

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СМЕСИ $\text{CF}_4\text{-O}_2$ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, ВОЗБУЖДАЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМ РАЗРЯДОМ

С.В. Макаров, Ю.Н. Новоселов

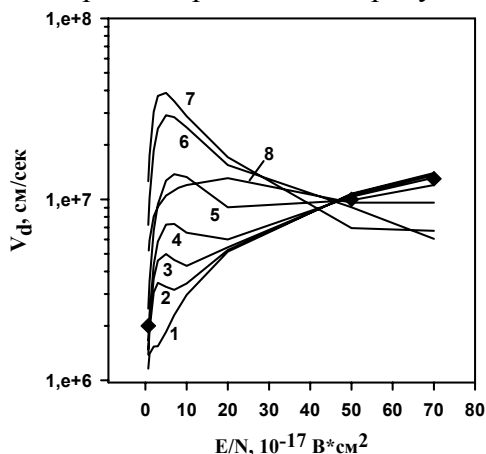
*Институт электрофизики УрО РАН,  
620147, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106. nov@ier.uran.ru*

Тетрафторид углерода имеет достаточно широкое применение в различных областях. Это исследования плазмы и космические исследования, изучение физики и химии атмосферы, газовые разряды, обработка материалов с участием плазмы. Этот газ имеет очень слабую электроотрицательность, сравнительно инертен в основном электронном состоянии, не имеет стабильных возбуждённых и ионных состояний и поэтому является идеальным источником реагирующих компонентов, особенно атомов фтора. Как один из наиболее широко используемых компонентов газовых смесей, он применяется в мощных импульсных устройствах, газовых диэлектриках и процессах плазменного травления при производстве полупроводников. В последнем случае он используется, например, в смеси с кислородом [1]. Однако именно эта смесь является на наш взгляд наименее изученной. Так, например, в обзоре [2] приведены ссылки на различные экспериментальные работы, в которых были измерены скорости дрейфа электронов в смеси тетрафторида углерода с пятнадцатью различными газами, но кислород среди них отсутствует. Для регулирования наработки активных компонентов, таких как фтор, необходимо знать, в каком направлении и с какой скоростью будут развиваться кинетические процессы в данной смеси при изменении тех или иных параметров: процентного соотношения компонентов смеси, приложенного электрического поля, давления, температуры и т. д. Однако прямые измерения концентраций компонентов плазмы затруднительны, не точны и дороги, поэтому на помощь в данном случае может прийти вычислительный эксперимент и его сравнение с имеющимися данными.

В работе построена модель процессов в смеси тетрафторида углерода с кислородом с возбуждением её объёмным электрическим разрядом при атмосферном давлении. В работе [1] уже была построена модель процессов в этой смеси при низком давлении (0.5 торр). Однако константы скоростей процессов взаимодействия электронов разряда с атомами и молекулами имеют в этой работе оценочный характер, а кинетика с участием ионных компонентов вообще не рассматривалась. Кроме того в последнее время [2] появились новые, достаточно надёжные данные о сечениях практически всех важных процессов взаимодействия электронов с молекулой  $\text{CF}_4$ . Именно эти сечения использовались в нашей работе при решении уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ). В нашей работе не учитывались процессы взаимодействия электронов разряда с производными элементами, такими как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , образующимися в смеси в процессе разряда, а также ионизация фтора. Но это не должно, на наш взгляд, изменить кинетику разряда, поскольку разрядный импульс длится около 100 нс, а для создания существенной концентрации этих компонентов требуется гораздо большее время.

Что касается кинетических процессов в кислороде, то в литературе имеется достаточно большое количество моделей с его участием. В нашей работе мы не были ориентированы на какую либо конкретную модель. Данные были взяты из многих работ, чтобы составить наиболее полный и отвечающий экспериментам набор констант скоростей процессов. Этот набор достаточно велик - в модели присутствует 21 процесс взаимодействия первичных электронов разряда с кислородом и 74 кинетических процесса. Для расчета ФРЭЭ решалось уравнение Больцмана. Расчеты проводились для смеси при атмосферном давлении и температуре 300°K. Процентный состав смеси варьировался в широких пределах (от 1 до 99%). Параметр напряжённости поля  $E/N$  изменялся в пределах от 0.7 до 70 Таунсендов ( $10^{-17} \text{ В}\cdot\text{см}^2$ ).

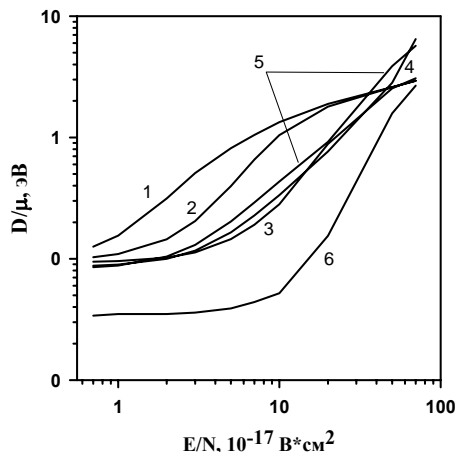
Вычисленные в работе квазистационарные ФРЭЭ для различного процентного состава  $\text{CF}_4$  показывают, что в области концентраций  $\text{CF}_4$  до 50% основная доля электронов обладает энергией, не превышающей 10 эВ. При концентрации  $\text{CF}_4$  60-95% форма функции распределения становится значительно шире, а это значит, что в разрядной плазме присутствует гораздо больше горячих электронов, чем при другом процентном составе. Таким образом, не повышая напряжённость поля, а варьируя процентный состав данной смеси, можно повышать или понижать долю горячих электронов в плазме разряда. Это обстоятельство важно, поскольку горячие электроны будут затем оказывать влияние на развал молекул  $\text{CF}_4$  в результате диссоциативной ионизации, и тем самым повышать концентрацию активных радикалов. Знание ФРЭЭ позволяет определить такие параметры плазмы, как скорость дрейфа электронов, подвижность и коэффициент диффузии. Вычисленные в работе зависимости скорости дрейфа от  $E/N$  для различных процентных соотношений в смеси тетрафторида углерода с кислородом приведены на рисунке 1.



**Рис. 1.** Зависимость скорости дрейфа электронов от параметра  $E/N$  при различном процентном составе  $\text{CF}_4$ : 1 - 1%, 2 - 5%, 3 - 10%, 4 - 20%, 5 - 50%, 6 - 90%, 7 - 99%, 8 - в чистом  $\text{CF}_4$  по данным работы [2]. Ромбами обозначены точки для чистого кислорода.

Здесь ромбиками приведены значения скорости дрейфа в чистом кислороде [5]. Эти точки достаточно хорошо ложатся на кривую зависимости скорости дрейфа от  $E/N$  в смеси при 1%  $\text{CF}_4$ . С ростом относительной концентрации  $\text{CF}_4$  в смеси изменяется форма зависимости скорости дрейфа от  $E/N$ . Кривая приобретает ярко выраженный пик при  $E/N$  около  $5 \cdot 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ , оставаясь равной примерно  $10^7 \text{ см/сек}$  при  $E/N = 5 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ . Качественно она ведёт себя примерно так же, как и приведённая на рисунке кривая скорости дрейфа электронов в чистом  $\text{CF}_4$  из работы [2], однако по абсолютной величине этот пик существенно выше. Это может быть связано с неточностью определения квазистационарной ФРЭЭ при слабых полях, поскольку в этом случае её приходится рассчитывать при мизерной концентрации электронов, а это приводит к флуктуациям во ФРЭЭ.

Зависимость  $D/\mu$  (характеристическая энергия) от параметра  $E/N$  приведена на рисунке 2.



**Рис. 2.** Зависимость характеристической энергии ( $D/\mu$ ) от  $E/N$  при различном процентном составе  $\text{CF}_4$ : 1 - 1%, 2 - 5%, 3 - 50%, 4 - 90%, 5 - 99%, 6 - в чистом  $\text{CF}_4$  по данным работы [2].

При увеличении количества  $\text{CF}_4$  в смеси от 1 до 99% заметно меняется форма кривой (выпуклость кривой вверх плавно заменяется на выпуклость вниз), причём форма кривой меняется так, что при 99% она практически повторяет форму кривой для чистого  $\text{CF}_4$  [2], однако лежит заметно выше неё.

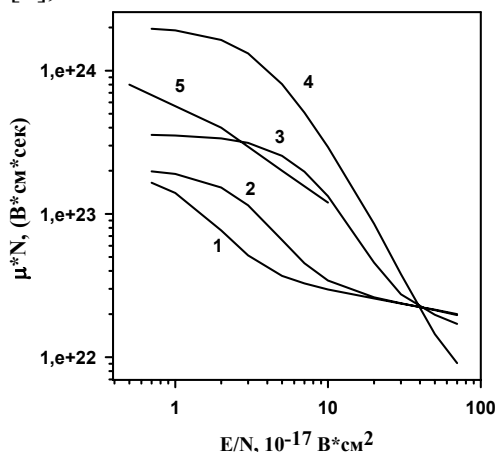


Рис. 3. Зависимость подвижности электронов от  $E/N$  при разном процентном составе  $\text{CF}_4$ : 1 - 1%, 2 - 5%, 3 - 50%, 4 - 99%, 5 - в чистом  $\text{CF}_4$  по данным работы [4].

Изображённая на рисунке 3 зависимость  $\mu N$  от напряжённости поля также обнаруживает указанный выше недостаток - в пределе большой относительной концентрации  $\text{CF}_4$  несовпадение с данными для чистого  $\text{CF}_4$ . Однако если в случае кривых скоростей дрейфа и  $\mu N$  имеет место превышение предела, то в случае кривой  $D/\mu$  имеет место его недостижение. Таким образом, с ростом процентного состава  $\text{CF}_4$  вычисленные кривые транспортных коэффициентов не достаточно хорошо стремятся к своему ожидаемому пределу - соответствующим кривым для чистого тетрафторида углерода, и в одном случае превышают этот предел, а в другом не достигают его. Тем не менее, полученные на основе созданной модели зависимости скоростей некоторых процессов от поля имеют довольно неплохое согласие с имеющимися в литературе данными. Так, например, на рисунке 4 приведены зависимости от  $E/N$  нормированного на плотность газа коэффициента прилипания для этой смеси. Как и на предыдущих графиках с ростом процентного состава  $\text{CF}_4$  кривые изменяют свою форму и положение, стремясь к своей предельной кривой для чистого  $\text{CF}_4$ , только в этом случае совпадение с этой кривой достаточно близкое.

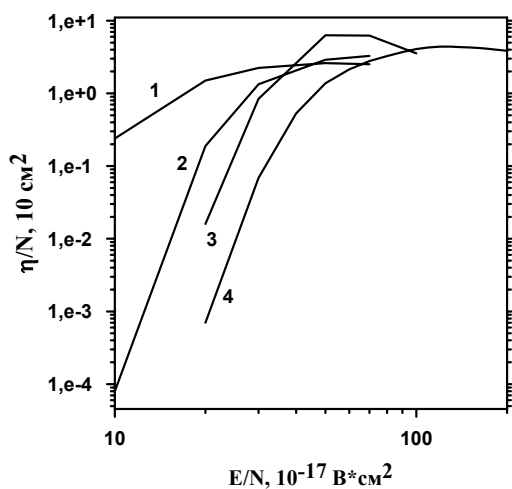


Рис. 4. Нормированный на плотность газа коэффициент прилипания в зависимости от  $E/N$  при разном процентном составе  $\text{CF}_4$ : 1 - 1%, 2 - 50%, 3 - 99%, 4 - в чистом  $\text{CF}_4$  по данным работы [2].

На рисунке 4 кривая для чистого  $\text{CF}_4$  это рекомендованные данные из работы [2]. Вычисленная в нашей работе кривая совсем хорошо совпадает с экспериментальными данными, полученными в работе [6]. Также очень хорошо обстоит дело, например, с константой скорости прилипания электронов к молекулам  $\text{F}_2$ . Полученная в нашей работе кривая практически совпадает с кривой из [3].

В данной работе основное внимание уделено определению транспортных коэффициентов электронов в смеси. Форма зависимостей рассчитанных коэффициентов от параметра  $E/N$  при стремлении относительной концентрации  $\text{CF}_4$  к 100 процентам всегда близка к соответствующим кривым в основном из работы [2] для чистого тетрафторида углерода. Это говорит о том, что по крайней мере качественно эта модель описывает поведение разрядной плазмы в данной смеси. Несмотря на то, что совпадение абсолютных значений транспортных коэффициентов порой оставляет желать лучшего, рассчитанные с помощью этой модели константы скоростей процессов имеют неплохое согласие с некоторыми имеющимися в литературе данными. Это делает возможным дальнейшее изучение кинетических процессов в этой смеси на основе созданной модели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Plumb I. C and Ryan K. R // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1986. V. 6. No. 3. pp. 205-230.
2. Christophorou L. G., Olthoff J. K., and Rao M. V. V. S. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996. V. 25. No. 5. pp. 1341-1388.
3. Чантри П. Дж. // *Газовые лазеры, под ред. И. Мак-Даниеля и У. Нугэна*, М: "Мир". 1986.
4. Hunter S. R., Carter J. G., and Christophorou L. G. // *Physical Review A*. 1988. V. 38. No. 1. pp. 58-89.
5. Райзер Ю. П. // *Физика газового разряда*. М.: Наука. 1987.
6. Hayashi M., Pitchford L. C., McKoy B. V., Chutjian A., and Trajmar S. (Eds.) // *Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions*. Springer-Verlag. New York. 1987. PP. 167-187.