравнению с фторсодержащей плазмой, однако наблюдаемые значения анизотропии и селективности травления значительно выше.

В качестве хлорсодержащих плазмообразующих сред традиционно использовались такие газы, как CCl₄, BCl₃, SiCl₄ и Cl₂. До недавнего времени применение последнего сдерживалось его высокой коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам технологического оборудования, неудобствами хранения и транспортировки. Ситуация изменилась при переходе к субмикронным технологиям, вызвавшем ужесточение требований к выходным характеристикам процессов травления. Одним из направлений совершенствования технологии является отказ от газовых сред на основе CCl₄, BCl₃, SiCl₄ из-за полимеризации ненасыщенных продуктов плазмохимических реакций, а также из-за высаживания твердых нелетучих соединений, образующихся в ходе плазмохимических реакций. Поэтому интерес к использованию ННГП в хлоре и других хлорсодержащих газах, свободных от перечисленных недостатков (например, хлороводорода), остается стабильно высоким.

В настоящее время в области плазмохимической обработки материалов сложилась ситуация, когда развитие теории плазмохимии заметно отстает от уровня практического применения плазменных процессов в технологии. Для многих объектов технологическая реализация плазмохимического травления основывается на эмпирическом материале, при этом вопросы о типах реагирующих частиц, лимитирующих стадиях и механизмах взаимодействия остаются открытыми, что часто не обеспечивает оптимальных режимов проведения процессов. Это обусловлено как общей сложностью (многоканальностью, многостадийностью) физико-химических явлений в условиях, далеких от термодинамического равновесия, так и отсутствием надежных данных по кинетическим характеристикам отдельных процессов (коэффициенты скоростей, сечения, вероятности).

Отдельные аспекты кинетики и механизмов плазмохимических реакций в хлоре изучены достаточно подробно, однако комплексное рассмотрение взаимосвязей внешних параметров плазмы, закономерностей физико-химических процессов образования и гибели активных частиц и стационарного массового состава газовой фазы разряда отсутствует. Это не позволяет проводить корректный анализ механизмов взаимодействия, которые для многих систем «плазма-твердое тело» постулируются без достаточной аргументации. Все вышесказанное относится и к процессам травления с использованием плазмы бинарных смесей Cl₂ с инертными и молекулярными газами. Выбор газа-добавки часто носит случайный характер, при этом аргументы, приводимые для объяснения экспериментальных эффектов (например, зависимости скорости травления от начального состава смеси), не обеспечиваются анализом электрофизических и кинетических параметров разряда, концентраций и потоков активных частиц на поверхность. Из вышесказанного следует, что проведение комплексного исследования взаимосвязей внешних параметров разряда, закономерностей физико-химических процессов, определяющих стационарный массовый состав нейтральных и заряженных частиц плазмы, и механизмов взаимодействия в системе «плазма-твердое тело» является весьма актуальным.

Литература

- Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.В. Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М.: Наука, 1975. 304 с.
- Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing.

 – New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 450 p.
- Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. 310 с.
- Conrads H., Schmidt M. Plasma generation and plasma sources // Plasma Sources Sci. Technol. 2000. V. 9. P. 441–454.

- Broszeit E., Manz W.D., Oechsner H., Rie K.-T., Wolf G.K. Plasma surface engineering. – Berlin : Verlag, 1989. 668 p.
- Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Prosess Technology, New York : Lattice Press, 2000. 890 p.
- Lochte-Holtgreven W. Plasma Diagnostics. New York: AIP Press, 1995. 928 p.
- Rossnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D. (Eds.) Handbook of plasma processing technology. – Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990. 523 p.
- Coburn J. W. Plasma etching and reactive ion etching.
 New York: AVS Monograph Series, 1982.
- Sugano T. Applications of plasma processes to VLSI technology. New York: Wiley, 1990.
- 11. Парфенов О.Д. Технология микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 320 с.
- Biederman H. Deposition of polymer films in low pressure reactive plasmas // Thin Solid Films. 1981. V. 86. P. 125–131.
- Seebocka R., Esroma H., Charbonnierb M., Romandb M., Kogelschatzc U. Surface modification of polyimide using dielectric barrier discharge treatment // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142-144. P. 455–459.
- 14. Моро Микролитография. М.: Мир, 1990. Т. 2. 600 с.
- Орликовский А.А., Словецкий Д.И. Проблемы плазмохимического травления в микроэлектронике // Микроэлектроника. 1987. Т. 16. № 6. С. 497-523.
- Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. — М.: Мир, 1987. 420 с.
- Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.

Глава 1

МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1.1. Общая характеристика экспериментальных установок и оборудования

Для исследования параметров ННГП и процессов плазменного травления в данной работе использовались экспериментальные установки, имеющие стандартную конфигурацию и состоящие из следующих элементов:

- 1) плазмохимический реактор;
- 2) вакуумная система откачки реактора;
- 3) система получения и напуска газа;
- 4) средства измерения давления и расхода газа;
- 5) источник возбуждения разряда;
- 6) оборудование и приборы для диагностики плазмы;
- 7) средства регулирования и измерения температуры образца.

Такая конструкция позволяла устанавливать и регулировать следующие независимые параметры:

- давление и первичный состав плазмообразующей смеси в реакторе;
- расход (линейная скорость потока) газа;
- 3) ток разряда;
- 4) температура обрабатываемого материала.

Области изменения внешних параметров, определяющие состояние системы, были выбраны близкими к режимам производственных процессов с использованием ННГП в хлоре и хлорсодержащих газах, что обуславливает возможность сопоставления получаемых результатов с литературными данными.

Для исследования параметров плазмы и гетерогенных плазмохимических процессов в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовалась установка, схема которой изображена на рис. 1.1.1.

Вакуумная система была изготовлена из стекла С-49. Откачка системы производилась вращательно-масляным насосом BH-461 до предельного давления остаточных газов порядка 0,1 Па. Степень вакуума контролировалась вакуумметром BT-2 с термопарным датчиком ПМТ-2. Измерение и контроль рабочего давления плазмообразующего газа в реакторе проводилось с помощью U-образного манометра, в качестве рабочей жидкости которого использовалось силиконовое масло ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$), предварительно термически обезгаженное при непрерывной откачке. Расход плазмообразующего газа измерялся капиллярным реометром, откалиброванным по индивидуальным газам (Cl₂, HCl, Ar, H₂, N₂, O₂) и их смесям.



Рис. 1.1.1. Схема экспериментальной установки для исследования параметров плазмы и процессов плазменного травления в условиях тлеющего разряда постоянного тока: 1 — разрядная трубка, 2 — катод, 3 — анод, 4 — форвакуумный насос, 5 — масляный манометр, 6 — расходомер, 7 — термостатируемый подложкодержатель, 8 — ловушка для отходящих газов, 9 — разъемное фланцевое соединение

В качестве плазмохимических реакторов использовались стеклянные или кварцевые разрядные трубки с внутренним диаметром 20-40 мм и длиной 30-50 см. Присоединение электродов, оптических окон, разъемных фланцевых конструкций производилось через спаи стекло – металл, шлифовые или клеевые соединения. Электроды располагались в боковых отростках и представляли собой полые цилиндры из анодированного алюминия. Разряд зажигался от высоковольтного источника постоянного тока (HOM 6000/100) с допустимым током нагрузки до 50 мА. Конкретная конфигурация и геометрические размеры реактора зависели от вида исследуемого процесса и типа обрабатываемого материала.

При исследовании процессов травления в зоне положительного столба разряда образцы материала, подвергаемого травлению, располагались непосредственно на стенке реактора (фольга, тонкопленочные покрытия на гибких подложках) либо на подложкодержателе, расположенном в боковом отростке реактора, на уровне стенки разрядной трубки (фрагменты пластин полупроводниковых материалов).

Для контроля и поддержания нужной температуры использовалось внешнее омическое нагревательное устройство, соединенное с регулируемым источником питания и системой стабилизации температуры. Температура измерялась медь-константановой термопарой, помещенной в тонкостенный стеклянный капилляр, рабочий конец которого находился в непосредственном контакте с образцом. При исследовании процессов реактивного распыления образцы располагались либо на катоде, выполняющем роль подложкодержателя, либо использовались съемные катоды, изготовленные из исследуемого материала. Характерные диапазоны изменения параметров плазмы, исследованные в данной работе, приведены в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1.

Величина	Обозначение	Ед. изм.	Диапазон
Давление газа	P	Па	20-300
Ток разряда	i_p	мА	5-30
Плотность тока разряда	j_P	мА/см ²	0,5-5,0
Удельная мощность	W	Вт/см ³	0,1-10
Температура газа	T_g	К	400-600
Температура образца	T_s	К	320-670

Циапазоны	изменения	параметр	ров	плазмы	при	исследовании
	тлеющего	разряда	пос	тоянного	о ток	a

§ 1.2. Получение газов и приготовление газовых смесей

При исследовании тлеющего разряда постоянного тока с использованием установок и оборудования, описанных в разделе 1.1, в качестве компонентов плазмообразующих смесей выступали Cl₂, HCl, Аг, Н₂, N₂ и O₂. Аргон, азот и кислород брались из баллонов с маркой «чистый» (МРТУ 51-77-66); содержание основного газа не менее 99,985 %. Газовые смеси готовились в самой вакуумной системе методом объемного смешения компонентов. Дозированную подачу газов-добавок осуществляли из переносных хлорвиниловых или стеклянных емкостей, первичный состав плазмообразующей смеси задавался изменением парциальных давлений компонентов в рамках постоянного общего давления.

Водород получали в генераторе «Водень-1» путем электрохимического разложения воды в электролизере с твердым полимерным электролитом под действием стабилизированного постоянного тока. Чистота H₂ контролировалась по спектрам излучения разряда, по отсутствию излучающих компонентов примесей.

Для получения Cl₂ применялся метод термического разложения CuCl₂ · 2H₂O в вакууме, обеспечивающий высокую степень чистоты газа [1]. В качестве исходного продукта брали хлорную медь (CuCl₂ × × 2H₂O) марки «ч. д. а.». Реактив содержал не менее 99,9 % основного вешества и не более 0.01 % нерастворимых вешеств. 0.05 % шелочных и щелочноземельных металлов, 0,03 % железа, 0,002 % мышьяка и 0.005 % SO₄. Соль предварительно обезвоживалась в сушильном шкафу при атмосферном давлении и температуре 373-393 К в течение 6-8 часов. При этом цвет ее изменялся от голубого до коричневого за счет удаления кристаллизационной воды. Обезвоженную соль засыпали в сухую стеклянную ампулу, которую присоединяли к вакуумной системе, а затем откачивали при непрерывном нагреве с целью полного удаления воды и обезгаживания. При температуре обезгаживания 473-523 К и непрерывной откачке соль выдерживали около 3-4 часов, пока давление в системе не достигало 0,1 Па. Получение хлора проводилось при температуре 573-623 К. Первые порции газа откачивали, а последующие использовались для проведения экспериментов. Чистота получаемого хлора контролировалась по спектрам излучения разряда (по отсутствию излучающих компонентов примесей).

Для получения газообразного HCl был использован химический жидкостной метод, описанный в работе [2]. В основе метода лежит обменная реакция между хлористым натрием и серной кислотой с образованием кислой соли NaHSO4 и газообразного HCl:

$$NaCl + H_2SO_4 \leftrightarrow HCl \uparrow + NaHSO_4.$$
 (1.1)

В колбу Вюрца на 1/3 объема засыпается кристаллический NaCl (марка «ч. д. а.», содержание основного вещества не менее 99,9 %), а затем заливается концентрированная соляная кислота ($\rho = 1,18$ г/см³, C = 37,5 %). Для инициирования процесса получения газа в колбу через капельную воронку дискретными порциями добавляется

концентрированная H_2SO_4 ($\rho = 1.83 \, \text{г/см}^3$, $C = 95.6 \, \%$). Реакция начинается практически немедленно; скорость выделения хлороводорода определяется скоростью поступления серной кислоты в реакционный объем. Выделившийся газ из колбы Вюрца через газоотводную трубку поступает в осушительное устройство (склянка Дрекселя), заполненное на 1/3 концентрированной серной кислотой. Максимальный эффект осущения достигается за счет пропускания газа через серию отверстий малого диаметра во входном патрубке осушительного устройства с последующей барбатированием через слой кислоты. Далее, если установка находится в режиме продувки, газ из осушителя поступает в масляный затвор, заполненный силиконовым маслом, а после барбатации через слой масла — в атмосферу вытяжного шкафа. Данный режим предваряет отбор газа в рабочую емкость и является необходимым для минимизации содержания примесей компонентов атмосферного воздуха. В режиме набора газа к газоотборному крану присоединялся предварительно вакуумированный стеклянный баллон. Отметим, что, хотя реакция (1.1) является обратимой, при условии постоянного отвода образующегося хлороводорода из реакционного объема она протекает преимущественно в прямом направлении. Это обеспечивает приемлемую скорость выделения HCl уже при комнатной температуре. Чистота получаемого газа контролировалась спектральным методом.

§ 1.3. Определение температуры нейтральных невозбужденных частиц

В настоящее время для определения температуры нейтральных невозбужденных частиц ННГП (в дальнейшем — температуры газа) наиболее широко используются термопарные [3–5] и спектральные [6–8] методы.

Термопарные методы позволяют производить прямые измерения температуры, однако при ведении термопары в зону плазмы возникает необходимость учета большого числа дополнительных каналов нагрева и теплоотвода. Основной вклад здесь вносят гетерогенные процессы на поверхности термопары (рекомбинация атомов, радикалов и заряженных частиц), а также отвод термопарой части энергии излучением и теплопроводностью через конструкционные элементы. Все это не позволяет напрямую отождествлять показания термопары с температурой газа. Известные нам спектральные методы основаны на введении в разряд добавки азота с последующим измерением вращательной температуры молекул N_2 ($C^3\Pi_u$). Известно, что распределение молекул азота по вращательным утого возбужденного состояния

является больцмановским, что позволяет отождествлять вращательную температуру с температурой газа [6, 7]. Практические измерения температуры с использованием данного метода были реализованы при регистрации излучения N₂ ($C^{3}\Pi_{u}$, $v' = 0 \rightarrow B^{3}\Pi_{g}$, v'' = 0) [6] и N₂ ($C^{3}\Pi_{u}$, $v' = 0 \rightarrow B^{3}\Pi_{g}$, v'' = 0) [6] и N₂ ($C^{3}\Pi_{u}$, $v' = 0 \rightarrow B^{3}\Pi_{g}$, v'' = 2) [9]. Хотя спектральные методы формально относятся к невозмущающим, это может быть не совсем верно. Так, в работе [6] показано, что для обеспечения достаточной чувствительности метода добавка азота к хлору должна быть на уровне 5 %. Очевидно, что при существенном различии потенциалов ионизации Cl₂ и N₂ (11,5 эВ и 15,6 эВ соответственно) можно ожидать возмущающего действия на свойства хлорной плазмы даже малых добавок азота.

В данной работе для измерения температуры нейтральных частиц газа мы использовали термопарный метод в двух вариантах. Первый из них — это метод двух термопар, который позволяет частично скомпенсировать эффекты, связанные с введением термопары в зону плазмы. Основы реализации данного метода рассмотрены в работах [4, 5]. Согласно [4] профиль изменения температуры в плазме по радиусу реактора цилиндрической геометрии в отсутствии термопары можно описать следующим выражением:

$$\eta_q \Delta T = 0,128 \delta q_V i_p E I_0 \left(2,405 x_r/r\right), \tag{1.2}$$

где η_g — коэффициент теплопроводности газа, $\Delta T = T - T_r$ — разность текущей температуры газа T, отвечающей радиальной координате x_r , и температуры внутренней стенки разрядной трубки T_r , отвечающей координате $x_r = r$, r — радиус реактора, i_p — плотность тока разряда, E — напряженность электрического поля на оси разряда, δq_V — доля вкладываемой мощности, переходящая в тепло в объеме плазмы, I_0 (2,405 x_r/r) — функция Бесселя первого рода нулевого порядка, описывающая распределение концентрации электронов по радиусу трубки. Для случая, когда по оси разряда введена термопара, уравнение (1.2) можно переписать в виде

$$\eta_q \Delta T = \left(\delta q_S K_S + \delta q_V K_V\right) i_p E,\tag{1.3}$$

где δq_S — величина, определяемая поверхностными источниками тепла, а коэффициенты K_S и K_V являются однозначными функциями отношения радиуса термопары к радиусу разрядной трубки. Эти коэффициенты были рассчитаны в работе [5]. Таким образом, для определения температуры газа на оси разрядной трубки $T_0 = T (x_r = 0)$ достаточно провести измерения температуры двумя термопарами различного диаметра, получив для данного значения вкладываемой мощности i_pE два уравнения вида (1.3) с двумя неизвестными δ_{qS} и δ_{qV} . Затем по уравнению (1.2) рассчитывается профиль температуры для гипотетической термопары «нулевого» диаметра, не возмущающей плазму (рис. 1.3.1). Температурная зависимость коэффициента теплопроводности газа апроксимировалась выражением

$$\eta_q(T) = \eta_q(T_r) + \alpha_T \Delta T, \qquad (1.4)$$

где коэффициент α_T и коэффициенты теплопроводности индивидуальных газов Cl₂, Ar, N₂, O₂, H₂ достаточно хорошо известны по справочным данным [2, 10]. Значения коэффициентов теплопроводности для бинарных газовых смесей переменного состава были рассчитаны по закону Бланка, без учета диссоциации исходных компонентов смеси в разряде. Соответствующие данные представлены в табл. 1.3.1. При расчете величины ΔT в уравнениях (1.12) и (1.3), температура внутренней стенки разрядной трубки T_r оценивалась по измеряемой экспериментально температуре наружной стенки T_{ex} :

$$T_r - T_{ex} = \frac{d}{2\pi r} \frac{i_p E}{\eta_s},\tag{1.5}$$

где d — толщина стенки разрядной трубки, η_s — коэффициент теплопроводности стекла ($\eta_s = 7,95 \cdot 10^{-3}$ Вт/см-К [10]). Расчеты показали, что для исследованного диапазона условий для стеклянных разрядных трубок с толщиной стенки ~ 1,0–1,5 мм, перепад температуры между внутренней и наружной стенками не превышает 2–3 °С.



Рис. 1.3.1. Зависимость температуры от мощности, вкладываемой на единицу длины разряда (для плазмы чистого Cl_2): $I - T_{ex}$; 2 - T (x = 0), измеренная термопарой диаметром \varnothing 1,44 мм; 3 - T (x = 0), термопара диаметром \varnothing 0,7 мм; $4 - T_{0,5R}$ для термопары «нулевого» диаметра; 5 - осевая температура для термопары «нулевого» диаметра

В ходе предварительных экспериментов было найдено, что наблюдаемые зависимости температуры на оси разрядной трубки от условий разряда, измеренные термопарами различного диаметра, и расчетная зависимость температуры для термопары «нулевого» диаметра имеют качественно подобный вид и могут быть аппроксимированы линейными функциями (рис. 1.3.1). Так как экспериментальные зависимости температуры стенки от условий разряда вели себя подобным же образом, это позволяло производить контроль за температурой газа только на основе измеряемой температуры наружной стенки разрядника. Суммарная погрешность при определении температуры с использованием данной методики не превышала 10 %.

Таблица 1.3.1.

Смесь	Концентрация газа-добавки, %					
	0	20	40	60	80	100
Cl_2/Ar	0,0156	0,017	0,0187	0,0207	0,0232	0,0265
Cl_2/N_2	0,0156	0,0177	0,0205	0,0243	0,0298	0,0385
Cl_2/O_2	0,0156	0,0192	0,025	0,0358	0,0632	0,2655
$\mathrm{Cl}_2/\mathrm{H}_2$	0,0156	0,0178	0,0207	0,0247	0,0307	0,0405

Коэффициенты теплопроводности бинарных смесей (Вт/м·К)

Второй вариант реализации термопарного метода не связан с введением термопары в зону плазмы, но основан на решении уравнения теплового баланса цилиндрического разрядника в условиях естественного охлаждения. За основу была взята методика расчета теплового баланса газоразрядных источников света [11]. Для параметров ННГП, реализуемых в газоразрядных источниках света, авторы [11] постулируют, что основным механизмом передачи тепла из объема газа к стенкам разрядной трубки является теплопроводность. Справедливость данного предположения может быть проиллюстрирована таблицей 1.3.2, представляющей сравнение эффективности различных каналов нагрева стенки разрядника. Количественные данные по параметрам и массовому составу плазмы взяты из наших работ [12, 13, 14] для условий разряда постоянного тока в диапазоне давлений 50–200 Па и вкладываемой мощности 0,5–10 Вт/см³.

В общем случае уравнение теплового баланса разрядника может быть представлено в виде

$$i_p E = q = q_{th} + q_{em},\tag{1.6}$$

где q — мощность, вкладываемая в разряд, а q_{th} и q_{em} — потери мощности на теплопроводность и излучение соответственно. Точный количественный учет q_{em} весьма затруднен, однако известно, что для многих плазменных систем вкладом этой величины в уравнение теплового баланса (1.6) можно пренебречь. В частности, для газоразрядных ламп на парах ртути вклад q_{em} в правой части (1.5) не превышает 5 %. Оценки распределения вкладов потерь тепла по каналам теплопроводности и излучения с использованием данных работы [11] показали, что для плазмы Cl₂ величина q_{th}/q лежит в диапазоне 0,85–0,90 и практически не зависит от тока разряда и давления газа. Для определения температуры газа достаточно провести измерение температуры наружной стенки разрядной трубки, а расчет температуры газа ведется по следующим соотношениям:

$$i_p E \approx q_{th} = \frac{2\pi\eta_s \left(T_{ex} - T_r\right)}{\ln\left(r_{ex}/r\right)},\tag{1.7}$$

$$T_r \approx \frac{\delta_{qi_p} E \ln\left(r_{ex}/r\right)}{2\pi \eta_s} + T_{ex},\tag{1.8}$$

$$T_{0.5r} \approx \frac{\delta_q i_p E \ln 2}{2\pi \eta_q} + T_r, \qquad (1.9)$$

где r_{ex} и T_{ex} — наружный радиус разрядника и температура наружной стенки, $\delta_q = q_{th}/q = 0.85$ –0,9, а $T_{0.5r}$ — температура газа в точке, соответствующей радиальной координате $x_r = 0.5r$. При записи уравнений (1.7)–(1.9) полагалось, что профиль распределения температуры в стенке реактора и в плазме вблизи стенки является линейным. Пример расчета приведен на рис. 1.3.2.

Таблица 1.3.2.

Сравнительная характеристика различных каналов нагрева стенки разрядной трубки

Канал передачи тепла	Формула	Исходные данные	Энергия, эВ/см² · с
Хаотическое тепловое движение молекул и атомов	$\frac{3}{8}kT_g\left<\upsilon_{\rm Cl_2}\right>n_{\rm Cl_2}$	$\begin{array}{l} T_g \approx 400{-}500 \ \mathrm{K} \\ \langle \upsilon_{\mathrm{Cl}_2} \rangle \approx (3{,}5{-}5{,}5) \cdot 10^4 \ \mathrm{сm/cek} \\ n_{\mathrm{Cl}_2} \approx 10^{16} \ \mathrm{cm}^{-3} \end{array}$	$\sim 10^{18}$
Рекомбинация ионов	$\frac{1}{4}\left\langle \upsilon_{+}\right\rangle n_{+}\varepsilon_{iz}^{th}$	$\begin{split} \varepsilon^{th}_{iz,\mathrm{Cl}_2} = & 11.5 \; \mathrm{ \mathfrak{s}B} \\ \langle \upsilon_+ \rangle \approx & 10^5 \; \mathrm{cm/c} \\ n_+ \approx & 10^{10} \; \mathrm{cm}^{-3} \end{split}$	$\sim 10^{14}$
Рекомбинация атомов	$\frac{1}{4}\left\langle \upsilon_{\rm Cl}\right\rangle n_{\rm Cl}\varepsilon_{dis}^{th}$	$arepsilon_{dis,{ m Cl}_2}^{th} = 2,5$ эВ $\langle \upsilon_{{ m Cl}} angle pprox (5,5-7,5) \cdot 10^4$ см/сек $n_{{ m Cl}} pprox 10^{16}$ см $^{-3}$	$\sim 10^{16}$

Последний метод является менее точным в силу существенных упрощений, заложенных в исходных предпосылках. Тем не менее, расчет температуры по уравнениям (1.7)-(1.9) с использованием δ_q ,

нормированного по результатам измерений с помощью метода двух термопар, показывает удовлетворительное согласование данных, получаемых обоими методами (рис. 1.3.2). Суммарная погрешность второго метода оценивается нами на уровне 20 %.



Рис. 1.3.2. Сравнение величин $T_{0.5R}$, определенных различными методами для плазмы чистого хлора: 1 — температура наружной стенки реактора; $2 - T_{0.5R}$ (метод двух термопар); $3 - T_{0.5R}$ (расчет по уравнению теплового баланса)

§ 1.4. Определение приведенной напряженности электрического поля

Напряженность электрического поля в области положительного столба разряда определялась двухзондовым методом с использованием компенсационной измерительной схемы. Разность потенциалов между двумя остеклованными зондами из нихрома (Ø 0,1 мм) или вольфрама (Ø 0,05 мм), которые вводились в зону разряда на оси разрядной трубки, компенсировалась с помощью универсального источника питания УИП-1. При помощи нуль-индикатора регистрировалось отсутствие тока в цепи зондов, а напряжение компенсации определялось по вольтметру ВК-7-9. Схема измерений приведена на рис. 1.4.1.

Кроме этого измерения разности потенциалов на зондах были реализованы и методом прямых измерений (с помощью вольтметра электростатической системы C60). Результаты измерения обоими методами удовлетворительно согласовались в пределах ошибки эксперимента, равной 10–15 %. Поскольку компенсационная методика позволяла охватывать более широкий диапазон давлений, она использовалась чаще. Величина напряженности электрического поля на оси разряда *E* определялась по соотношению

$$E = U/l_z, \tag{1.10}$$

где U — напряжение компенсации зондового тока, а l_z — расстояние между зондами ($l_z = 8$ см). Некоторые экспериментальные данные по осевой напряженности поля в условиях положительного столба тлеющего разряда постоянного тока в хлоре и хлороводороде приведены на рис. 1.4.2.



Рис. 1.4.1. Конструкция зондов и принципиальная схема измерительной цепи для определения осевой напряженности поля компенсационным методом



Рис. 1.4.2. Пример зависимости напряженности электрического поля на оси разряда от давления газа: $1 - \text{Cl}_2, i_p = 10 \text{ мA}; 2 - \text{Cl}_2, i_p = 30 \text{ мA}; 3 - \text{HCl}, i_p = 10 \text{ мA}$

Расчет приведенной напряженности поля в области положительного столба разряда проводился по соотношению

$$\frac{E}{N_0} = \frac{UkT_g}{l_z P},\tag{1.11}$$