

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153460, Россия

* Кафедра информатики и вычислительной техники

**Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения о вероятностях рекомбинации атомов на поверхностях различных материалов в зоне разряда, необходимые как для конструирования газоразрядных приборов, так и для понимания происходящих в разряде физико-химических процессов. Результаты, полученные для электровакуумного стекла, показали, что при воздействии разряда на поверхность вероятности гетерогенной гибели атомов на 1–2 порядка величины выше, чем соответствующие значения в области послесвечения [1].

Измерения проводились на установке, представленной на рис.1. Цилиндрический реактор внутренним диаметром 15 мм был изготовлен из стекла марки С52. Источником атомов водорода в основном состоянии $H(2S)$ является тлеющий разряд постоянного тока в H_2 . Водород получали электрохимическим разложением воды в генераторе "Водень-1". Дополнительно газ очищали пропусканием через ловушку с жидким азотом и его чистота, контролируемая масс-спектрометром МХ7304, была не ниже 0,999. Давление газа составляло 270 Па, а ток разряда изменялся в пределах 10–100 мА. В ходе эксперимента также измерялась напряженность продольного электрического поля E , температуры газа, стенки и образцов.

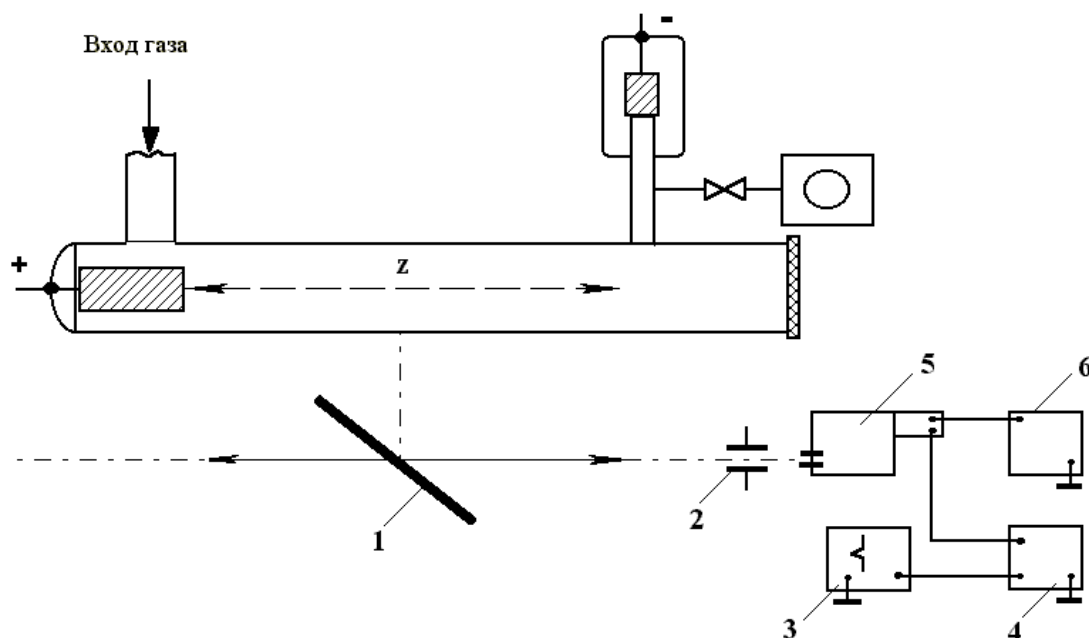


Рис. 1. Конструкция разрядной трубки для спектральных измерений: 1 – подвижное зеркало; 2 – диафрагма; 3 – потенциометр; 4 – усилитель постоянного тока; 5 – монохроматор с ФЭУ; 6 – источник питания ФЭУ.

Суть методики заключается в измерении распределения концентрации атомов водорода вдоль оси положительного столба (ПС) методом эмиссионной спектроскопии. Излучение отбиралось с помощью зеркала через стенку разрядной трубки перпендикулярно оси разряда в монохроматор МДПС с фотоэлектрической системой регистрации. Относительную концентрацию атомов водорода определяли путем сравнения интенсивности излучения линии Н бальмеровской серии ($\lambda = 656,28$ нм, $E_{\text{пор}} = 12,09$ эВ) и линии аргона ($\lambda = 696,54$ нм, $E_{\text{пор}} = 13,33$ эВ) [2]. Метод наиболее прост и точен в том случае, когда регистрируемые линии обоих атомов возбуждаются только прямым электронным ударом, а их пороговые энергии возбуждения одинаковы. Наличие пространственных изменений ФРЭЭ и концентрации электронов в объеме разрядного устройства в этом случае учитываются автоматически, так как они одинаковым образом влияют на возбуждение атомов исследуемого газа и газа-добавки. Погрешность определения относительных интенсивностей составляла 20%.

В случае однородной поверхности разрядной трубки получаются типичные кинетические кривые, позволяющие найти вероятность гибели атомов на стекле в зоне разряда (рис. 2, кривая 1). Вероятность рекомбинации определяли в результате математической обработки такой кривой, основанной на решении уравнения непрерывности плотности потока атомов водорода в цилиндрической системе координат для однородной поверхности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[rD \frac{\partial n}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial n}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (V_z n) + W = 0, \quad (1)$$

где n – текущая концентрация атомов водорода; D – коэффициент диффузии; V_z – среднемассовая скорость потока, r и z – радиальная и продольная координаты соответственно; W – совокупная скорость объемных процессов. Оценка влияния объемных процессов гибели атомов водорода в условиях наших экспериментов ($p = 100\text{--}400$ Па) показала, что вклад этих реакций не превышает 10%, то есть основным каналом гибели атомов $\text{H}(^2\text{S})$ следует считать гетерогенную рекомбинацию [3, 4]. Таким образом, W фактически представляет собой скорость образования атомов в условиях разряда.

Решение уравнения (1) должно удовлетворять условиям: $n = n(0)$ при $z = 0$; $n \rightarrow n(\infty)$ при $z \rightarrow \infty$; $-D \frac{\partial n}{\partial r} = 0,25n\bar{v}\gamma$ при $r = R$ и с учетом дает следующее выражение:

$$\bar{n}(z) = \bar{n}(\infty) - (\bar{n}(\infty) - \bar{n}(0)) e^{-\varphi z}, \quad (2)$$

где $n(0)$ – концентрация атомов на входе в зону разряда; $n(\infty)$ – концентрация атомов, определяемая как асимптота $n(z)$ при $z \rightarrow \infty$. Величина φ определялась из выражения

$$\varphi = 0,5 \frac{V_z}{D} \left(\sqrt{1 + \frac{4D}{\tau V_z^2}} - 1 \right), \quad (3)$$

где $\tau = \frac{2R}{\bar{v}\gamma}$ – время жизни атомов; \bar{v} – тепловая скорость атомов; R – радиус трубки; γ – вероятность

гетерогенной гибели атомов.

Предварительные измерения показали, что характерное время радиальной диффузии по крайней мере на порядок величины меньше τ , а изменением среднемассовой скорости, связанным с диссоциацией, можно пренебречь. Поэтому при выводе уравнения (1) мы пренебрегли зависимостями концентрации n от радиуса и V_z от продольной координаты.

Полученные выше соотношения позволяют на основании измерений определить кинетические характеристики взаимодействия атомов с материалом в зоне плазмы при условии, что вся поверхность реактора выполнена из данного материала. В то же время как объекты исследования представляют интерес и материалы, изготовление реактора из которых технологически невозможно. Для таких материалов нами была разработана методика измерений, базирующаяся на следующих соображениях. Помещение образца в область положительного столба должно приводить к изменению распределения концентрации атомов по его длине, обусловленному различиями в вероятностях гетерогенной гибели атомов на испытуемом материале и материале стенки реактора. Можно ожидать,

что концентрация атомов в зоне образца окажется меньше, чем в его отсутствие, если вероятность гетерогенной гибели на испытуемом материале выше, чем на материале стенки, и наоборот. Типичное распределение концентрации атомов, полученное методом эмиссионной спектроскопии, представлено на рис. 2 (вставка). Наличие материала с более высокой (в данном случае) вероятностью гибели приводит к тому, что в исходно равномерном распределении концентрации атомов появляется «провал» симметричный в случае, когда поток газа отсутствует, и асимметричный – при наличии потока. Длина области «возмущения» концентрации $z_4 - z_1$ превосходит ширину образца $z_3 - z_2$ и определяется возможностями транспорта атомов (диффузией и переносом потоком газа). Проводя усреднение уравнения непрерывности плотности потока атомов по сечению реактора, интегрируя его по зонам $z_1 - z_2$, $z_2 - z_3$, $z_3 - z_4$ и «сшивая» потоки в точках z_2 и z_3 , получим следующее соотношение:

$$\gamma_M = \frac{\gamma_C}{A} \left[\bar{n}(\infty)(z_4 - z_1) - \int_{z_1}^{z_4} \bar{n}(z) dz \right] / \int_{z_2}^{z_3} \bar{n}(z) dz, \quad (4)$$

где γ_M , γ_C – вероятность гетерогенной гибели атомов на испытуемом материале и материале стенки реактора; $\bar{n}(\infty)$, $\bar{n}(z)$ – стационарная и текущая концентрации атомов; A – доля окружности трубки, занимаемая кольцевым образцом (замкнутое кольцо $A=1$); z – координата, отсчитываемая от входа газа в разрядную зону.

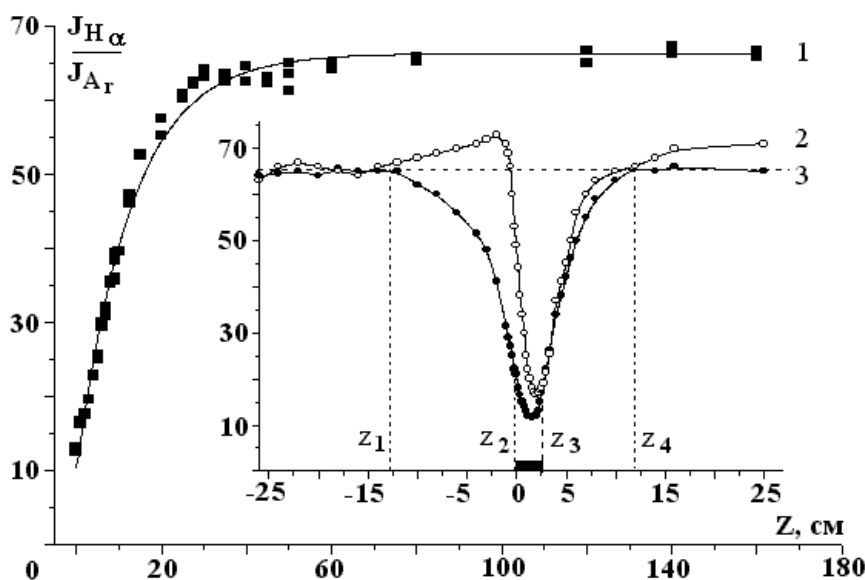


Рис. 2. Распределение относительной концентрации атомов водорода вдоль оси положительного столба: 1 – в отсутствие образца, поверхность однородная; 2 – в присутствии образца, скорость потока максимально возможная; 3 – в присутствии образца, скорость потока ограничена.

Вероятность гибели H^2S в области положительного столба тлеющего разряда на поверхности различных материалов. Давление газа 266 Па

Тип материала	Ток разряда, мА	Температура поверхности материала, К	γ , 10^{-4}
Стекло С-52	10	305	1.01 ± 0.20
	25	325	1.10 ± 0.20
	50	350	1.30 ± 0.26
	75	380	1.63 ± 0.40
	100	405	2.09 ± 0.45
Керамика (алунд)	50	350	7,5 ± 1,5
Керамика 22ХС	50	350	18 ± 3,6
Германий	50	353	17 ± 3,4

Кремний	50	355	38 ± 7,6
Ниобат лития	50	350	45 ± 9
Поликорунд	50	350	90 ± 18
Лавсан	15	315	130 ± 26
Полиимид	15	315	160 ± 32
Никель	50	370	300 ± 60
Тантал	50	370	400 ± 80
Титан	50	375	500 ± 100
Графит	50	380	650 ± 130
Алюминий	50	380	700 ± 140

Экспериментально были определены оптимальные размеры образцов, при которых измерения проводились бы с достаточной точностью, а результаты не зависели от площади образца при изменении ее до 20 раз. Поверхность металлических образцов перед измерениями механически шлифовалась, протиралась этиловым спиртом и подвергалась воздействию разряда в водороде в течение одного часа [5].

Результаты измерений сведены в таблицу. Полученные значения вероятности рекомбинации могут быть использованы для расчетов процессов, происходящих с атомами водорода в газоразрядных приборах с водородсодержащим наполнением и выполненных с применением исследованных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Л., Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г.* Рекомбинация атомов водорода на поверхности кварцевого и электроракумного стекла // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 3. С. 87–91.
2. *Светцов В.И., Рыбкин В.В., Чеснокова Т.А.* Концентрация атомов в тлеющем разряде в водороде при пониженных давлениях // ХВЭ. 1988. Т. 22. № 6. С. 526–531.
3. *Бровикова И.Н.* Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газоразрядной плазме // Дис. канд. хим. наук. Иваново, 1980.
4. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., 1980.
5. *Абрамов В.Л., Афанасьева Н.В., Лохова М.Н., Светцов В.И.* Спектральные исследования очистки титана в тлеющем разряде // Научно-технический сборник «Электронная техника». 1990. Вып. 7/252/ДСП. С. 77–78.

Поступила 09.01.2001.

Summary

The technique of definition of hydrogen atom H (²S) loss probability on a surface of various materials by a radiation spectroscopy method is offered. The results for atom loss probability in a plasma zone (d.c. glow discharge, pressure 270 Pa) for a number of materials used in electronic industry are received.