## Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

SCUOLA DI INGEGNERIA Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

## Simulazioni numeriche di plasmi non termici mediante modelli globali

Presentata da: Nicola Tamburini Relatore: Dr. Arturo Popoli

Anno Accademico 2020-2021

#### Sommario

Questo lavoro si focalizza nella descrizione fisica dei plasmi a bassa temperatura. Si riporta un'introduzione nella quale essi vengono descritti.

Viene fornito un elenco di una serie di possibili applicazioni in ambito industriale e in ambito aerospaziale. In questo elaborato sono state descritte le principali lavorazioni al plasma, utilizzate principalmente nell'industria microelettronica, come ad esempio la deposizione e l'incisione. Vengono descritte inoltre le principali tecniche di propulsione elettrica elencando e descrivendo le principali tipologie di propulsori utilizzati.

Vengono analizzati i plasmi anche a livello microscopico per studiarne la dinamica; si è visto come essi siano formati da un numero elevato di particelle cariche che si muovono in risposta alla forza elettromagnetica (forza di Lorentz) associata ai campi elettromagnetici e che esse urtano tra di loro, rendendo complesso il loro studio.

Viene poi illustrato il processo di ionizzazione di un gas descrivendo la sua struttura atomica ed elencando alcuni dei processi che portano alla ionizzazione.

Per lo studio del comportamento di un gas ionizzato le informazioni riguardanti le collisioni atomiche sono molto importanti ma allo stesso tempo difficili da raccogliere e catalogare; sono stati analizzati i diversi tipi di scambio di energia che avvengono tra le particelle (elastico, anelastico, superelastico, radiativo e attachment).

Infine sono stati confrontati due diversi modelli cinetici per plasmi di Argon ad alta pressione. Sono state effettuate delle simulazioni numeriche, grazie all'utilizzo del software gratuito ZDPlaskin, per confrontare i risultati dei due diversi modelli cinetici a diversi livelli di campi elettrici ridotti.

## Indice

1	$\operatorname{Intr}$	Introduzione				
	1.1	Plasmi				
	1.2	Lavorazione al plasma				
		1.2.1 Trattamenti al plasma per la microelettronica 8				
	1.3	Circuiti Integrati				
	1.4	Propulsione al plasma 13				
		1.4.1 Tipologie di propulsori				
	1.5	Plasmi a radiofrequenza: modalità E, H e W				
<b>2</b>	2 Dinamica del plasma ed equilibrio					
	2.1	La prospettiva microscopica				
		2.1.1 Funzioni di distribuzione ed equazione di Boltzmann 20				
		2.1.2 Distribuzioni di equilibrio termico				
		2.1.3 Collisioni e reazioni				
	2.2	Ionizzazione nei gas				
		2.2.1 Struttura atomica				
		2.2.2 Processi di ionizzazione				
	2.3	Collisioni di particelle in un gas ionizzato				
		2.3.1 Nomenclatura delle collisioni atomiche				
		2.3.2 Collisioni elettrone-atomo				
3	$\operatorname{Sim}$	Simulazioni numeriche 37				
	3.1	Descrizione del modello				
	3.2	Confronto modelli				

# Capitolo 1 Introduzione

## 1.1 Plasmi

Un plasma, considerato il quarto stadio della materia, è un gas ionizzato contenente elettroni e ioni liberi. Un plasma viene prodotto fornendo energia ad un gas in modo tale da riorganizzarne la struttura elettronica e produrre specie eccitate e ioni; i plasmi sono normalmente elettricamente quasi-neutri, cioè la densità delle particelle con carica negativa è uguale alla densità delle particelle con carica positiva. La capacità delle cariche elettriche di muoversi in risposta ai campi elettrici fa si che le particelle cariche rispondano collettivamente ai campi esterni; a basse frequenze un plasma funge da conduttore elettrico, ma a frequenze sufficientemente alte la sua risposta è più simile a quella di un mezzo dielettrico.

Quando debolmente ionizzato - la situazione più comune per le applicazioni industriali - un plasma contiene anche specie neutre come atomi, molecole e radicali liberi.

Il plasma è di gran lunga la condizione più comune della materia visibile nell'universo, sia per massa che per volume. Le stelle sono fatte di plasma e gran parte dello spazio tra esse è occupato da gas ionizzati. Ci sono grandi differenze tra questi plasmi: i nuclei delle stelle sono molto caldi e molto densi mentre i plasmi nel mezzo interstellare sono freddi e rarefatti. Contrasti simili si verificano anche ai plasmi prodotti artificialmente sulla Terra: ci sono plasmi densi caldi e plasmi meno densi più freddi.

Nella prima classe ci sono i gas completamente ionizzati utilizzati nella ricerca sulla fusione termonucleare controllata per la generazione di energia, dove l'obbiettivo è confinare un plasma abbastanza caldo e sufficientemente denso, per un tempo sufficientemente lungo in modo che i nuclei leggeri si fondano, liberando enormi quantità di energia.

L'altra classe, i plasmi più freddi e debolmente ionizzati chiamati anche plasmi a bassa temperatura, include quelli utilizzati in varie applicazioni industriali, dall'illuminazione alla lavorazione dei semiconduttori. I plasmi a bassa temperatura sono facilmente prodotti da scariche elettriche attraverso i gas utilizzando sorgenti che possono operare in un grande range di frequenza: dalla corrente continua fino alle frequenze delle microonde (GHz).

La pressione del gas è tipicamente compresa tra una frazione di un pascal e poche

volte la pressione atmosferica ( $10^5$  Pa).

Quando si lavora in corrente continua e con elettrodi emettitori, le scariche a pressione atmosferica tendono a funzionare in un regime di corrente elevata. La corrente è condotta in canali stretti in cui si forma un plasma con i suoi costituenti carichi e neutri in situazioni vicine all'equilibrio termodinamico (tutte le specie che compongono il mezzo hanno all'incirca la stessa temperatura di circa 10.000 K). Esempi familiari possono essere visti nei fulmini e negli archi delle torce elettriche per saldatura e taglio. Gli archi non sono adatti al trattamento di superfici morbide perché il gas neutro è troppo caldo.

Un forte riscaldamento del gas può essere evitato nelle scariche atmosferiche se vengono inibite le condizioni che consentono il raggiungimento dell'equilibrio termico, andando a formare i cosiddetti "plasmi non termici", in cui gli elettroni sono notevolmente più caldi degli ioni e degli atomi di gas.

Un modo per realizzare queste condizioni è con una scarica a barriera dielettrica operata in radio frequenza (DBD), in cui gli elettrodi sono coperti da un materiale dielettrico in modo che l'accumulo di carica sulla superficie estingua automaticamente la scarica prima della formazione di un arco. Queste scariche funzionano con brevi impulsi ripetitivi, spesso in modalità filamentosa. Ogni filamento trasporta una corrente molto debole, ma la densità elettronica e la temperatura locali sono sufficienti per dissociare e ionizzare una frazione piccola ma significativa del gas. Il gas neutro rimane freddo e il fluido non ha il tempo di raggiungere l'equilibrio termico durante un impulso di corrente.

I dispositivi basati su DBD stanno diventando sempre più importanti per applicazioni industriali a basso costo, come la sterilizzazione di materiali clinici e la rimozione di composti organici volatili dall'aria. In alcune circostanze alcuni gas mostrano una modalità di scarica più diffusa.

I plasmi lontani dall'equilibrio termico a bassa temperatura sono generati agevolmente su grandi scale e a basse pressioni. Un tipico apparato per generare un plasma di questo tipo è composto da una camera a vuoto, tipicamente di diversi centimetri di diametro, un flusso di gas di alimentazione ed elettrodi (o antenne) per iniettare potenza elettrica. La maggior parte del volume è occupato da plasma quasi neutro che è separato dalle pareti della camera e da altre superfici da una stretta regione di carica spaziale positiva. Questi *strati limite*, o "guaine", si estendono tipicamente su una distanza inferiore a un centimetro.

Date le condizioni del plasma, densità e temperatura, la dimensione caratteristica di uno strato è data dall'equazione di Debye (1.1):

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\epsilon T_{e,eV}}{qn_e}} \tag{1.1}$$

Dove  $T_{e,eV}$  è la temperatura elettronica [eV],  $n_e$  è la densità di numero degli elettroni  $[m^{-3}]$ , q è la carica elementare e  $\epsilon$  è la costante dielettrica del mezzo considerato. A distanze  $r > \lambda_d$  si misurano solo gli effetti collettivi e non quelli delle singole cariche. La lunghezza di Debye fornisce una misura del raggio di azione delle interazioni coulumbiane nel plasma, ovvero la distanza entro la quale si verificano separazioni di carica significative (schermaggio di Debye), e decresce al crescere della densità, perché sono disponibili più elettroni per schermare e cresce con la temperatura, che aumenta la mobilità delle cariche. La componente del plasma che più influisce sulla  $\lambda_d$  è la densità elettronica perché gli elettroni hanno in generale una mobilità molto superiore a quella degli ioni, dovuta alla minore inerzia.

Si formano come conseguenza della differenza tra la mobilità degli elettroni e degli ioni positivi. La distribuzione di potenziale elettrico nel plasma tende a confinare gli elettroni e ad accelerare gli ioni positivi nelle guaine. L'assenza di equilibrio termico nei plasmi a bassa pressione è importante per le loro applicazioni commerciali poiché la potenza elettrica viene trasferita preferenzialmente agli elettroni, che vengono riscaldati a decine di migliaia di kelvin (qualche eV), mentre le particelle pesanti rimangono quasi a temperatura ambiente. Una distribuzione di elettroni che ha una temperatura di 10.000 K possiede una coda significativa che ha energia sufficiente per dissociare le molecole del gas in specie reattive (atomi, radicali liberi e ioni). Il plasma converte così l'energia elettrica in energia chimica e interna che può essere utilizzata, ad esempio, in trattamenti superficiali.

Anche le guaine sono di grande importanza poiché a loro volta convertono localmente l'energia del campo elettrico, derivata dall'alimentazione, nell'energia cinetica diretta degli ioni che raggiungono le superfici. I campi elettrici nelle guaine tendono ad accelerare gli ioni perpendicolarmente alle superfici.

L'energia degli ioni che bombardano una particolare superficie è un parametro importante nel controllo del processo. Questi fenomeni spiegano la ricca varietà di tecnologie di elaborazione del plasma, dall'attivazione superficiale dei polimeri al drogaggio dei semiconduttori.

Le tecnologie di lavorazione al plasma sono utilizzate in molte industrie manifatturiere, in particolare nel trattamento superficiale di componenti per il settore automobilistico, aerospaziale e biomedico. Le tecnologie al plasma offrono inoltre vantaggi in termini di impatto ambientale, grazie al ridotto utilizzo di liquidi tossici, e in termini di praticità ingegneristica, grazie alla compatibilità con i processi di lavorazione su scala nanometrica.

Uno dei settori che ha maggiormente beneficiato delle tecniche di lavorazione al plasma è la microelettronica. I circuiti integrati su larga scala (VLSI) non potrebbero essere fabbricati senza tecnologie basate sul plasma.

## 1.2 Lavorazione al plasma

La lavorazione al plasma è uno dei processi chimici più utilizzato nell'industria microelettronica per la deposizione e l'incisione di film sottili. La sua applicazione si estende dalla pulizia e modifica delle superfici, alla fabbricazione di display a schermo piatto. La comprensione dei processi al plasma è oggigiorno fondamentale poiché tali processi stanno emergendo come strumenti per lo sviluppo di nuove apparecchiature. Nei processi di incisione, i reattori al plasma ad alta densità sono stati sviluppati per creare pattern inferiori a 0.25 µm con rapporti d'aspetto (rapporto tra la larghezza di una caratteristica e la sua profondità) elevati (Figura 1.1). Le sfide includono il mantenimento dell'uniformità di incisione, la selettività dell'incisione, un'elevata velocità di incisione e la riduzione del danno al substrato.



Figura 1.1: L'evoluzione dei microprocessori con dimensione critica del dispositivo e densità di imballaggio [1].

#### 1.2.1 Trattamenti al plasma per la microelettronica

I plasmi sono usati in numerosi processi microelettronici: sputtering, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), incisione al plasma, incenerimento, impianto e pulizia/modifica superficiale.

In ciascuno di essi il plasma viene utilizzato come fonte di ioni e/o neutri reattivi, ed è mantenuto in un reattore in modo da poter controllare il flusso di neutri e ioni su una superficie.

#### Deposizione al plasma

La PECVD consente la deposizione di una varietà di film sottili a temperature inferiori rispetto a quelle utilizzate nei classici reattori basati su chemical vapor deposition (CVD). Ad esempio, mentre il normale CVD di film di biossido di silicio di alta qualità richiede temperature nell'intervallo di 650-850°C, film di qualità simile possono essere depositati a 300-350°C tramite un processo al plasma. Anche in questo caso, il vantaggio dell'utilizzo dei plasmi deriva dal fatto che sono in grado di frammentare le molecole in radicali reattivi, anche a temperatura ambiente. Per la deposizione, i radicali che si concentrano sul substrato sono necessari per contribuire alla crescita del film (a differenza dell'incisione in cui la chimica è scelta in modo che i radicali reagiscano con la superficie per formare prodotti volatili). Oltre alla microelettronica, una delle applicazioni più importanti del PECVD è la fabbricazione di display a schermo piatto [2]. I display a cristalli liquidi (LCD) in particolare sono emersi come tecnologia dominante per monitor a schermo piatto.

#### Sputtering

I plasmi vengono utilizzati anche nel processo di deposizione fisica noto come sputtering, comunemente utilizzato per depositare strati metallici su circuiti a semiconduttore. Nei sistemi di deposizione sputter (Figura 1.2), un plasma a bassa pressione fornisce ioni (tipicamente  $Ar^+$ ) che vengono accelerati da un campo elettrico su un bersaglio metallico polarizzato negativamente, composto dal materiale da depositare. Gli ioni ricevono energia dall'accelerazione, e quando si scontrano con il bersaglio, gli atomi del bersaglio vengono spostati, o "sputterati", formando un plume di materiale espulso. Un substrato - posto vicino a un bersaglio di sputtering - viene efficacemente *spruzzato* con atomi dal bersaglio, costruendo alcune decine di nanometri in pochi minuti. Gli atomi espulsi si depositano su un wafer, posizionato all'interno della linea di vista dell'elettrodo target, facilitando così il trasporto del materiale vaporizzato senza riscaldare apprezzabilmente né l'elettrodo bersaglio né il wafer su cui si trova il film depositato. La qualità del film depositato spesso può essere migliorata mediante l'uso del flusso di ioni del plasma per pulire la superficie prima che inizi la deposizione e mediante riscaldamento durante la lavorazione.



Figura 1.2: Processo di deposizione mediante sputtering [1].

#### Incisione al plasma

Nell'incisione al plasma, come mostrato in Figura 1.3, il plasma produce sia neutri altamente reattivi (ad esempio cloro atomico) sia ioni che bombardano la superficie da incidere. I neutri reagiscono con la superficie per produrre specie volatili che desorbono e vengono successivamente rimosse. Il bombardamento ionico spesso aumenta la velocità d'incisione rimuovendo i contaminanti superficiali che bloccano l'incisione o migliorandone direttamente la cinetica.

I principi dell'incisione al plasma sono i seguenti. In una prima fase il substrato che porta il materiale da incidere viene ricoperto da un sottile strato (< 1  $\mu$ m) di photoresist. Il photoresist viene quindi modellato mediante esposizione ai raggi UV attraverso una maschera di contatto, che crea un elevato contrasto nella solubilità del photoresist tra le aree esposte e le aree ombreggiate. Il modello in ombra della maschera viene quindi sviluppato nel photoresist mediante chimica umida per ottenere aree aperte nello strato di photoresist. Il wafer modellato viene quindi trasferito in un reattore al plasma.

Nel caso di materiali a base di silicio, il gas di processo è solitamente composto da uno o più tipi di molecole contenenti alogeni (es.  $CF_4$ ,  $SF_6$ ,  $CL_2$ , HBr). Il gas viene introdotto nel reattore dove, viene dissociato dall'impatto con gli elettroni, formando specie reattive.



Figura 1.3: Incisione con ioni di cloro di polisilicio modellato con photoresist. Le maggiori specie reattive nel plasma includono ioni di cloro energetici  $(Cl^+)$  e neutri reattivi  $(Cl, Cl_2, SiCl_2)$ .

Nel caso di  $SF_6$ , per esempio, si verificano reazioni con gli elettroni (e<sup>-</sup>) come

$$e^- + SF_6 \longrightarrow SF_5 + F + e^-,$$
  
 $e^- + SF_6 \longrightarrow SF_4 + 2F + e^-,$   
 $e^- + SF_6 \longrightarrow SF_2 + F_2 + 2F + e^-.$ 

Gli atomi di fluoro (F) nella fase gassosa (g) sono un efficace agente d'incisione del silicio, reagendo con una superficie (fase solida, s) per formare un prodotto di incisione volatile che può essere espulso:

$$4 \operatorname{F}(g) + \operatorname{Si}(s) \longrightarrow \operatorname{SiF}_4(g) \cdot$$

In assenza di bombardamento di ioni e di effetti cristallografici, l'incisione procederà ugualmente in tutte le direzioni, cioè isotropicamente, poiché gli atomi incidenti arrivano senza alcuna direzione preferenziale, come mostrato in Figura 1.4(a).

I processi di incisione a umido (che utilizzano acidi o basi acquose) e i processi di incisione al plasma a base chimica sono tipicamente isotropi e non sono adatti per l'incisione ad alto rapporto di aspetto.

Nel 1979, utilizzando una combinazione di atomi e fasci di ioni, Coburn e Winters [3] hanno dimostrato che gli ioni energetici che arrivano su una superficie aumentano l'efficacia dell'incisione con atomi neutri di oltre un ordine di grandezza.

Questa sinergia è facilmente sfruttabile nei reattori al plasma perché i plasmi forniscono naturalmente radicali neutri attivi e ioni energetici che vengono accelerati nelle guaine.



Figura 1.4: (a) Incisione chimica isotropa; (b) Incisione con ioni reattivi anisotropi.

Inoltre, a causa delle guaine, gli ioni hanno traiettorie perpendicolari alla superficie, e si è visto come aumentino considerevolmente la velocità di incisione perpendicolare alla superficie, esercitando al contempo poca influenza sull'incisione della parete laterale.

Pertanto, l'incisione in presenza di bombardamento ionico tende ad essere anisotropa. L'uso deliberato di ioni energetici per aumentare il tasso delle reazioni di incisione è noto come "incisione ionica reattiva". Sebbene gli ioni possano introdurre utilmente l'anisotropia nell'incisione, di solito non è sufficiente per ottenere il livello molto elevato di controllo del profilo richiesto nella tecnologia CMOS (complementary metal-oxide semiconductor). Sono state quindi introdotte sostanze chimiche polimerizzanti per aggiungere un rivestimento che inibisce l'incisione su determinate superfici. I gas fluorocarburi come CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> sono noti per essere polimerizzanti e sono abitualmente utilizzati per incidere materiali dielettrici nella microelettronica.

Al fine di controllare il grado di polimerizzazione, spesso viene aggiunto ossigeno al gas per favorire la formazione di  $CO_2$  sulla superficie, competendo così con la crescita del film. La polimerizzazione è anche un modo molto efficiente per controllare la selettività di un processo, cioè, la capacità di incidere un materiale specifico senza intaccare lo strato sottostante costituito da un altro materiale. Un classico esempio è la capacità del plasma  $CF_4/O_2$  di modificare le velocità di incisione relative di Si e SiO<sub>2</sub> e quindi la selettività. Una miscela ricca di ossigeno inciderà il Si puro più velocemente di SiO<sub>2</sub> mentre una miscela povera di ossigeno incide SiO<sub>2</sub> più veloce del Si puro.

I plasmi di fluorocarburi hanno ricevuto molta attenzione perché un gran numero di fasi del processo nella produzione di circuiti integrati di silicio implicano l'incisione differenziale di silicio e biossido di silicio [4–6]. L'incisione al plasma è ancora utile per rimuovere grandi quantità di materiale nella cosiddetta "incisione profonda" (dell'ordine delle decine di micrometri di profondità) [7]. Questo viene utilizzato nella fabbricazione di sistemi microelettromeccanici (MEMS), basati su ingranaggi in miniatura, perni, collegamenti, cantilever, canali per fluidi e altri componenti incisi su substrati di silicio.



Figura 1.5: Struttura profonda su scala micrometrica incisa in SiC utilizzando un plasma elicoidale  $SF_6/O_2$ .

L'incisione profonda di questi materiali richiede sorgenti di plasma ad alta densità per mantenere i tempi di elaborazione entro i limiti. Un esempio dell'incisione profonda del carburo di silicio è mostrato nella Figura 1.5, dove è stato utilizzato un plasma Helicon per formare un plasma denso in una miscela di SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> [8–10].

## 1.3 Circuiti Integrati

I circuiti integrati (CI) sono costituiti da diversi strati di film sottili di semiconduttori, dielettrici e conduttori, modellati in situ e interconnessi da un'architettura molto complessa di piste conduttrici (vedi Figura 1.6).



Figura 1.6: Interconnessioni dielettriche metalliche multilivello nei circuiti VLSI.

I film sottili vengono depositati mediante processi al plasma e sono attaccati da plasmi reattivi in modo da formare pattern dell'ordine di poche decine di nanometri. L'elemento fondamentale nella progettazione di un circuito integrato su larga scala è il transistor ad effetto di campo metallo-ossido-semiconduttore (MOSFET) (vedi Figura 1.7).

Più comunemente il transistor è realizzato in uno strato di silicio posto su un substrato di semiconduttore di silicio a cristallo singolo. Il dispositivo regola il flusso di corrente da una regione di "source" a una regione di "drain" tramite un canale controllato da un elettrodo di gate. L'elettrodo di gate è isolato dal canale mediante pochi nanometri di dielettrico, solitamente biossidi di silicio. Una descrizione comune dell'evoluzione della tecnologia microelettronica si basa su quella che è nota come legge di Moore. La previsione fatta da Gordon Moore nel 1965 era che il numero di transistor sul chip del circuito integrato più complesso sarebbe raddoppiato all'incirca ogni due anni. Si è rivelata una guida straordinariamente valida per lo sviluppo del mercato dei circuiti integrati, uno sviluppo reso possibile dai processi basati sul plasma.



Figura 1.7: La struttura di un circuito integrato di silicio nella regione di un MO-SFET in cui un elettrodo di gate controlla la formazione di un canale di silicio di tipo n tra le regioni di source e drain.

## 1.4 Propulsione al plasma

Un veicolo spaziale con propulsione a razzo in volo libero riceve un'accelerazione dall'espulsione della massa imbarcata (il propellente). La sua equazione del moto è derivata da un'equazione di forza che bilancia i tassi di variazione della quantità di moto del veicolo spaziale e della materia espulsa:

$$m\dot{v} = -\dot{m}v_q \tag{1.2}$$

dove m è la massa totale del veicolo spaziale (incluso il carburante non speso) in un dato momento,  $\dot{v}$  è la sua accelerazione,  $v_g$  è la velocità di espulsione del propellente (relativa al veicolo spaziale) e  $\dot{m}$  è il tasso di variazione della massa totale del veicolo spaziale a causa dell'espulsione di massa ( $\dot{m} < 0$ ).

La sfida per la propulsione spaziale è raggiungere le più alte velocità di scarico possibili e ionizzare completamente il propellente per sfruttarlo al meglio. Questo può essere visto chiaramente dopo l'integrazione dell'eq. (1.2) tra la massa iniziale  $m_0$  e la massa finale  $m_f$ , per una velocità di scarico costante, che fornisce:

$$\Delta v = v_g \ln \frac{m_0}{m_f} \tag{1.2}$$

mostrando che per una data riduzione di massa, la variazione della velocità del veicolo spaziale durante un dato periodo di accelerazione è proporzionale a  $v_g$ . Per caratterizzare un propulsore solitamente vengono usate due grandezze: la spinta  $T = \dot{m}v_g$  e l'impulso specifico  $I_s = v_g/g$ , dove g è l'accelerazione dovuta alla gravità terrestre al livello del mare.

#### 1.4.1 Tipologie di propulsori

Le tecniche di propulsione elettrica [11] possono essere suddivise in tre categorie: (1) propulsione elettrotermica, in cui il propellente viene riscaldato elettricamente e quindi espanso termodinamicamente tramite un ugello; (2) propulsione elettrostatica, in cui le particelle di propellente ionizzato vengono accelerate da un campo elettrico; (3) propulsione elettromagnetica, in cui la corrente guidata attraverso un plasma propellente interagisce con un campo magnetico interno o esterno per fornire una forza di volume.

Si elencano i sistemi più utilizzati.

#### Resistojet e arcjet

In un resistojet il gas viene riscaldato attraverso la parete della camera o una bobina di riscaldamento mentre in un arcjet il gas viene riscaldato da un arco elettrico. Il gas propellente viene quindi accelerato a valle attraverso un ugello. Questi propulsori hanno un impulso specifico limitato (inferiore a 1000 s) e affrontano sfide tecnologiche a causa delle alte temperature richieste.

#### Propulsori ionici

Gli ioni positivi vengono creati in un plasma (DC, RF o microonde, solitamente magnetizzato) e accelerati attraverso una griglia polarizzata in DC. Per mantenere un equilibrio di carica complessivo, il fascio di ioni deve essere neutralizzato a valle, tramite un filamento termoionico o qualche altra fonte di elettroni. I propulsori elettrostatici sono stati impiegati con successo e possono fornire valori molto elevati di impulso specifico. Tuttavia, l'erosione delle griglie in accelerazione da parte di ioni energetici ne limita la durata.

#### Propulsori ad effetto Hall

In un propulsore Hall [12], gli elettroni emessi da un catodo esterno entrano in un canale anulare dove sono parzialmente confinati da un campo magnetico radiale mentre diffondono verso l'anodo, all'estremità chiusa del canale, spinti da un campo elettrico assiale (Figura 1.8). Gli elettroni si muovono a spirale attorno al campo magnetico a causa della forza di Lorentz che agisce sulle particelle cariche. Sotto l'influenza combinata dei campi elettrici e magnetici perpendicolari applicati si ha una deriva netta di elettroni attorno al canale anulare formando la cosiddetta corrente di Hall che è perpendicolare ad entrami i campi in direzione azimutale. Questi elettroni confinati ionizzano il gas (tipicamente xeno) per creare ioni positivi che vengono a loro volta accelerati fuori dall'estremità aperta del canale dal campo assiale che sostiene la scarica tra anodo e catodo.Il plasma nella regione di



Figura 1.8: Schema di un propulsore ad effetto Hall

accelerazione è magnetizzato e quasi neutro. Una parte degli elettroni emessi dal catodo esterno servono a neutralizzare il fascio di ioni mentre fuoriesce dal canale. I miglioramenti delle prestazioni di questi dispositivi mirano principalmente a ridurne i tassi di erosione e la dispersione del plume.

#### Propulsori al plasma magnetoplasmadinamici e pulsati

Il propulsore magnetoplasmadinamico (MPDT) ha una geometria coassiale con un anodo cilindrico e un catodo centrale. Il gas viene ionizzato da una scarica elettrica tra la punta del catodo e l'anodo circostante. La corrente che scorre negli elettrodi produce un campo magnetico azimutale che interagisce con la corrente di scarica.

Le cariche in movimento che formano la corrente di scarica, sia ioni che elettroni, sono spinte fuori dalla uscita del dispositivo dalla forza di Lorentz. Poiché il plasma neutro viene espulso, non è necessario un neutralizzatore separato. Tuttavia, la potenza richiesta per raggiungere un'elevata efficienza è molto elevata (100 kW), quindi gli MPDT sono considerati solo un'opzione per la propulsione ad alta potenza.

Il campo magnetico della corrente di scarica viene utilizzato anche nei propulsori al plasma pulsato. Qui una lastra di politetrafluoroetilene (PTFE), caricata a molla, viene spinta in una parte dello spazio formato tra due elettrodi planari, tra i quali viene innescata una scarica pulsata ad alta tensione. Il propellente può includere materiale asportato dal PTFE; esso viene poi ionizzato dalla scarica stessa e accelerato, come nel MPDT, dall'azione combinata dei campi elettrici e magnetici.

Tipo	Range
DC o bassa frequenza	$f < 1 \mathrm{MHz}$
radiofrequenza $(RF)$	1 < f < 500  MHz, comunemente $13.56  MHz$
microonde	$0.5 < f < 10 \mathrm{GHz}$ , comunemente $2.45 \mathrm{GHz}$

Tabella 1.1: Intervalli di frequenza per sorgenti al plasma

## 1.5 Plasmi a radiofrequenza: modalità E, H e W

I reattori al plasma utilizzati per l'incisione e/o PECVD sono spesso alimentati a frequenze comprese tra 1 MHz e 200 MHz, ovvero all'interno del dominio della radiofrequenza (RF). La frequenza di lavoro maggiormente usata è 13.56 MHz.

I plasmi per effettuare lavorazioni possono essere generati anche da scariche in corrente continua e a bassa frequenza, o da microonde. La Tabella 1.1 fornisce una classificazione della frequenza per i vari tipi dei reattori più comuni. Nella parte a frequenza più bassa del range RF tutte le specie cariche - ad eccezione di quelle ioniche particolarmente pesanti - sono in grado di seguire istantaneamente l'evoluzione del campo in radiofrequenza. Al contrario, nella parte a frequenza più alta del range RF tutte le specie ioniche - a causa della inerzia superiore rispetto agli elettroni - rispondono solo al valore medio del campo applicato. In tutta la gamma RF, gli elettroni sono in grado di rispondere istantaneamente ai campi.

I campi elettromagnetici RF possono essere generati in molti modi, ad esempio applicando una tensione RF su due elettrodi paralleli o facendo circolare correnti RF in bobine o antenne immerse nel plasma o separate da esso da una barriera dielettrica. I campi elettromagnetici si accoppieranno agli elettroni nel plasma e trasferiranno loro energia per sostenere il plasma.

I due classici reattori RF utilizzati nell'industria sono il reattore al plasma ad accoppiamento capacitivo (CCP), uno schema del quale è mostrato nella Figura 1.9 (a), e il reattore al plasma ad accoppiamento induttivo (o trasformatorico) (ICP, TCP) mostrato nella Figura 1.9 (b). Il reattore CCP sviluppato negli anni '70 comprende due elettrodi paralleli, separati da uno spazio di pochi centimetri, posti in una camera a vuoto. Gli elettrodi sono pilotati da una sorgente di alimentazione RF tipicamente di  $\approx 1 \,\text{kW}$  e ad una frequenza tipica di 13.56 MHz; la densità del plasma in un CCP è tipicamente intorno a  $10^{15} - 10^{16} \,\text{m}^{-3}$ .

In tali reattori, il livello di potenza RF applicato agli elettrodi controlla contemporaneamente il flusso ionico al substrato e l'energia con cui gli ioni vi arrivano. La mancanza di un controllo indipendente del flusso ionico e dell'energia ionica è una grave limitazione dei CCP a frequenza singola. Per superare questa limitazione sono stati introdotti sistemi a doppia frequenza, per i quali la forma d'onda RF applicata è la somma di due componenti controllabili indipendentemente.

I sistemi ICP spesso utilizzano anche due alimentatori RF. Il primo alimenta una bobina, solitamente esterna al plasma e separata da esso da una barriera dielettrica. La corrente RF che scorre nella bobina genera un'onda che decade a distanza di pochi centimetri nel plasma. Questo induce corrente RF nel plasma e trasferisce energia agli elettroni; cioè, controlla la densità del plasma. L'efficienza di accoppiamento è nettamente superiore rispetto ai CCP a singola frequenza, consentendo di raggiungere densità di plasma più elevate, dell'ordine di  $10^{16} - 10^{18}$  m<sup>-3</sup>.



Figura 1.9: Schema dei reattori accoppiati capacitivamente (a) e accoppiati induttivamente (b)

Il secondo alimentatore viene utilizzato per polarizzare il supporto del substrato e quindi per controllare l'energia ionica. Gli ICP sono abitualmente utilizzati per incidere metalli e silicio nella fabbricazione microelettronica.

Queste due diverse famiglie di reattori, CCP e ICP, sono solitamente associate a due regimi, il cosiddetto modo E (elettrostatico) per l'accoppiamento capacitivo e il cosiddetto modo H (elettromagnetico) per l'accoppiamento induttivo. I reattori induttivi con una bobina esterna generalmente iniziano in modalità E e subiscono una transizione E - H quando la densità del plasma raggiunge un livello critico quando la potenza della bobina aumenta [13].

La transizione E - H è instabile quando si utilizzano gas elettronegativi (gas di legame che portano alla produzione di ioni negativi nel plasma) [14, 15]. Gli studi hanno anche dimostrato che i CCP possono anche esibire transizioni di modalità (da E a H) se sono guidati ad alta frequenza a causa di un campo indotto parallelo all'elettrodo [16, 17]. Infine, c'è un terzo regime che accoppia l'energia dai campi RF al plasma, noto come W. Per densità di elettroni superiori a quelle riscontrate nelle tipiche scariche CCP e ICP, i disturbi alle radiofrequenze non si propagano in assenza di un campo magnetico statico. Per i plasmi alimentati in RF deve dunque essere presente un campo magnetico di questo tipo. Un'antenna viene utilizzata per generare un'onda elicoidale che si propaga lontano dall'antenna nel bulk del plasma dove l'energia dell'onda viene assorbita dagli elettroni.

L'accoppiamento di energia nella modalità W permette di raggiungere densità superiori a  $10^{19}$  m<sup>-3</sup> e in volumi maggiori di quelli ottenibili da un ICP H.

I reattori Helicon sono stati quindi utilizzati per applicazioni di trattamento al plasma che richiedono flussi di ioni elevati, ad esempio nel contesto dell'incisione profonda di materiali duri [10].

Sembrano anche molto promettenti come stadio di ionizzazione dei propulsori al

plasma a causa della loro capacità di produrre plasmi altamente ionizzati [18, 19]. La Figura 1.10 illustra la differenza tra eccitazione induttiva ed onda elicoidale.



Figura 1.10: Colonne cilindriche di plasma eccitate da correnti esterne. A sinistra: il plasma è sostenuto da correnti guidate dal campo elettrico RF indotto nel plasma in risposta alla corrente RF esterna; l'intensità del campo diminuisce con la distanza dalla bobina esterna. A destra: l'antenna determina il percorso della corrente in modo tale che le onde elicoidali si propaghino assialmente: il plasma è sostenuto dall'energia ceduta da queste onde.

## Capitolo 2

## Dinamica del plasma ed equilibrio

Un modo per modellare la dinamica del plasma contenuto in un reattore sarebbe quello di calcolare rigorosamente la traiettoria di ciascuna delle particelle cariche usando le leggi di Newton. Questo non è fattibile per molte ragioni:

- 1. il numero di particelle cariche è troppo grande date le densità tipiche  $(10^{16} 10^{18} \text{m}^{-3})$  e il volume del reattore (pochi litri);
- 2. le particelle cariche si muovono in risposta alla forza elettromagnetica (Lorentz) associata ai campi elettromagnetici, che in questo caso sono generati dalla presenza e dal movimento di tutte le altre particelle cariche, cioè dalla carica e dalle densità di corrente locali (il problema non è lineare);
- 3. le particelle subiscono collisioni che modificano le loro velocità ed energie su scale temporali molto brevi.

Il primo livello di semplificazione del problema di cui sopra si ottiene nelle simulazioni al computer particle-in-cell (PIC). L'idea alla base del metodo PIC è infatti quella di risolvere simultaneamente la legge di Newton e i campi elettromagnetici, comprese le collisioni tra le particelle. Tuttavia, la differenza tra un plasma simulato e un plasma reale sta nella rappresentazione delle cariche, dei campi e dello spaziotempo in cui si verificano i fenomeni.

In una simulazione PIC un gran numero di particelle cariche vicine è rappresentato da una "super-particella"; essa ha lo stesso rapporto carica-massa di quello delle particelle reali. Il gran numero di cariche in un plasma viene così sostituito da un numero molto più piccolo di queste super-particelle. Il tempo e lo spazio vengono discretizzati e i calcoli dei campi elettromagnetici e dei moti delle super-particelle vengono eseguiti in modo iterativo fino al raggiungimento di uno stato stazionario.

Le simulazioni PIC sono utili per comprendere i sottili fenomeni cinetici, ma il tempo di calcolo richiesto è spesso troppo lungo per modellare il comportamento macroscopico generale del plasma, soprattutto per casi 2D e 3D. Da un punto di vista analitico, esistono due approcci alla modellizzazione della dinamica del plasma: uno basato sulla teoria cinetica e l'altro basato sulla teoria dei fluidi.

Il primo è un approccio microscopico e si basa sulla meccanica statistica. Vengono introdotte le funzioni di distribuzione della velocità (o dell'energia),  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , e l'evoluzione di queste distribuzioni è risolta mediante leggi di conservazione.

La teoria cinetica è utile per modellare interazioni non lineari onda-particella e fenomeni senza collisioni come il riscaldamento stocastico. La conoscenza della funzione di distribuzione della velocità è importante anche nei calcoli dettagliati dei coefficienti di trasporto e di reazione. Tuttavia, i calcoli cinetici sono troppo complicati per descrivere il comportamento macroscopico di un reattore al plasma. Per questo, grandezze macroscopiche come la densità del fluido n, la velocità del fluido,  $\mathbf{u}$ , ecc. sono ottenuti da integrazioni sulla velocità della funzione di distribuzione  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ .

## 2.1 La prospettiva microscopica

#### 2.1.1 Funzioni di distribuzione ed equazione di Boltzmann

La teoria cinetica dei gas è un utile punto di partenza da cui apprezzare la visione microscopica dei plasmi. Si considerino N particelle con distribuzione casuale di posizione ( $\mathbf{r}$ ) e velocità ( $\mathbf{v}$ ).

La funzione di distribuzione della velocità  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  definisce il numero di particelle presenti in un dato momento t all'interno del volume elementare a sei dimensioni dello spazio delle fasi  $dxdydz \times dv_xdv_ydv_z$ .

È possibile esprimere questo volume elementare in una notazione più compatta, cioè  $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ . Il numero di particelle dN nel volume  $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$  nell'intorno della posizione  $\mathbf{r}$ , con velocità intorno  $\mathbf{v}$ , è così definito:

$$dN = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}.$$
(2.1)

Definita la funzione di distribuzione della velocità, è possibile utilizzarla per calcolare quantità macroscopiche. Queste quantità macroscopiche sono determinate calcolando i momenti della funzione di distribuzione. Il primo di questi è la densità delle particelle, definita come:

$$n(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \mathrm{d}^{3}\mathbf{v}.$$
 (2.2)

Il valore medio di qualsiasi quantità in una distribuzione di particelle si trova in meccanica statistica integrando la distribuzione pesata da quella quantità, diviso per il numero totale di particelle. È consuetudine denotare questo processo con parentesi angolate, quindi ad esempio la velocità media, chiamata anche velocità di deriva, è:

$$\langle \mathbf{v}(\mathbf{r},t) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \mathrm{d}^{3} \mathbf{v}}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \mathrm{d}^{3} \mathbf{v}};$$
(2.3)

per la velocità di deriva è spesso data la notazione più concisa  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ . Il flusso totale di particelle può quindi essere definito come:

$$\Gamma(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},t)\mathbf{u}(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\mathrm{d}^{3}\mathbf{v}.$$
 (2.4)

Allo stesso modo, la densità di energia cinetica totale nella distribuzione è data da:

$$w = n(\mathbf{r}, t) < \frac{1}{2}mv^2 > = \frac{1}{2}m\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}v^2f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\mathrm{d}^3\mathbf{v},$$
(2.5)

dove m è la massa della specie considerata. La densità di energia cinetica può essere suddivisa in due componenti, una associata al moto casuale delle particelle e l'altra associata alla deriva netta:

$$w = \frac{3}{2}p(\mathbf{r},t) + n(\mathbf{r},t)\frac{1}{2}m\mathbf{u}(\mathbf{r},t)^{2}; \qquad (2.6)$$

il primo termine è identificato con la densità di energia interna, quindi  $p(\mathbf{r}, t)$  è la pressione isotropa, e il secondo termine è dovuto al flusso netto di quantità di moto. Quando la velocità di deriva è zero, cioè per funzioni di distribuzione simmetriche, il flusso di quantità di moto netto è zero e la densità di energia cinetica è proprio proporzionale alla pressione. Le funzioni di distribuzione obbediscono a un'equazione di conservazione che ha la forma di un'equazione di continuità. Le particelle entrano ed escono da un volume elementare dello spazio delle fasi e possono essere prodotte da collisioni ionizzanti, o distrutte per ricombinazione, all'interno di questo volume. L'equazione che governa l'evoluzione della distribuzione è detta equazione di Boltzmann, ed è data da:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c, \tag{2.7}$$

dove la forza che agisce sulle particelle cariche è  $\mathbf{F} = q[\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}]$ , insieme alla carica delle particelle q, e  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  rispettivamente i campi elettrici e magnetici locali. Il membro di destra dell'equazione (2.7) è una rappresentazione simbolica dei processi di collisione e in pratica può essere difficile impostare un modello per ciò che questo simbolo rappresenta. I momenti di velocità di questa equazione consentono di costruire le equazioni del fluido.

#### 2.1.2 Distribuzioni di equilibrio termico

L'equazione (2.7) segue l'evoluzione della funzione di distribuzione in risposta alle forze elettromagnetiche agenti sulle particelle cariche e ai vari processi di rilassamento compresi molti tipi di collisioni. Tuttavia, all'interno di un plasma, la funzione di distribuzione degli elettroni in particolare è spesso vicina a una distribuzione di equilibrio termico chiamata distribuzione di Maxwell (o anche Maxwell-Boltzmann). La distribuzione Maxwelliana mette in relazione la temperatura, l'energia media e la velocità media degli elettroni. Tuttavia, nel calcolo dei coefficienti di reazione di ionizzazione o di eccitazione, a volte è importante tenere conto della deviazione dell'effettiva distribuzione delle energie degli elettroni rispetto ad una Maxwelliana. Successivamente la dipendenza spaziale e temporale della funzione di distribuzione non verrà scritta esplicitamente, quindi  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \longrightarrow f(\mathbf{v})$ .

La distribuzione di velocità tridimensionale Maxwelliana è data da

$$f(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right)$$
(2.8)

dove m è la massa, T la temperatura, v la velocità e n è la densità di numero di particelle definita nell'eq. (2.2).

La funzione di distribuzione  $f(\mathbf{v})$  è proporzionale al numero di particelle con velocità



Figura 2.1: Distribuzione di velocità Maxwelliana monomensionale normalizzata così che l'area sotto la curva sia unitaria:  $f_0(v_x) = (m/2\pi kT)^{\frac{1}{2}} \exp(mv_x^2/2kT)$ .

comprese tra  $\mathbf{v} \in \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ . La figura 2.1 mostra la componente della distribuzione della velocità, che si ottiene integrando per  $v_y \in v_z$ :

$$f(v_x) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right).$$
(2.9)

Usando le equazioni (2.4) e (2.5), si possono valutare quantità macroscopiche rilevanti. Come prima nota si ha che il flusso netto di particelle, eq. (2.4), in qualsiasi direzione deve essere zero, perché la distribuzione è simmetrica e quindi la velocità di deriva è zero. Si può valutare una velocità caratteristica facendo la media  $|\mathbf{v}| = v$ sulla distribuzione:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x^2 \mathrm{d}v_y^2 \mathrm{d}v_z^2.$$
(2.10)

Poiché la distribuzione di velocità Maxwelliana è isotropa (uguale in tutte le direzioni), la distribuzione può anche essere espressa interamente in termini di velocità scalare piuttosto che di vettore velocità,  $\mathbf{v}$ , e delle sue componenti,  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ . Questo semplifica l'integrale nell'eq. (2.10).

La distribuzione della velocità  $f_s(v)$  fornisce la proporzione di particelle con velocità comprese tra  $v \in v + dv$ :

$$f_s(v) = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right),\tag{2.11}$$

dove il fattore  $4\pi$  rappresenta un'integrazione su tutti gli angoli in cui possono puntare le traiettorie delle particelle. La densità viene ora calcolata integrando su tutte le possibili velocità:

$$n = \int_0^\infty f_s(v) \mathrm{d}v. \tag{2.12}$$

La velocità media di una particella è quindi definita da:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v.$$
 (2.13)

Questa velocità media, < v >, viene spesso fornito anche dei simboli  $\bar{v}$  o  $\bar{c}$ . Valutando l'integrale nell'eq. (2.13) fornisce:

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{2.14}$$

Gli elettroni hanno una piccola massa e, nei plasmi prodotti da scariche elettriche, una temperatura elevata. Utilizzando il valore tipico di  $T \approx 30\,000\,\mathrm{K}$ ,  $\bar{v}_e \approx 1 \times 10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ . Questo è molto più grande delle tipiche velocità di deriva osservate nel plasma. Al contrario, gli ioni sono particelle pesanti e sono vicini alla temperatura ambiente, tipicamente  $T \approx 500\,\mathrm{K}$ , quindi per ioni di argon  $\bar{v}_i \approx 500\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ ; gli ioni lasciano il plasma con velocità di deriva significativamente maggiori di  $\bar{v}_i$ . Pertanto, ad eccezione della regione centrale di un plasma, gli ioni sono lontani dall'equilibrio termico.

In modo simile, la distribuzione isotropa delle velocità delle particelle può essere riformulata come una distribuzione nello spazio energetico con  $f_e(\varepsilon)$  essendo il numero di particelle con energia cinetica compresa tra  $\varepsilon \in \varepsilon + d\varepsilon$ :

$$f_e(\varepsilon) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$
(2.15)

La densità di energia cinetica può essere ricavata dalla distribuzione della velocità moltiplicando la distribuzione dell'energia per  $\varepsilon = mv^2/2$  e integrando su tutte le energie:

$$\omega = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{2}nkT.$$
(2.16)

Fino a quando  $w \equiv n < \varepsilon >$ , l'energia cinetica media di una particella è  $3/2 \ kT$ . La distribuzione è isotropa e ogni particella è libera di muoversi in tre direzioni indipendenti, suggerendo che l'energia media corrisponda a  $1/2 \ kT$  in ciascuno dei tre gradi di libertà traslazionali.

Sebbene il flusso termico casuale delle particelle sia zero per una distribuzione Maxwelliana, è utile avere una misura locale del flusso che attraversa un particolare piano in qualsiasi momento come conseguenza del movimento termico delle particelle. Per le particelle che attraversano il piano x-y in direzione z positiva, questo è determinato integrando su tutte le componenti della velocità in x e in y, ma solo per le componenti positive di z:

$$\Gamma_{random} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{0}^{\infty} v_z \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_z.$$
(2.17)

La soluzione di questo integrale è:

$$\Gamma_{random} = n \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{2.18}$$



Figura 2.2: Distribuzione di energia Maxwelliana normalizzata in modo che l'area sotto la curva sia unitaria:  $f_e(\varepsilon) = (2/\sqrt{\pi})(\varepsilon/kT)^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT)$ .

Utilizzando l'espressione per la velocità termica nell'eq. (2.14), questo può anche essere scritto:

$$\Gamma_{random} = \frac{n\bar{v}}{4}.$$
(2.19)

Data la grande differenza tra la velocità media degli elettroni e la velocità media degli ioni, il flusso termico degli elettroni che si dirigono verso i confini del plasma è molto grande rispetto al flusso termico degli ioni che lasciano il plasma. Ioni ed elettroni vengono creati in ugual misura all'interno del volume del plasma e il principale meccanismo di perdita è spesso la ricombinazione alle pareti. Quindi, per mantenere l'equilibrio di flusso alla parete in regime stazionario il potenziale nel plasma deve essere maggiore del potenziale alla parete.

Vicino alle pareti il potenziale è minore rispetto al centro del plasma. Chiamando  $\Delta\phi$  solo elettroni con sufficiente velocità perpendicolare,  $v_z > \sqrt{2e\Delta\phi/m}$ , possono raggiungere le pareti.

Il flusso di *particelle* che lascia il plasma è lo stesso che raggiunge le pareti; esso è,

$$\Gamma_{parete} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{\sqrt{2e\Delta\phi/m}}^{\infty} v_z \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_z.$$
(2.20)

Valutando l'integrale nell'eq. (2.20) si ha:

$$\Gamma_{parete} = \frac{n\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{e\Delta\phi}{kT}\right).$$
(2.21)

Il flusso di *energia* in uscita dal plasma può essere calcolato in modo simile:

$$Q = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{\sqrt{2e\Delta\phi/m}}^{\infty} v^2 v_z \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_z.$$
(2.22)

Questo può essere mostrato per dare:

$$Q = \left[\frac{n\bar{v}}{a}\exp\left(-\frac{e\Delta\phi}{kT}\right)\right](2kT + e\Delta\phi).$$
(2.23)

Il flusso di energia che lascia il plasma non è uguale al flusso di energia che raggiunge la parete perché parte dell'energia si deposita nel campo elettrostatico al confine del plasma. La quantità di flusso di energia che raggiunge la parete è solo:

$$Q_w = \left[\frac{v\bar{v}}{a}\exp\left(-\frac{e\Delta\phi}{kT}\right)\right]2kT.$$
(2.24)

Il termine tra parentesi quadre è solo il numero di particelle perse nel muro per metro quadrato al secondo. L'energia cinetica media trasportata da ogni particella che sfugge è quindi 2kT.

#### 2.1.3 Collisioni e reazioni

I diversi tipi di particelle in un plasma (elettroni, ioni, atomi, radicali liberi, molecole) interagiscono nel volume attraverso processi di collisione che avvengono su scale temporali molto brevi. Queste collisioni possono essere *elastiche* (senza perdita di energia cinetica totale) o *anelastiche* (con trasferimento tra l'energia cinetica e l'energia interna delle particelle in collisione).

Per il semplice caso di gas nobili debolmente ionizzati, le collisioni più frequenti che coinvolgono particelle cariche sono incontri elastici con atomi neutri.

Le collisioni tra particelle cariche (elettrone-elettrone, elettrone-ione e ione-ione) non sono frequenti e la ricombinazione diretta elettrone-ione è solitamente trascurabile nei plasmi a bassa e media densità a bassa pressione. Di conseguenza, le particelle cariche tendono a generarsi nel volume del plasma per ionizzazione e perdersi alle pareti e in altre superfici.

Generalmente si suppone che il processo di ionizzazione per impatto elettronico sia un processo a singolo stadio. In pratica in alcuni casi si verifica una ionizzazione a più stadi, ma questo è un processo raro a meno che non ci siano stati intermedi (metastabili) a vita più lunga che possono fungere da serbatoi di energia in attesa dell'arrivo di elettroni successivi.

I sistemi di incisione o deposizione utilizzano anche plasmi formati in gas molecolari. La situazione è più complicata, con un ruolo importante anche nelle reazioni chimiche tra atomi, radicali liberi e molecole. Queste specie aggiuntive interagiscono nel volume e sulle superfici. Di conseguenza, anche la dinamica delle particelle cariche viene modificata. Gli elettroni possono attaccarsi alle molecole nella fase gassosa (un altro meccanismo di perdita di elettroni) e gli ioni positivi possono ricombinarsi nel volume del plasma con ioni negativi: entrambi questi fattori vanificano l'ipotesi semplificativa della produzione in volume e perdita a parete.

La descrizione matematica completa delle collisioni è complessa, per questo ci si limita a sviluppare i modelli più semplici attraverso i quali è possibile acquisire una visione generale, piuttosto che coprire ogni eventualità [4,20].

#### Sezione d'urto, libero cammino medio e frequenza di collisione

Le descrizioni più semplici delle collisioni binarie, siano esse elettrone-atomo, atomo-atomo o ione-atomo, suppongono che la situazione sia quella di un proiettile costituito da una sfera rigida che interagisce con una sfera rigida bersaglio. Si consideri una lastra di gas, di spessore dx e di area A, contenente  $n_g$  atomi di gas identici per unità di volume. Si assuma che la lastra sia bombardata da un fascio uniforme di piccoli proiettili, con flusso di particelle  $\Gamma$ . Ognuno degli  $n_gAdx$  atomi di gas incidenti presenta una sezione d'urto a cui verrà assegnato il simbolo  $\sigma$ . La sezione d'urto è proporzionale alla probabilità di collisione - le collisioni sono due volte più probabili se la sezione d'urto dei bersagli è raddoppiata.

In genere si assume che le particelle che colpiscono i bersagli vengano disperse fuori dal fascio incidente. Passando attraverso la lastra, il flusso dei proiettili diminuirà in proporzione all'area totale dei bersagli. Considerando la proporzione del raggio diffuso dalle collisioni con bersagli nella lastra, la perdita di flusso dopo aver attraversato la lastra è:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\Gamma} = -n_g A \mathrm{d}x \frac{\sigma}{A} = -n_g \sigma \mathrm{d}x. \tag{2.25}$$

Integrando l'equazione (2.25) mostra che il flusso del fascio decade esponenzialmente:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),\tag{2.26}$$

con una caratteristica lunghezza di decadimento,  $\lambda = 1/(n_g \sigma)$ , che prende il nome di libero cammino medio tra le collisioni. Se le particelle nel fascio incidente viaggiano tutte ad una velocità v, il tempo caratteristico tra le collisioni è  $\tau = \lambda/v$ , e la frequenza di collisione è:

$$\nu = \tau^{-1} = n_g \sigma v = n_g K; \tag{2.27}$$

dove  $K = \sigma v$  è la velocità di interazione per atomo di gas (più generalmente denominata coefficiente di velocità per le collisioni). Sfortunatamente, questa situazione molto semplice non è abbastanza realistica per descrivere le collisioni anche in un plasma debolmente ionizzato.

In primo luogo, la sezione d'urto effettiva per le collisioni binarie è una funzione della velocità di impatto, che è la velocità relativa tra il bersaglio e il proiettile (o equivalentemente, l'energia cinetica totale nell'interazione). Le sezioni d'urto per urti elastici e anelastici tra elettroni e atomi di argon sono mostrate in Figura 2.3. Poiché il rapporto di massa tra elettroni e atomi è molto grande, le collisioni elastiche trasferiscono pochissima energia cinetica. Non esiste una soglia per questo processo, sebbene vi sia una forte dipendenza energetica con un minimo pronunciato (il minimo di 'Ramsauer') che è caratteristico degli urti a bassa energia nei gas nobili. A maggiore energia d'urto la sezione trasversale elastica tende a diminuire all'aumentare della velocità relativa (o energia d'urto). I modelli più semplici equiparano la sezione d'urto di collisione dell'elettrone alla dimensione fisica di un atomo, sulla cui base l'argon avrebbe un sezione d'urto di circa  $3 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, ma come la Figura 2.3 mostra, la dimensione percepita da un elettrone sembra dipendere dalla sua energia. Le collisioni anelastiche tra un elettrone e un atomo comportano l'interconversione



Figura 2.3: Le sezioni d'urto possono essere approssimate come indicato dalle linee tratteggiate riportate in figura.

dell'energia cinetica e l'energia potenziale interna dell'atomo, causando l'eccitazione in un livello energetico superiore o, se l'energia cinetica è sufficiente, la ionizzazione. Queste collisioni hanno una soglia che è all'incirca l'energia richiesta per il processo, tipicamente 10–20 eV per i gas nobili allo stato fondamentale. Le sezioni d'urto anelastiche aumentano bruscamente subito dopo la soglia, esibendo poi un massimo (di solito situato da due a tre volte l'energia di soglia) e poi scendono gradualmente a energie più alte. Poiché le sezioni d'urto sia elastiche che anelastiche dipendono fortemente dell'energia, e quindi dell'entità della velocità di impatto, dovrebbero quindi essere generalmente scritte come  $\sigma(v_{impatto})$  – nel caso di collisioni di elettroni questo è solitamente  $\sigma(v_e)$ .

In secondo luogo, i proiettili non sono mono-energetici ma sono distribuiti casualmente in velocità secondo una funzione di distribuzione, che in prima approssimazione può essere considerata Maxwelliana. I bersagli atomici non sono stazionari (sebbene il loro movimento termico sia di solito considerevolmente meno energetico di quello degli elettroni), quindi trascurare il loro movimento è un'approssimazione accettabile per le collisioni elettrone-atomo. Il calcolo della frequenza di collisione dovrebbe quindi essere una media basata su un'integrazione sulla presunta distribuzione Maxwelliana, tenendo conto anche della dipendenza energetica della sezione d'urto. Pertanto, la frequenza media delle collisioni degli elettroni può essere stimata come:

$$\bar{\nu} = n_g \int_0^\infty \sigma(v_e) v_e f_s(v_e) \mathrm{d}v_e.$$
(2.28)

Quando la sezione trasversale dipende dalla velocità di impatto, come avviene certamente per i gas reali (vedi Figura 2.3), questo integrale deve essere valutato numericamente. Nell'intervallo di energia di maggior interesse per la maggior parte dei plasmi ( $0.5 \text{ eV} < \varepsilon < 10 \text{ eV}$ ) la sezione elastica dell'argon varia quasi linearmente con l'energia ma non si perde molto dettaglio se si assume che rimanga ad un valore intermedio stazionario  $\bar{\sigma}_{el}$  in questo intervallo per valutare l'integrale nell'eq. (2.28). Allora per gli urti elastici

$$\nu_m = n_g \bar{\sigma}_{el} \bar{v}_e, \tag{2.29}$$

dove  $\bar{v}_e$  è la velocità media (vedi Eq. (2.13)) e il pedice *m* indica collisioni elastiche di "quantità di moto" (tra elettroni e neutri) che sono responsabili della randomizzazione di qualsiasi momento diretto. Si può definire un coefficiente di reazione per collisioni elastiche tale che  $K_{el} = \nu_m/n_g \equiv \bar{\sigma}_{el}\bar{v}_e$ . Quando l'urto è anelastico, la sezione trasversale ha una soglia, ad esempio ionizzazione o eccitazione.

La seguente forma idealizzata della sezione d'urto può essere utilizzata per stimare la dipendenza della frequenza di ionizzazione dall'energia degli elettroni:

$$\sigma = 0 \text{ quando } \varepsilon < \varepsilon_{iz},$$
  
$$\sigma = \sigma_{iz} \text{ quando } \varepsilon > \varepsilon_{iz};$$

questa è una funzione a gradino con soglia  $\varepsilon_{iz}$ , l'energia di ionizzazione. In questo caso, l'integrale di eq. (2.28) deve essere calcolato con una velocità minima  $v = (2e\varepsilon_{iz}/m)^{1/2}$ , e fornisce la seguente espressione:

$$\nu_{iz} = n_g \sigma_{iz} \bar{v}_e \left( 1 + \frac{e\varepsilon_{iz}}{kT_e} \right) \exp\left( -\frac{e\varepsilon_{iz}}{kT_e} \right)$$
(2.30)

per la frequenza media delle collisioni ionizzanti.

Il coefficiente di reazione di ionizzazione,  $K_{iz}$ , può essere definito come  $K_{iz} = \nu_{iz}/n_g$ . Usando l'eq. (2.30), questo coefficiente ha la forma:

$$K_{iz}(T_e) = K_{iz_0} \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{iz}}{kT_e}\right);$$
(2.31)

il fattore pre-esponenziale:

$$K_{iz_0} = \sigma_{iz} \bar{v}_e \left( 1 + \frac{e\varepsilon_{iz}}{kT_e} \right) \tag{2.32}$$

dipende dalla sezione e quindi dal gas utilizzato, ma la sua dipendenza da  $T_e$  è debole rispetto alla parte esponenziale del coefficiente di velocità. Questa cosiddetta forma di Arrhenius dell'eq. (2.31) per  $K_{iz}(T_e)$  può essere utilizzata anche per gli stati eccitati elettronici, con la forma generica

$$K_{exc}(T_e) = K_{exc_0} \exp\left(-\frac{e\varepsilon_{exc}}{kT_e}\right),\tag{2.33}$$

dove  $\varepsilon_{exc}$  è l'energia dello stato quantico eccitato considerato.

L'argon è usato come un tipico gas atomico elettropositivo, con l'insieme semplificato di proprietà fornite nella Tabella 2.1. Questo set è stato scelto come il miglior adattamento dell'integrazione numerica delle sezioni d'urto dell'argon su una distribuzione Maxwelliana (la soglia di ionizzazione reale per l'argon è 15.6 eV, non  $17.44 \,\mathrm{eV}$ ).

Il cammino libero medio di uno ione neutro può essere convenientemente espresso come

$$\lambda_i / \text{mm} = \frac{4.2}{P/\text{Pa}} \tag{2.34}$$

dove P è la pressione e Pa è una pressione di riferimento.

Ionizzazione	$K_{iz_0}/{\rm m}^{-3}{\rm s}^{-1}$	$5.0 \times 10^{-14}$	$\varepsilon_{iz}/eV$	17.44
Eccitazione	$K_{exc_0}/{\rm m}^{-3}{\rm s}^{-1}$	$0.16\times10^{-18}$	$\varepsilon_{exc}/eV$	12.38
Elastiche (elettroni)	$ar{\sigma}_{el}/\mathrm{m}^2$	$1.0 \times 10^{-19}$		
Elastiche (ioni a $0.05 \mathrm{eV}$ ) –				
incluso scambio di carica	$ar{\sigma}_i/\mathrm{m}^2$	$1.0 \times 10^{-18}$		

Tabella 2.1: Set di dati semplificato utilizzato per il gas Argon nei modelli globali utilizzati

#### Trasferimento di energia nelle collisioni

La sezione d'urto racchiude il concetto di probabilità di un urto di tipo particolare. Tuttavia, non specifica esattamente quanta energia viene ridistribuita tra le particelle partecipanti. La meccanica delle collisioni, basata sulla conservazione simultanea della quantità di moto e dell'energia per una coppia di particelle di massa in collisione  $m \in M$ , mostra che:

1. urti elastici tra particelle di massa dissimile,  $m \ll M$  (elettrone-atomo), può trasferire solo una frazione,  $\delta$ , dell'energia d'impatto dove

$$\delta \le 2m/M,\tag{2.35}$$

considerando che per particelle di uguale massa (ione-atomo) in una collisione frontale tutta l'energia cinetica viene trasferita dall'una all'altra;

2. urti anelastici tra masse dissimili,  $m \ll M$  (elettrone–atomo), possono trasferire tutta l'energia cinetica in energia interna, a condizione che l'energia iniziale sia al di sopra della soglia per il processo, mentre masse uguali possono trasferire solo metà dell'energia iniziale in energia interna e quindi uno ione ha bisogno del doppio della soglia di ionizzazione prima di poter causare ionizzazione da impatto di un atomo.

## 2.2 Ionizzazione nei gas

Se le forze elettriche e magnetiche significative devono essere esercitate su un corpo gassoso, esso deve contenere cariche elettriche libere. Queste possono essere fornite ionizzando il gas termicamente, chimicamente, elettricamente o mediante irraggiamento o combinando sorgenti separate di ioni positivi ed elettroni. L'esistenza di cariche libere in un fluido comprimibile ne complica sostanzialmente il comportamento fisico dal punto di vista della termodinamica, della cinetica chimica e della dinamica.

#### 2.2.1 Struttura atomica

Si consideri un atomo come composto da un piccolissimo nucleo compatto di Z protoni e Y neutroni (Z  $\leq$  Y; dimensione totale  $10^{-12}$ cm), circondato da una regione molto più ampia ( $\approx 10^{-8}$ cm), in cui gli elettroni Z si dispongono in alcune configurazioni specifiche, a seconda dell'energia interna dell'atomo e del suo momento

angolare interno.

Bohr e Sommerfeld descrissero queste configurazioni elettroniche in termini di orbite simili a satelliti attorno al nucleo, un concetto facilmente visualizzabile che si rivelò utile nella prima interpretazione degli spettri atomici. È necessaria una formulazione ondulatoria o probabilistica più sofisticata per trattare le caratteristiche più sottili della struttura atomica.

Per i nostri scopi immediati, occorre solo riconoscere che la distribuzione degli elettroni atomici ha una configurazione minima di energia, chiamata stato fondamentale, e che un atomo può assorbire energia per assumere altre configurazioni solo in determinate quantità discrete (quanti) e con determinate variazioni discrete di momento angolare interno. Normalmente, tali aumenti di energia si manifestano in un salto di livello di uno solo degli elettroni legati alla volta. Con l'assorbimento di successivi incrementi di energia, quell'elettrone viene progressivamente allontanato dal nucleo, fino a staccarsi completamente dal sistema atomico, lasciandosi dietro una configurazione di carica netta positiva, cioè uno ione positivo. La progressione di questi livelli di energia elettronica al limite di ionizzazione è convenzionalmente rappresentata da un cosiddetto diagramma di Grotrian. L'incremento di energia totale necessario per rimuovere l'elettrone è chiamato potenziale di ionizzazione e varia considerevolmente da un gas all'altro. In generale, i gas nobili hanno un'alta energia di ionizzazione. Questa energia di ionizzazione può essere assorbita in un singolo evento atomico, oppure l'elettrone può essere elevato da processi successivi al limite di ionizzazione. In generale, quest'ultima via è meno probabile a causa della tendenza del decadimento radiativo spontaneo da uno dei livelli intermedi ad interrompere la sequenza degli assorbimenti. Un tipico tempo di vita prima che avvenga il decadimento spontaneo di uno stato eccitato è di circa  $10^{-8}$ s.

#### 2.2.2 Processi di ionizzazione

In un ambiente gassoso, l'incremento di energia necessario per la ionizzazione di un atomo può essere erogato in una varietà di eventi:

1. L'atomo può subire una collisione anelastica con un'altra particella di energia cinetica relativa sufficientemente elevata. Questo può essere simbolizzato dalla reazione

$$\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A}^+ + \mathbf{e} + \mathbf{X} \tag{2.36}$$

dove  $\bar{X}$  denota una particella di elevata energia cinetica relativa, essa potrebbe essere un altro atomo, uno ione o un elettrone.

2. L'atomo può assorbire un fotone di frequenza adeguatamente elevata:

$$h\nu + A \longrightarrow A^+ + e \tag{2.37}$$

dove h = costante di Planck ( $6.62 \times 10^{-34} \,\mathrm{J\,s}$ ),  $\nu$  = frequenza di radiazione assorbita, h $\nu$  = corrispondente incremento di energia assorbita.

3. Un elettrone può essere estratto con la forza dall'atomo di un forte campo elettrico (eq. (2.36)):

$$\mathbf{E}(\mathbf{A}) \longrightarrow \mathbf{A}^+ + \mathbf{e} \tag{2.38}$$

4. In alcuni atomi, un elettrone può essere perso attraverso una forte interazione di valenza con un altro atomo:

$$A + B \longrightarrow A^+ + B^- \tag{2.39}$$

o con uno ione:

$$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B \tag{2.40}$$

All'interno di ciascuna di queste classi ci sono modi alternativi per far avvenire la reazione di ionizzazione. Ad esempio, il processo di collisione anelastico (eq. (2.36)) potrebbe essere gas-cinetico, cioè un urto puramente termico, oppure potrebbe essere con una particella carica accelerata in un campo elettrico esterno, con una particella cosmica, o con un prodotto di decadimento radioattivo. La sorgente di radiazioni per l'eq. (2.37) potrebbe essere esterna al gas (fotoionizzazione) o interno. Il campo elettrico per l'eq. (2.38) potrebbe essere fornito dall'esterno come un campo stazionario, un campo altrettanto a bassa frequenza o un treno di onde elettromagnetiche che si propaga a radiofrequenza, o potrebbe derivare da una densità di carica netta localizzata all'interno del corpo del gas. Le reazioni di scambio di carica (2.39) e (2.40) possono procedere in vari modi, a seconda delle particolari particelle coinvolte. La ionizzazione delle molecole nel gas può avvenire attraverso gli stessi tipi di processi, con l'ulteriore possibilità che i modi di rotazione interna e di vibrazione associati alla struttura molecolare possano interagire con la struttura elettronica, ad esempio,

$$AB^* \longrightarrow AB^+ + e$$
 (2.41)

dove AB<sup>\*</sup> denota uno stato molecolare iperenergetico che ionizza spontaneamente. In alcune rare reazioni chimiche esotermiche, una coppia molecolare ione-elettrone è il prodotto normale (chemi-ionizzazione):

$$A + B \longrightarrow AB^+ + e \tag{2.42}$$

Il quadro può essere ulteriormente complicato dalla presenza di superfici materiali adiacenti al corpo del gas. Tali superfici solide possono potenziare cataliticamente alcune delle suddette reazioni in fase gassosa o possono esse stesse essere prolifici contributori di elettroni liberi o ioni positivi tramite emissione di bombardamento, emissione fotoelettrica, emissione di campo (emissione catodo freddo), intrappolamento a trasferimento di carica o emissione termoionica.

Al tempo stesso che i vari processi di ionizzazione delineati sopra agiscono per aumentare l'elettrone libero e la densità di ioni nel gas, una varietà di meccanismi di ricombinazione competono per ridurre queste popolazioni:

1. Ricombinazione radiativa (free-bound transitions):

$$A^+ + e \longrightarrow A + h\nu \tag{2.43}$$

2. Ricombinazione a tre corpi

$$A^+ + e + X \longrightarrow A + \bar{X} \tag{2.44}$$

3. Ricombinazione dissociativa

$$AB^+ + e \longrightarrow A + \overline{B}$$
 (2.45)

4. Ricombinazione dielettronica (due elettroni legati eccitati)

$$A^+ + e \longrightarrow A^{**} \tag{2.46}$$

5. Attaccamento elettronico seguito da ricombinazione di ioni negativi:

$$A + e \longrightarrow A^{-}$$

$$A^{-} + A^{+} \longrightarrow A + \bar{A}$$

$$(2.47)$$

Ancora una volta, questo elenco è troppo semplificato. L'atomo prodotto in (2.43) può essere lasciato in uno qualsiasi dei molti stati eccitati, da cui decade per radiazione o successive collisioni. Il terzo corpo, in (2.44), potrebbe essere un altro atomo come A, una particella di impurità, una parete, ecc. La reazione (2.45) non è necessariamente limitata alle molecole; molti atomi possono formare ioni molecolari stabili. Qui e in (2.46) i prodotti possono ancora essere lasciati in una varietà di stati eccitati. Sono disponibili secondi passaggi alternativi in (2.47), che coinvolgono stati eccitati e/o radiazioni. Come per le reazioni di ionizzazione, l'importanza relativa dei vari meccanismi dipende dal particolare gas coinvolto, dalla sua temperatura, densità e le condizioni al contorno determinate da pareti, campi applicati, ecc.

In linea di principio, una soluzione simultanea di tutte le reazioni di ionizzazione e ricombinazione e di tutte le reazioni correlate che coinvolgono gli stati eccitati, insieme a tutte le condizioni iniziali e al contorno appropriate, dovrebbe fornire il livello di ionizzazione del gas e la velocità netta alla quale esso sta cambiando. Un simile approccio analitico generale è chiaramente fuori questione, tuttavia, non solo a causa della complessità matematica, ma perché la maggior parte delle singole "velocità di reazione" coinvolte sono poco conosciute. Solo se si è disposti a limitare la propria attenzione ai gas in equilibrio termodinamico e ad abbandonare la rappresentazione dettagliata delle singole reazioni a favore di argomenti statistici, è possibile calcolare con precisione i livelli di ionizzazione.

## 2.3 Collisioni di particelle in un gas ionizzato

Praticamente ogni proprietà dei gas di interesse ingegneristico deriva dalla moltitudine di interazioni su scala atomica, o collisioni, che sono incessantemente in corso all'interno del gas. I processi di trasporto, come diffusione di massa, attrito viscoso, conduzione termica, conduzione di corrente elettrica, ecc., sono realizzati dalla migrazione delle particelle atomiche all'interno del gas, o dal trasferimento dei loro momenti ed energia attraverso il gas, e quindi sono controllati principalmente dalla frequenza e l'efficacia delle loro collisioni. La velocità con cui il gas può adattarsi ai cambiamenti nel suo ambiente, e trovare un nuovo stato di equilibrio dopo essere stato disturbato da uno precedente, è determinata principalmente dall'efficienza del sistema di comunicazione collisionale tra le particelle atomiche. Lo stato di equilibrio stesso può essere considerato come un equilibrio tra eventi collisionali che producono un particolare insieme di prodotti di specie e altri eventi collisionali che invertono le reazioni. Anche le proprietà termodinamiche continue, come la pressione, la temperatura e l'entropia, sono manifestazioni macroscopiche dei processi di collisione atomica, e le teorie cinetiche dei gas neutri sono state portate con notevole eleganza per stabilire la correlazione tra la meccanica collisionale e queste proprietà termodinamiche.

### 2.3.1 Nomenclatura delle collisioni atomiche

Per quanto importanti possano essere le informazioni sulle collisioni atomiche per una comprensione dettagliata del comportamento di un gas ionizzato, sono estremamente difficili da accumulare e catalogare. Anche nel gas ionizzato più semplice, composto solo da elettroni, singoli ioni positivi e atomi neutri, ci sono sei permutazioni di collisione tra particelle da considerare: elettrone-ione, elettrone-atomo, elettrone-elettrone, ecc...

In tutte, tranne le collisioni elettrone-elettrone, l'interazione può produrre una varietà di risultati. Innanzitutto, l'evento può essere distinto da uno dei diversi tipi di scambio di energia:

- 1. *elasico*, in cui l'energia cinetica totale delle due particelle si conserva e le particelle mantengono le loro cariche iniziali;
- 2. *anelastico*, in cui l'energia cinetica viene trasferita in una modalità interna di una o entrambe le particelle in collisione, ad esempio eccitazione elettronica, eccitazione vibrazionale, ecc., o nella creazione di un nuovo sistema di particelle di energia potenziale più elevata, come nella ionizzazione, dissociazione, ecc...;
- 3. *superelastico*, in cui una o entrambe le particelle in collisione forniscono parte della loro energia interna all'energia cinetica del sistema, come nella diseccitazione collisionale, o una parte dell'energia potenziale viene ceduta, come nell'evento di ricombinazione elettrone-ione;
- 4. *radiativo*, in cui una particella carica irradia energia nello spettro elettromagnetico quando viene accelerata attraverso il campo potenziale dell'altra particella;
- 5. *attachment*, in cui la carica elettrica viene trasferita da una particella all'altra, in un evento altrimenti elastico.

L'elenco precedente può comprendere non solo collisioni binarie, ma anche collisioni a tre corpi che coinvolgono una particella "catalitica" che aiuta nella conservazione della quantità di moto.

I risultati dettagliati di ciascuna di queste classi di collisione dipendono fortemente dall'energia cinetica relativa delle particelle in collisione, dal loro parametro di impatto e dai loro stati interni di eccitazione. Risultati sorprendentemente diversi si trovano per atomi si specie diverse che si scontrano in circostanze identiche. Ad esempio, le collisioni elastiche di elettroni sugli atomi di Argon sono molto diverse da quelle sull'Elio alla stessa energia; le collisioni di eccitazione elettronica dipendono principalmente dalla specifica struttura a livello atomico del specie eccitata; e così via.

Gran parte di questa complessità, nel quadro della collisione atomica, può essere attribuita alla natura essenzialmente quantomeccanica delle interazioni. In molti casi i semplici concetti newtoniani e la meccanica del corpo rigido sono completamente oscurati dal comportamento ondulatorio delle particelle interagenti. In particolare, in tutti i casi in cui la *lunghezza d'onda de Broglie*,  $\lambda = h/mv$ , di una particella in collisione è paragonabile alle dimensioni atomiche del suo partner di collisione, è prevedibile una deviazione dal comportamento di collisione classico. La formulazione quantistica-teorica di queste interazioni è difficile e la tabulazione sistematica delle collisioni atomiche degli effetti è stata raggiunta analiticamente.

#### 2.3.2 Collisioni elettrone-atomo

Gli elettroni sono di gran lunga le particelle più mobili in un gas ionizzato; quindi il loro moto influenza fortemente le proprietà di trasporto e le velocità di reazione. Se il gas è solo leggermente ionizzato, le collisioni prevalenti degli elettroni sono con atomi neutri; quindi le sezioni d'urto elettrone-atomo sono fattori importanti nel determinare queste proprietà del gas.

#### Elastiche

Nell'intervallo di bassa energia, o termico, le sezioni d'urto elastiche elettroneatomo mostrano una forte dipendenza energetica e un profilo di dispersione angolare altrettanto forte e differiscono di diversi ordini di grandezza da una specie atomica ad un'altra. I valori possono raggiungere fino a  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup> per alcuni metalli alcalini che hanno un elettrone di valenza a lungo raggio e a partire da  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup> per alcune parti di un profilo di gas un nobile in cui si verifica risonanza meccanica ondulatoria (effetto *Ramsauer*).

#### Anelastiche

In questa categoria vengono incluse sia le collisioni anelastiche che lasciano l'atomo in uno stato legato eccitato,

$$\bar{\mathbf{e}} + \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A}^* + \mathbf{e} \tag{2.48}$$

e quelle che espellono completamente l'elettrone legato, ionizzando così l'atomo,

$$\bar{\mathbf{e}} + \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{A}^+ + 2\,\mathbf{e} \tag{2.49}$$

dove  $\bar{e}$  denota un elettrone incidente con energia cinetica grande almeno quanto il potenziale di eccitazione o di ionizzazione coinvolto.

Oltre alla loro funzione primaria di fornire atomi eccitati e nuove coppie ioneelettrone, le collisioni anelastiche elettrone-atomo di questo tipo possono essere il fattore principale nello stabilire la distribuzione dell'energia di elettroni liberi in un gas ionizzato. Poiché la maggior parte dei potenziali di eccitazione e ionizzazione



Figura 2.4: Da Phelps Database [21]

sono dell'ordine di grandezza di pochi elettronvolt, ogni evento anelastico costa al componente elettronico una parte significativa della sua energia termica media per particella. Infatti, per gas di modeste temperature elettroniche,  $T_e < 10\,000\,\mathrm{K}$ , solo gli elettroni più energetici nella distribuzione possono realizzare questi eventi e, così facendo, tornare bruscamente all'estremità a bassa energia della distribuzione.

L'effetto integrato di molte di queste collisioni è quindi quello di sopprimere la temperatura degli elettroni e forse di distorcere leggermente la distribuzione verso l'estremità a bassa energia.

Le sezioni d'urto di eccitazione elettrone-atomo hanno qualitativamente la stessa dipendenza energetica per la maggior parte delle specie e per la maggior parte dei livelli di eccitazione.

Le grandezze salgono rapidamente da zero all'energia di soglia  $\varepsilon_i$  ad un valore massimo ad un'energia incidente  $\hat{\varepsilon}_i$  che è alcune volte la particolare energia di transizione, per poi cadere con una "coda" di alta energia che è caratteristica della natura spettroscopica della stessa transizione (esempio in Figura 2.4).

#### Superelastiche

È noto che si verificano collisioni in cui l'elettrone acquisisce energia cinetica a spese dell'energia interna di un atomo eccitato:

$$e + A^* \longrightarrow \bar{e} + A$$
 (2.50)

I dati sperimentali su sezioni d'urto specifiche sono molto scarsi, ma il vapore di mercurio ha mostrato valori fino a  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> per certe transizioni elettroniche dell'atomo.

Salvo valori inaspettatamente grandi della sezione d'urto, questo tipo di collisione non influirà seriamente sulla distribuzione dell'energia degli elettroni in gas leggermente ionizzati in cui la frazione di atomi negli stati eccitati è piccola.

#### Radiative

In linea di principio, l'elettrone può subire un'interazione elettromagnetica con il campo di potenziale atomico,

$$\bar{e} + A \longrightarrow e + A + h\nu$$
 (2.51)

ma poiché il campo dell'atomo neutro è estremamente debole a tutti ma a corto raggio, la sezione d'urto effettiva è abbastanza trascurabile,  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup> o meno.

#### Attachment

In determinate circostanze, l'elettrone incidente può essere intrappolato dall'atomo, creando così uno ione negativo:

$$e + A \longrightarrow A^-$$
 (2.52)

Questo evento è chiamato attaccamento dell'elettrone e può richiedere un terzo corpo per smaltire l'energia potenziale netta ceduta.

È quindi più diffuso in alcune molecole polari, come O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, sebbene sia stato osservato nell'ossigeno atomico. I dati sperimentali sono incompleti, ma come esempio, O<sub>2</sub>, mostra una sezione d'urto  $\approx 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> con dipendenza energetica irregolare.

Una trattazione più completa sui principali meccanismi collisionali può essere trovata nel capitolo 4 di [22].

# Capitolo 3 Simulazioni numeriche

Già da vari anni le scariche a pressione atmosferica (per diverse tipologie di gas) hanno ricevuto una crescente attenzione grazie alla loro capacità di operare trattamenti superficiali (ad esempio di film polimerici) a bassi livelli di costo. Tra le varie tecnologie per realizzare scariche a pressione atmosferica, un ruolo di notevole importanza è rivestito dalla cosiddetta scarica a barriera (DBD). L'alimentazione per apparati basati su DBD viene operata in genere nel range dei kHz–MHz. Nella prossime sezione vengono presi in considerazione due diversi modelli cinetici, dedicati alla descrizione fisica della produzione di specie eccitate e cariche in Argon a pressione atmosferica. La Sezione 3.1 è dedicata alla descrizione dei due set di reazione. In seguito, nella Sezione 3.2 si effettua una comparazione tra i risultati offerti dai due modelli per le stesse condizioni operative.

## 3.1 Descrizione del modello

Sono stati utilizzati e messi a confronto due modelli cinetici: il modello cinetico implementato in Balcon et al. [23] e il modello cinetico in Deconinck et al. [24]. I modelli sono applicati all'Argon puro con uno schema cinetico ridotto contenente cinque specie e otto reazioni elencate nella Tabella 3.1 per il modello di Balcon et al. e sei specie e quindici reazioni elencate nella Tabella 3.2 per il modello di Deconinck et al..

	Reazioni	Coefficienti di reazione	Unità di misura
1)	$e + Ar \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}$
2)	$e + Ar \longrightarrow e + Ar^*$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
3)	$e + Ar^* \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
4)	$2\operatorname{Ar}^* \longrightarrow e + \operatorname{Ar}^+ + \operatorname{Ar}$	$1.2 \times 10^{-9} (300/T_{gas})^{1/2}$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
5)	$\operatorname{Ar}^+ + 2\operatorname{Ar} \longrightarrow \operatorname{Ar}_2^+ + \operatorname{Ar}$	$2.5 \times 10^{-31} (300/T_{gas})^{3/2}$	$\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}$
6)	$e + Ar_2^+ \longrightarrow Ar^* + Ar$	$7 \times 10^{-7} (300/T_e)^{1/2}$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
7)	$\operatorname{Ar}^* \longrightarrow \operatorname{Ar} + h\nu$	$5 \times 10^5$	$s^{-1}$
8)	$\mathbf{e} + \mathbf{A}\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{e} + \mathbf{A}\mathbf{r}$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}$

Tabella 3.1: Reazioni modello cinetico Balcon et al. [23]

	Reazioni	Coefficienti di reazione	Unità di misura
1)	$e + Ar \longrightarrow e + Ar$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
2)	$e + Ar \longrightarrow e + Ar^*$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
3)	$e + Ar \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
4)	$e + Ar^* \longrightarrow 2e + Ar^+$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
5)	$e + Ar^* \longrightarrow e + Ar$	BOLSIG+	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
6)	$e + Ar^+ \longrightarrow Ar^*$	$4.0 \times 10^{-13} T_e^{-0.5}$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
7)	$2e + Ar^+ \longrightarrow Ar^* + e$	$5.0  imes 10^{-27} T_e^{-4.7}$	$\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}$
8)	$e + Ar_2^+ \longrightarrow Ar^* + Ar$	$5.38 \times 10^{-8} T_e^{-0.66}$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
9)	$2\operatorname{Ar}^* \longrightarrow \operatorname{Ar}^+ + \operatorname{Ar} + \mathrm{e}$	$5.0 \times 10^{-10}$	$s^{-1}$
10)	$2\operatorname{Ar_2}^* \longrightarrow \operatorname{Ar_2}^+ + 2\operatorname{Ar} + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	$\mathrm{s}^{-1}$
11)	$\operatorname{Ar}^* + 2\operatorname{Ar} \longrightarrow \operatorname{Ar}_2^* + \operatorname{Ar}$	$1.14 \times 10^{-32}$	$\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}$
12)	$\operatorname{Ar}^+ + 2\operatorname{Ar} \longrightarrow \operatorname{Ar}_2^+ + \operatorname{Ar}$	$2.5 \times 10^{-31}$	$\mathrm{cm}^{6}\mathrm{s}^{-1}$
13)	$\operatorname{Ar_2}^* \longrightarrow 2\operatorname{Ar}$	$6.0  imes 10^7$	$s^{-1}$
14)	$e + Ar_2^* \longrightarrow 2e + Ar_2^+$	$9.0 \times 10^{-88} T_e^{0.7} \exp(-3.66/T_e)$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$
15)	$e + Ar_2^* \longrightarrow e + 2 Ar$	$10^{-7}$	$\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$

Tabella 3.2: Reazioni modello cinetico Deconinck et al. [24]

I coefficienti di reazione hanno, per entrambi i casi, unità di misura in cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, salvo diversa indicazione. La temperatura degli elettroni,  $T_e$ , è espressa in eV per il modello di Deconinck et al. e in Kelvin per il modello di Balcon et al.; la temperatura del gas,  $T_{gas}$ , è espressa in Kelvin. I coefficienti di reazione indicati in tabella mediante la dicitura *BOLSIG+* sono stati calcolati utilizzando il software gratuito BOLSIG+ [25].

I calcoli sono stati svolti utilizzando il programma gratuito ZDPlaskin [26]; ZD-Plaskin è un modulo Fortran 90 progettato per seguire l'evoluzione temporale delle densità di specie e della temperatura del gas in plasmi non termici. Il codice permette di considerare modelli cinetici di complessità arbitraria. ZDPlaskin incorpora il solutore di Boltzmann BOLSIG+ fornendo valori di trasporto di elettroni e coefficienti di velocità quando la funzione di distribuzione dell'energia degli elettroni non è Maxwelliana. L'evoluzione temporale delle densità di specie in un plasma può essere formulata come un insieme di equazioni di velocità accoppiate.

Inoltre, *BOLSIG*+ risolve la cosidetta "approssimazione in due termini" dell'equazione di Boltzmann.

## 3.2 Confronto modelli

I due modelli cinetici sono stati confrontati a pari condizioni (tabella 3.3). Sono state fatte tre diverse prove a diversi campi elettrici ridotti, da 1 Td, da 10 Td e da 25 Td.

#### Campo elettrico: 1 Td

Il grafico in figura 3.1 descrive la variazione della densità di numero delle specie in funzione del tempo per un campo elettrico ridotto di 1 Td secondo i modelli di

Temperatura del gas	300 K
Densità iniziale Argon	$2.5\times10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$
Densità iniziale elettroni	$1 imes 10^6{ m cm}^{-3}$
Densità iniziale $Ar^+$	$1 \times 10^6  \mathrm{cm}^{-3}$
Densità iniziale $\operatorname{Ar_2}^+$	$1 \times 10^3  \mathrm{cm}^{-3}$
Densità iniziale $\operatorname{Ar}^*$	$1 \times 10^{10}  \mathrm{cm}^{-3}$
Densità iniziale $\operatorname{Ar_2}^*$	$1 \times 10^9  \mathrm{cm}^{-3}$

Tabella 3.3: Parametri modelli cinetici

Balcon et al. e Deconinck et al. L'andamento degli elettroni (e) e di  $Ar_2^+$  è uguale nei due modelli. Per quanto riguarda la densità di  $Ar^+$ , essa ha un ugual andamento nei due modelli fino a circa  $10^{-7}$  s e poi subisce un calo più rapido nel modello di Deconinck et al..

Per quanto riguarda  $Ar^*$ , si nota una densità che inizialmente coincide nei due modelli fino a  $10^{-8}$  s, momento da cui si osserva un calo più rapido nel modello di Deconinck et al. rispetto al modello di Balcon et al.. L' $Ar_2^*$ , non presente nel modello di Balcon et al., ha un andamento analogo ad  $Ar^*$  ma ad un livello di densità di numero inferiore. Dal grafico in figura 3.1 si nota che nel modello di Deconinck et al. si va verso una progressiva perdita di tutte le specie eccitate; ciò accade anche nel modello di Balcon et al. ma con una dinamica molto più lenta. Questa differenza è dovuta al fatto che nel modello di Balcon et al.  $Ar^*$  si perde solo a causa delle reazioni numero 3), 4), 7); mentre invece nel modello di Decoinick sono presenti più reazioni che portano alla perdita di  $Ar^*$  in particolare, le reazioni numero 4), 5), 9), 11) per  $Ar^*$  e le reazioni 10), 13), 14) e 15) per  $Ar_2^*$ .



Figura 3.1: Confronto modello Deconinck et al. (linea continua) e modello Balcon et al. (linea tratteggiata), 1 Td.

#### Campo elettrico: 10 Td

L'aumento del campo elettrico ridotto in figura 3.2 non porta a grandi cambiamenti rispetto al caso precedente. Si può notare essenzialmente come questo aumento vada a modificare solamente il comportamento di Ar<sup>\*</sup> e di Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>; dopo un tratto caratterizzato da una densità quasi costante, essa inizia a calare a circa  $10^{-7}$ s raggiungendo un valore inferiore, che si stabilizza a partire da  $10^{-6}$  s.



Figura 3.2: Confronto modello Deconinck et al. (linea continua) e modello Balcon et al. (linea tratteggiata), 10 Td.

#### Campo elettrico: 25 Td

Il grafico in figura 3.3 mostra ancora una volta come i due modelli siano equiparabili. L'aumento del campo elettrico ridotto inizialmente non comporta una variazione dell'andamento della densità di elettroni e di Argon la quale però aumenta dopo circa  $10^{-6}$  s per tutte le specie.

Per quanto riguarda le specie eccitate, in questo caso, si va verso un ulteriore aumento rispetto ai casi precedenti; se a 10 Td sembrava che andassero verso l'equilibrio, in questo caso, dopo un iniziale abbassamento, le specie ricominciano a crescere spostando così la condizione di equilibrio ad un valore più alto per la densità delle specie eccitate essendoci più energia in gioco.

Confrontando i tre casi riportati, si nota come per 1 Td e 10 Td si riscontrano differenze molto marcate per l'andamento delle specie eccitate, dovute al fatto che nel modello di Deconinck et al. è stato usato un modello più dettagliato rispetto a quello di Balcon et al.; bisogna inoltre tenere in considerazione la presenza di  $Ar_2^*$  nel modello di Deconinck et al. poiché esso può influire sull'equilibrio tra le specie. Per 1 Td le specie eccitate tendono a scomparire, ma a 25 Td i due modelli appaiono



Figura 3.3: Confronto modello Deconinck et al. (linea continua) e modello Balcon et al. (linea tratteggiata), 25 Td.

più simili tra di loro Il livello degli elettroni, in entrambi i modelli, per tutti e tre i campi elettrici ridotti riportati, tende ad aumentare leggermente. Inoltre, per tutti i casi, non è stata riscontrata una forte dipendenza dalla temperatura.

## Conclusioni

In questo lavoro sono state analizzate e descritte le principali caratteristiche e alcuni utilizzi dei plasmi non termici.

In particolare, nella Sezione 1 è stata fornita un'introduzione generale sulla fisica dei plasmi e sulle numerose applicazioni tecniche dei plasmi freddi soprattutto in ambito industriale. Sono state descritte le principali lavorazioni che possono essere effettuate mediante i plasmi ed in particolare sono stati descritti i principali trattamenti al plasma per la microelettronica come ad esempio la deposizione al plasma, il processo di sputtering e l'incisione al plasma. Si è visto inoltre come i plasmi siano utilizzati anche in ambito aerospaziale, in particolare in questo lavoro sono state fornite e descritte le principali tipologie di propulsori al plasma.

Nella sezione 2 è stato descritto ciò che avviene a livello microscopico all'interno di un plasma.

Si è partiti dalla teoria cinetica dei gas per descrivere il comportamento di un plasma a livello microscopico per poi discutere l'equazione di Boltzmann.

È stata inoltre fornita una descrizione dei principali meccanismi collisionali che influenzano la cinetica dei plasmi, illustrando i vari tipi di collisione che avvengono tra elettrone e atomo.

Sono stati infine descritti alcuni dei processi di ionizzazione di un gas, elencando le principali cause del processo di ionizzazione.

In seguito, in Sezione 3, sono stati presi in considerazione due diversi semplici modelli cinetici per plasmi di Argon ad alta pressione. È stato scelto l'Argon perché è un gas atomico particolarmente semplice, ma al contempo di utilità pratica come ad esempio il processo di sputtering o di incisione.

Sono state effettuate simulazioni numeriche, per paragonare i risultati offerti dai due diversi modelli cinetici. I risultati ottenuti sono paragonabili per quanto riguarda le specie cariche, ma – soprattutto per valori di campo ridotto inferiori a 10 Td – sono state rilevate differenze nell'andamento temporale delle specie eccitate,  $(\text{Ar}^*, \text{Ar}_2^*)$ . Questo fatto evidenzia l'importanza di includere set di reazioni più completi possibili, al fine di effettuare predizioni affidabili sul comportamento fisico delle specie considerate.

## Bibliografia

- F. F. Chen, J. P. Chang, Lecture notes on principles of plasma processing, Springer Science & Business Media, 2003.
- [2] J. Schmitt, M. Elyaakoubi, L. Sansonnens, Glow discharge processing in the liquid crystal display industry, Plasma Sources Science and Technology 11 (3A) (2002) A206.
- [3] J. W. Coburn, H. F. Winters, Ion-and electron-assisted gas-surface chemistry—an important effect in plasma etching, Journal of Applied physics 50 (5) (1979) 3189–3196.
- [4] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons, 2005.
- [5] J. Booth, G. Cunge, P. Chabert, N. Sadeghi,  $CF_x$  radical production and loss in a  $CF_4$  reactive ion etching plasma: fluorine rich conditions, Journal of Applied Physics 85 (6) (1999) 3097–3107.
- [6] G. Cunge, J. Booth, CF<sub>2</sub> production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges: Fluorine-poor conditions and polymerization, Journal of Applied Physics 85 (8) (1999) 3952–3959.
- [7] C. Duluard, R. Dussart, T. Tillocher, L. Pichon, P. Lefaucheux, M. Puech, P. Ranson, So2 passivating chemistry for silicon cryogenic deep etching, Plasma Sources Science and Technology 17 (4) (2008) 045008.
- [8] P. Chabert, N. Proust, J. Perrin, R. Boswell, High rate etching of 4h-sic using a sf 6/o 2 helicon plasma, Applied Physics Letters 76 (16) (2000) 2310–2312.
- [9] P. Chabert, G. Cunge, J.-P. Booth, J. Perrin, Reactive ion etching of silicon carbide in sf 6 gas: Detection of cf, cf 2, and sif 2 etch products, Applied Physics Letters 79 (7) (2001) 916–918.
- [10] P. Chabert, Deep etching of silicon carbide for micromachining applications: Etch rates and etch mechanisms, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 19 (4) (2001) 1339–1345.
- [11] D. M. Goebel, I. Katz, Fundamentals of electric propulsion: ion and Hall thrusters, Vol. 1, John Wiley & Sons, 2008.

- [12] V. V. Zhurin, H. R. Kaufman, R. S. Robinson, Physics of closed drift thrusters, Plasma Sources Science and Technology 8 (1) (1999) R1.
- [13] M. Turner, M. Lieberman, Hysteresis and the e-to-h transition in radiofrequency inductive discharges, Plasma Sources Science and Technology 8 (2) (1999) 313.
- [14] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, A. Marakhtanov, Instabilities in lowpressure inductive discharges with attaching gases, Applied Physics Letters 75 (23) (1999) 3617–3619.
- [15] P. Chabert, A. Lichtenberg, M. Lieberman, A. Marakhtanov, Instabilities in low-pressure electronegative inductive discharges, Plasma Sources Science and Technology 10 (3) (2001) 478.
- [16] P. Chabert, J.-L. Raimbault, P. Levif, J.-M. Rax, M. Lieberman, Inductive heating and e to h transitions in capacitive discharges, Physical review letters 95 (20) (2005) 205001.
- [17] P. Chabert, Electromagnetic effects in high-frequency capacitive discharges used for plasma processing, Journal of Physics D: Applied Physics 40 (3) (2007) R63.
- [18] N. Souhair, M. Magarotto, F. Ponti, D. Pavarin, Analysis of the plasma transport in numerical simulations of helicon plasma thrusters, AIP Advances 11 (11) (2021) 115016.
- [19] E. Ahedo, J. Navarro-Cavallé, Helicon thruster plasma modeling: Twodimensional fluid-dynamics and propulsive performances, Physics of Plasmas 20 (4) (2013) 043512.
- [20] B. M. Smirnov, Physics of ionized gases, John Wiley & Sons, 2008.
- [21] R. Crompton, M. Elford, R. Jory, The momentum transfer cross section for electrons in helium, Australian Journal of Physics 20 (4) (1967) 369–400.
- [22] R. G. Jahn, Physics of electric propulsion, Courier Corporation, 2006.
- [23] N. Balcon, G. Hagelaar, J. Boeuf, Numerical model of an argon atmospheric pressure rf discharge, IEEE transactions on plasma science 36 (5) (2008) 2782– 2787.
- [24] T. Deconinck, L. L. Raja, Modeling of mode transition behavior in argon microhollow cathode discharges, Plasma processes and polymers 6 (5) (2009) 335–346.
- [25] G. Hagelaar, Brief documentation of bolsig+ version 03/2016, Laboratoire Plasma et Conversion dEnergie (LAPLACE), Universit Paul Sabatier 118 (2016).
- [26] S. Pancheshnyi, B. Eismann, G. Hagelaar, L. Pitchford, Zdplaskin: a new tool for plasmachemical simulations, Bulletin of the American Physical Society 53 (2008).