

01;03;04

## Моделирование положительного столба тлеющего разряда в смеси инертных газов и хлора с учетом диссоциации молекул хлора

© А.П. Головицкий

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: alexandergolovitski@yahoo.com

(Поступило в Редакцию 8 июля 2010 г.)

Представленная модель положительного столба (ПС) тлеющего разряда среднего (5–30 Torr) давления в смеси инертных газов с хлором при токах до  $50 \text{ mA/cm}^2$  развивает существующие модели разрядов в электроотрицательных газах. Новым является введение в модель радиальной неоднородности газовой температуры и диссоциации молекул хлора на атомы, а также учет нагрева ионов электрическим полем и ступенчатой ионизации. В результате рассчитанные радиальные профили концентраций заряженных частиц не только качественно согласуются с ранее разработанными теориями электроотрицательных разрядов, но и количественно соответствуют экспериментальным данным. Показано, что для такого соответствия в модели ПС тлеющего разряда в смеси инертных газов и хлора при указанных условиях необходим учет диссоциации молекул хлора и влияния продольного поля  $E_z$  на ионные температуры. Но при оценке ионных температур можно не учитывать радиальное поле  $E_r$ . Продемонстрирована малость вклада тока ионов в общий ток разряда, что ранее лишь постулировалось. Показано, что доминирующим механизмом гибели электронов и положительных ионов является диффузионное устранение, поэтому можно пренебречь электрон-ионной рекомбинацией, а в балансе положительных ионов — и ион-ионной.

Экспериментальные работы (например, [1,2]) показали, что изучаемый разряд является эффективным и мощным источником ультрафиолетового излучения, эмиттируемого образующимися в плазме эксимерными молекулами — галогенидами инертных газов. Но физические свойства такого разряда пока остаются малоизученными. Использовать для количественного описания излучательных свойств таких разрядов имеющиеся к настоящему времени модели плазмы электроотрицательных (ЭО) разрядов [3–7] затруднительно, поскольку в них не учтен ряд свойств реальных разрядов. В частности, там не учитывается сильная радиальная неоднородность газовой температуры  $T_g$  [1], между тем она вызывает неоднородность плотности нейтральных частиц, а значит, приведенного электрического поля  $E/N$  и скоростных коэффициентов плазмохимических процессов. Не принята во внимание и диссоциация молекул ЭО газа в плазме, например, электронным ударом, хотя она ослабляет эффект прилипания электронов. Поэтому данная модель, претендующая на количественное описание свойств изучаемого разряда, в развитие прошлых моделей будет включать 1) радиальную неоднородность газовой температуры  $T_g$  и концентраций всех частиц по сечению плазмы;

- 2) диссоциацию молекул галогена;
- 3) конечность температур ионов разных сортов, их отличие и от температуры газа, и между собой;
- 4) вклад ионного тока в общий ток разряда;
- 5) вклад ступенчатой ионизации в процессы рождения электронов.

Модель будет строиться для цилиндрической геометрии при следующих допущениях.

— Модель ограничится изучением процессов в положительном столбе (ПС) тлеющего разряда постоянного тока при давлении газа 5–30 Torr содержании хлора в смеси до 25% и плотности тока до  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Для конкретизации численных результатов в качестве инертного газа рассмотрен ксенон.

— Предполагается пространственная однородность продольной составляющей электрического поля  $E_z$ .

— Допускается наличие одного сорта отрицательных ионов ( $\text{Cl}^-$ ) и одного сорта положительных ( $\text{Cl}_2^+$ ) [8].

— Для направленной радиальной скорости  $\mathbf{u}_j$  заряженных частиц  $j$ -го сорта ( $j = e, p, n$  — электроны, положительные и отрицательные ионы) считается справедливым выражение:

$$\mathbf{u}_j \mu_{ja} \nu_{ja} = -\frac{\nabla(n_j T_j)}{n_j} + z_j e \mathbf{E},$$

где  $\mathbf{E}_r$  — радиальное электрическое поле,  $\mu_{ja}$  и  $\nu_{ja}$  — приведенная масса и частота столкновений частиц  $j$ -го сорта и нейтральных атомов,  $z_p = +1$ ,  $z_e = z_n = -1$ . Термосилой пренебрегается: для электронов ввиду малости градиентов  $T_e$  [9], а для ионов — ввиду малости подвижности релевантных ионов от  $E/N$  [10].

Для пренебрежения нелинейным по  $\mathbf{u}$  членом, содержащим  $(\mathbf{u} \cdot \nabla_r) \mathbf{u}$ , нужно, чтобы выполнялось условие малости направленной скорости заряженных частиц по сравнению с хаотической. В рассматриваемых условиях оно верно для электронов [11]. Чтобы это условие

выполнилось и для ионов, необходима малость радиального поля. Так, для самых легких ионов в рассматриваемых условиях —  $\text{Cl}^-$  — в Хе (их подвижность приведена в работе [10]) при  $T_i \approx 2000$  К и давлении напуска около 10 Торг условие малости направленной скорости приблизительно соответствует  $E_r \ll 450$  В/см. В работе [7] показано, что в сходных режимах разряда величины  $E_r$  действительно много меньше чем 100 В/см в основном объеме плазмы. Лишь в тонком пристеночном слое толщиной не более 5–10% от радиуса трубки условие может нарушиться. Но концентрация и ионов, и электронов там мала, поэтому можно надеяться, что нарушение указанного условия в пристеночной области не должно серьезно отразиться на итоговых результатах моделирования.

— Задаваемыми извне параметрами модели являются парциальные давления компонентов при напуске; радиус трубки  $R$  и значения тока разряда  $I_D$ .

— Радиальные распределения  $T_g(r)$ , в принципе, можно было бы рассчитать в модели, добавив в нее уравнение теплопроводности с учетом потока ионов на стенку, а также уравнения, описывающие излучение разряда, поскольку КПД выхода ультрафиолетового излучения мого достигать 25%. Однако неопределенность в граничных условиях по тепловому потоку на стенке разрядной трубки, охлаждавшейся естественным путем, позволяла надеяться лишь на грубую оценку  $T_g(r)$  по порядку величины, что подтвердилось при сравнении с данными эксперимента [1]. Поэтому для повышения точности моделирования распределения  $T_g(r)$  были взяты из экспериментальных данных [1].

Уравнения потоков заряженных частиц  $j$ -го сорта запишутся в виде:

$$\Gamma_j = n_j \mathbf{u}_j = -\mu_j \nabla_r (n_j \Theta_j) + z_j n_j \mu_j \mathbf{E}_r, \quad (1)$$

где  $\mu_j = e/(\mu_{ja} v_{ja})$  — подвижность, а  $\Theta_j = T_j/e$ . Уравнения непрерывности запишутся обычным образом [4–6]:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \Gamma_e) = (v_i - v_a) n_e - \beta_e n_p n_e, \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \Gamma_p) = v_i n_e - \beta_i n_n n_p - \beta_e n_p n_e, \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \Gamma_n) = v_a n_e - \beta_i n_n n_p, \end{cases} \quad (2)$$

$$\Gamma_p - \Gamma_n - \Gamma_e = 0, \quad (3)$$

но все частоты и скорости плазмохимических процессов будут здесь функциями радиальной координаты  $r$ . Переменные  $\beta_e = \langle \sigma_{ei} v_e \rangle$  и  $\beta_i$  в (2) — коэффициенты электрон-ионной и ион-ионной рекомбинации (далее — е-і-рекомбинация и і-і-рекомбинация),  $v_j$  и  $v_a$  — частота ионизации и прилипания.

Отлипание электронным ударом в (2) не учитывается, поскольку как механизм рождения электронов оно имеет частоту минимум на 3 порядка меньше частоты прямой

ионизации. Если рассматривать его как механизм гибели отрицательных ионов, частота даже при  $n_e \approx n_p$  (а обычно  $n_e \ll n_p$ ) будет в 50–100 раз меньше чем частота і-і-рекомбинации (расчеты произведены по данным [12,13]).

В [6], где проведено численное моделирование положительного столба (ПС) разряда в чистом хлоре, показано, что при давлении в несколько Торг концентрации ионов могут превосходить концентрацию электронов на 2 порядка. При условиях изучаемых разрядов  $E/N \approx 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup> [1], подвижность иона  $\text{Cl}^-$   $\mu_n \approx 2 \cdot 10^2$  см<sup>2</sup>/(В·с) [10], а подвижность электронов —  $\mu_e \approx 3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/(В·с) [14]. Поэтому имеет смысл проверить сделанное в работах [4,5,15] допущение, что ток переносится одними электронами, т.е. что  $\mu_e n_e \gg \mu_n n_n, \mu_p n_p$ . Далее будем полагать только, что  $\mu_e \gg \mu_n, \mu_p$ .

Допустим квазинейтральность:  $n_p = n_n + n_e$  и введем нормированные переменные

$$X = \frac{r}{R}; \quad G = \frac{n_e}{n_{e0}}; \quad N = \frac{n_n}{n_{e0}},$$

а также

$$I = \beta_i n_{e0} / v_i; \quad F_p = \frac{\Gamma_p}{R n_{e0}}, \quad F_n = \frac{\Gamma_n}{R n_{e0}}.$$

Индекс „0“ обозначает величину переменной на оси разряда при  $X = 0$ ;

$$P = \frac{\mu_p v_a}{\mu_n v_i} \quad \text{и} \quad H = \frac{\beta_e}{\beta_i}.$$

Из соотношений (2) и (3) можно получить следующие 2 уравнения:

$$\frac{dF_p}{dX} + \frac{F_p}{X} = v_i [G - I(N + HG)(N + G)], \quad (4)$$

$$\frac{dF_n}{dX} + \frac{F_n}{X} = v_i \left[ PG \frac{\mu_n}{\mu_p} - IN(N + G) \right]. \quad (5)$$

Для ионной температуры в слабоионизованной плазме можно считать, что [11]

$$k T_i = k T_g + \frac{(m_i + m_a) \mu_i^2 E^2}{3}, \quad (6)$$

здесь  $T_i$  и  $T_g$  — в К. Для разрядов в смеси ксенона с хлором при преобладании ксенона и при типичных значениях полей  $E_z \approx 120$  В/см оказывается, что  $T_n \approx 2200$ , а  $T_p \approx 1750$  при  $T_g \approx 600$  К [1], и для условий данной работы  $T_n \neq T_p \neq T_g$  (в отличие от допущений [5,7]). Поэтому введем две новые переменные:  $\tau_p = T_p/T_e$  и  $\tau_n = T_n/T_e$ .

Из (1) и (3) можно получить выражение для радиального поля  $E_r$ , а затем — выражения для каждого из потоков. С учетом (3) из них можно в итоге получить следующие два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dX} = & -\frac{R^2 \Psi}{\mu_n \Theta_e Q_1} \left[ F_n (G + N + G \tau_p) + F_p N \frac{\mu_n}{\mu_p} \right] \\ & + \frac{N}{\Theta_e Q_1} \left[ G \tau_p \Theta'_e - (G + N \Psi) \Theta'_p - (G + G \tau_p + N \Psi) \Theta'_n \right]; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dX} = & -\frac{R^2\Psi G}{\mu_p\Theta_e Q_2} \left\{ F_p - F_n + \frac{\mu_n\tau_n - \mu_p\tau_p}{\mu_n Q_1} \right. \\ & \times \left. \left[ F_n(G + N + G\tau_p) + F_p N \frac{\mu_n}{\mu_p} \right] \right\} \\ & + \frac{G}{\Theta_2 Q_2} \left\{ \left[ G\tau_p Q_3 - G + N \left( 1 + \frac{\mu_n}{\mu_p} \right) \right] \Theta'_e \right. \\ & - \left. [Q_3(G + N\Psi) + G + N] \Theta'_p \right. \\ & - \left. \left[ Q_3(G + G\tau_p + N\Psi) - N \frac{\mu_n}{\mu_p} \right] \Theta'_n \right\}; \quad (8) \end{aligned}$$

где

$$\Theta'_j = \frac{d\Theta_j}{dX}, \quad \Psi = 1 + \frac{N}{G} \frac{\mu_n + \mu_p}{\mu_e}$$

( $\Psi \rightarrow 1$ , если  $\mu_e n_e \gg \mu_n n_n, \mu_p n_p$ ),

$$Q_1 = G\tau_n(1 + \tau_p) + N\Psi(\tau_n + \tau_p),$$

$$Q_2 = G(1 + \tau_p) + N \left( 1 + \frac{\mu_n}{\mu} \right),$$

$$Q_3 = \frac{N(\tau_n\mu_n/\mu_p - \tau_p)}{Q_1}.$$

Отношение подвижностей ионов  $\mu_{n(\text{Cl}_1^-)}/\mu_{p(\text{Cl}_2^+)}$  в ксено-не равно приблизительно 1.3 [16].

Уравнения (4), (5) и (7), (8) являются обобщением системы уравнений, приведенных в работе [5]. Они совпадут с уравнениями (5)–(8) в [5], если положить  $\mu_n = \mu_p$ ,  $T_e = \text{const}(X)$ ,  $T_n = T_p = \text{const}(X)$ ,  $H = 0$  и  $\Psi = 1$ .

В работах [4,5] собственным числом задачи была выбрана величина  $\lambda = \frac{v_i R^2}{\mu_p \Theta_e}$ , и по сути она в неявной форме определяла внешнее электрическое поле  $E_z$ , необходимое для поддержания баланса заряженных частиц плазмы. Поскольку в данной модели эта величина  $\lambda$  будет зависеть от  $r$ , то вместо нее в качестве собственного числа была выбрана сама величина  $E_z$ . Вторым собственным числом, как и в [4,5], взята величина  $N$  на оси, т.е.  $N_0 = n_{n0}/n_{e0}$ .

Граничные условия по искомым переменным таковы:

$$G(0) = 1; \quad \left. \frac{dG}{dX} \right|_{X=0} = 0;$$

$$N(0) = N_0; \quad F_p(0) = F_n(0) = 0.$$

При  $X = 1$  должно быть  $G(1) = 0$  и  $N(1) = 0$ , а также

$$F_n(1) = 0 \text{ и } \left. \frac{dF_n}{dX} \right|_{X=1} = 0.$$

Последнее условие означает физическую невозможность потока отрицательных ионов, направленного непосредственно от стенки.

Для расчета переменной

$$P = \frac{\mu_p N_{\text{Cl}_2} \langle \sigma_a v_e \rangle}{\mu_n N_{\text{Xe}} \langle \sigma_i v_e \rangle}$$

нужно знать концентрацию молекул хлора в разряде. Согласно [17], ее можно вычислить из уравнения:

$$N_{\text{Cl}_2} = \frac{A + 8BC - \sqrt{A^2 + 16ABC}}{8C}, \quad (9)$$

где

$$A = n_e \langle \sigma_d v_e \rangle; \quad B = N_{\text{Cl}_2,0} \frac{293}{T_g}; \quad C = N_{\text{Xe},0} \frac{293}{T_g} K_{\text{ar}},$$

$N_{\text{Xe},0}$  и  $N_{\text{Cl}_2,0}$  — концентрации ксенона и хлора при напуске (при 293 К),  $\sigma_d$  — сечение диссоциации молекулы хлора [18–20],  $K_{\text{ar}}$  — константа объемной рекомбинации атомов хлора. Согласно [21,22], в среде с преобладанием инертного газа можно принять

$$K_{\text{ar}} = \frac{6.2 \cdot 10^{-29}}{T_g^{3/2}} \text{ cm}^6/\text{s},$$

здесь  $T_g$  — в К.

Коэффициент ион-ионной рекомбинации для реакции  $\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^* + \text{Cl} + \text{Cl}$  рассчитывался как  $\beta_i = 2.9 \cdot 10^{-9} \sqrt{T_g} \text{ cm}^3/\text{s}$  [21,23]. Сечение ионизации для ксенона бралось из [24], а для хлора — из [25].

## Методика решения модельных уравнений

Значения всех релевантных скоростных коэффициентов рассчитывались при помощи программы BOLSIG [26] как функции четырех переменных:  $E/N$ ,  $T_g$ , а также  $\delta_{\text{Cl}_2}$  и  $\delta_{\text{Cl}}$  — процентного содержания молекул и атомов хлора в смеси. Были получены 11 четырехмерных массивов величин  $D_e$ ,  $\mu_e$ ,  $\langle \sigma_{\text{Xe},i} v_e \rangle$ ,  $\langle \sigma_{\text{Cl}_2,i} v_e \rangle$ ,  $\langle \sigma_{\text{Cl},i} v_e \rangle$ ,  $\langle \sigma_a v_e \rangle$ ,  $\langle \sigma_{0M} v_e \rangle$  (скорость возбуждения метастабильных и резонансных уровней инертного газа),  $\langle \sigma_{0,6p} v_e \rangle$  (скорость возбуждения  $6p$ -конфигурации Xe),  $\langle \sigma_{M,i} v_e \rangle$  (скорость ионизации с метастабильных и резонансных уровней),  $\langle \sigma_d v_e \rangle$  (скорость диссоциации молекул  $\text{Cl}_2$  электронным ударом) и  $\langle \sigma_{ci} v_e \rangle$  (скорость  $e$ - $i$ -рекомбинации).

Поскольку в программе BOLSIG не предусмотрено введения ступенчатых процессов, то чтобы вычислить  $\langle \sigma_{M,i} v_e \rangle$ , пришлось ввести в базу сечений BOLSIG сечение ступенчатой ионизации [27–28] как сечение прямого процесса возбуждения инертного газа, а для исключения его влияния на функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) это сечение было искусственно уменьшено в  $10^{10}$  раз. После получения из BOLSIG величины  $\langle \sigma_{M,i} v_e \rangle$  она домножалась на  $10^{10}$  раз. То же было проделано и для вычисления  $\langle \sigma_{ci} v_e \rangle$ ; сечение рекомбинации бралось из [13]. При вычислении указанных массивов величина  $E/N$  изменялась от 10 до 400 Td с шагом в 5 Td,  $\delta_{\text{Cl}_2}$  и  $\delta_{\text{Cl}}$  изменялись от 0 до 25% с шагом 0.1%, а  $T_g$  — от 300 до 1500 К с шагом 200 К. Сечение прилипания, предварительно рассчитанное в соответствии с величиной  $T_g$  [29], подставлялось в базу сечений BOLSIG, обновлявшуюся при каждом значении  $T_g$ .

Полученные заранее массивы скоростей считывались программой, решавшей систему (4), (5) и (7), (8). Так как в ходе решения аргументы скоростей ( $E/N$ ,  $T_g$ ,  $\delta_{Cl_2}$  и  $\delta_{Cl}$ ) изменялись плавно, то для получения истинных значений скоростей выполнялось линейное субтабулирование данных массивов.

Описанная методика вычисления скоростей плазмохимических процессов соответствует приближению локальных ФРЭЭ. Влияние нелокальности ФРЭЭ на результаты модели было проверено особо. Оказалось, что на распределениях как концентраций заряженных частиц, так и эксимерных молекул влияние нелокальности ФРЭЭ в рассатриваемых условиях практически не сказывается ввиду малости длины релаксации энергии [30] из-за неупругих потерь на возбуждение колебательных и вращательных уровней в столкновениях с молекулами хлора, а также из-за малости радиального поля в объеме плазмы и электронной концентрации вблизи от стенки. В дальнейшем для ускорения и упрощения расчетов ФРЭЭ полагалась локальной.

Электронная температура, входящая в (7) и (8), вычислялась через соотношение Эйнштейна  $\Theta_e = D_e/\mu_e$ . Производная  $\Theta'_e$  рассчитывалась численно по ходу решения системы (4), (5) и (7), (8).

Система (4), (5) и (7), (8) из четырех дифференциальных уравнений первого порядка представляет собой нелинейную задачу на собственные значения, каковыми являются  $E_z$  и  $N_0$ . Их величины находились в ходе решения системы, которая численно интегрировалась от  $X = 0$  до 1 по методу Рунге–Кутты IV порядка. В качестве начальных условий задавались граничные условия по переменным  $G$ ,  $N$ ,  $F_p$  и  $F_n$  в нуле. Подбирая величины  $E_z$  и  $N_0$ , можно было добиться выполнения граничных условий по переменным  $G$ ,  $N$  и  $F_n$  при  $X = 1$ . При этом оказалось, что величина  $E_z$  главным образом влияет на выполнение условий  $G(1) = 0$  и  $N(1) = 0$  (если это так, то будет и  $\frac{dF_n}{dx}|_{X=1} = 0$ ), а от величины  $N_0$  в большей степени зависит выполнение условия  $F_n(1) = 0$ .

Вычисленные в модели значения  $E_z$  удовлетворительно согласуются с данными экспериментов по измерению вольт-амперных характеристик разряда с подвижным анодом, но они все-таки оказались заниженными на примерно 20–25%. Скорее всего, это связано с погрешностями как эксперимента, так и использованных в работе сечений плазмохимических процессов и их температурных зависимостей.

Концентрация электронов в центре заряда  $n_{e0}$  изначально неизвестна, но ее можно отыскать после решения системы (4), (5) и (7), (8) и получения переменных  $G(r)$  и  $N(r)$ :

$$n_{e0} = \frac{I_D}{2\pi e E_z \int_0^R \{G(r)\mu_e(r) + N(r)\mu_n(r) + [G(r) + N(r)]\mu_p(r)\} r dr}, \quad (10)$$

где ток разряда  $I_D$  является задаваемым извне параметром модели.

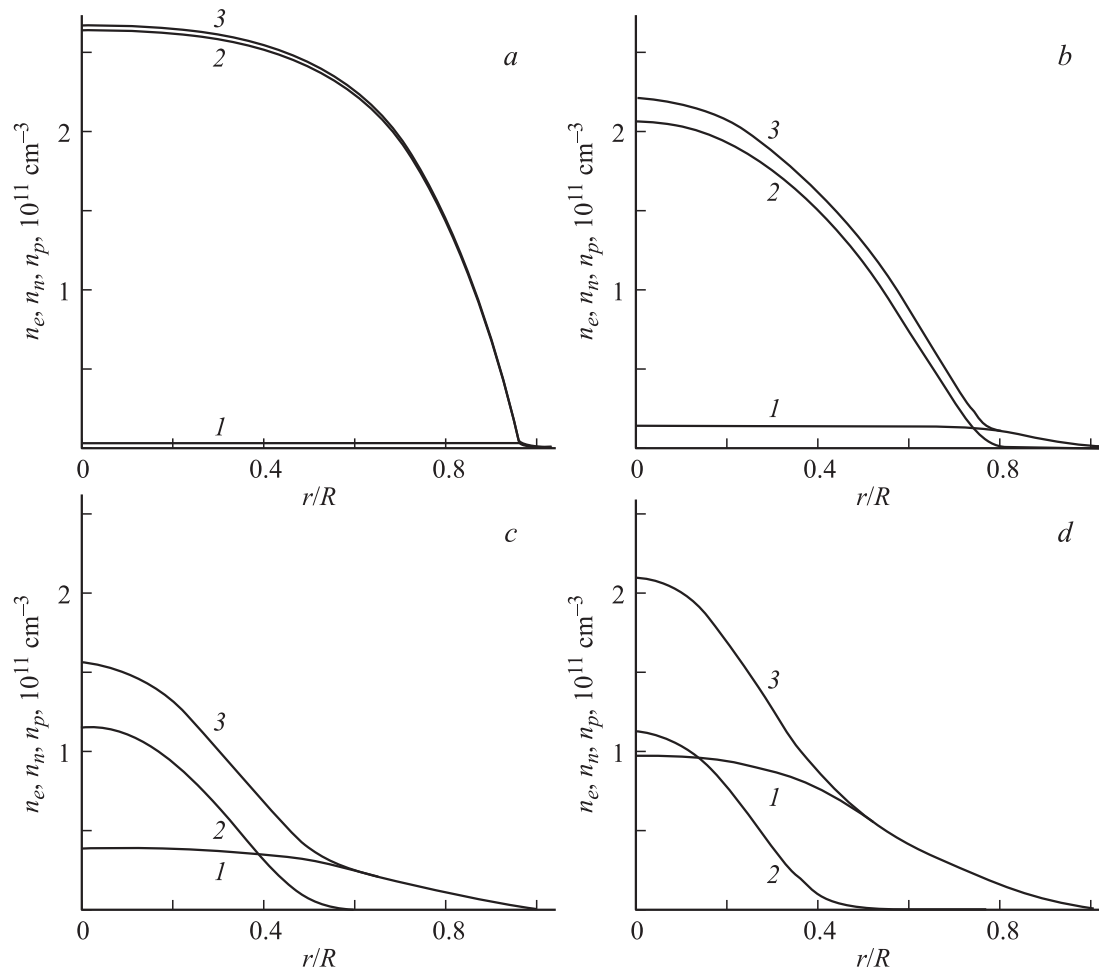
Но как следует из выражения для переменной  $A$  в (9):  $A = n_e \langle \sigma_d v_e \rangle$ , чтобы вычислить концентрацию молекул хлора в разряде, требуется знать концентрацию электронов  $n_e$ , а ее и необходимо в итоге рассчитать. Кроме того, абсолютная величина  $n_{e0}$  входит в переменную  $I$ . Поэтому систему (4), (5), и (7), (8) приходится решать итеративным способом.

В начале итерационного процесса в качестве стартовой переменной  $n_e^{(0)}(X)$  задавалось бесселево распределение  $n_e^{(0)}(X) = n_{e0}^{(0)} J_0(2.4048X)$ . Верхний индекс здесь указывает на номер итерации. Поскольку на нулевой итерации значения  $E_z^{(0)}$  и  $N^{(0)}(r)$  были неизвестны, то здесь (но только здесь!) полагалось  $\mu_e n_e \gg \mu_n n_n, \mu_p n_p$ , а  $n_{e0}^{(0)}$  вычислялась при помощи (10) из результатов экспериментов по изучению вольт-амперных характеристик разряда. Затем рассчитывались переменные  $N_{Cl_2}^{(0)}(X)$ , а также  $P^{(0)}(X)$  и  $I^{(0)}(X)$ ; решалась система (4), (5) и (7), (8), т.е. находились  $E_z^{(1)}$ ,  $N_0^{(1)}$ , а также  $G^{(1)}(X)$ ,  $N^{(1)}(X)$ ,  $F_p^{(1)}(X)$  и  $F_n^{(1)}(X)$ , удовлетворяющие указанным выше условиям при  $X = 1$ . Далее по (10) из найденных  $E_z^{(1)}$ ,  $G^{(1)}(X)$  и  $N^{(1)}(X)$  находилась величина  $n_{e0}^{(1)}$ , затем  $n_e^{(1)}(X)$  и новые значения переменных  $N_{Cl_2}^{(1)}$ ,  $P^{(1)}(X)$  и  $I^{(1)}(X)$ . Эти значения подставлялись в (4), (5) и (7), (8), задача решалась снова: вычислялись  $E_z^{(2)}$ ,  $N_0^{(2)}$ ,  $G^{(2)}(X)$ ,  $N^{(2)}(X)$ ,  $F_p^{(2)}(X)$  и  $F_n^{(2)}(X)$  и так далее, пока результаты не стабилизировались, т.е. пока различие собственных чисел и вычисляемых переменных на соседних итерациях не становилось менее 0.1%. Обычно для этого требовалось 4–12 итераций.

При расчете концентрации молекулярного хлора  $N_{Cl_2}$  в соответствии с (9) необходимо знать скоростной коэффициент  $\langle \sigma_d v_e \rangle$ , который должен вычисляться по аргументам  $E/N$ ,  $T_g$ ,  $\delta_{Cl_2}$  и  $\delta_{Cl}$  посредством субтабулирования соответствующего массива. Так как в число аргументов входит  $\delta_{Cl_2}$  и  $\delta_{Cl}$ , т.е. те величины, которые требуется получить, рассчитывая  $N_{Cl_2}$ , то пришлось организовать вложенную итерационную процедуру уточнения  $N_{Cl_2}$ . На первом ее этапе  $N_{Cl_2}$  рассчитывается с использованием данных о  $\delta_{Cl_2}$ ,  $\delta_{Cl}$  и  $n_e$ , полученных или на предыдущей итерации внешнего цикла (т.е. уточнения  $E_z$ ,  $N_0$ ,  $G(X)$  и т.д.), или — для нулевой итерации внешнего цикла — с использованием  $\delta_{Cl_2}$  по напуску и  $n_e$  из стартового бесселева распределения. На следующем этапе величины  $\delta_{Cl_2}$  и  $\delta_{Cl}$  уточняются (с использованием  $N_{Cl_2}$ , полученной на предыдущем этапе), далее с этими величинами вычисляется  $\langle \sigma_d v_e \rangle$ , а затем  $N_{Cl_2}$  вычисляется снова по (9) и т.д. Поскольку  $\langle \sigma_d v_e \rangle$  не сильно зависит от величин  $\delta_{Cl_2}$  и  $\delta_{Cl}$ , то такой процесс сходится обычно уже на второй, редко на третьей итерации.

Абсолютное значение  $n_e(r)$  рассчитывалось на каждой итерации внешнего цикла в соответствии с (10). Затем вычислялось радиальное электрическое поле

$$E_r \approx -\Theta_e \frac{1}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial r},$$



**Рис. 1.** Радиальные профили концентраций заряженных частиц при напуске 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>, радиус трубки 6 мм: *a* — ток 2 мА, напряжение на разряде 2900 В; *b* — ток 10 мА, напряжение 2040 В; *c* — ток 25 мА, напряжение 1740 В; *d* — ток 45 мА, напряжение 1300 В; 1 —  $n_e$ , 2 —  $n_r$ , 3 —  $n_p$ .

далее — общее поле в плазме

$$E = \sqrt{E_z^2 + E_r^2},$$

а затем уточнялась переменная  $E/N$ , переменные  $P$ ,  $I$  и др., которые использовались на последующей итерации.

Для проверки влияния метастабильных атомов (далее — метастабилей) инертного газа на ФРЭЭ в банк сечений BOLSIG было введено „новое вещество“ сечение передачи импульса которого было взято как у Xe, а потенциал и сечение ионизации — как у метастабилей ксенона [27,28]. Доля этого „вещества“ была взята 0.1% от доли Xe, так как программа BOLSIG не позволяет задать содержание газа менее 0.1%. В частности, для смеси 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub> это составит абсолютную концентрацию метастабилей  $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , что, впрочем, с большим избытком превышает максимально достижимую концентрацию метастабильных атомов в условиях разряда в данной смеси (по модельным расчетам). Ни на виде самой ФРЭЭ, ни на скоростях столкновений такое присутствие метастабилей практически не сказывается. Наибольшие изменения (3–5%) были

зафиксированы у скорости прямой ионизации ксенона и у подвижности электронов. Поскольку при реальных концентрациях метастабилей в плазме эти изменения будут еще меньше, к тому же они не превышают погрешностей определения транспортного сечения и сечения ионизации электронным ударом, то ими можно пренебречь.

Итак, расчет скоростных коэффициентов для исследуемой плазмы по программе BOLSIG можно было проводить без учета влияния метастабилей на ФРЭЭ. Но как дополнительный механизм рождения электронов ступенчатая ионизация в модели учитывалась. Уравнение баланса метастабильных атомов Xe для разряда, например, в смеси Xe и Cl<sub>2</sub> можно написать как

$$N_M \approx \frac{N_{Xe} n_e \langle \sigma_{0M} v_e \rangle}{n_e \langle \sigma_{M,i} v_e \rangle + N_{Cl_2} k_{h(M)}},$$

где первый член знаменателя соответствует ионизации метастабилей (т.е. ступенчатой ионизации), а второй — гарпунной реакции с молекулами хлора. Гибель метастабильных атомов на стенках не учитывалась: она намного

слабее гибели из-за гарпунной реакции, константа которой  $k_{h(M)}$  бралась из [31]. Концентрация метастабильных атомов  $N_M$  уточнялась на каждой итерации внешнего цикла. В итоге достаточно было взять

$$v_i = N_{Xe} \langle \sigma_{Xe,i} v_e \rangle + N_{Cl_2} \langle \sigma_{Cl_2,i} v_e \rangle + N_{Cl} \langle \sigma_{Cl,i} v_e \rangle + N_M \langle \sigma_{M,i} v_e \rangle$$

и подставить ее в уравнения (9)–(12) для последующей итерации.

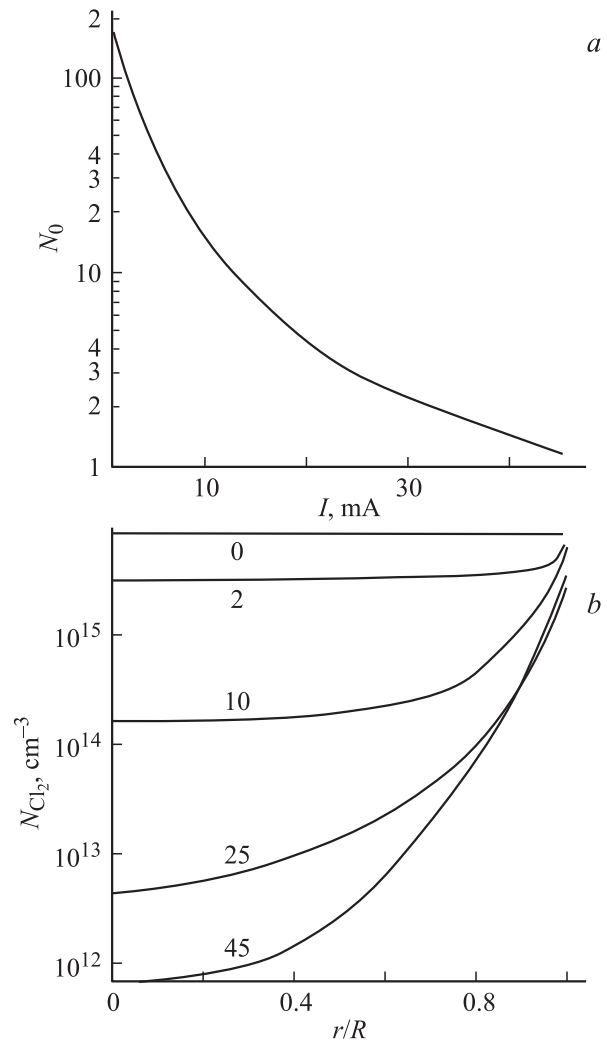
В качестве исходных данных задавались и экспериментально найденные профили газовой температуры  $T_g(r)$  [1,32]. Так как эти профили снимались лишь при избранных значениях токов, то для нахождения  $T_g(r)$  при токе разряда, не вошедшем в число избранных, использовалась процедура линейной интерполяции по поглощенной в разряде мощности.

## Результаты расчетов

На рис. 1 приведены результаты расчетов радиальных распределений концентраций заряженных частиц. Формы распределений  $n_e$ ,  $n_n$  и  $n_p$  при малых токах (см. рис. 1, *a, b*) оказались типичными для ПС разряда в сильно электроотрицательных газах; аналогичные формы уже описаны в литературе, например, в [4–7]. Распределение  $n_e$  (кривые  $I$ ), в частности при токах  $\leq 10$  mA, близко к плоскому распределению плазмы, и лишь в пристеночных областях быстро спадает до нуля. По-другому ведут себя эти распределения при повышенных токах (см. рис. 1, *c, d*): „плоская“ часть распределения  $n_e$  стягивается к центру, а область обычной электрон-ионной плазмы занимает все больший объем от периферии. Да и в центральной области разряда плазма при больших токах вряд ли можно назвать ион-ионной, поскольку, например, при токе 45 mA значение,  $N_0 = n_{n0}/n_{e0}$  порядка единицы — рис. 1, *d* и рис. 2, *a*.

Таким образом, лишь при малых токах: до 10–15 mA для смеси 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub> разряд можно считать „сильно электроотрицательным“. При средних токах  $\sim 25$  mA (при этом токе для данной смеси зарегистрирована максимальная мощность эксимерного ультрафиолетового (УФ) излучения [1]) его можно было бы назвать „умеренно“, а при токах, больших 35 mA, даже „слабо электроотрицательным“. Анализ показал, что причиной такого снижения электроотрицательности является сильный спад концентрации молекулярного хлора при больших токах, особенно в центральной области разряда (рис. 2, *b*), вызванный в основном диссоциацией молекул хлора электронным ударом.

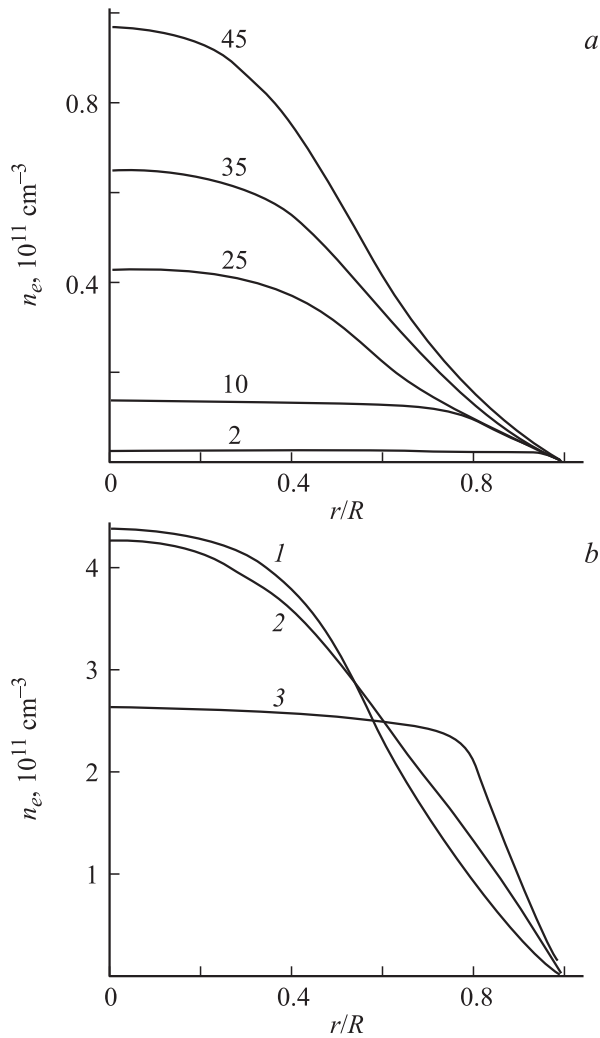
Диссоциация сильно влияет на форму радиальных распределений  $n_e(r)$ . Полученные модельные распределения  $n_e(r)$  (рис. 3, *a*) удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным (см. рис. 3, *b*), но если для контроля „отключить“ в модели диссоциацию электронным ударом, то распределения  $n_e(r)$  получают всюду



**Рис. 2.** Результаты моделирования разряда при напуске 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>, радиус трубки 6 mm: *a* — зависимость величины  $N_0 = n_{n0}/n_{e0}$  от тока разряда; *b* — радиальные профили концентрации молекулярного хлора. Значения разрядного тока (в mA) приведены у кривых.

близкими к плоскому и плохо соответствуют данным эксперимента [9] при токах более 10 mA (см. рис. 3, *b*).

Расчеты показали, что учет или неучет  $E_r$  в (6) при вычислении ионных температур (т.е. берем в (6)  $E = \sqrt{E_z^2 + E_r^2}$  или только  $E = E_z$ ) приводит к очень малым изменениям в  $n_e(r)$ ,  $n_p(r)$  и  $n_n(r)$  — менее 1%. Дело здесь в том, что соизмеримое по величине с  $E_z$  поле  $E_r$  имеет место лишь в узкой, прилегающей к стенке внешней области слоя электрон-ионной плазмы, в котором диффузия протекает по амбиполярному механизму [32]. В этой области  $n_e(r)$  и  $n_p(r)$  действительно снижаются при учете  $E_r$ , но они там и так малы. Поступление ионов в эту внешнюю область определяется их диффузией из объема плазмы и из смежной внутренней области слоя, а там  $E_z \gg E_r$ , поэтому и  $T_i$ , и диффузия ионов, а в итоге распределения концентраций заряженных частиц в объеме, определяются продольным полем  $E_z$ .

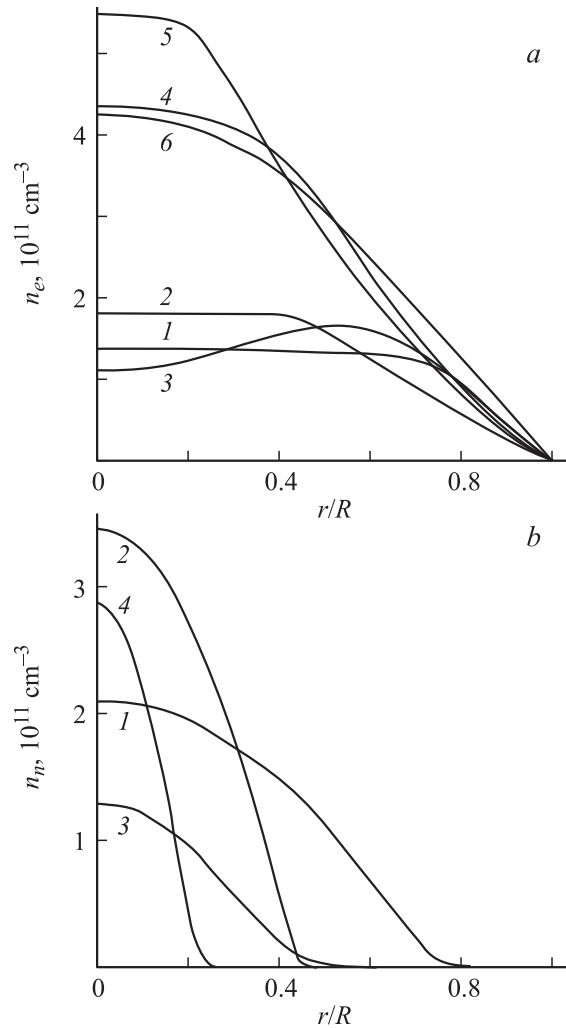


**Рис. 3.** Радиальные профили концентрации электронов в разряде при напуске 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>, радиус трубки 6 мм: *a* — модельные результаты для различных токов разряда (в mA, показаны у кривых); *b* — сопоставление модели с экспериментом [9], 1 — ток 25 mA, теория; 2 — 25 mA, эксперимент; 3 — ток 25 mA, теория без учета диссоциации Cl<sub>2</sub> электронным ударом.

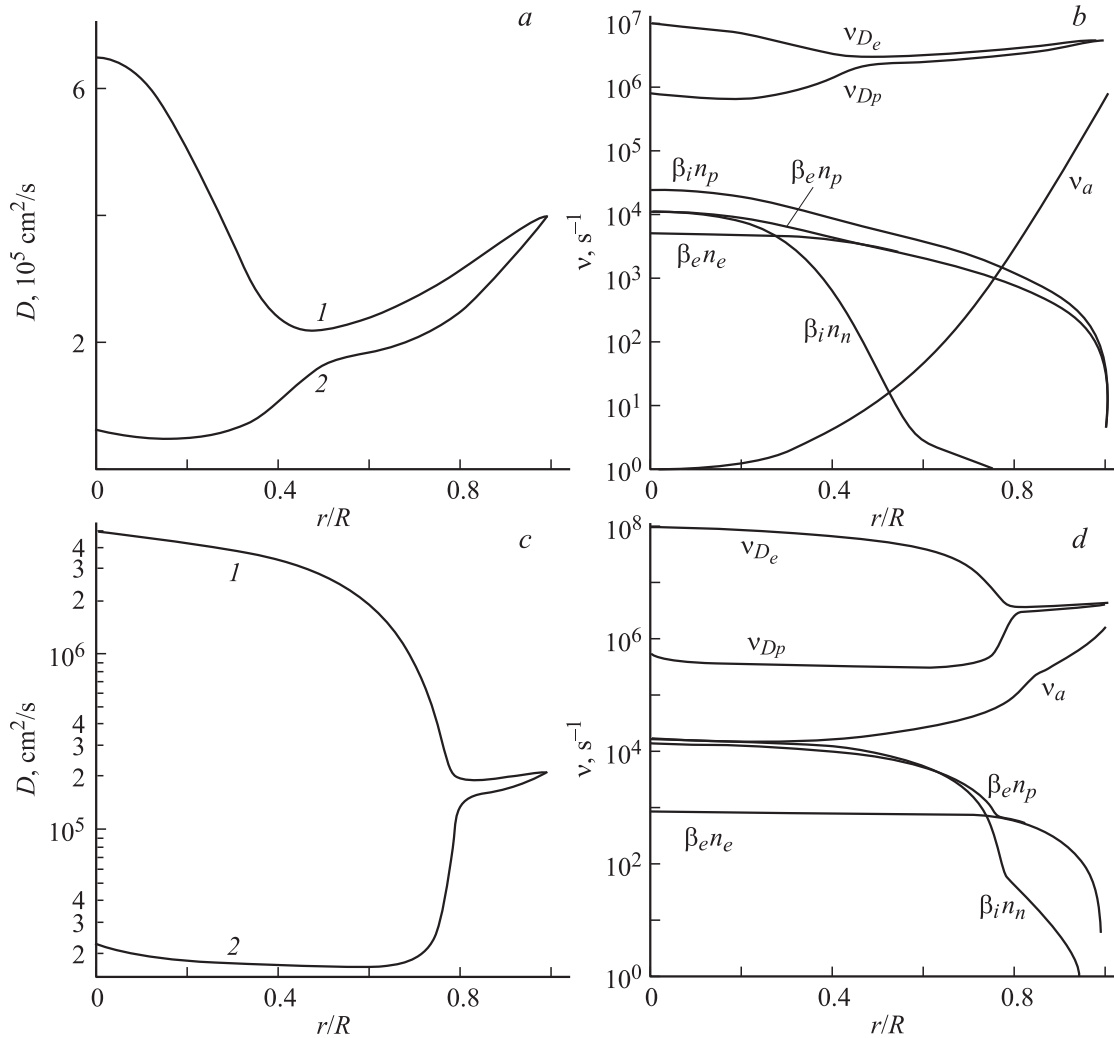
Интересно сопоставить результаты расчетов со случаем, когда ионная температура, как в [7], полагается равной температуре газа (рис. 4). Если для контроля положить  $T_p = T_n = T_g$ , то радиальные распределения отрицательных ионов окажутся гораздо более „острыми“ и сильнее стянутыми к центру, чем когда  $T_p$  и  $T_n$  вычисляются по (6), что логично, так как в последнем случае ионные температуры больше (см. рис. 4, *b*). То же касается и распределений электронов, хотя в меньшей степени (см. рис. 4, *a*), причем для полной модели распределения  $n_e(r)$  больше соответствуют эксперименту [9]. (Небольшой спад  $n_e(r)$ , который наблюдается в центре экспериментальной зависимости при токе 10 mA (см. рис. 4, *a*, кривая 3), но не воспроизводится ни одной из моделей, вызван, по-видимому, эффектом растекания тока от трубчатых электродов разрядной трубки [1]).

Приведенное сопоставление свидетельствует о сильном влиянии продольного поля  $E_z$  на ионные температуры и на пространственные распределения концентраций заряженных частиц в плазме излучаемых разрядов.

Учет тока ионов (т.е. принято  $\mu_e \gg \mu_n, \mu_p$  или  $\mu_e n_e \gg \mu_n n_n, \mu_p n_p$ ) приводит лишь к слабым изменениям в концентрациях заряженных частиц: не более 1% при токе  $\geq 5$  mA; а при токе около 1 mA (при меньшем токе разряд погасал) разница составила лишь 5–7%. Дело в том, что отношение величин  $n_n, n_p$  к  $n_{e0}$  особенно велико в центре разряда, а при цилиндрической геометрии основной вклад в ток разряда дают его периферийные области, где это отношение заметно меньше.



**Рис. 4.** Радиальные профили концентрации электронов и отрицательных ионов в разряде при напуске 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>, радиус трубки 6 мм: *a* — результаты для  $n_e$ , 1 — ток 10 mA, расчет  $T_i$  по (6); 2 — 10 mA, расчет при  $T_i = T_g$ ; 3 — 10 mA, эксперимент [9]; 4 — 25 mA, расчет  $T_i$  по (6); 5 — 25 mA, расчет при  $T_i = T_g$ ; 6 — 25 mA, эксперимент [9]; *b* — результаты для  $n_n$ , 1 — 10 mA, расчет  $T_i$  по (6); 2 — 10 mA, расчет при  $T_i = T_g$ ; 3 — 25 mA, расчет  $T_i$  по (6); 4 — ток 25 mA, расчет при  $T_i = T_g$ .



**Рис. 5.** Радиальные профили эффективных коэффициентов диффузии и частот рождения и гибели заряженных частиц в разряде при напуске 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>, радиус трубки 6 мм: *a* — ток 45 мА, 1 —  $D_{ae}$ , 2 —  $D_{ap}$ ; *b* — 45 мА, частота показана у кривых; *c* — ток 10 мА, 1 —  $D_{ae}$ , 2 —  $D_{ap}$ ; *d* — ток 10 мА, частота показана у кривых.

Что касается влияния  $e$ - $i$ -рекомбинации как на форму радиальных распределений, так и на величину концентраций заряженных частиц, то оно оказалось слабым при любых токах разряда. Это неудивительно при малых токах, когда  $n_e \ll n_n \approx n_p$ , диссоциация молекул галогена слаба, а переменная  $N$  в соотношении (4)  $N \gg 1$  (значение  $N$  для любых условий рассматриваемых разрядов не превосходит 0.7–1) — см. рис. 2, *a*. Подобный результат отмечался в работе [4]. Но даже при 45 мА, когда  $N_{Cl_2}$  в центре снижается до  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N \approx 1$  (см. рис. 2, *a*), а  $n_e$ ,  $n_n$  и  $n_p$  соизмеримы (см. рис. 1, *d*), учет или неучет  $e$ - $i$ -рекомбинации приводил к различию в результатах не более 1%.

Анализ показал, что малость влияния  $e$ - $i$ -рекомбинации на концентрации электронов и положительных ионов обусловлена тем, что доминирующим механизмом потерь этих частиц для изучаемых разрядов все-таки является диффузия.

На рис. 5, *a, c* приведены эффективные коэффициенты диффузии электронов и положительных ионов —  $D_{ae}$  и  $D_{ap}$ . Они рассчитывались как

$$D_{aj} = -\frac{\Gamma_j T_j}{d(n_j T_j)/dr},$$

что для электроположительного разряда при малых градиентах температур соответствовало бы коэффициенту амбиполярной диффузии  $D_a$ . Кстати, в пристеночном слое электрон-ионной плазмы, где  $n_n(r) \rightarrow 0$ , при  $X > 0.5$  для 45 и  $X > 0.8$  для 10 мА (см. рис. 1, *b, d*), действительно наблюдается сближение значений  $D_{ae}$  и  $D_{ap}$  к определенной величине  $D_a$  (см. рис. 5, *a, c*). В то же время в центре плазмы  $D_{ap} < D_a < D_{ae}$ , а строгость этого неравенства возрастает при снижении разрядного тока, т.е. при возрастании электроотрицательности разряда. Отсюда, между прочим, видно, что электроотрицательной плазме нельзя везде приписать



единую величину, коэффициента (амбиполярной) диффузии, что уже дискутировалось в литературе (см., например, [33,34]). Незначительное возрастание  $D_a$  к стенке трубки, наблюдаемое на рис. 5, *a, c*, связано с возрастанием доли молекулярного хлора в составе нейтрального газа у стенки (см. рис. 2, *b*), что приводит к увеличению как подвижности, так и диффузии [10]. Частота диффузионного устранения электронов и положительных ионов  $\nu_{D_e}$  и  $\nu_{D_p}$  оценивалась (по порядку величины) как  $\nu_{D_j} \approx D_{aj}/\Lambda^2$ . Из рис. 5, *b, d* видно, что  $\nu_{D_e}$  и  $\nu_{D_p}$  почти на 2 порядка превосходят все прочие значения частоты гибели как электронов, так и соответственно положительных ионов, включая и частоту *e*-*i*-рекомбинации, поэтому и влияние последней на баланс этих частиц мало. На концентрацию отрицательных ионов *e*-*i*-рекомбинация непосредственного влияния не оказывает.

Отсюда следует, что в балансе электронов и положительных ионов, т.е. в правых частях первых двух уравнений (2), в принципе, можно было бы пренебречь не только *e*-*i*, но и *i*-*i*-рекомбинацией! Контрольный расчет показал, что все результаты оказываются почти теми же самыми: для тока 10 мА разница не превышает 1%. Но в балансе отрицательных ионов пренебрегать *i*-*i*-рекомбинацией нельзя, это — единственный механизм гибели этих ионов. В балансе электронов нельзя пренебречь прилипанием, ибо при малых токах (до 4 мА в смеси 6 Torr Xe и 0.25 Torr Cl<sub>2</sub>) и/или при большом содержании хлора величина  $\nu_a$  в пристеночной области может стать сравнимой с  $\nu_{D_e}$ .

Преобладание диффузионных потерь над прочими потерями положительных ионов означает, что для разрядов, изучаемых в данной работе, нельзя применить результаты теоретической работы [4], где ионной диффузией пренебрегается. Для очень малых токов, когда электроотрицательность разряда высока, а  $T_g$  близка к комнатной (и более-менее однородна), в некоторой степени применимы результаты работы [6]. Но при больших токах, когда величины  $n_e$ ,  $n_n$  и  $n_p$  сближаются, результаты [6] тоже нельзя применить к исследуемым разрядам, поскольку эффективные коэффициенты диффузии  $D_{ae}$  и  $D_{ap}$  из-за сильной диссоциации молекул хлора в значительной части объема плазмы близки к коэффициенту амбиполярной диффузии для электроположительного разряда (см. рис. 5, *a, c*).

Итак, в количественной модели положительного столба тлеющего разряда в смеси инертных газов с хлором при указанных выше условиях необходим учет диссоциации молекул хлора и влияния продольного поля  $E_z$  на ионные температуры, т.е. нельзя полагать, что они совпадают с температурой газа. При оценке ионных температур можно не учитывать радиальное поле  $E_r$ . Нельзя ввести единого коэффициента диффузии плазмы. Однако можно пренебрегать *e*-*i*-рекомбинацией, а в балансе положительных ионов — *i*-*i*-рекомбинацией. Можно также пренебречь током ионов и считать, что  $\mu_e n_e \gg \mu_n n_n, \mu_p n_p$ .

## Список литературы

- [1] Головицкий А.П., Лебедев С.В. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 2. С. 251–255.
- [2] Ломаев М.И., Панченко А.Н., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 2. С. 199–206.
- [3] Lee Y.T., Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. Vol. 15. N 1. P. 113–126.
- [4] Franklin R.N., Daniels P.G., Snell J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26. P. 1638–1649.
- [5] Franklin R.N., Snell J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. Vol. 27. P. 2102–2106.
- [6] Lichtenberg A.J., Kouznetsov I.G., Lee Y.T., Liebermann M.A., Kaganovich I.D., Tsandin L.D. // Plasma Sources Sci. Technol. 1997. Vol. 6. P. 437–449.
- [7] Volynets V.N., Lukyanova A.V., Rakhimov A.T., Slovetsky D.I., Suetin N.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. Vol. 26. P. 647–656.
- [8] Головицкий А.П. // Тр. СПбГПУ. 2008. № 500. С. 229–233.
- [9] Головицкий А.П. // Науч.-технич. ведомости СПбГПУ. Сер. „Физ.-мат. науки“. 2009. № 4 (88). С. 125–133.
- [10] Ellis H.W., McDaniel E.W., Albritton D.L., Viehland L.A., Lin S.L., Mason E.A. // Atomic Data. Nucl. Data Tables. 1978. Vol. 22. N 3. P. 179–217.
- [11] Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
- [12] Massey H.S.W. // Proc. Roy. Soc. London A. 1936. Vol. 155. P. 472–489.
- [13] Font G.I., Boyd I.D. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997. Vol. 15. N 2. P. 313–319.
- [14] Puech V., Mizzi S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. Vol. 24. P. 1974–1985.
- [15] Ferreira C.M., Goussier G., Touzeau M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. Vol. 21. P. 1403–1413.
- [16] Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1972. 416 с.
- [17] Головицкий А.П. // Науч.-технич. ведомости СПбГПУ. Сер. „Физ.-мат. науки“. 2009. № 2 (77). С. 105–112.
- [18] Rogoff G.L., Kramer J.M., Piejak R.B. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1986. Vol. PS-14. N 2. P. 103–111.
- [19] Pinhao N., Chouki A. // Proc. of the ICPIG XXII. Hoboken (USA), 1995. Pt. II. P. 5–6.
- [20] Morgan W.L. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1972. Vol. 12. N 4. P. 449–475.
- [21] Moratz T.J., Saunders T.D., Kushner M.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. P. 102–104.
- [22] Светцов В.И., Максимов А.И., Куприяновская А.П. // Электронная техника. Сер. I. Электроника СВЧ. 1977. № 8. С. 24–29.
- [23] Church M.J., Smith D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1978. Vol. 11. P. 2199–2206.
- [24] Rapp D., Englander-Golden P. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 1464.
- [25] Ganas P.S. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 2. P. 277–279.
- [26] Boeuf J.P., Pitchford L.C. BOLSIG (freeware) <<http://www.sni.net/siglo>>; Kinema Research & Software.
- [27] Hyman H.A. // Phys. Rev. A. 1979. Vol. 20. N 3. P. 855–859.
- [28] Vriens L., Smeets A.H.M. // Phys. Rev. A. 1980. Vol. 22. N 3. P. 940–951.
- [29] Головицкий А.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 12–16.

- [30] Головицкий А.П. // Науч.-технич. ведомости СПбГПУ. 2008. № 3. С. 87–94.
- [31] *Ku J.K., Setser D.W.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 11. P. 689–691.
- [32] Головицкий А.П. // Тр. IV Междунар. конф. „Актуальные проблемы электронного приборостроения АРЕIE-98“. Новосибирск, 1998. Т. 2. С. 153–154.
- [33] *Цендин Л.Д.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 21–28.
- [34] *Franklin R.N.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 828–831.