



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Модель кинетики реакции двух нейтральных частиц в газе и плазме

Lebanin, V.S.; Krzhizhanovskaya, V.V.

Publication date

2012

Document Version

Final published version

Published in

XLI Неделя науки СПбГПУ

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Lebanin, V. S., & Krzhizhanovskaya, V. V. (2012). Модель кинетики реакции двух нейтральных частиц в газе и плазме. In *XLI Неделя науки СПбГПУ : материалы международной научно-практической конференции* (Vol. 6, pp. 146-149). Sankt-Peterburgskii gosudarstvennyi politekhnicheskii universitet.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

В.С. Лебанин (студ. каф. ФХМНТ), В.В. Кржижановская, к.т.н., доц.

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДВУХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ И ПЛАЗМЕ

Целью данной работы было создание обобщенной модели кинетики взаимодействия двух нейтральных частиц (атомов, молекул, радикалов, включая возбужденные состояния). Созданная модель охватывает широкий класс реакций и дает быструю оценку значения константы скорости реакции. Созданные ранее модели описывали лишь узкий набор реакций [1].

Создание точных численных моделей процессов в сложных системах, таких как, SiH₄-NH₃, N₂-Ar, SiH₄-N₂-Ar, SiH₄ [2-6] подразумевает построение списка химических компонентов, реакций между ними и задание кинетических уравнений для скоростей реакций. В действительности ни количество компонентов, ни число реакций не ограничива-

ется списком, заданным в модели. При этом скорости различных реакций могут очень сильно различаться и поэтому процессы, протекающие с очень малой скоростью, можно не учитывать в модели без большой потери в её точности.

Если в модель не вошла реакция, оказывающая большое влияние на исследуемый процесс, то модель будет некорректно описывать реальный процесс даже при условии точности в определении констант скоростей всех остальных реакций. Подобная ситуация рассмотрена, например, в работе [4]. Второй важный аспект – точность задания зависимостей констант скоростей реакций, это особенно важно в случае таких значимых процессов в плазмохимии, как реакции электронным ударом [1].

Модель была разработана исходя из следующих допущений:

1. Нейтральные частицы в системе по кинетической энергии имеют общее распределение Максвелла, т.е. обладают одной поступательной температурой T . Данное допущение применимо, поскольку массы всех частиц кроме электрона сопоставимы по величине и в результате упругих соударений устанавливается единое распределение по кинетическим энергиям.

2. При расчете величины константы скорости учитывается полная энергия реагентов, т.е. сумма кинетической энергии W и энергии возбуждения P . Константа скорости любой реакции между двумя частицами может быть представлена в виде

$$k(T) = \int_0^{+\infty} \sigma(W) f(W, T) dW \quad (1)$$

где $\sigma(W)$ – сечение процесса, $f(W, T)$ – функция Максвелла распределения частиц по кинетическим энергиям W , параметрически зависящая от температуры. Учет энергии возбуждения P приводит к смещению сечения из (1) по шкале кинетической энергии

$$\sigma(W) \rightarrow \sigma(W + P) \quad (2)$$

3. Зависимость сечения процесса от кинетической энергии принята ступенчатой функцией

$$\sigma(W) = \sigma_0 \cdot \theta(W - E_0) \quad (3)$$

где W – суммарная кинетическая энергия, $\theta(W)$ – ступенчатая функция, E_0 – энергетический барьер процесса, σ_0 – величина сечения.

Подставив в уравнение (1) сечение с учетом (2) и (3), после математических преобразований получим конечную зависимость константы скорости от температуры

$$k(T) = \sigma_0 \sqrt{8/(\pi\mu k_B T)} (k_B T + E_0 - P) \exp(-(E_0 - P)/(k_B T)) \quad \text{при } E_0 \geq P \quad (4)$$

$$k(T) = \sigma_0 \sqrt{8k_B T / (\pi\mu)} \quad \text{при } E_0 < P \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, μ – приведенная масса частиц.

Полученная модель, описываемая уравнениями (4-5), применима к реакциям между двумя нейтральными возбужденными или невозбужденными частицами: атомами, молекулами, радикалами. Значение величины сечения σ_0 при этом можно оценить значением соответствующего газокINETического сечения [1].

Пример использования созданной модели приведен на рис. 1, на котором изображено экспериментально определенное значение константы скорости реакции возбуждения молекулярного азота возбужденным атомом аргона $Ar(3P_2) + N_2(X_1\Sigma_g^+) \rightarrow Ar + N_2(C^3\Pi_u)$. Энергия возбужденного атома аргона ($3P_2$) больше энергии, требуемой для перехода $N_2(X_1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u)$, т.е. $P > E_0$ и поэтому значения константы скорости рассчитаны по формуле (5).

На рис. 2 приведен пример расчета температурной зависимости константы скорости реакции диссоциации молекулы азота N_2 при взаимодействии с атомом аргона Ar по настоящей модели (5) и по модели из работы [7]. Как видно из рис. 2 характер зависимостей совпадает, данная реакция протекает с заметной скоростью при температурах $T > 3000K$.

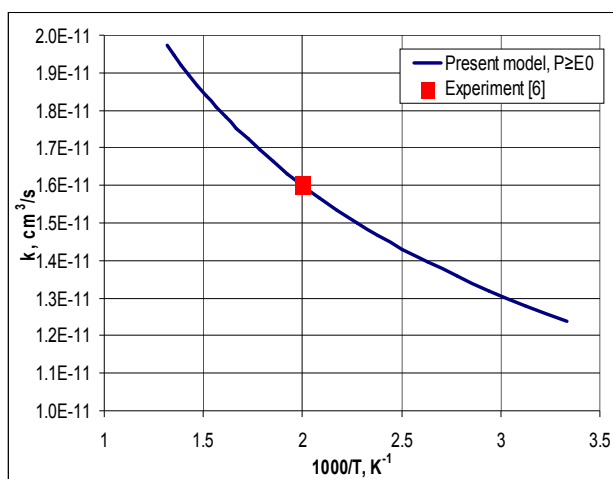


Рис. 1 Расчетная зависимость (сплошная линия) константы скорости реакции возбуждения молекулы $N_2(X_1\Sigma_g^+ \rightarrow C^3\Pi_u)$ при взаимодействии с возбужденным атомом аргона ($3P_2$) от температуры и экспериментальное значение [6] на диапазоне 300-700K (квадратная метка).

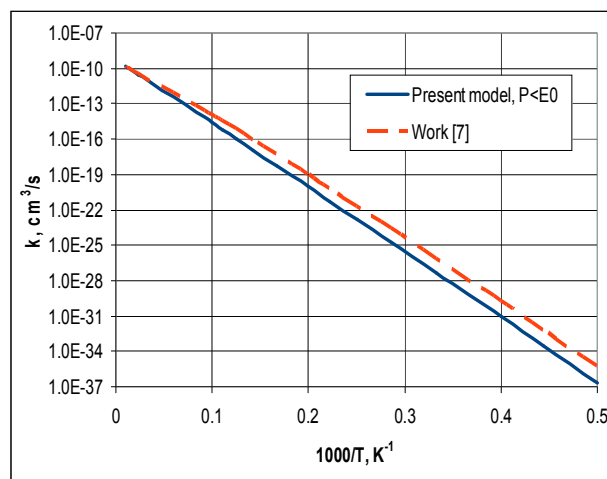


Рис. 2 Сравнение расчетных зависимостей значения величины константы скорости реакции диссоциации азота атомом аргона $Ar + N_2 \rightarrow Ar + 2N$ от температуры с моделью из работы [7] (прерывистая линия).

В дальнейшем планируется доработать химическую модель плазмохимических процессов в объеме реактора для PECVD нитрида кремния в системе SiH_4-N_2-Ar , построенную ранее в [4], но с константами скоростей, рассчитанными по полученным формулам

(4-5). Для получения более точных оценок планируется использовать частные квантово-химические модели, созданные под конкретные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fridman A., Plasma Chemistry, Cambridge, Cambridge University Press, 2008, Chapter 2, P. 56-136
- [2] M. J. Kushner // J. Appl. Phys. 71 (9), 1 May 1992 pp 4173-4189 DOI: 10.1063/1.350821
- [3] Ю.Е. Горбачев, М.А. Затевахин, В.В. Кржижановская, В.А. Швейгерт Особенности роста пленок гидрированного аморфного кремния в PECVD-реакторах ЖТФ, 2000, том 70, вып. 8
- [4] В.С. Лебанин Разработка и валидация модели плазмохимических процессов осаждения нитрида кремния: маг. дис. СПб, 2012
- [5] А.Ю. Ковалгин Исследование процессов плазмохимического осаждения пленок нитрида кремния: дис. канд. тех. наук. спец. 05.27.06 СПб, 1995
- [6] G.P. Jackson, F.L. King // Spectrochimica Acta. 2003. Part B 58. P. 185–209, DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00255-0.
- [7] Вигасин А. А., Макаров В. Н. // Вестн. Моск. Ун-та. серия 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5.