

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. В. Ситанов, В. И. Светцов, А. М. Ефремов, Спектральные измерения вероятности рекомбинации активных частиц плазмы на твердых поверхностях в хлоре и его смесях с инертными и молекулярными газами, *ТВТ*, 2008, том 46, выпуск 3, 336–341

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

10 декабря 2024 г., 14:42:27



УДК 537.525

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ХЛОРЕ И ЕГО СМЕСЯХ С ИНЕРТНЫМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ

© 2008 г. Д. В. Ситанов, В. И. Светцов, А. М. Ефремов

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 05.12.2006 г.

Проведены систематические исследования спектральных характеристик плазмы хлора и его смесей с кислородом, азотом, водородом и аргоном в тлеющем разряде постоянного тока при непрерывной модуляции тока разряда прямоугольными импульсами, обеспечивающими 100% модуляцию тока разряда ($P_{\text{общ}} = 100$ Па, $i_p = 11$ мА). Показана принципиальная возможность применения релаксационной (импульсной) методики для определения абсолютных значений вероятности гибели атомов хлора в плазме смесей хлора переменного состава по излучению атомарного хлора. Определены абсолютные значения вероятностей гибели атомов хлора на стенке реактора в плазме смесей хлора с указанными газами и показано, что преобладающим механизмом гибели атомов является рекомбинация на стенке по первому кинетическому порядку.

PACS: 52.80.-s

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует ограниченное количество экспериментальных методов диагностики плазмы, позволяющих с достаточной степенью точности получать количественные данные о вероятности (константах скоростей) гибели активных частиц непосредственно в зоне разряда, особенно если плазмообразующим газом является химически активный газ (галоген), для которого характерны значительные величины приведенной напряженности электрического поля [1, 2]. Последнее практически полностью исключает возможность применения дополнительных диагностирующих устройств, помещаемых в зону разряда без существенного его возмущения. Спектральные же методы, сочетающие в себе большие возможности по диагностике плазмы и простоту технической реализации, позволяют полностью или частично решать подобные задачи. Однако при использовании спектральных методик необходимо помнить, что интенсивность излучения исследуемой частицы не всегда однозначно отражает ее концентрацию, особенно в многокомпонентной и химически активной плазме, в которой вероятность ступенчатого возбуждения излучающего состояния частицы или его тушения особенно велика.

Целью данной работы являлась отработка спектральной методики измерения вероятности рекомбинации активных частиц плазмы смесей хлора с инертными и молекулярными газами на твердых поверхностях и получение систематиче-

ских данных о вероятности гибели атомов хлора на стенке реактора в плазме переменного состава.

МЕТОДИКА

Релаксационная (импульсная) методика в сочетании с методом эмиссионной спектроскопии успешно применялась многими исследователями для изучения гибели активных частиц (радикалов) непосредственно в зоне разряда [3, 4]. Принципы ее технической реализации подробно описаны в [5]. Суть ее заключается в импульсном питании разряда. При этом скорость исследуемого процесса, в данном случае скорость гибели атомов хлора на стенке реактора, может быть определена по данным о концентрации атомов хлора в реакторе на момент времени, соответствующий переднему фронту импульса тока (после паузы). Таким образом, подобрав оптимальное соотношение времени горения разряда и времени паузы, можно на переднем фронте импульса тока получать данные о концентрации частиц в различные моменты времени. Другими словами, можно восстанавливать кинетическую кривую гибели радикалов (атомов) в плазме по их остаточным концентрациям после паузы на переднем фронте очередного импульса тока. Это наглядно иллюстрирует рис. 1, на котором показан качественный вид временных зависимостей, поясняющих методику эксперимента, штриховые кривые соответствуют случаю больших длительностей паузы. Модуляция тока разряда могла варьироваться в широких пределах: в данной работе уровень модуляции со-

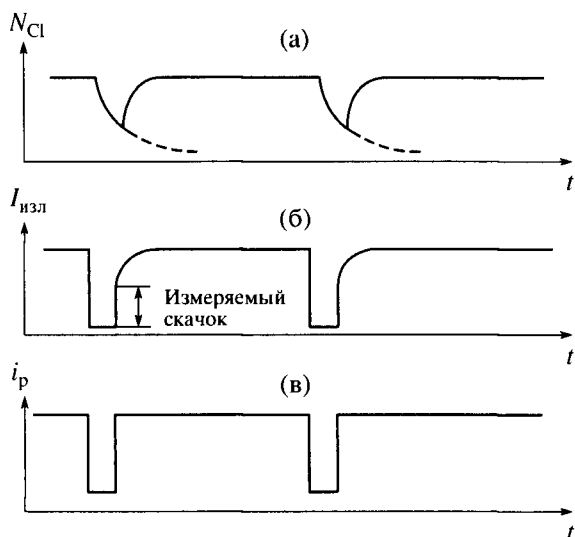


Рис. 1. Временные зависимости концентрации атомов хлора (а), излучения (б), тока (в).

ставлял 100%, а длительность паузы между импульсами тока изменялась от долей миллисекунды до 100 мс. Общий период следования импульсов тока в сериях экспериментов оставался неизменным и выбирался из условия гарантированного выхода интенсивности излучения во время горения разряда на постоянное (стационарное) значение.

Вакуумная схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Разряд в хлоре и его смесях возбуждался в плазмохимическом реакторе из молибденового стекла марки С-49 диаметром 32 мм. Электроды, изготовленные из бериллия и имеющие низкий коэффициент распыления в плазме, а также характеризующиеся высокой химической стойкостью по отношению как к молекулярному, так и к атомарному хлору, располагались в боковых отростках разрядника для исключения влияния приэлектродных процессов. Хлор получался непосредственно в вакуумной установке в результате термического разложения соли CuCl_2 . Смеси газов готовились в емкости 7 методом объемного смешения. Для приготовления смесей использовались газы из баллонов с маркой "чистый" с содержанием основного газа не менее 99.985%. Чистота приготовленной смеси контролировалась по спектрам излучения. Основная причина загрязнения рабочих смесей была связана с натеканием атмосферного воздуха при их хранении в емкостях при давлении ниже атмосферного. Натекание воздуха легко отслеживалось спектрально по излучению второй положительной системы азота, в частности по излучению полосы N_2 с длиной волны 337 нм. При этом эксперименты показали, что приготовленные смеси газов оставались чистыми в течение нескольких часов, излучение

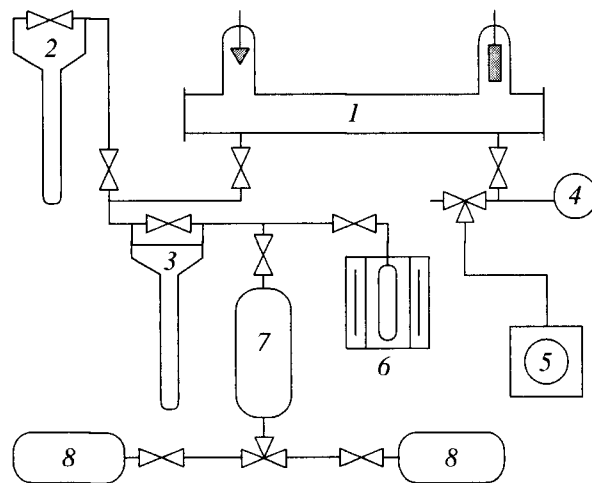


Рис. 2. Вакуумная система установки: 1 – реактор, 2 – манометр, 3 – реометр, 4 – лампа ПМТ-2, 5 – насос, 6 – ампула с CuCl_2 , 7 – баллон для приготовления смеси газов, 8 – емкости для хранения газов.

второй положительной системы азота фиксировалось при указанных ниже условиях эксперимента лишь на уровне фона. Спектральная часть установки состояла из монохроматора МУМ-1 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39, сигнал с которого через интерфейсный блок записывался в память персонального компьютера. Эксперименты проводились при общем давлении плазмообразующей смеси $P_{\text{общ}} = 100$ Па, ток разряда поддерживался на уровне $i_p = 11$ мА, объемный расход газа составлял $Q = 0.1$ см³/с.

Для определения относительной концентрации атомов хлора в разряде использовался спектральный метод – контроль осуществлялся по интенсивности излучения атомов хлора с длиной волны 452.62 нм (переход $5p^2P_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2P_{3/2}$ с пороговой энергией 11.95 эВ). Скачок интенсивности излучения линии атомов хлора на переднем фронте импульса тока соответствует искомой концентрации атомов хлора (рис. 1б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отработка релаксационной методики на плазме чистого хлора, а также анализ литературных данных позволил сформулировать основные допущения методики.

1. Для обеспечения надежного контроля за изменениями концентрации атомов хлора по спектральным данным возбуждение вышеназванного состояния атомарного хлора должно происходить при прямом электронном ударе, а гибель – с излучением фотона.

2. Возбуждение излучающих состояний хлора и нарастание до стационарного значения концен-

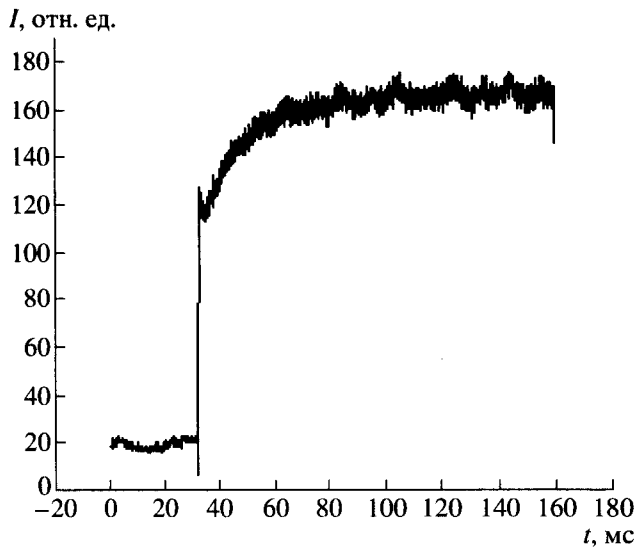


Рис. 3. Экспериментальная зависимость интенсивности излучения плазмы чистого хлора от времени при $P_{\text{общ}} = 100$ Па, $i_p = 11$ мА, $t_{\text{п}} = 32$ мс.

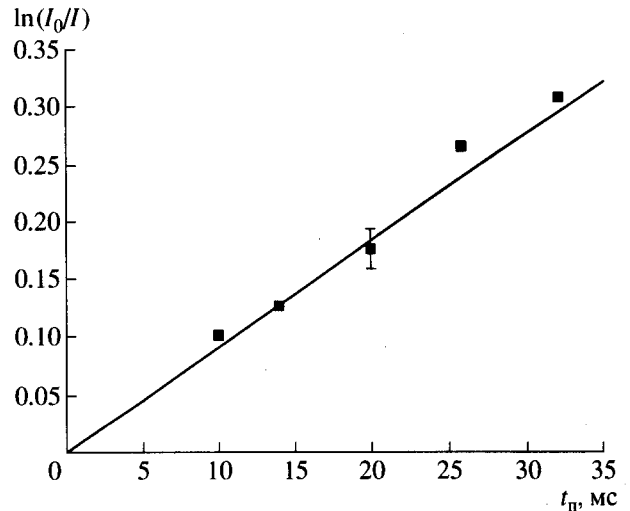


Рис. 4. Зависимость, по наклону которой определяется константа гибели на стенке атомов хлора в разряде ($P_{\text{общ}} = 100$ Па, $i_p = 11$ мА).

трации электронов при включении разряда должно происходить намного быстрее (на несколько порядков величины), чем гибель атомов хлора в паузе импульсов тока.

3. Гибель атомов хлора должна происходить гетерогенно на стенке реактора, диффузионными процессами при рассматриваемых условиях экспериментов можно пренебречь.

Правомочность данных утверждений неоднократно подтверждалась литературными данными и экспериментом [6–8]. В связи с отмеченным обработкой экспериментальных данных сводилась к построению зависимости $\ln(I_0/I) = f(t_p)$, где I_0 и I – интенсивности излучения атомарного хлора на длине волны 452.62 нм в момент выхода зависимости на постоянное (стационарное) значение (рис. 3) и в момент очередного импульса тока соответственно; t_p – время паузы при записи очередной осциллограммы. На рис. 4 приведена типичная зависимость $\ln(I_0/I) = f(t_p)$ для плазмы чистого хлора, позволяющая по углу наклона прямой опре-

делить константу гетерогенной гибели атомов хлора на стенке реактора. В таблице представлены вероятности гибели атомов хлора на стенке реактора для плазмы чистого хлора и его смесей с кислородом, азотом, водородом и аргоном. Взаимосвязь частоты гибели атомов хлора с вероятностью наиболее часто в литературе приводится в следующем виде [9]:

$$\frac{1}{v} = \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{2R}{\bar{v}\gamma},$$

где R – радиус трубки реактора, $\Lambda_0 = R/2.405$ – эффективная диффузионная длина, D – коэффициент диффузии, v и γ – соответственно частота и вероятность гибели атомов, $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ – средняя тепловая скорость атомов, k – постоянная Больцмана, T – температура газа, m – масса атома, гибель которого изучается.

С учетом допущения 3 для плазмы хлора и его смесей с исследуемыми газами можно записать

$$v = k_r = \frac{\bar{v}\gamma}{2R},$$

где k_r – константа гибели атомов хлора на стенке реактора. Это соотношение использовалось в качестве основного для расчета вероятности гибели атомов на стенке реактора.

На рис. 5 в качестве примера приведена рабочая осциллограмма для плазмы смеси хлора с кислородом (для остальных смесей они имели подобный вид). На рис. 6 показан ход абсолютных значений констант гетерогенной гибели атомов хлора на стенке реактора, а результаты расчета вероятности в точках экстремума сведены в таблицу.

Вероятности гибели частиц в плазме смесей хлора при различном содержании в смеси второго газа C_B

Состав газа, C_B , об. %	Температура газа, К	Константа гибели Cl, c^{-1}	Вероятность, γ , 10^{-4}
Чистый Cl_2	450	9.4	5.8
Cl_2/O_2 , 40	460	35.0	21.0
Cl_2/N_2 , 10	461	13.5	8.2
Cl_2/N_2 , 30	458	6.1	3.7
Cl_2/H_2 , 30	470	30.0	18.0
Cl_2/Ar , 70	438	15.5	9.7

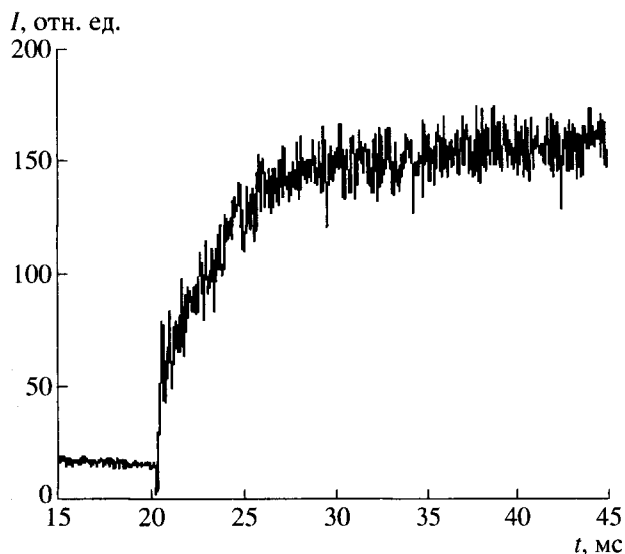


Рис. 5. Экспериментальная зависимость интенсивности излучения атомарного хлора от времени в плазме смеси Cl_2/O_2 (50% – O_2 ; $P_{\text{общ}} = 100$ Па, $i_p = 11$ мА, $t_p = 20$ мс).

Важным выводом из анализа полученных результатов является то, что в плазме переменного состава вероятность гибели атомов хлора на стенке не является величиной постоянной, что свидетельствует об изменении состояния стенки реактора при работе с различными составами газовых смесей. Наибольший эффект при этом наблюдается для плазмы смеси хлора с водородом и кислородом, для смеси хлора с аргоном он выражен слабее и проявляется в основном при содержании аргона в смеси более 60%, для смеси хлора с азотом в широком диапазоне содержаний последнего константа k_r практически не отличается от значения, характерного для плазмы чистого хлора. Очевидно, что объяснение данному факту следует искать во влиянии второго газа в составе плазмообразующей смеси хлора на закономерности гибели атомов Cl на стенке реактора за счет ее модификации. В более ранней работе [10] было показано, что важную роль в модификации поверхности (очистке центров рекомбинации) могут играть потоки на стенку реактора ионов и квантов ультрафиолета, причем механизм их воздействия в плазме различного состава может быть различным. Ионы, являясь активными частицами, несут избыточную энергию, причем кинетическая энергия ионов может быть весьма значительной, так как при бомбардировке поверхности ионы дополнительно ускоряются в поле плавающего потенциала поверхности. Как показывают расчеты, при увеличении процентного содержания электроположительных добавок, к которым можно отнести все выше перечисленные газы в составе плазмообразующих смесей

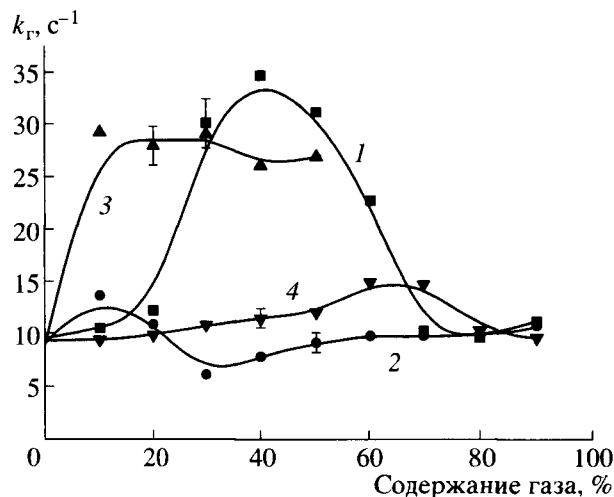
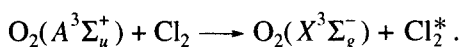


Рис. 6. Зависимость коэффициента гетерогенной гибели атомов хлора на стенке реактора в плазме смеси хлора с различными газами при $P_{\text{общ}} = 100$ Па, $i_p = 11$ мА: 1 – O_2 , 2 – N_2 , 3 – H_2 , 4 – Ar.

хлора, наблюдается уменьшение коэффициентов диффузии электронов с одновременным увеличением коэффициента диффузии положительных ионов, что приводит к уменьшению разности между ними [10], а это, в свою очередь, свидетельствует об изменении механизма диффузии заряженных частиц на стенку реактора и приближении его к амбиполярному, при котором процесс очистки поверхности становится более эффективным. Обязательной стадией механизма рекомбинации на поверхности твердого тела является адсорбция частиц (атомов) на поверхностных центрах с образованием адсорбированных атомов. Акт рекомбинации атомов в молекулу происходит при соударениях этих атомов с атомами из объема (механизм Или-Ридила). При таком механизме рекомбинации ее эффективность может зависеть только от конкуренции адсорбции целевых атомов (в данном случае атомов хлора) и других тяжелых частиц на одних и тех же центрах. Естественно предположить, что для плазмы смеси хлора с водородом вероятность рекомбинации атомов хлора на стенке реактора должна быть выше, ввиду того что при всех прочих равных условиях на центрах рекомбинации будут адсорбироваться в основном атомы хлора, а не достаточно легкие атомы водорода (степени диссоциации молекул H_2 в области плазмы достигают значительных величин – более 50%) [11]. Это объясняет характер поведения константы гибели атомов хлора на стенке в плазме смеси хлора с водородом, однако данный механизм не объясняет различий в характере поведения абсолютных значений констант k_r в плазме смесей хлора с другими газами. На

взгляд авторов решающим фактором здесь может быть влияние потока УФ-излучения, энергия кванта которого достаточна для десорбции адсорбированных поверхностью частиц и активации поверхности внутренней стенки реактора. Интересно отметить, что вычисленный авторами поток УФ-излучения в ряде случаев оказывался выше потока ионов на стенку реактора [10]. Это позволяет предположить, что вклад излучения (с длинами волн 256 и 307 нм, источником которого являются электронно-возбужденные молекулы хлора при переходах ${}^3\pi_g - {}^3\pi_u$ и $2{}^3\pi_g - 2{}^3\Sigma_u^+$ соответственно) может объяснить характер поведения зависимостей, приведенных на рис. 6, особенно если в плазме смесей хлора с рассмотренными газами велика вероятность возбуждения молекулярного хлора при столкновении с активированной частицей второго газа. Для плазмы смеси хлора с кислородом вполне возможным оказывается процесс возбуждения молекулярного хлора при его взаимодействии с метастабильным кислородом



Так, для плазмы указанного состава скорость образования состояния $\text{O}_2(A^3\Sigma_u^+)$ при электронном ударе достигает абсолютного значения $1.02 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соизмеримо со скоростью прямой диссоциации Cl_2 уже при 50–60%-ном содержании O_2 в разряде [8]. Электронно-возбужденные молекулы хлора быстро гибнут в излучательных процессах, причем излучательная дезактивация молекул часто сопровождается диссоциацией

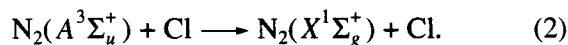


При этом протекание процесса (1) не исключает увеличение вероятности гибели атомов хлора в плазме смеси Cl_2/O_2 на стенке реактора по механизму Или-Ридила.

Для плазмы смесей хлора с аргоном механизм возбуждения Cl_2 при взаимодействии с аргоном в метастабильном состоянии (3P_0 , 3P_1 , 3P_2) может конкурировать с остальными процессами в разряде только при высокой концентрации аргона в плазме, что наглядно показано в работе [12], и данные, приведенные на рис. 6, не противоречат этому утверждению.

Теоретически следовало бы ожидать заметного вклада в возбуждение молекулярного хлора от процесса с метастабильным $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ для плазмы смеси Cl_2/N_2 , но на практике этого не наблюдается. Несмотря на возможность значительного заселения $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ (A – состояние хорошо заселя-

ется в плазме), оно также эффективно тушится в процессах типа



Коэффициент скорости процесса (2) оценивается величиной $5 \times 10^{-12} - 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [13].

Метастабильные состояния молекулярного водорода также не могут участвовать в возбуждении Cl_2 ввиду их малых времен жизни ($10^{-8} - 10^{-6} \text{ с}$ в отличие от состояний $\text{O}_2(A^3\Sigma_u^+)$, время жизни которых в разряде достигает 2 с [13, 14]). Первое возбужденное состояние $b^3\Sigma_u^+$ молекулы H_2 является отталкивательным, поэтому его возбуждение электронным ударом из основного приводит к диссоциации с образованием двух атомов в основном состоянии. Два следующих метастабильных состояния $\alpha^3\Sigma_g^+$ и $c^3\Pi_u$ хотя и устойчивы, но связаны излучательно с $b^3\Sigma_u^+$. Поэтому их возбуждение в условиях пониженного давления, когда частоты тушения много меньше радиационных вероятностей, приводит к диссоциации.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные зависимости констант (вероятностей) гибели атомов хлора на стенке от состава плазмы могут быть удовлетворительно объяснены в предположении механизма Или-Ридила эффективной очисткой центров рекомбинации за счет потока УФ-излучения и ионной бомбардировки стенки реактора в плазме смеси хлора соответствующего состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены и систематизированы данные по спектрам излучения плазмы смесей хлора с кислородом, азотом, водородом и аргоном, выявлены общие закономерности и особенности излучения плазмы в импульсном режиме, и на их основе показана принципиальная возможность использования релаксационной (импульсной) спектральной методики для получения абсолютных значений вероятности гибели атомов хлора в плазмохимическом реакторе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-07-89115-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цендин Л.Д. Диффузия заряженных частиц в плазме электроотрицательных газов // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 12. С. 2318.
2. Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В., Светцов В.И. Исследование механизма образования атомов хлора в плазме смеси хлора с водородом // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 3. С. 214.

3. *Вольнец В.Н., Словецкий Д.И., Строчков А.Я., Трофимов В.Н.* Исследование механизмов гибели радикалов в плазме тлеющего разряда в тетрафторметане // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 6. С. 1004.
4. *Кравченко Ю.С., Осадчук В.С., Словецкий Д.И.* Кинетика образования и гибели атомов и молекул хлоруглеродных радикалов в тлеющем разряде в тетрахлорметане // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 6. С. 539.
5. *Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В.* Определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов хлора в плазмохимическом реакторе релаксационным методом // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 234.
6. *Скородумов А.Е., Ситанов Д.В., Светцов В.И.* Применение метода оптической эмиссионной спектроскопии для определения концентрации атомов хлора в плазме смеси хлора с кислородом // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 5. С. 382.
7. *Куприяновская А.П., Светцов В.И.* Ионизационные процессы в импульсных разрядах. Черкассы, 1989. 46 с. – Деп. в ВИНТИ 16.01.1989. № 2317-В89.
8. *Ефремов А.М., Светцов В.И., Ситанов Д.В., Михалкин В.П.* Закономерности образования и гибели активных частиц в плазме смеси хлора с кислородом // Химия высоких энергий. 1989. Т. 32. № 3. С. 224.
9. *Macko P., Veis P., Cernogora G.* Study of Oxygen Atom Recombination on a Pyrex Surface at Different Wall Temperatures by Means of Time-Resolved Actinometry in a Double Pulse Discharge Technique // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. V. 13. P. 251.
10. *Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В., Светцов В.И.* Роль ионов и УФ-излучения в процессе травления арсенида галлия // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 5. С. 377.
11. *Plau S., Rutscher A.* Electric Characteristic and Degree of Dissociation the Positive Column in Neon/Hydrogen Glow Discharges // Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun. 1980. V. 10. № 3–4 (Physic). P. 105.
12. *Ситанов Д.В., Ефремов А.М., Светцов В.И.* Диссоциация молекул хлора в плазме тлеющего разряда в смесях с аргоном, кислородом и азотом // Химия высоких энергий. 1998. Т. 2. № 2. С. 148.
13. *Бирюков А.С., Волков А.Ю., Шелепин Л.А.* Метастабильные электронные состояния молекул и газовые лазеры видимого диапазона // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. № 2. С. 321.
14. *Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980. 319 с.