



Научная статья

УДК 66-914.5

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_51

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПИТАНИИ РАЗРЯДА

Д. В. Ситанов

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sitanov@isuct.ru

Ключевые слова: плазма, взаимодействие, процесс, переходные процессы, хлор, кремний

Аннотация. Исследования, представленные в данной работе, расширяют возможные аспекты технологического использования газовых разрядов в технологии обработки и модификации различных материалов. Известно, что плазма на основе химически активных веществ позволяет интенсифицировать традиционные химические процессы за счет более эффективного расходования энергии, подводимой к системе. При таком подходе определяющими становятся все стадии технологии и элементы кинетической схемы взаимодействующих частиц в плазмохимическом реакторе. Изучены процессы, наблюдаемые на фронтах переключения сигнала при импульсном питании разряда. Такой режим горения разряда позволяет добиться более эффективного использования реагентов, применяемых при плазмохимическом травлении различных материалов. Также выполнен обобщенный анализ причин, приводящих к появлению переходных процессов на фронтах переключения сигнала в разряде с периодическим изменением тока. Рассмотрены вопросы релаксации тяжелых заряженных и нейтральных частиц в плазме хлора.

Для цитирования:

Ситанов Д.В. Физические аспекты формирования химически активной среды в плазме хлора при импульсном питании разряда // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 51-63. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

В настоящее время низкочастотные разряды (НЧР) находят широкое применение при решении различных практических и научных задач. Так разряд на частоте порядка 10 кГц нашел применение в CO₂-лазерах, поскольку данный вид разряда, занимая промежуточное положение между высокочастотными разрядами и разрядами на постоянном токе, имеет ряд принципиальных особенностей. На электродах в соответствующие полупериоды происходят пробои с формированием катодного слоя, но при этом слабый низкочастотный ток смещения не приводит к замыканию тока на электроды, что стабилизирует работу лазера [1, 2]. Кроме того, низкочастотные источники питания для



возбуждения НЧР существенно дешевле импульсных или резонансных СВЧ-генераторов, конструктивно более просты и стабильны в работе.

С другой стороны, применение плазмы в технологических целях является весьма эффективным приемом генерации химически активных частиц в плазменных реакторах. Так плазма на основе галогенов или кислорода является эффективной средой при реализации процессов травления различных материалов [3]. Примеры перечисленных газов сами по себе являются химически активными, к тому же в плазме они приобретают дополнительные возможности за счет их диссоциации с образованием атомов, которые, как известно, обладают еще более эффективными химическими свойствами [4]. Важно также отметить, что процессы плазмохимического травления часто протекают быстрее, чем в обычных химических реакторах, ввиду постоянной внутренней очистки поверхности реагирующих материалов ионами плазмы. Такой режим особо эффективен в плазме электроотрицательных газов [5, 6].

Одним из новых практических применений НЧР является его использование в дефектоскопии с целью визуализации механических и структурных дефектов на поверхностях твердых высококлассных материалов [7].

Важно отметить, что электроны в низкочастотном разряде генерируются на фронтах токовых импульсов периодическими выбросами, в особенности, если за время паузы между импульсами тока плазма практически полностью распадается и для зажигания разряда (пробоя разрядного промежутка) необходимо прикладывать напряжение, превышающее напряжение стационарного горения разряда. Этот экспериментальный факт описан в [8]. Так, в частности, в этих работах было показано, что при исследовании зажигания разряда в длинных трубках (размер которых в несколько раз превышал размеры самих электродов) начальный импульс напряжения, подаваемый на электроды разрядной системы, оказывался выше напряжения, необходимого для поддержания горения разряда. Вместе с тем известен и другой эффект, называемый «эффектом памяти» [9]. Суть его заключается в том, что после первого инициирующего плазменные процессы импульса напряжения последующие импульсы на фронтах зажигания разряда отличаются от первого. В случае малых пауз между импульсами питающего напряжения всплески сигнала на переднем фронте импульса напряжения, как правило, меньше первого импульса. В противном случае они оказываются почти одинаковыми. Объяснение данного факта приводится в работе [10]. Так, по мнению авторов данной статьи, основной причиной данного явления является повышенная скорость ионизации в НЧР. Действительно, в начальный момент импульса напряжения ток в цепи мал, а падение напряжения на разрядном промежутке велико. Поле в разряде значительно больше стационарного, что и инициирует в плазме процессы с участием заряженных частиц (электронов, ионов), которые, в свою очередь, влияют на электропроводность разрядного промежутка и на диссоциацию хлора при электронном ударе. Таким образом, «эффект памяти» – это не что иное как остаточная электропроводность разрядного промежутка за счет остаточной концентрации ионизированного плазмообразующего газа после паузы между импульсами тока.



Данный факт позволяет предположить, что в разрядах подобного типа диссоциация молекулярного плазмообразующего газа (например, хлора) будет протекать более эффективно, чем в тлеющем разряде постоянного тока. Данный факт может быть полезен в случае использования плазмы хлора для травления материалов. С другой стороны, вполне очевидно, что в НЧР процессы возбуждения, ионизации и диссоциации протекают, в основном, в фазе горения разряда, формируя совместно с рекомбинационными процессами стационарные значения радикалов, ионов и возбужденных частиц. В паузе импульсов тока энергия расходуется исключительно на рекомбинационные процессы. Данный факт позволяет использовать НЧР в диагностических целях для изучения процессов рекомбинации атомов хлора в плазме с использованием релаксационной импульсной методики (РИМ).

Основной целью данной работы являлось изучение переходных процессов, наблюдаемых на фронтах переключения сигнала при импульсном питании разряда. Эта задача оказалась достаточно важной, так как характерные времена гибели активных частиц в плазме могут составлять десятые и сотые доли секунды, то есть по времени быть соизмеримы с периодом следования токовых импульсов для низкочастотного разряда.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

В данной работе мы исследовали НЧР в хлоре, так как, с одной стороны, это достаточно часто используемая среда для плазмохимического травления материалов, а с другой – в плазме хлора оказывается возможным независимо изучать процессы гетерогенной рекомбинации атомов (без образования продуктов) и плазмохимического травления различных материалов. В работе [11] мы уже использовали РИМ для изучения этих процессов. При этом на фронтах переключения токовых импульсов в ряде случаев фиксировались резкие выбросы сигнала, которые, однако, не мешали решению основной задачи – получить спектральную кинетическую зависимость рекомбинации атомов хлора в условиях горения газового разряда. Такая ситуация складывалась лишь потому, что характерные времена исследуемых процессов были больше времени наблюдаемых переходных процессов при включении и выключении разряда. По сути, эти переходные процессы на фронтах переключения сигнала просто игнорировались, а спектральные кинетические зависимости экстраполировались до фактического фронта сигнала. Такой подход вполне оправдан, однако, если изучаемые процессы имеют соизмеримые времена с выбросами сигнала на переднем фронте импульса тока, то реализация релаксационной импульсной методики окажется затруднительной. Сказанное может стать актуальным при реализации РИМ совместно с эмиссионной спектроскопией, для которой, как известно, необходимо менять длительность паузы между фазами горения разряда вплоть до сравнительно малых величин или при изучении рекомбинационных процессов радикалов с малыми временами жизни.

Эксперименты проводились на установке, схема которой показана на рис. 1.

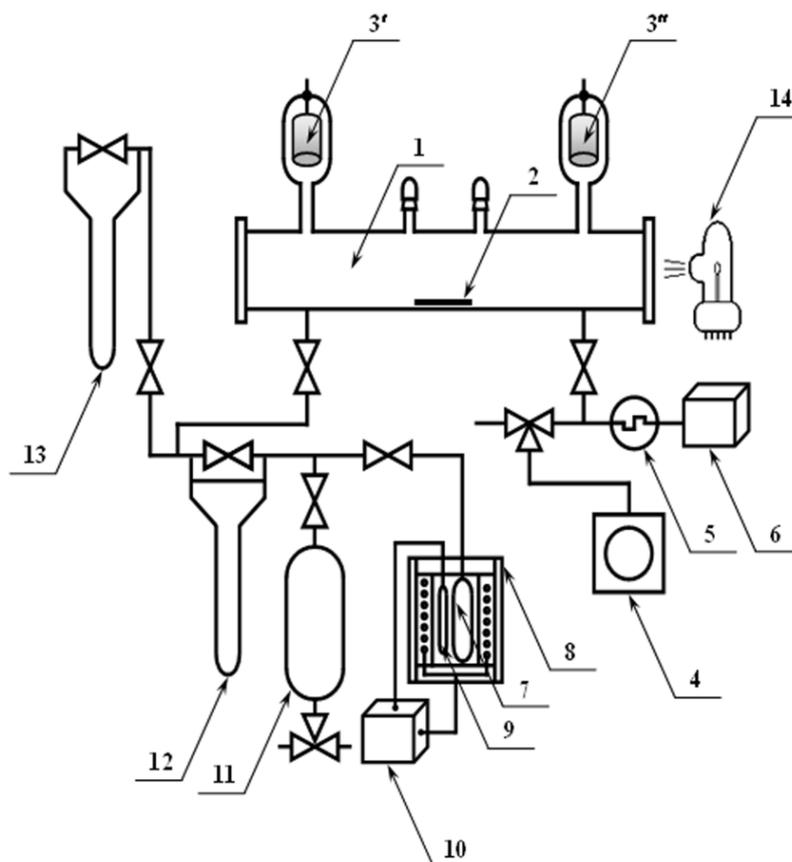


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – плазмохимический реактор; 2 – исследуемый образец (кремний); 3' – электрод (катод); 3'' – электрод (анод); 4 – вращательно-масляный насос ВН-461; 5 – вакуумметр ВТ-2; 6 – термопарный датчик ПМТ-2; 7 – ампула с солью CuCl_2 ; 8 – печь; 9 – термопара хромель/алюмель; 10 – милливольтметр Ш4501; 11 – емкость для хранения хлора; 12 – капиллярный масляный реометр; 13 – U-образный масляный манометр; 14 – лампа ДДС-30

Основной особенностью используемого нами блока питания для возбуждения разряда являлось то, что он позволял получать стабильный сигнал на разрядной трубке с подавленными пульсациями вплоть до десятков микросекунд. Это позволяло фиксировать переходные процессы в разрядной трубке, связанные с изменением электропроводности самого плазменного промежутка. Важно отметить, что конструкция блока питания в виде модулятора источника постоянного тока была необходима, так как одним из основных допущений успешной реализации РИМ являлось отсутствие интегрирующих (дифференцирующих) цепочек в токовой цепи электрической схемы, проявляющихся, как известно, только на переменной составляющей. В качестве основного элемента схемы модуляции постоянного тока мы использовали лампу ГМИ-10. В качестве задающего элемента схемы применялся генератор импульсов точной амплитуды Г5-75, позволяющий изменять длительность паузы t_p между импульсами горения разряда от 0.1 до 100 мс с дискретностью не хуже 1 мс (рис. 2, а).

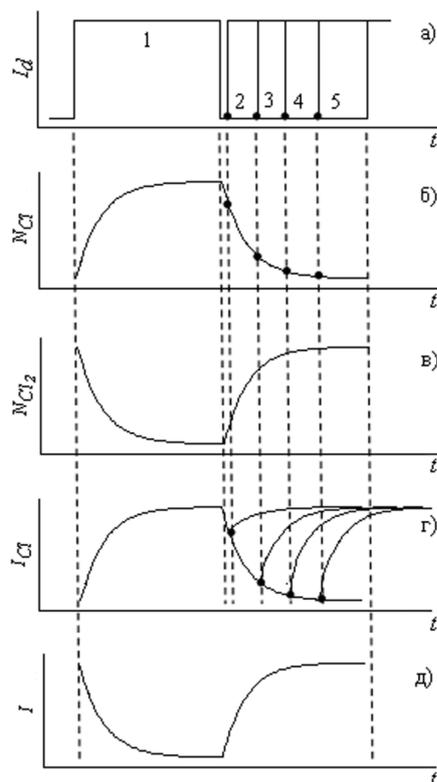


Рис. 2. Характерные виды сигналов, получаемые в ходе эксперимента: *a* – импульсы тока: время горения разряда (1), времена пауз (2–5): t_{p1} – t_{p4} ; *б*, *в* – зависимости концентраций атомов и молекул хлора при импульсном питании разряда; *г*, *д* – спектральная кинетическая зависимость излучения атомарного хлора и интенсивность прошедшего излучения через разрядный промежуток в НЧР

Ввиду вышеуказанных причин мы отказались от использования готовых импульсных источников питания и источников питания на основе резонансных высокочастотных схем.

Результаты и их обсуждение

Для анализа переходных процессов на фронтах токовых импульсов в НЧР использовалась РИМ совместно с эмиссионной и абсорбционной спектроскопией. Спектральные кинетические зависимости гибели атомов хлора в разряде получались как результат обобщения данных по остаточной концентрации атомов хлора в разряде при различных длительностях паузы (рис. 2, *б*). При этом относительное изменение концентрации атомов хлора (рис. 2, *г*) определялось с использованием оптической эмиссионной спектроскопии по изучению атомарного хлора на длине волны 452.6 нм (переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). Возможность использования данного перехода в спектральных количественных измерениях была показана в работах [12]. Динамика изменения концентрации молекулярного хлора при импульсном питании разряда (рис. 2, *в*) контролировалась по поглощению молекулярным хлором внешнего излучения от лампы ДДС-30 в окрестности длины волны 330 нм (абсорбционная спектроскопия), что соответствовало максимуму полосы поглощения молекулярного хлора и линейному участку излучения лампы. На рис. 2, *д* показана интенсивность прошедшего излучения от лампы через разрядный



промежуток при импульсном питании разряда. В качестве датчика использовался ФЭУ-39А совместно с универсальным малогабаритным монохроматором МУМ-1.

На рис. 3 и 4 приведены соответственно временные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора и интенсивности прошедшего через стеклянный плазмохимический реактор излучения от лампы ДДС-30.

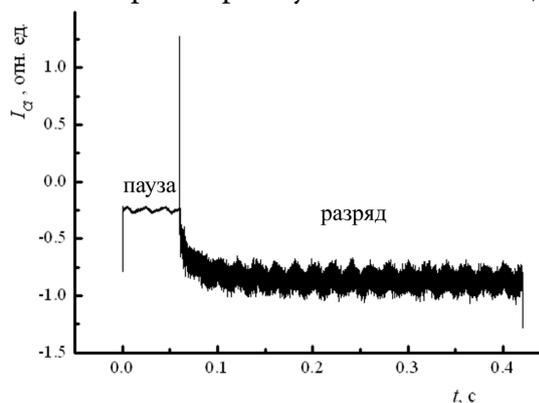


Рис. 3. Спектральная кинетическая зависимость, полученная с использованием РИМ совместно с эмиссионной спектроскопией, усредненная по набору однотипных импульсов, время паузы 60 мс, период 420 мс

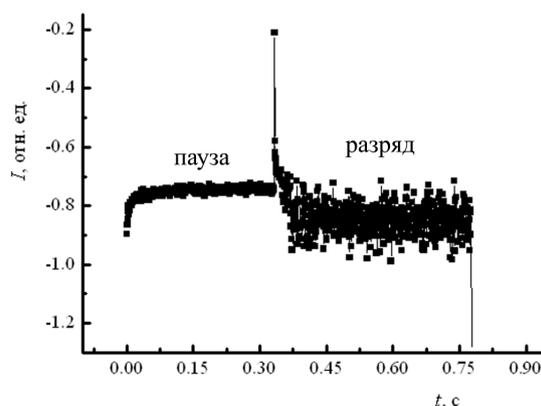


Рис. 4. Спектральная кинетическая зависимость, полученная с использованием РИМ совместно с абсорбционной спектроскопией, усредненная по набору однотипных импульсов, время паузы 333 мс, период 777 мс

При получении данных, показанных на рис. 4, длина волны поглощения варьировалась относительно величины 330 нм таким образом, чтобы собственное излучение разряда было минимальным. Все эксперименты проводились при общем давлении хлора в системе 100 Па. Ток разряда и расход плазмообразующего газа поддерживались на уровне 11 мА и 1,3 см³/с соответственно. Период следования импульсов и время горения разряда подбирались экспериментально таким образом, чтобы минимизировать влияние помех, связанных с проявлением гармоник кратных частоте 50 Гц (частоте, питающей схему сети).

Зависимости, показанные на рис. 3 и 4, получали как первичный материал, необходимый для экспериментального определения константы (вероятности) рекомбинации атомов на различных образцах. Как указывалось ранее, в более ранних работах переходные процессы на фронтах переключения сигналов игнорировались. В общем, они не мешали изучению кинетики рекомбинационных процессов в плазме хлора, так как в любом случае удавалось зафиксировать спектральную кинетическую зависимость, проэкстраполировав ее на начало токового импульса. В рамках данной работы мы решили более детально изучить фиксируемые экспериментально переходные процессы и возможные причины их возникновения. Дело в том, что времена переходных процессов и их вид зависели от соотношения времен горения разряда и паузы НЧР при неизменном периоде следования импульсов. Следовательно, схемотехническую причину возникновения переходных процессов не следует рассматривать как основную. Так, например, период следования импульсов 420 мс (для РИМ совместно с ЭС), неизменный для партии экспериментов, складывался из переменных величин времен паузы (10-80 мс) и горения разряда (410-340 мс) соответственно. Это позволило предположить, что причиной появления переходных процессов может быть, с одной стороны, изменение концентраций



заряженных частиц в плазме хлора (электронов и ионов) и через последовательность процессов, обсуждаемых в [13], атомов хлора, фиксируемых на переднем фронте импульса напряжения. С другой стороны, при значительной разнице подвижностей заряженных частиц плазмы (электронов и ионов) разрядный промежуток должен проявлять свойства реактивного элемента. При этом временная осциллограмма (рис. 5), должна иметь две фазы: емкостную (1) и индуктивную (2), которые определяются характером движения заряженных частиц в плазме.

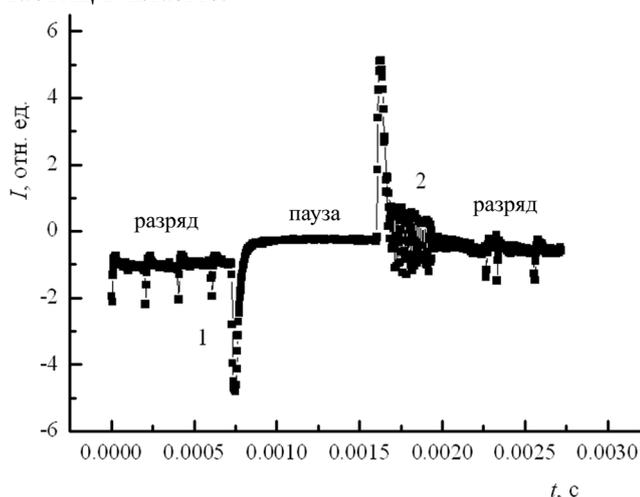


Рис. 5. Иллюстрация переходных процессов при включении – емкостная составляющая (1) и выключении разряда – индуктивная составляющая (2)

Однозначно утверждать в пользу конкретного механизма появления переходных процессов нельзя. Скорее всего, вид экспериментальных зависимостей объясняется обоими вышеуказанными факторами. Так, данные рис. 3 по излучению атомарного хлора можно интерпретировать как электромагнитную наводку, возникающую на реактивном элементе цепи (разрядной трубке). Данные же по поглощению внешнего излучения молекулярным хлором (рис. 4-7) позволяют высказать предположение о двойственном механизме возникновения переходных процессов.

На рис. 6 и 7 представлены детализированные изображения переходных процессов в НЧР, а в таблице 1 даны соотношения характерных участков для импульсов.

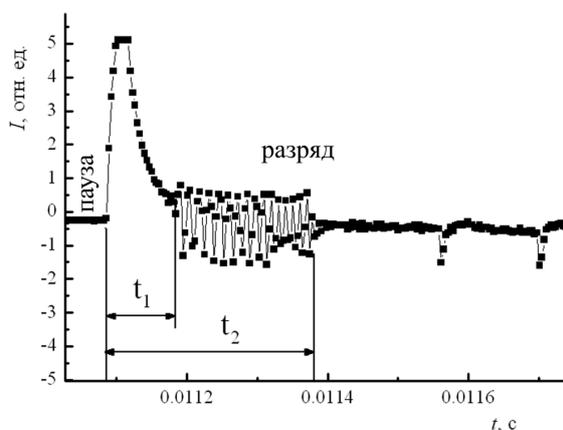


Рис. 6. Детализированное изображение индуктивной фазы переходных процессов в НЧР

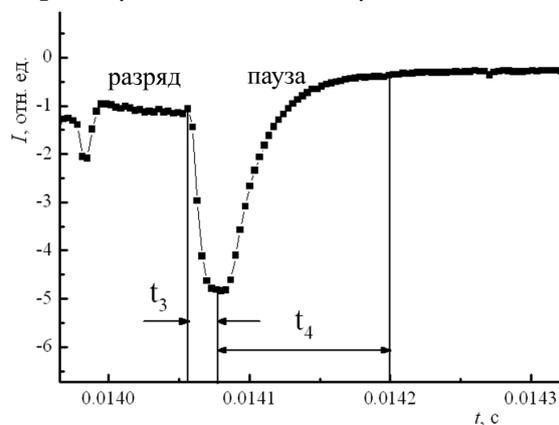


Рис. 7. Детализированное изображение емкостной фазы переходных процессов в НЧР



Таблица 1. Значения времен индуктивной и емкостной фаз импульсов в НЧР. Обозначения временных интервалов t_1 , t_2 , t_4 соответствуют рис. 6 и 7; временной интервал t_3 оставался неизменным и составлял 0.019 мс

t_p , мс	t_1 , мс	t_2 , мс	t_4 , мс
3	0.083	0.146	0.113
5	0.066	0.296	0.103
7	0.073	0.329	0.116
9	0.063	0.333	0.093
11	0.069	0.316	0.096
13	0.059	0.342	0.099
15	0.063	0.406	0.103
17	0.056	0.379	0.093
19	0.056	0.476	0.096
20	0.089	0.402	0.109
30	0.096	0.419	0.133
40	0.099	0.339	0.093
50	0.066	0.329	0.103
60	0.053	0.306	0.079
70	0.066	0.316	0.123
80	0.066	0.303	0.116
90	0.053	0.359	0.139
100	0.066	0.409	0.119

В связи с этим стоит ожидать проявление резонансных флуктуаций самих переходных процессов, подобно волновому характеру переноса зарядов в НЧР [14]. Данные рис. 8 и 9 подтверждают факт развития таких резонансных явлений в плазме. Отметим также и тот факт, что время горения разряда между импульсами тока выбиралось достаточным для выхода концентраций атомарного хлора на неизменные величины.

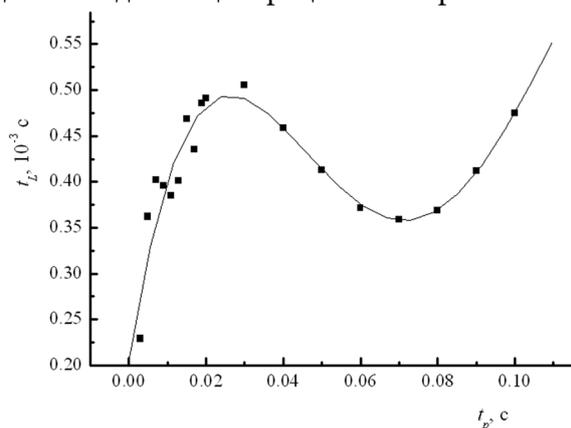


Рис. 8. Изменение временных интервалов развития переходных процессов для индуктивной фазы t_L НЧР при различных паузах горения разряда

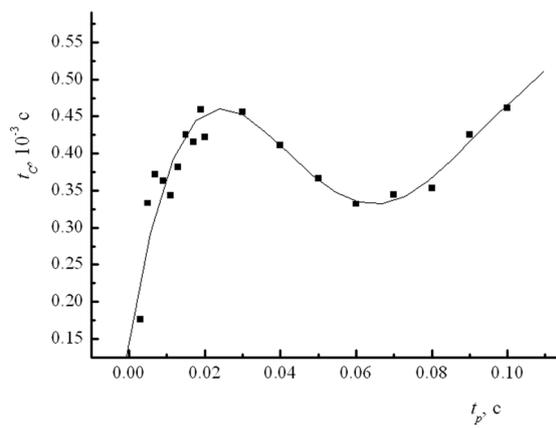


Рис. 9. Изменение временных интервалов развития переходных процессов для емкостной фазы t_C НЧР при различных паузах горения разряда

Итак, в качестве наиболее вероятной причины возникновения нелинейных переходных процессов на фронтах переключения сигналов в НЧР является специфика релаксации концентраций частиц газового разряда. Прогнозирование характера релаксационных процессов, определение характерных времен их протекания требует анализа кинетики и механизмов всех процессов, влияющих на баланс образования и гибели частиц того или иного сорта. В данной работе приводится обобщенный анализ результатов



эксперимента для объяснения резонансных процессов на фронтах переключения сигнала в НЧР, в первую очередь, на основе изменения концентрации электронов в распадающейся плазме во время паузы между импульсами тока. Кроме того, рассматриваются вопросы релаксации тяжелых заряженных и нейтральных частиц.

В постоянно горящем разряде через некоторое время после его зажигания происходит установление некоторых стационарных концентраций нейтральных и заряженных частиц, определяемых балансом скоростей их образования и гибели. В импульсном разряде необходимо учитывать различное влияние на баланс частиц в плазме как активной части импульса, так и паузы между ними, причем в зависимости от длительности импульса и частоты следования возможно установление квазиравновесных концентраций, отличающихся друг от друга.

В газовом разряде все основные процессы инициируют в основном электроны, поэтому, в первую очередь, следует рассмотреть эволюцию электронов в различные фазы импульса тока. Нарастание концентрации электронов в начальной фазе импульса тока происходит в результате ионизации нейтральных частиц при электронных ударах и может быть описано уравнением вида:

$$n_e = n_{e_0} e^{k_i N t}, \quad (1)$$

где n_{e_0} – начальный уровень концентрации электронов;

k_i – коэффициент скорости ионизации;

N – концентрация ионизируемых частиц;

t – текущее время.

Величина $1/k_i N$ представляет собой характерное время ионизации и по нашим оценкам для условий разряда пониженного давления в хлоре составляет порядка 10^{-6} - 10^{-7} с. Следовательно, при длительности импульса порядка 160 мс изменение концентрации тяжелых частиц в основной фазе импульса тока происходит при неизменной концентрации электронов. Однако начальная стадия формирования плазмы при включении разряда может сопровождаться импульсными выбросами электронной составляющей.

При выключении разряда одним из важных моментов является вопрос о деэлектронизации плазмы между импульсами. Анализ кинетики релаксации неравновесной газоразрядной плазмы требует совместного решения уравнений баланса для всех частиц плазмы. При этом релаксация энергии электронов имеет первостепенное значение, так как именно под действием электронов инициируется большинство плазменных процессов. Для средней энергии электронов E_e , можно записать:

$$\frac{dE_e}{dt} = \nu E_e (\delta_e + \delta_i), \quad (2)$$

где ν – частота соударений электронов с тяжелыми частицами плазмы;

δ_e, δ_i – средняя доля энергий, теряемая электронами при упругом и неупругом столкновениях.

Из выражения (2) следует следующее выражение для времени релаксации энергии электронов:

$$\tau_{E_e} = 1/(\nu(\delta_e + \delta_i)). \quad (3)$$



В плазме хлора пониженного давления $\delta_i \gg \delta_e$ и составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ с. При давлении плазмообразующего газа от 100 Па и выше $v \geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что соответствует значениям $\tau_{E_e} \leq 10^{-7} \div 10^{-8}$ с. Это существенно меньше времени релаксации концентрации электронов [15]. Поэтому процесс изменения концентрации электронов во времени в распадающейся плазме приближенно можно рассматривать исходя из предположения, что релаксация энергии электронов уже закончилась и их средняя энергия определяется температурой газа.

В общем случае для распадающейся плазмы характерны три основных канала гибели электронов:

1. Диффузия к стенкам с последующей гибелью на поверхности;
2. Электрон-ионная рекомбинация в объеме;
3. Прилипание к молекулам газа.

При присутствии в плазме отрицательных ионов диффузия заряженных частиц характеризуется свободным механизмом диффузии (в отличие от амбиполярного механизма, характерного для плазмы, практически лишенной отрицательных ионов). Эффективный коэффициент диффузии электронов в плазме с отрицательными ионами может быть найден из выражения [13]:

$$D_{ef} = D_+ \left(\frac{1 + \gamma + 2\beta\gamma}{1 + (\mu_+ / \mu_e)(1 + \beta) + \beta\mu_- / \mu_e} \right), \quad (4)$$

где D_+ – коэффициент диффузии положительных ионов;

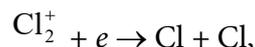
$\beta = n_- / n_e$ – относительная концентрация отрицательных ионов;

$\gamma = E_e / E_g$ – отношение средних энергий электронов и молекул газа;

μ_+ , μ_- , μ_e – подвижности положительных, отрицательных ионов и электронов соответственно.

Полагая из упомянутых выше соображений величину $\gamma = 1$ и задав $\mu_+ = \mu_- = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и $\mu_e / \mu_+ = 250$, что с достаточной для оценок точностью применимо для многих тяжелых газов, в том числе и для хлора, были получены диффузионные времена жизни электронов в плазме хлора, содержащей отрицательные ионы. Для оценок считали, что $D_+ = 2.3 \cdot 10^4 \text{ см}^2 / \text{с}$. Результаты оценок показывают, что для наших условий эксперимента и радиуса разрядной трубки 1 см τ_D изменяется от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ с при варьировании β от 0 до 100. При этом аналогичные вычисления позволяют сделать общий вывод о том, что диффузия обеспечивает ощутимые времена деэлектронизации плазмы лишь при малых давлениях и радиусах разрядной трубки.

Среди процессов электрон-ионной рекомбинации интерес заслуживает диссоциативная рекомбинация:



коэффициент скорости которой при тепловых энергиях электронов равен $10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^3 / \text{с}$.

Время жизни электронов в этом процессе составляет:

$$\tau_e = 1 / (\alpha_{ei} n_{e0}), \quad (5)$$

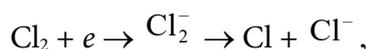
где α_{ei} – коэффициент скорости рекомбинации;

n_{e0} – начальная концентрация электронов.



Простые оценки рекомбинационного времени жизни τ_e по выражению (5) в предположении диапазона n_{e0} от 10^{10} до 10^{13} см^{-3} и $\alpha_{ei} = 10^{-5} - 10^{-7}$ $\text{см}^3/\text{с}$ дают значения в диапазоне $10^{-3} - 10^{-8}$ с. Эти данные позволяют заключить, что диссоциативная электрон-ионная рекомбинация является быстрым процессом, приводящим к деэлектронизации плазмы в паузе между импульсами тока и сама по себе не способна объяснить динамику переходных процессов на фронтах выключения сигнала при импульсном питании разряда.

Прилипание электронов к молекулам хлора:



обычно сопровождающееся диссоциацией последних, с одной стороны, является эффективным процессом гибели электронов в распадающейся плазме, а с другой стороны, способствует появлению отрицательных ионов, что, в общем, является характерным для электроотрицательных плазмообразующих газов. Этот процесс способствует наработке избыточной концентрации ионов в плазме, что может привести к появлению реактивного характера импеданса разрядного промежутка. Время жизни электронов в процессе прилипания может быть найдено из выражения:

$$\tau_{st} = 1 / \sigma_{st} V_{av} N , \quad (6)$$

где σ_{st} – сечение прилипания, см^2 ;

V_{av} – средняя скорость теплового движения электронов;

N – концентрация молекул хлора.

Оба эти процесса могут стать причиной локального концентрационного экстремума атомов хлора.

Хлор относится к такому типу электроотрицательных газов, для которых диссоциативное прилипание не требует энергии активации. Эффективность процесса прилипания электронов к молекулам характеризуется величиной сечения, которое для хлора оценивается величиной $\sigma_{st} = 1 \cdot 10^{-17}$ см^2 . Хлор с точки зрения эффективности процесса диссоциативного прилипания не является эффективным газом, например элегаз (SF_6) имеет сечение процесса прилипания электронов на уровне $1 \cdot 10^{-14}$ см^2 . Расчеты по формуле (6) для хлора привели к величинам $\tau_{st} = 2 \cdot 10^{-7}$ с.

Таким образом, предварительный анализ показывает, что при малых временных интервалах, которыми и характеризуются фронты переключения токовых импульсов в плазме хлора, процессы диффузии, рекомбинации и прилипания электронов к молекулам плазмообразующего газа могут повлиять на деэлектронизацию распадающейся в паузе импульсов тока плазмы и через механизмы диссоциации хлора и образования ионов с последующей ион-ионной рекомбинацией объяснить причины появления на фронтах переключения токовых импульсов характерных переходных процессов. Для выяснения роли конкретного процесса в различных условиях, реализующихся в импульсном разряде, необходимые конкретные расчеты временных изменений концентраций электронов с учетом основных процессов их гибели. Такие расчеты можно осуществить, исходя из обобщенного уравнения:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{D_e}{\lambda^2} n_e - \sigma_{st} V_{av} N n_e - \alpha_{ei} n_e n_+ \quad (7)$$

в предположении, что энергия электронов близка к тепловой.



В хлоре эффективно образуются отрицательные ионы и условие квазинейтральности плазмы следует записывать в виде $n_+ = n_- + n_e$. При этом скорость электронной рекомбинации следует записывать так:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{ei} n_e n_+ . \quad (8)$$

Если $n_+ \gg n_e$, что и характерно для разрядов электроотрицательных газов, то даже полная рекомбинация электронов существенно не сказывается на величине n_+ . Поэтому следует использовать экспоненциальную форму, вытекающую из выражения (8):

$$n_e = n_{e0} e^{-\alpha_{ei} n_+ t} . \quad (9)$$

Если пользоваться выражением (9), то получаем более резкий спад концентрации электронов и, как следствие, более эффективную наработку ионной составляющей. Учитывая тот факт, что процессы рекомбинации ионов протекают гораздо медленнее, чем изменение концентрации электронов, их вклад в объяснение характера переходных процессов на фронтах переключения сигнала можно интерпретировать в двух вариантах. Во-первых, за счет ион-ионной рекомбинации, обеспечивающей квазинейтральность плазмы, в короткие промежутки времени после включения (выключения) разряда в реакторе могут образовываться избыточные концентрации атомов хлора. Во-вторых, относительно высокая концентрация ионов в плазме хлора, характеризующихся существенно меньшими подвижностями, чем электроны, создают условия реактивности электрической цепи, в которую включен плазменный реактор.

Заключение и рекомендации по использованию результатов

Таким образом, анализ экспериментальных данных и оценки характерных времен гибели заряженных частиц в НЧР позволяют заключить, что основной причиной появления переходных процессов на фронтах переключения сигнала является избыточная концентрация электронов и ионов, генерируемых в короткие промежутки времени включения/выключения разряда. Последнее определяет нестационарный реактивный характер разрядного промежутка, который можно характеризовать индуктивной и емкостной составляющими. Результаты, полученные в рамках данной работы, хоть и носят оценочный характер, но могут оказаться весьма востребованными и полезными при разработке альтернативных подходов при конструировании прецизионных химических реакторов и разработке новых технологических процессов.

Список источников

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 3-е изд., доп. и перераб. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2009. 736 с.
2. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma // *Plasma Physics Reports*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S1063780X1808007X.
3. Luc Stafford, Joydeep Guha, Rohit Khare, Stefano Mattei, Olivier Boudreault, Boris Clain, Vincent M. Donnelly. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas // *Pure Appl. Chem*. 2010. Vol. 82, no. 6. P. 1301–1315. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-11-02.



4. **Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetstov V.I.** Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen // *High Energy Chemistry*. 1998. Vol. 32, no. 2. P. 123-126.
5. **Pivovarenok S.A., Murin D.B., Sitanov D.V.** Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium // *Russian Microelectronics*. 2021. Vol. 50, no. 1. P. 39-44. DOI: 10.1134/S1063739720060098.
6. **Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.Хо., Snegirev D.G.** Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62, no. 7. P. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
7. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A.** Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge // *Russian Microelectronics*. 2018. Vol. 47, no. 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
8. **Brok W.J.M., van Dijk J., Bowden M.D., van der Mullen J.J.A.M., Kroesen G.M.W.** A model study of propagation of the first ionization wave during breakdown in a straight tube containing argon // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003 Vol. 36. P. 1967.
9. **Shishpanov A.I., Ionikh Y.Z., Meshchanov A.V., Dyatko N.A.** Memory effect in the ignition of a low-pressure glow discharge in nitrogen in a long discharge tube // *Plasma Physics Reports*. 2014. Vol. 40, no. 6. P. 467-480. DOI: 10.1134/S1063780X1406005.
10. **Dyatko N.A., Ionikh Y.Z., Meshchanov A.V.** Estimation of plasma parameters in a pre-breakdown ionization wave at the glow discharge ignition in argon // *Plasma Sources Science and Technology*. 2021. Vol. 30, no. 5. 055015. DOI: 10.1088/1361-6595/abda9e.
11. **Sitanov D.V.** The role of chemical processes in the technological treatment of gallium arsenide under conditions of low-temperature non-equilibrium plasma reduced pressure in chlorine // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 4. P. 85-92. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_85. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
12. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A., Murin D.B.** The importance of taking into account the heterogeneous recombination of atoms when studying the kinetics of copper etching in chlorine plasma // *High Temperature*. 2022. Vol. 60, Suppl. 2. P. 146-152. DOI: 10.1134/S0018151X21050187.
13. **Efremov A.M., Svetstov V.I., Sitanov D.V.** The parameters of plasma and the kinetics of generation and loss of active particles under conditions of discharge in chlorine // *High Temperature*. 2008. Vol. 46, no. 1. P. 11-18. DOI: 10.1134/s10740-008-1003-4.
14. **Стародубцев М.В., Крафт К.** Лабораторное моделирование взаимодействия нестационарных электронных пучков с магнитоактивной плазмой // *Известия вузов. Радиофизика*. 2012. Т. LV. № 10-11. С. 683-697.
15. **Bogdanov E.A., Kudryavtsev A.A., Tsendin L.D.** Evolution of the density profiles and flows of charged particles during the diffusive decay of an electronegative gas plasma // *Technical Physics*. 2001. Vol. 46, no. 4. P. 404-410. DOI: 10.1134/1.1365462.

Поступила в редакцию 20.02.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023