




Плазменный синтез

- 
- **Плазма** – это любой объект, в котором хаотически движутся электрически заряженные частицы (электроны, ядра или ионы).
 - Плазменное состояние в природе является господствующим и возникает под действием ионизирующих факторов: высокой температуры, электрического разряда, электромагнитных излучений высоких энергий и т.д.

- Различают два основных вида плазмы: **изотермическую** и **газоразрядную**.
Первая возникает под действием высокой температуры, достаточно устойчива, существует долго, например, солнце, звезды, шаровая молния.
- **Газоразрядная** возникает под действием электрического разряда и устойчива только при наличии электрического поля, например, в газоосветительных трубках.
- Плазму можно рассматривать как ионизированный газ, который подчиняется законам идеального газа.

Виды газовой плазмы



Плазма обычно разделяется на идеальную и неидеальную, низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную.

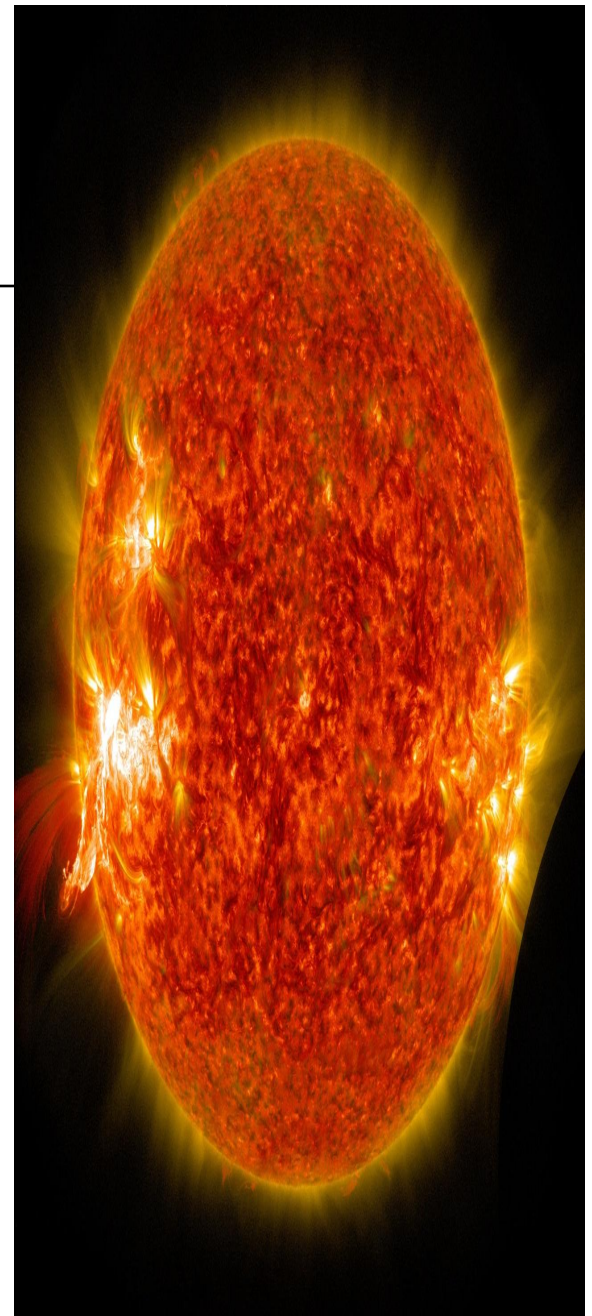
Газовую плазму принято разделять на низкотемпературную — до 100 тыс. градусов и высокотемпературную — до 100 млн градусов.

Примером низкотемпературной плазмы является обыкновенный огонь.

Равновесная плазма

Квазиравновесной плазмой называется плазма, состояние всех частиц которой (распределение по скоростям и внутренним состояниям) **с хорошей степенью точности описывается распределением Максвелла-Больцмана** с единой температурой.

В **равновесной плазме** это выполняется строго. Такое распределение часто называется **равновесным распределением**. В этом случае **состав плазмы** (концентрации ионов, электронов, атомов, радикалов и т.д.) является **равновесным** и **определяется, кроме начальных условий, единственным параметром - температурой T , которая одинакова у всех частиц**. Как правило, квазиравновесная плазма образуется при давлениях, близких к атмосферному. Поскольку в газоразрядной плазме энергия от внешнего источника поступает к тяжелой компоненте через электронную компоненту, то полного равновесия в такой системе быть не может и для обеспечения потока энергии в газ энергия (температура) электронов всегда больше температуры тяжелых частиц (в отличие, например, от плазмы, создаваемой в установках адиабатического сжатия). Плазмохимические процессы, проводимые в таких условиях, определяются, как *квазиравновесные процессы*.



Низкотемпературная плазма

- В химической технологии используют низкотемпературную плазму со степенью ионизации 10^{-6} – 10^{-1} . Низкотемпературной принято считать плазму с температурой 103–105 К, но практически интересной является область температур $(3-5) \cdot 10^3$ К.
- Очень важно разделение низкотемпературной плазмы на **квазиравновесную и неравновесную**. Главное их различие – **температура частиц плазмы**.
- Температура является мерой кинетической энергии частиц. Массы и размеры нейтральных частиц и ионов соизмеримы и соударения между ними сопровождаются обменом энергиями, в результате чего устанавливается некоторое распределение энергии, практически одинаковое для обоих видов частиц.

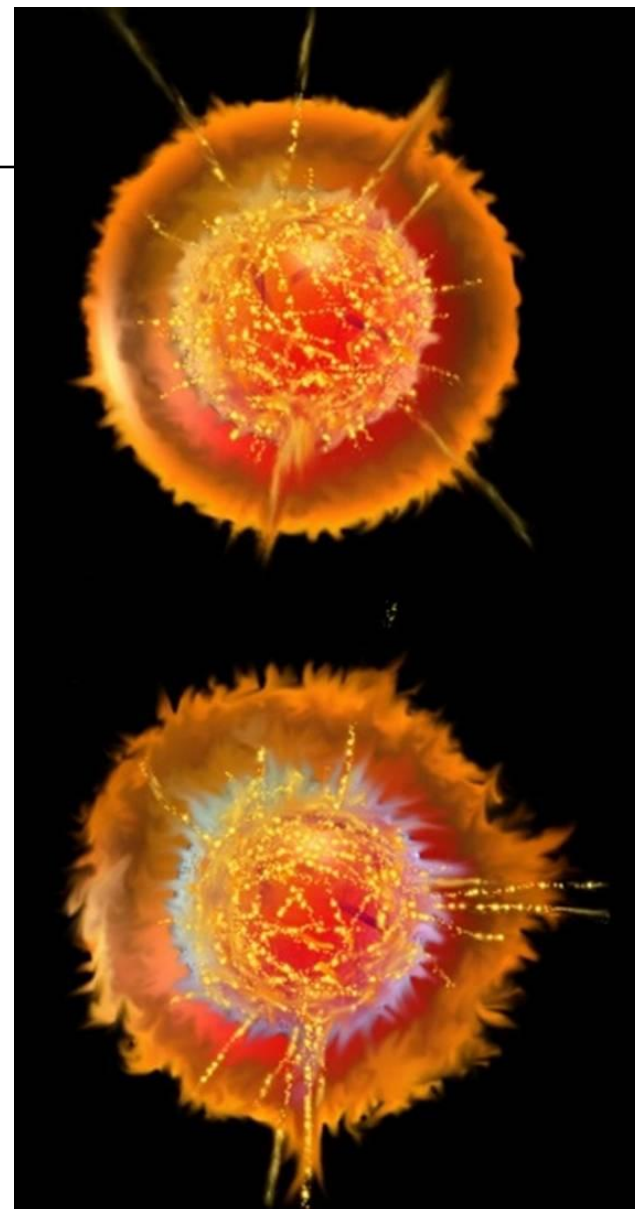
Неравновесная плазма

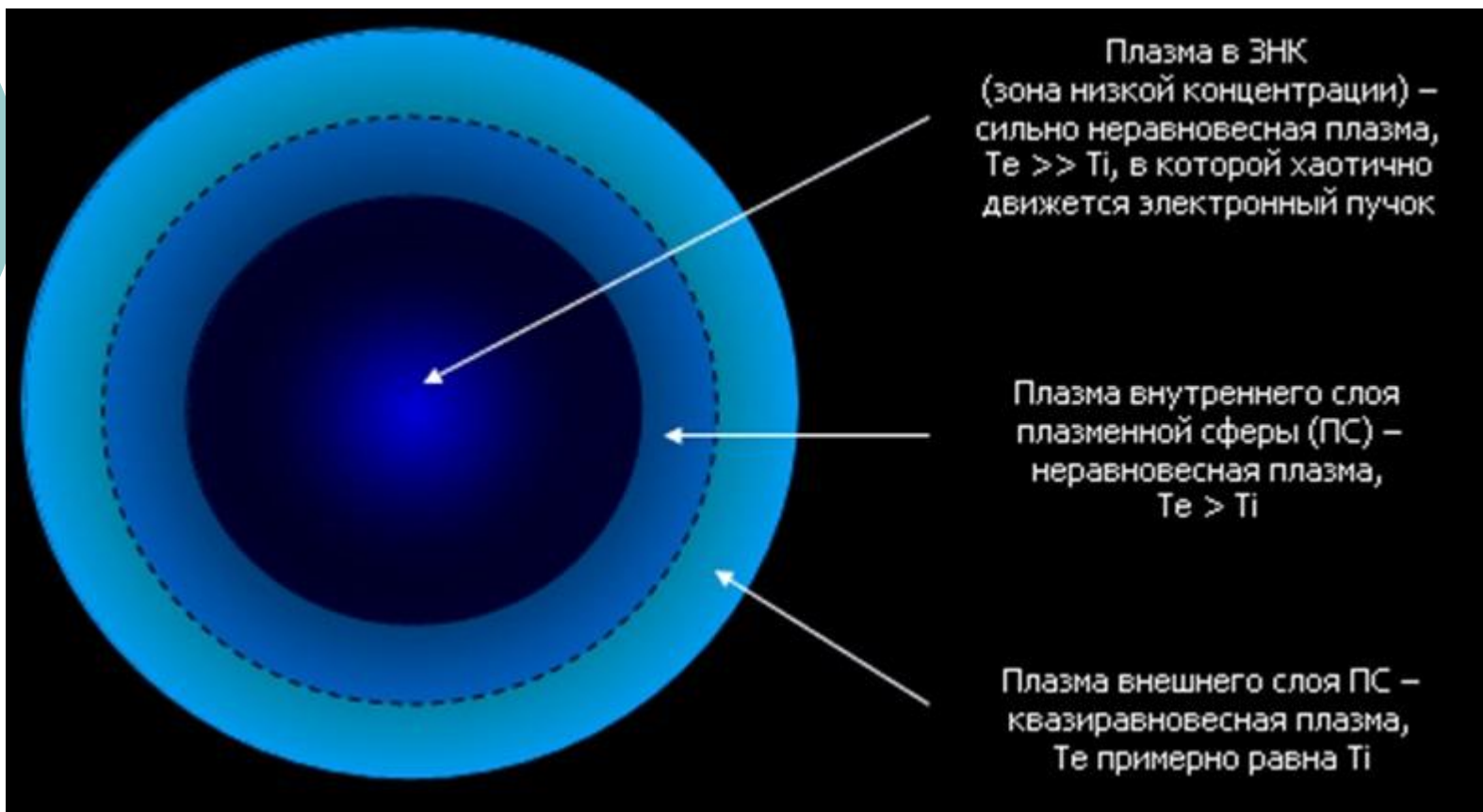
- Электроны в упругих соударениях с тяжелыми частицами (с собой вероятность столкновения мала из-за малых размеров электронов) практически не передают свою энергию и не получают от партнеров из-за малой массы электронов.
- Поэтому **температура электронов существенно превышает температуру атомов и ионов**. Эффективная температура электронного газа может достигать десятки тысяч градусов, в то время как **температура газа тяжелых частиц** в этой же плазме **приближается к комнатной**.
- Такую плазму называют **неизотермической и термодинамически неравновесной**. Получается она в условиях низких (менее 30 кПа) давлений.

Неравновесная плазма

В *неравновесной* плазме распределения частиц по скоростям и внутренним состояниям отличаются, в общем случае, от распределений Максвелла-Больцмана. В частном случае можно говорить о том, что существует набор таких распределений для разных частиц и состояний, отличающихся температурами. Так, внутренние состояния частиц могут быть разделены на вращательные, колебательные, электронные, заселенности которых описываются распределениями Больцмана с температурами T_r , T_v , T_{ex} , соответственно. Если распределения электронов по скоростям является максвелловским с температурой T_e , а распределение атомов и молекул по скоростям (поступательная степень свободы) тоже максвелловское с температурой T_g (еще называемая газовой температурой), то можно записать:

Обычно такая ситуация наблюдается в плазме при пониженных давлениях (менее 100 Тор). Часто бывает, что $T_g \gg T_r < T_v < T_e$, причем, если T_g и T_r близки к комнатной температуре (300 К), то температура электронов соответствует средней энергии в несколько электронвольт ($3kT/2 =$, $1\text{эВ} = 11600\text{ К}$). Неравновесность является следствием термодинамической "открытости" системы. Плазмохимические процессы, проводимые в таких условиях, определяются, как *неравновесные процессы*.

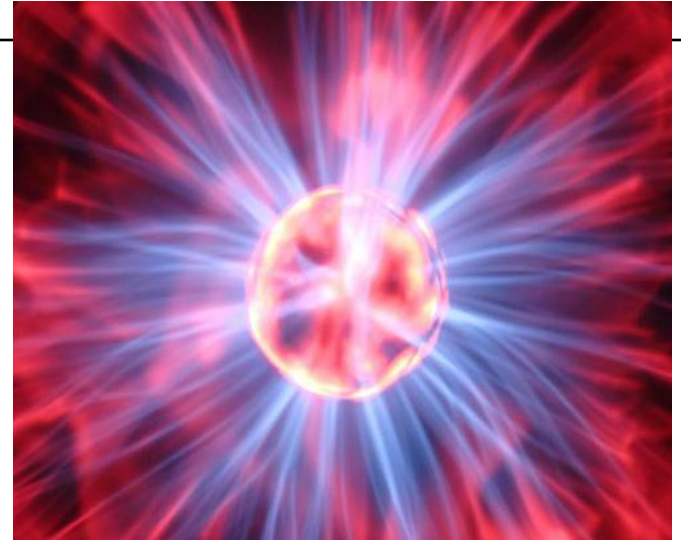




Виды плазмы

В неравновесной плазме электронная температура существенно превышает температуру ионов. Это происходит из-за различия в массах иона и электрона, которое затрудняет процесс обмена энергией. Такая ситуация встречается в газовых разрядах, когда ионы имеют температуру около сотен, а электроны около десятков тысяч градусов.

В равновесной плазме обе температуры равны. Поскольку для осуществления процесса ионизации необходимы температуры, сравнимые с потенциалом ионизации, равновесная плазма обычно является горячей (с температурой больше нескольких тысяч градусов). Понятие высокотемпературная плазма употребляется обычно для плазмы термоядерного синтеза, который требует температур в миллионы кельвинов.



Идеальная и неидеальная плазма

- Плазма в плазмохимических устройствах является идеальной.
- *Идеальной* называется плазма, в которой средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц (U) много меньше их тепловой (кинетической) энергии (E) и критерий неидеальности $g = U/E < 1$.
- Неидеальность может быть обусловлена взаимодействием свободных зарядов между собой, с нейтральными частицами, а также взаимодействием нейтральных частиц между собой. Последние факторы важны при давлениях, существенно больших атмосферного. Неидеальность может быть вызвана кулоновскими столкновениями и $U = e^2/d \ll kT$, а $d \gg n e^{-1/3}$. Отсюда может быть определена граничная концентрация электронов и плазма является идеальной, если $n e < 10^7 (T[\text{K}])^3 \text{ см}^{-3}$, (h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, n и m - концентрация и масса частицы, T - температура, среднее расстояние между частицами $d \sim n^{-1/3}$).

Окислительная и восстановительная плазма

- В зависимости от условий проведения процесса и состава электролита действие газоразрядной плазмы может приводить как к окислению, так и к восстановлению компонентов раствора. В обоих случаях наблюдается превышение выходов процесса над фарадеевским. Эффект сильнее в окислительных процессах при расположении анода в газовой фазе.



Восстановление

- Перенос катода из раствора электролита в газовую фазу приводит к тому, что катодное восстановление (катодное осаждение) металлов должно происходить на границе раздела фаз раствор - плазма, в зоне анодного пятна. Исследования показали, что металлы, как правило, осаждаются не в чистом виде, а в виде оксидов. Исследовалось также восстановление таких соединений, как FeCl_3 , HClO_3 , HBrO_3 , HClO_4 , H_2CrO_4 , HNO_3 . Восстановление хлората калия KClO_3 в нейтральном растворе идет до хлорид-ионов. Восстановление KBrO_3 идет очень эффективно уже в нейтральном растворе. Хромовая кислота H_2CrO_4 почти полностью восстанавливается до соли хрома. Степень восстановления хлорной кислоты HClO_4 зависит от концентрации.

Окисление

- Окисление неорганических ионов в водных растворах
- Исследования окисления в условиях, приведенных в табл.8 (анод в газовой фазе), показали, что выход продуктов окисления (G , эквивалент/фарадей) может быть описан следующим соотношением

$$G = 1 + n \frac{[Fe^{2+}] + A}{[Fe^{2+}] + A + B} \quad (2)$$

- Здесь n - число г - эквивалентов окисляющего агента, образующихся в расчете на один фарадей, A и B - эмпирические константы.
- Добавка инертных солей (сульфаты калия, натрия, аммония, магния, цинка, алюминия), повышает выход окисления, насыщение раствора молекулярным кислородом не оказывает влияния на процесс.
- Исследования окисления сульфатов двухвалентного железа и трехвалентного церия, а также - азиды натрия показали, что с ростом концентрации субстрата выход окисления растет, стремясь к насыщению, а выход пероксида падает. С ростом давления выход продуктов окисления имеет тенденцию к падению. Вклад ионов, бомбардирующих раствор, в процесс окисления составляет около 90 %.

Нейтральная плазма



- Большое количество исследований посвящено проблеме очистки и обеззараживания воды с помощью различных типов газовых разрядов. Предполагается, что обеззараживающее действие импульсного электрического разряда в воде связано с несколькими факторами влияния на микроорганизмы. Под действием свободных атомов и радикалов происходит распад аминокислот и белка, деполяризация нуклеиновых кислот, расщепление других биологически активных веществ. Кроме этого, непосредственное действие на микроорганизмы оказывает ударная волна и ультрафиолетовое излучение разряда в жидкости. Обеззараживающее действие продолжается длительное время после прекращения разрядной обработки (сутки, недели и более), что вызвано действием продуктов разложения микроорганизмов в активной фазе процесса. Явно выраженное бактерицидное действие на микробную клетку отмечается при энергии разряда $(0.6-0.8) \cdot 10^2$ Дж.

Характеристики плазмы

Температура. Для описания плазмы в физике удобно использовать не температуру, а энергию, выраженную в электрон-вольтах (эВ). Для перевода температуры в эВ можно воспользоваться следующим соотношением: $1\text{эВ} = 11600$ градусов Кельвина.

Степень ионизации. Степень ионизации определяется как отношение числа ионизованных частиц к общему числу частиц. Для низкотемпературных плазм характерны малые степени ионизации ($<1\%$). Горячая плазма почти всегда полностью ионизована (степень ионизации $\sim 100\%$). Обычно именно она понимается под “четвертым агрегатным состоянием вещества”. Примером может служить Солнце.

Плотность. Слово плотность плазмы обычно обозначает плотность электронов, то есть число свободных электронов в единице объема (строго говоря, здесь, плотностью называют концентрацию — не массу единицы объема, а число частиц в единице объема).

Квазинейтральность - плотность отрицательных зарядов с хорошей точностью равна плотности положительных зарядов. Нарушение квазинейтральности ведёт к немедленному появлению сильных электрических полей пространственных зарядов, тут же восстанавливающих квазинейтральность.

Свойства плазмы

Между плазмой и обычными газами имеется много общего, несмотря на то, что плазма является особой средой, в которой существенную роль играют силы кулоновского взаимодействия между заряженными частицами.

- Свойства газов.

Если энергия взаимодействия между заряженными частицами в плазме является пренебрежимо малой в сравнении со средней кинетической энергией теплового движения, то можно считать, что плазма ведет себя, как идеальный газ, основным уравнением которого является уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = (m/M)RT ,$$

или

$$P = nkT$$



Свойства плазмы

• Плазма - смесь нескольких газов.

По закону Дальтона полное давление смеси равно сумме парциальных давлений

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n)kT,$$

где $p = nkT$

Совокупность частиц каждого из указанных ниже видов образует свой собственный газ: нейтральных атомов или молекул, электронный газ, ионный газ, фотонный газ.

Смесью этих газов и является плазма. Если температура компонентов плазмы одинакова, то плазма называется изотермической (чаще всего в космических условиях).

Разные компоненты газоразрядной плазмы характеризуются различной температурой. Температура электронного газа выше на порядок температуры нейтрального газа.

Температура же фотонного газа еще более высокая, чем электронного. Так, в газосветных трубках (реклама) температура электронов 40000К, а температура ионов не выше 2000К. В дуговом разряде различия температур компонентов меньше.

Свойства плазмы

- Энергия частиц и температура газа .
Так как частица с массой m и скоростью v обладает кинетической энергией U :

$$U = mv^2/2$$

и средняя энергия на одну молекулу

$$U = 3kT/2 ,$$

то энергию частиц можно выразить

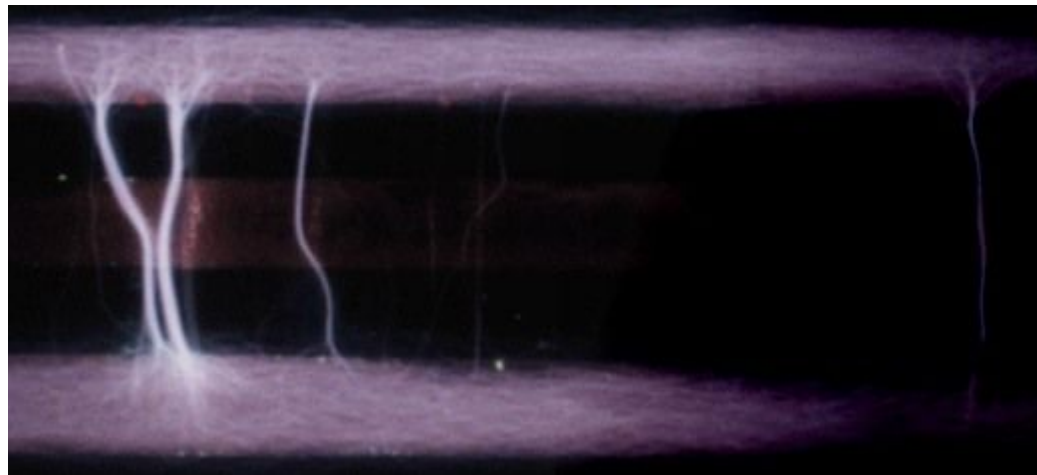
$$U = mv^2/2e,$$

где энергия выражена в электронвольтах(эВ) :

$$1\text{эВ} = 1,6 * 10^{-19} \text{ Дж}$$

Особенные свойства плазмы

Присутствие свободных электрических зарядов делает плазму проводящей ток средой, что обуславливает её заметно большее (по сравнению с другими агрегатными состояниями вещества) взаимодействие с магнитным и электрическим полями, это приводит к появлению слоёв и струй. Электроны, ионы и нейтральные частицы различаются знаком электрического заряда и могут вести себя независимо друг от друга — иметь разные скорости и даже температуры, что служит причиной появления новых явлений, например волн и неустойчивостей. Каждая частица взаимодействует сразу со многими. Эти коллективные взаимодействия имеют гораздо большее влияние чем двухчастичные (т.е. взаимодействие только между 2 частицами - наиболее часто встречаются в газах).



Способы получения низкотемпературной плазмы

Наиболее распространенным способом возбуждения низкотемпературной плазмы является электрический разряд в газе.

Газ, защищенный от внешних воздействий, совершенно не проводит электрический ток и, следовательно, не ионизирован. При внешних воздействиях, вызывающих ионизацию газа, возможны два вида газового разряда.

- В первом случае действует два условия: фактор ионизации газа, и электрическое поле любой напряженности, сообщающее заряженным частицам направленное движение. Устранение любого из факторов приводит к исчезновению тока проводимости в газе. Такой разряд называют несамостоятельным.
- Во втором случае, действует только одно условие: имеется постоянно или быстро меняющееся во времени и по направлению электрическое поле. В этом случае возникающий ток проводимости называют самостоятельным разрядом. На сегодня высокочастотный и электродуговой разряды являются единственным средством для длительного нагрева газа до состояния плазмы. Низкотемпературную плазму получают в **высокочастотных** и **электродуговых** генераторах плазмы - **плазмотронах**.
- В плазмотронах первого типа **электрическая дуга постоянного или переменного тока** ионизирует плазмообразующий газ. В индукционных плазмотронах ионизация плазмообразующего газа осуществляется под действием **переменного высокочастотного**

Плазмообразующие среды

Плазменно-дуговые процессы (в том числе и процесс плазменной резки) протекают при наличии газовой плазмообразующей среды. Состав среды может состоять из одно-, двух — или многокомпонентных газов, которые отличаются друг от друга своими физико-химическими свойствами, а также своей активностью по отношению к металлам.

- Выбор среды определяется возможностью ее использования на существующем оборудовании, надежностью работы, электрода и сопла плазмонагревателя, а также технологическими особенностями процесса.
- Плазмообразующая среда должна обеспечивать наибольшую удельную тепловую мощность при заданном расходе газа и затраченной электрической энергии, а также позволять сконцентрировать полученную энергию в тонкий плазменный шнур и сосредоточить ее на минимальном участке поверхности разрезаемого металла.

Плазмообразующие среды

- В качестве плазмообразующих газовых сред применяют аргон, азот, воздух, смеси аргона и азота с водородом, аммиак. Может быть использована в качестве плазмообразующей среды вода, которая превращается при высокой температуре столба дуги частично в пар, а частично диссоциирует на водород и кислород. Воду используют также как добавку к основному плазмообразующему газу в небольших количествах: ее вводят в столб плазменной дуги в канале сопла или на его нижнем срезе.
- Перечисленные газы и их смеси проявляют себя по-разному в электро — дуговом разряде. Это связано со степенью их диссоциации и ионизации при тех или иных температурах, с напряженностью электромагнитного поля плазменной дуги, с теплосодержанием и теплопроводностью плазмы.
- Ионизацию можно рассматривать как крайний случай возбуждения, когда электрону сообщается энергия, которая больше, чем самый высокий возбужденный уровень атома. Энергию, которая должна быть сообщена электрону для ионизации, выражают в вольтах (электрон-вольтах) и называют потенциалом ионизации.

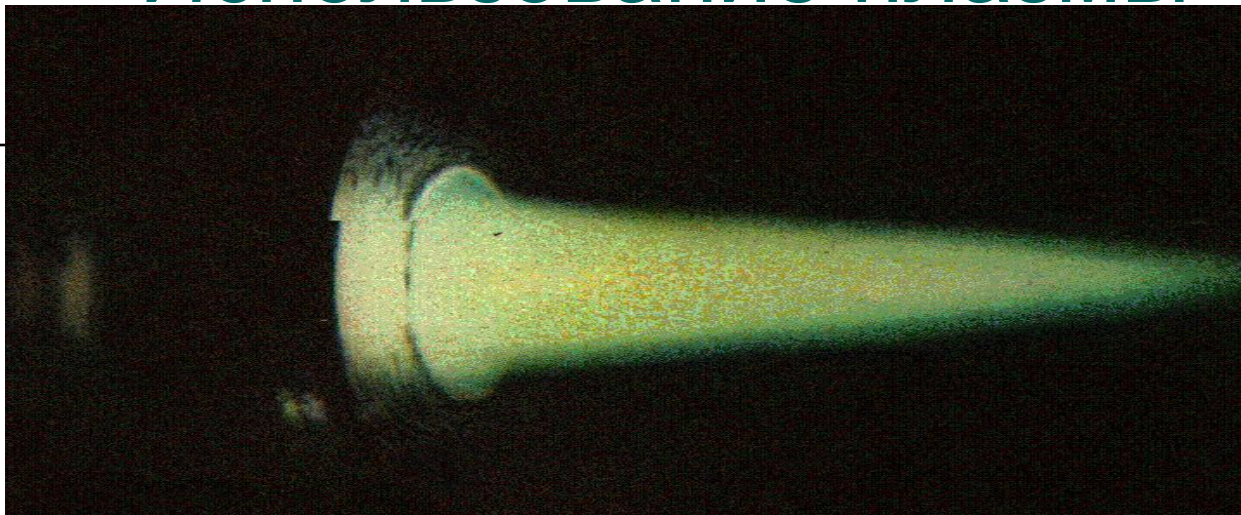
Использование плазмы

Наиболее широко плазма применяется в светотехнике — в газоразрядных лампах, освещающих улицы, и лампах дневного света, используемых в помещениях. А кроме того, в самых разных газоразрядных приборах: выпрямителях электрического тока, стабилизаторах напряжения, плазменных усилителях и генераторах сверхвысоких частот (СВЧ), счётчиках космических частиц.

Все так называемые газовые лазеры (гелий-неоновый, криптоновый, на диоксиде углерода и т. п.) на самом деле плазменные: газовые смеси в них ионизованы электрическим разрядом.

Разрабатываются различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц.

Использование плазмы



Существуют генераторы низкотемпературной плазмы — плазмотроны, в которых используется электрическая дуга. С помощью плазмотрона можно нагреть почти любой газ до 7000—10000 градусов за сотые и тысячные доли секунды. С созданием плазмотрона возникла новая область науки — **многие химические реакции ускоряются или идут только в плазменной струе.**

Плазмотроны применяются и в горно-рудной промышленности, и для резки металлов. Созданы также плазменные двигатели, магнитогидродинамические электростанции.

Химия плазмы

- Объектом изучения плазмохимии как научной дисциплины является исследование взаимосвязи физических и химических явлений, протекания химических реакций в плазме, также и возможности использования плазмы для решения различных задач прикладной химии.
- Появилось условное разделение на теоретическую и прикладную плазмохимию. Часто при описании соответствующих явлений используется и эквивалентный термин "**химия плазмы**".

Скорость ПХ реакций

- Суммарная скорость химических превращений в плазме определяется скоростями генерации и распада актив. частиц.
- Генерируются активные частицы по нескольким механизмам, среди
- которых различают колебательное и электронное возбуждение
- атомов и молекул.

Особенности плазмохимических реакций

- В отличие от традиционных химических процессов **они проводятся в системах открытых в термодинамическом смысле**: для получения плазмы необходимы внешние источники энергии и часть ее расходуется на осуществление (инициирование) химических процессов.
- Это же объясняет и существенную неравновесность, наблюдаемую и используемую во многих плазмохимических процессах. Наиболее часто применяется газоразрядная плазма и для ее создания необходимо присутствие внешнего источника электрической энергии.

Три этапа в плазмохимических реакциях

- Во-первых, энергия от внешнего источника передается в газ через электронную компоненту плазмы.
- Во-вторых, электронный газ передает полученную энергию тяжелым частицам в процессах нагрева, возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизации, диссоциации. Таким образом происходит **перераспределение энергии внешнего источника между тяжелыми частицами и создаются химически активные частицы**. Обычно доля, идущая на нагрев газа (особенно в неравновесных условиях) мала и в основном энергия электронов расходуется на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул.
- В третьих, **происходят химические превращения в полученной химически активной среде**.

Химически активные частицы

В химически активной плазме связаны с присутствием трех групп частиц: **заряженных, возбужденных и нейтральных невозбужденных** (исходные вещества, атомы, радикалы, продукты промежуточных реакций) и роль электронной компоненты плазмы в инициировании реакций является определяющей.

- Кроме того, плазмохимические системы характеризуются большой плотностью энергии, а присутствие большого числа реакционно-способных частиц ведет к **многоканальности** плазмохимических процессов.
- Это означает, что один и тот же суммарный процесс в зависимости от параметров плазмы (**давление, степень ионизации, удельный энерговклад и т.д.**) может происходить принципиально различными путями.
- Применительно к задачам прикладной плазмохимии это проявляется в необходимости поиска механизмов, идущих с большей эффективностью, а также условий (тип разряда, давление, энерговклад), в которых эти механизмы реализуются.

- Классическая (равновесная) химическая кинетика оперирует понятием *константы скорости химической реакции*, определяемой уравнением Аррениуса

$$k = A(T) \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

- где E_a - характерная величина энергетического барьера реакции (энергия активации), T - температура системы. Это выражение справедливо для термодинамически равновесных условий (сохранение равновесных условий при протекании химической реакции), для адиабатических (медленных) столкновений и возможности рассмотрения соударений молекул в модели твердых шаров. Невыполнение хотя бы одного из этих условий, а как следует из проведенного выше рассмотрения - в плазмохимии это так, ведет к **невозможности использования этого выражения для описания химических реакций в плазме.**

ПХТ

Плазмохимическое травление (ПХТ) является одним из важнейших технологических процессов, применяемых в производстве ИМС. Наиболее перспективной разновидностью ПХТ является травление химически активными частицами (ХАЧ) – свободными атомами и радикалами. Оно называется радикальным травлением (РТ).

- 
- В плазме характерные времена различных физических и химических процессов сближаются и, поэтому, их нельзя рассматривать ~~независимо~~, как в классической химической кинетике.
 - В плазме нельзя пользоваться только химическими представлениями, равно как и при анализе физических процессов нельзя не рассматривать химические явления. Так, химическая активность плазмы во многом определяется процессом передачи энергии от внешнего источника на внутренние степени свободы тяжелых частиц, который зависит от характеристик электронной компоненты плазмы, а именно, **функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и их концентрации.**

- Эти характеристики определяют, например, **скорость образования атомов и радикалов** и, соответственно, скорость образования продуктов. С другой стороны, ФРЭЭ зависит от **напряженности электрического поля в плазме и каналов потерь энергии** электронами в столкновениях с тяжелыми частицами. Последние зависят от **состава плазмы**. Напряженность электрического поля в плазме самостоятельных разрядов определяется уравнением баланса заряженных частиц, т.е. вновь химическим составом газовой среды через механизм ионизации и ионный состав плазмы. Из этого видно, что физические и химические явления самосогласованы, т.е. изменение любого из параметров плазмы (в число которых включены и химические характеристики) ведет к изменению остальных.

- Роль возбужденных частиц в протекании физико-химических процессов в плазме может быть продемонстрирована на примере процессов, стимулированных колебательным возбуждением. В неравновесной плазме ряда молекулярных газов (N_2 , CO, CO_2 и др.) до 95% энерговклада в плазму может быть сосредоточено в колебательных степенях свободы молекул в основном электронном состоянии. С учетом колебательного возбуждения и соответствующей колебательной энергии **E_v константа скорости реакции** с участием колебательно возбужденных молекул может быть представлена в виде

$$k(T_g, E_v) = k_0 \exp\left(\frac{E_a - \alpha E_v}{kT_g}\right)$$

- где k_0 - предэкспоненциальный множитель константы скорости,
- α - коэффициент использования колебательной энергии.
- Для эндотермических реакций $\alpha = 0,9-1$, для экзотермических $\alpha = 0,1-0,3$,
- для термонеutralных $\alpha = 0,3-0,5$ (для реакций с образованием промежуточного комплекса) и порядка $0,01$ для реакций без образования комплекса.
- Видно, что для колебательно возбужденных молекул с энергией E_v активационный барьер как бы снижается на величину αE_v .


- Колебательно-поступательная неравновесность приводит к усилению звуковых волн в плазме.

Неравновесная химическая реакция может оказывать стабилизирующее действие на развитие ионизационно-перегревной неустойчивости, что связано с тем, что колебательная энергия молекул может расходоваться в химических реакциях и лишь в незначительной степени переходить в нагрев газа.

-
- Механизм ионизации в самостоятельных электрических разрядах и, соответственно, напряженность электрического поля в плазме зависят от присутствия газовых добавок и их химической природы. Добавки, оказывающие влияние на механизм ионизации могут появиться в плазме в результате химических превращений исходных реагентов.
 - В случае прямой ионизации появление легко ионизируемой добавки ведет к уменьшению напряженности электрического поля, тогда как в случае ступенчатой ионизации возможно как увеличение, так и уменьшение напряженности электрического поля. Если возможен процесс **пеннинговской ионизации** молекул добавки возбужденными частицами, участвующими в ионизации, то напряженность поля уменьшается. Если же молекулы добавки участвуют в процессе тушения возбужденных частиц без ионизации, напряженность поля увеличивается.


Примеры

- Эти процессы демонстрируются в смесях инертных газов с различными добавками и эффект зависит как от инертного газа, так и от добавки. Эти явления используются, например, в аналитической химии и применение гелия в качестве основного газа позволяет ионизовать любую примесь (первый потенциал возбуждения He превышает потенциалы ионизации практически всех молекул.).
- Влияние на напряженность поля может оказать и изменение ионного состава плазмы. Например, введение углеводородов в водородную плазму приводит к замене основного иона с H_3^+ на тяжелые углеводородные ионы, что ведет к уменьшению скорости диффузионной гибели заряженных частиц.


- 
- Плазмохимия, возникшая на стыке физики и химии должна пользоваться собственным подходом к анализу физико-химических процессов. Такой подход дает неравновесная химическая кинетика.
 - Так как элементарным актом плазмохимической реакции является процесс, происходящий с данной молекулой в данном энергетическом состоянии, то его характеристикой является *уровневый коэффициент скорости элементарной реакции k_i*

$$k_i = \int_{\varepsilon_{\text{пор}}}^{\infty} \sigma_i(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

- где $\sigma_i(\varepsilon)$ - сечение реакции с молекулой в i -м энергетическом состоянии, $f(\varepsilon)$ - функция распределения частиц по энергиям, ε - энергия частицы, $\varepsilon_{\text{пор}}$ - пороговая энергия процесса. Суммарный коэффициент скорости химической реакции k_S


$$k_{\Sigma} = \sum_i \alpha_i k_i$$

- где α_i - относительные заселенности соответствующих квантовых уровней. Отсюда видно, что для анализа плазмохимических реакций необходимо знать заселенности частиц по внутренним степеням свободы, сечения процессов и функции распределения частиц. Константа скорости традиционной химической кинетики лишь в частных случаях может совпадать с k_{Σ} .
- плазмохимия имеет свой объект и метод теоретического исследования.

- 
- При РТ ХАЧ образуются в плазменном разряде и при помощи **диффузии, газового потока** и конвекции

транспортируются в реакционную зону, экранированную от воздействия заряженных частиц,
 - **УФ-излучения** при помощи перфорированных металлических экранов,
 - **магнитных полей** и других способов разделения реакционной и разрядной зон.

Радикальное травление

По сравнению с другими, более жесткими разновидностями плазменного травления, РТ обладает такими преимуществами, как более низкая температура обрабатываемых подложек, возможность достижения более высоких параметров селективности травления различных материалов, широкое использование фоторезистов, отсутствие ионной бомбардировки и т.д.

Время жизни ХАЧ

- РТ обеспечивается только химической реакцией между активными частицами и атомами обрабатываемого материала, и его основным **недостатком является изотропность**, т.е. равенство скорости травления по нормали к поверхности и скорости бокового подтравливания.
- Для разработки технологических процессов и оборудования для РТ необходимо учитывать **такой важный кинетический параметр** радикального травления, как время жизни ХАЧ (***t_{хач}***)


Механизмы генерации

химически активных частиц

Плазма пониженного давления является объектом, изучаемым физикой газового разряда. К плазме можно отнести ионизированный газ, в котором отсутствует заметное разделение разноименных зарядов, т.е. плазма электронейтральна в каждом своем малом объеме.

Для плазменной среды характерен столкновительный характер взаимодействия частиц друг с другом, в результате чего реализуются такие элементарные акты взаимодействия, как возбуждение, ионизация, диссоциация и др.





В газоразрядной плазме низкого давления химически активные частицы (ХАЧ) образуются в результате процессов, которые условно можно разделить на четыре группы:

- реакции под действием электронного удара;
- реакции при неупругих столкновениях между тяжелыми частицами;
- гетерогенные реакции;
- реакции под действием излучения плазмы (табл. 1).

- Основным механизмом образования ХАЧ в низкотемпературной плазме является диссоциация молекул рабочего газа под действием электронного удара. В результате диссоциации образуются валентно ненасыщенные частицы – свободные радикалы. Эти частицы характеризуются наличием неспаренных электронов и обладают чрезвычайно высокой химической активностью.
- Для обозначения радикалов используют точку, означающую неспаренный электрон $\text{CF}_2 \cdot$ (и возбужденные частицы Cl^* , Br^* , F^* , H^* , Na^* и др.).
- Механизмом, наиболее часто приводящим к образованию радикалов, является отщепление атомов водорода, галогенов, серы и кислорода из соединений.
- Отщеплен может быть более чем один атом,
- $\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_2 \cdot\cdot + \text{F}_2 + e, (1.1)$
- или может быть разорван скелет молекулы с образованием сложных радикалов
- $\text{C}_2\text{F}_6 + e \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{CF}_3^* + e. (1.2)$

- Диссоциация возможна как через электронные состояния, лежащие выше предела диссоциации, с распадом на нейтральные фрагменты, так и с образованием положительных или отрицательных ионов в результате диссоциативной ионизации или диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Рассмотрим реакции диссоциации на примере молекулы CF_4 :



Экспериментальные данные показывают, что более 75 % диссоциирующих молекул распадаются на радикалы CF_3^\bullet и F^\bullet по схеме (1.3).

- В газоразрядной плазме сильно электроотрицательных газов (SF_6 , CCl_4 и др.) диссоциативное прилипание может стать основным каналом образования ХАЧ:



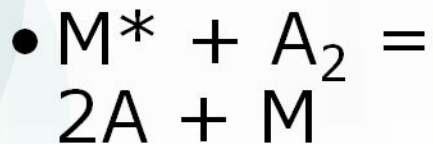
- Диссоциативным прилипанием электрона к молекуле CF_4 в плазме, которая обычно используется для РТ, можно пренебречь. Этот механизм вносит заметный вклад в диссоциацию молекулы CF_4 лишь при очень малой мощности разрядов.
- Малый вклад диссоциативной ионизации, приводящей к образованию положительных ионов и радикалов по схеме (1.4), связан с тем, что средняя энергия электронов в разряде $E_{\text{э}}$ (3–6 эВ) значительно ниже пороговой энергии ионизации ($E_{\text{ион}}$) молекул рабочего газа.

-
- Для молекул CF_4 **$E_{\text{ион}}$** = 16 эВ, а максимум сечения процесса
 - **σ_{max}** (**$E_{\text{э}}$**) наблюдается при значениях $E_{\text{эmax}} = 70$ эВ.
Поэтому можно считать, что в ВЧ-разрядах CF_4 основным каналом генерации радикалов **F^*** является диссоциация молекул по схеме (1.3) и, следовательно,

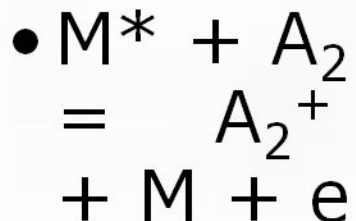
-
- В плазме CF_4 без добавок O_2 количество образующегося C_2F_6 очень мало, поэтому реакциями (1.12) и (1.15) можно пренебречь.

Механизмы генерации химически активных частиц

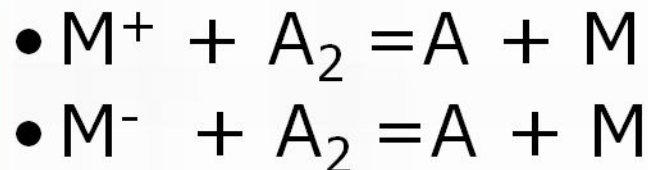
Реакции при неупругих столкновениях между тяжелыми частицами



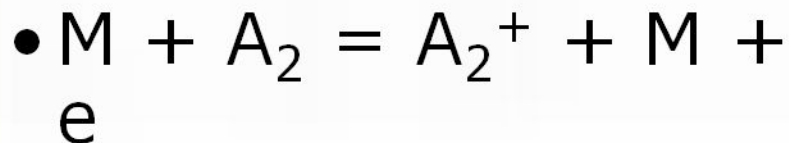
Диссоциация
Пеннинга



Ионизация
Пеннинга



Перезарядка



Ионизация
при
столкновении



Ион-
атомная
рекомбинация

- $M^- + A_2^+ = A_2 + M$
- $M^- + A = 2A + M$

Ион-ионная
рекомбинация

- $e + A_2^+ + M = A_2 + M$
- $e + A_2^+ = 2A$

Электрон-
ионная
рекомбинация

- $2A + M = A_2 + M$

Атомная
рекомбинация

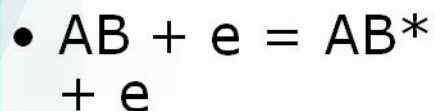
- $A + BC = AB + C$

Атомный
перезахват

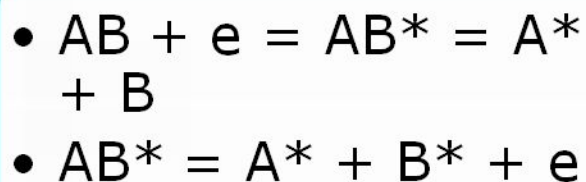
- $A + BC + M = ABC + M$

Атомное
дополнение

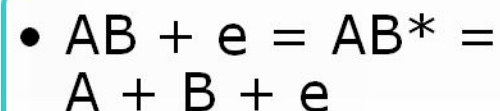
Реакции под действием электронного удара



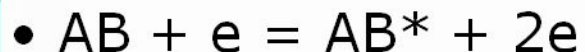
Возбуждение



Диссоциативное прилипание



Диссоциация



Ионизация



Диссоциативная ионизация

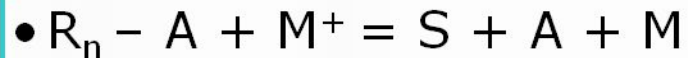
Гетерогенные реакции (R_n – поверхность твердого тела)

- $R_n - A + A = S + A_2$
- $R_n - B + A = S + AB$

Атомная
рекомбинация

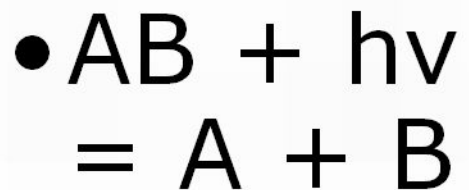
- $R_n + A^* = S + A$
- $R_n + AB^* = S + AB$

Стабилизация
частиц

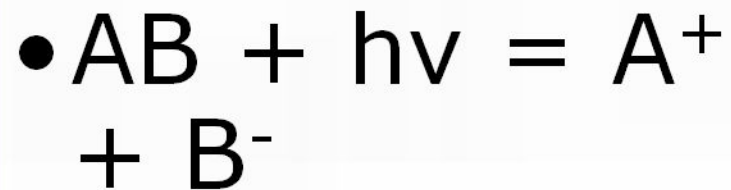


Распыление

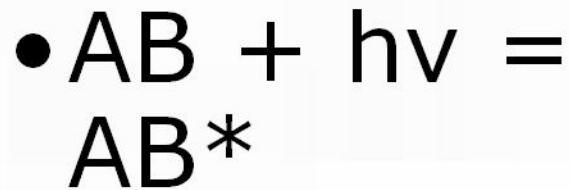
Реакции под действием излучения плазмы ($h\nu$)



Диссоциация



Ионизация



Возбуждение

Достоинства ПХТ

- Плазмохимическая технология обладает рядом достоинств. Химические процессы в ней реализуются при температурах 3000–10000 К, обеспечивающих высокие скорости превращения.
- Высокая удельная энергия плазмы позволяет перерабатывать широкодоступное малоценное или неустойчивое по составу сырье, невыгодное при традиционных технологиях.
- Время превращения веществ в плазме составляет 0,1–10 мс, что позволяет проводить процессы на миниатюрном оборудовании. Процессы при этом легко управляются и оптимизируются.

Генераторы плазмы

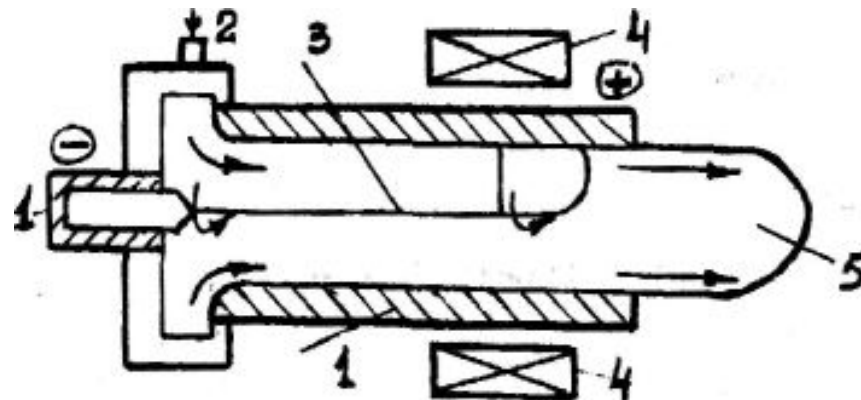
В плазмохимических процессах, один из компонентов смеси должен находиться в состоянии плазмы, которая может быть как **одним из реагентов химической** реакции, так и **теплоносителем**. Вследствие этого различные стадии могут совпадать и во времени, и в пространстве.

- Основой плазмохимических производств является **генератор плазмы**. В настоящее время используют несколько типов генераторов:
 - **электродуговые плазмотроны,**
 - **высокочастотные индукционные,**
 - **высокочастотные емкостные,**
 - **сверхвысокочастотные генераторы.**
- Выбор генератора плазмы определяется конкретной задачей и практическими удобствами.


Генераторы плазмы

- В крупнотоннажных промышленных производствах чаще других используют электродуговые генераторы плазмы переменного или постоянного токов промышленной частоты. Мощность установок может достигать 10 МВт. В качестве плазмообразующих газов применяют воздух, азот, водород, углекислый газ.
- Скорость перемещения газа в плазмотроне составляет $\sim 10^3$ м/с, потоки плазмы турбулентны и характеризуются неоднородным распределением температуры и скорости.
- Так, радиальные градиенты температуры могут достигать $5 \cdot 10^4$ К/мм, осевые на порядок меньше.

Схема электродугового плазмотрона постоянного тока с фиксированной длиной дуги, стабилизированной вихревым потоком плазмообразующего газа



- 1 – электроды;
- 2 – вход плазмообразующего газа;
- 3 – столб дуги;
- 4 – катушки электромагнитов;
- 5 – поток плазмы

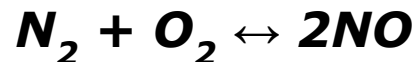
- 
-
- Разработка технологических плазмохимических процессов и установок для их реализации начинается с термодинамического расчета, который позволяет определить равновесный состав продуктов, энергозатраты, найти оптимальный режим.
 - Классифицировать плазмохимические процессы можно по разным признакам. Очень важная классификация **по агрегатному состоянию**, как конечных продуктов, так и исходных веществ, ибо этот фактор существенно влияет на особенности технологического оформления и проведения процесса.

Примеры получения газообразных продуктов

- **1. Участники реакции являются составными частями плазмообразующего газа**

Исходные реагенты непосредственно проходят через электроразрядную часть генератора плазмы. Зоны генерации плазмы и целевой химической реакции совмещены. Практически важным процессом этой группы является фиксация атмосферного азота.

- Эта реакция относится к процессам, в которых при высоких температурах концентрация целевого продукта является термодинамически равновесной

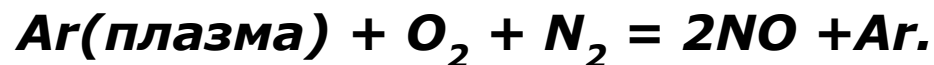


Других оксидов в условиях высоких температур не образуется. Для предотвращения разложения NO необходима исключительно высокая скорость охлаждения газов (закалка) до температуры 1500 К, которая должна составлять 10^6 – 10^8 К/с.

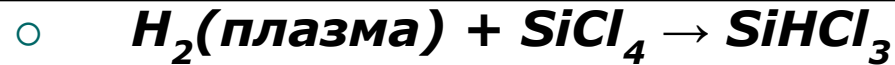
2. Плазмообразующий газ выступает только в роли теплоносителя

Особенностью этого круга процессов является отсутствие контакта исходного сырья и электроразрядной зоны. В связи с этим для оптимизации процесса необходимо быстро перемещать плазмообразующий газ, нагретый до 3000–10000 К, и исходное сырье с температурой 300 К. Время смешивания должно составлять 10^{-4} – 10^{-3} с.

- В этой группе плазмохимических синтезов практически важной является также фиксация атмосферного азота, приведенная в первом примере. В рассмотренном случае схема превращения имеет вид:



3. Плазмообразующий газ и энергоноситель и участник целевой реакции



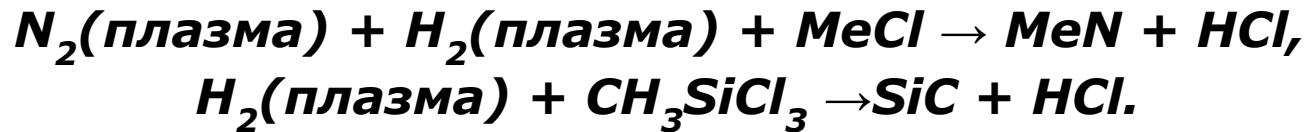
В этом случае важно быстрое перемешивание, равномерные температуры и концентрации в реакционной зоне.

- Плазмохимические технологические процессы, использующие жидкое исходное сырье, связаны с синтезом органических веществ. Для синтезов неорганических веществ в плазме достаточно часто используют твердое вещество, которое предварительно измельчают. Для реализации подобных процессов важно изучить газодинамику запыленных потоков.
- Практически значимый процесс в этой группе синтезов – получение фосфора. В США реализована схема
 $Ar(\text{плазма}) + Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + O \rightarrow Ar + P_2(\text{газ}) + CaSiO_3 + CO$
- протекающая в псевдооживленном плазмой слое. Недостаток предложенной технологии – использование дорогостоящего аргона.

Получение нитридов, карбидов

Отечественная схема находится на стадии исследований по реакции

- $CH_4(\text{плазма}) + Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 \rightarrow P_2(\text{газ}) + CaSiO_3 + CO + H_2O$
- Известны технологии получения тугоплавких веществ: **нитридов, карбидов, оксидов d-элементов**, например:



Сверхвысокочастотные плазмотроны

- При реализации этих схем обычно используют высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны.
- На свойства конечных продуктов влияют способ и режим закалки. Плохое перемешивание компонентов, наличие вредных зон застоя или завихрений приводят к понижению показателей процесса.
- Неравновесные плазмохимические процессы могут протекать в различных областях тлеющего разряда, в тихом и импульсивном разрядах.

Активные газы с большой концентрацией атомов

- В электрических разрядах при пониженном давлении получают **активные газы с большой концентрацией атомов** и возбужденных молекул.
- Их используют для проведения реакций на поверхности твердых или жидких фаз для нанесения пленок или плазмохимической модификации поверхностей твердых материалов.
- Уникальные свойства полученных поверхностей обусловлены одновременным воздействием излучения плазмы и химически активных частиц при относительно низкой температуре поверхности.

Применение ПХТ

- Установлено, что такая обработка поверхности полимеров меняет смачиваемость, молекулярную массу и химический состав поверхности (на глубину 1–10 мкм), хотя свойства основной массы тела не меняются.
- С целью улучшения механических характеристик, увеличения надежности и срока службы в настоящее время в ряде стран с помощью плазмы азотируют инструмент из быстрорежущей стали, контактные поверхности двигателей, валы прокатных станов и др.
- Изменяя состав плазмы, добиваются образования на поверхностях металлов карбидов, силицидов, проводят цианирование.

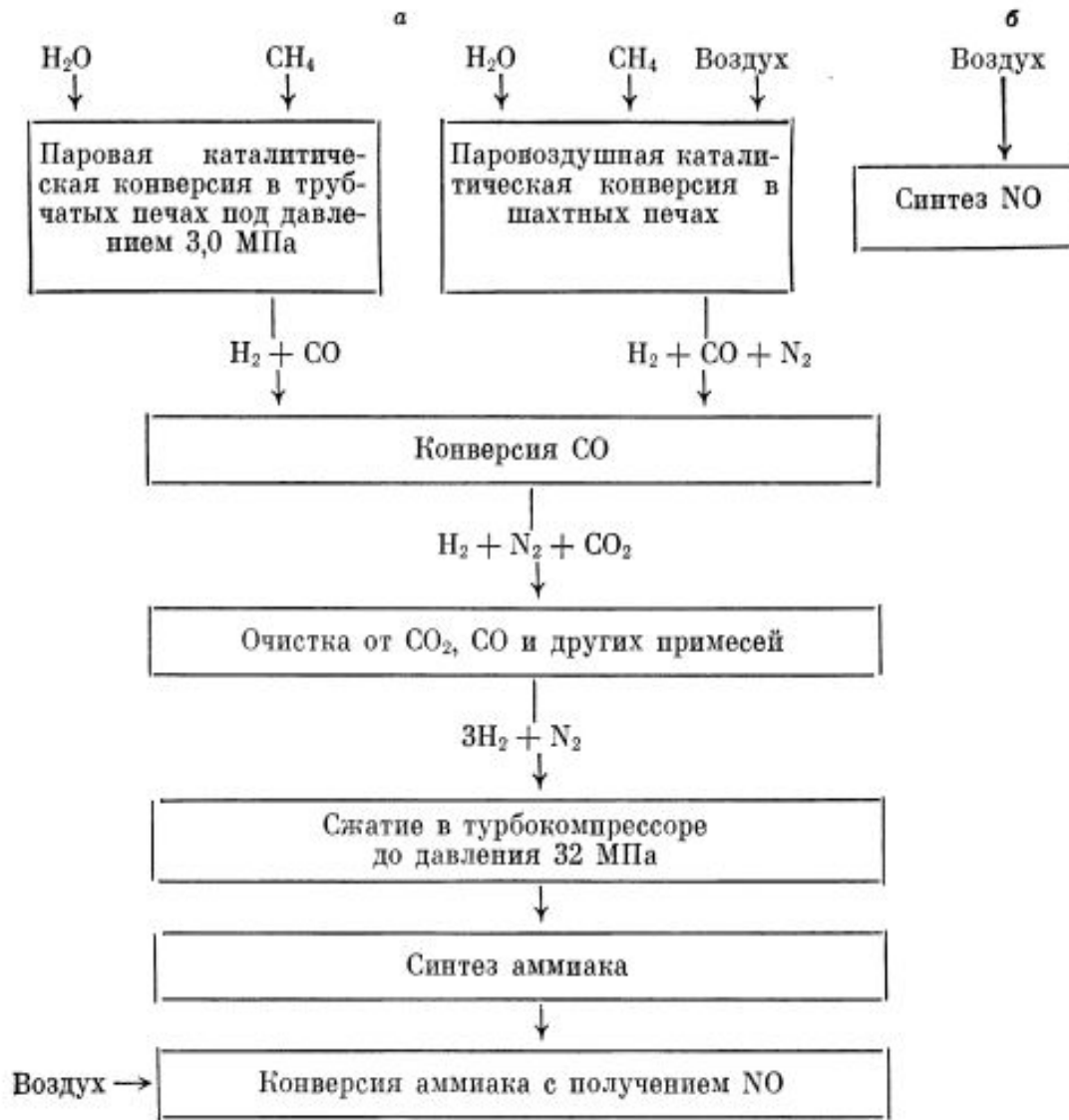
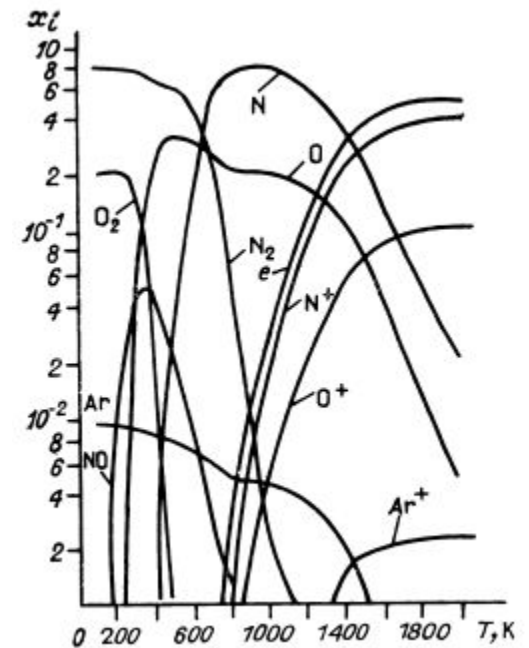


Рис. 3.1. Схемы промышленного (а) и плазмохимического (б) процессов фиксации атмосферного азота.

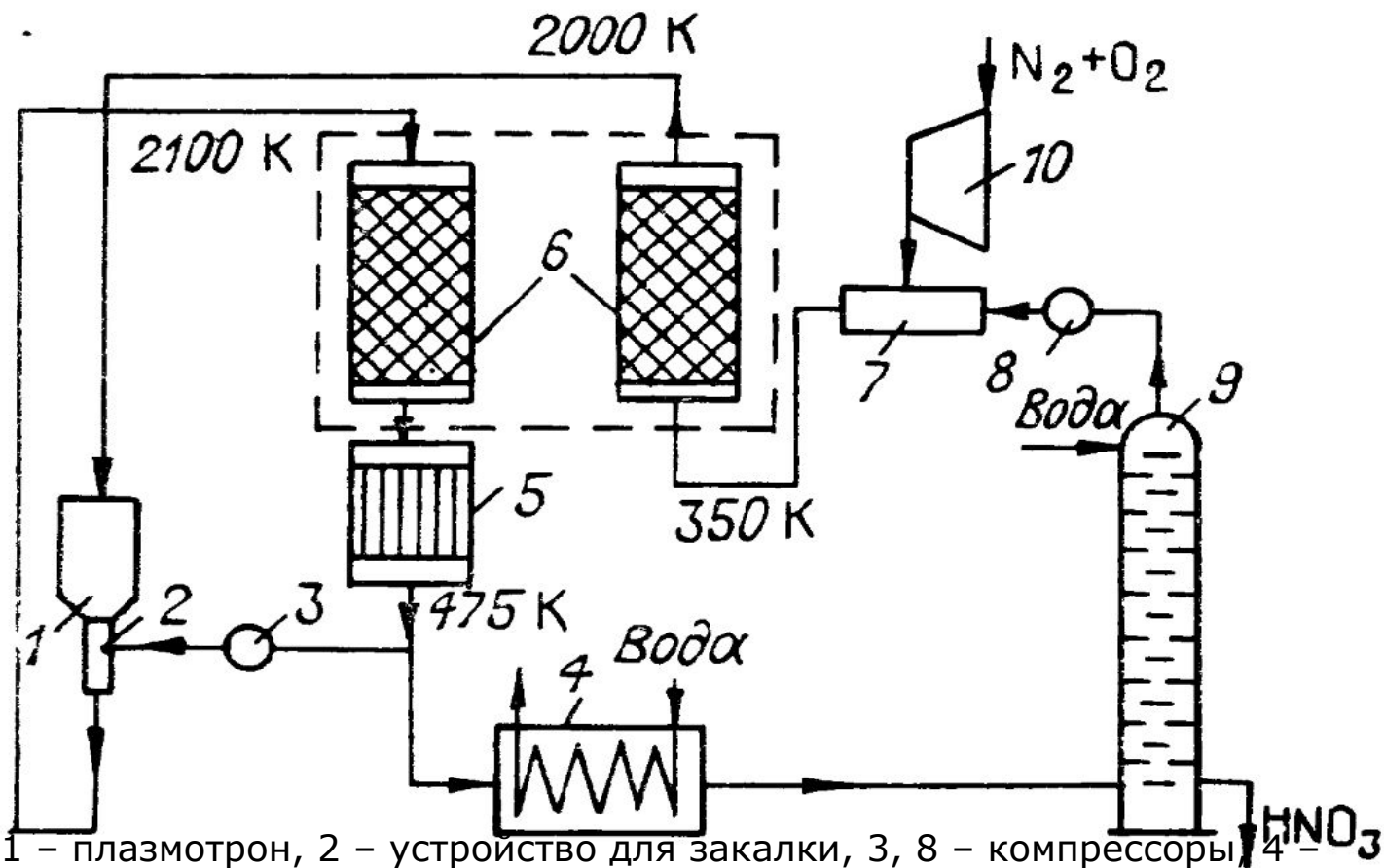
Термодинамика процесса

- Ниже 2000 К концентрация NO в газе не превышает 1%, с ростом температуры концентрация увеличивается и при 3500 К достигает максимального значения 5,1%. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению содержания оксида в равновесном газе, а увеличение давления способствует повышению его максимально возможной концентрации до 10% при 10МПа, температуру при этом следует повысить до 4600 К.
- Обогащение исходной смеси газов кислородом способствует повышению концентрации NO.



Равновесный состав
плазмы воздуха
в зависимости от
температуры

Технологическая схема получения азотной кислоты плазмохимическим методом



1 - плазмотрон, 2 - устройство для заделки, 3, 8 - компрессоры, 4 - холодильник, 5 - котел-утилизатор, 6 - рекуператоры, 7 - коллектор, 9 - абсорберы - 10 - компрессор

Преимущества схемы:

- На синтез NO расходуется незначительная часть тепла, подведенного к плазме, остальная часть содержится в отходящих газах
- Утилизация неиспользованного тепла значительно снижает энергозатраты на производство NO, поэтому технологическая схема содержит соответствующее теплотехническое оборудование
- Процесс получения NO в плазме намного проще по аппаратурному оформлению и числу технологических стадий