

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ГИБЕЛИ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ $N_2-H_2$

И.Н. Бровикова, Э.Г. Галиаскаров

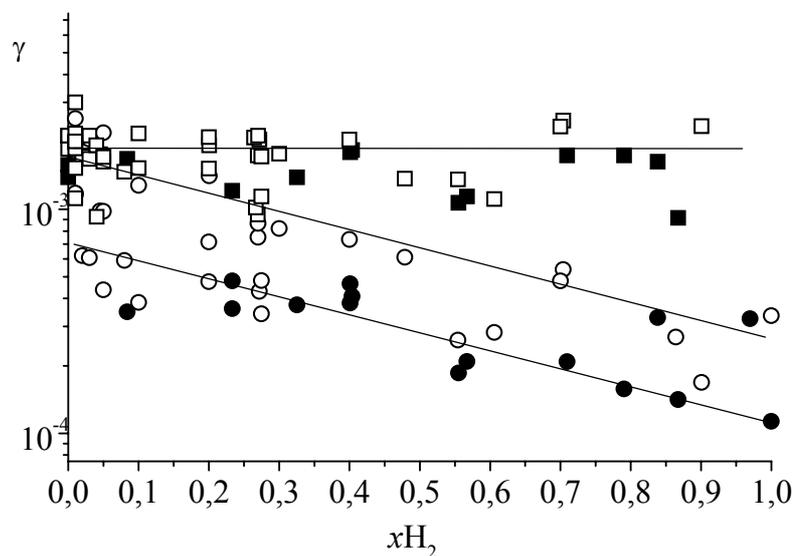
*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153460, г. Иваново, просп. Ф.Энгельса, 7. edart@isuct.ru*

Электрические разряды в  $N_2-H_2$  смесях представляют значительный интерес благодаря их технологическому применению. Одной из возможных областей применения такого типа плазмы является поверхностное упрочнение металлов. Важную роль в этом процессе играют атомы азота и водорода. Поэтому определение концентраций этих частиц, а также характеристик их образования и гибели представляется очень важным для понимания кинетических закономерностей в плазме.

Для определения концентрации атомов используются самые разнообразные методы измерения: актинометрия, оптическая спектроскопия, NO-титрование, LIF и TALIF спектроскопия, ЭПР спектроскопия. К сожалению, каждый из перечисленных методов обладает определенными недостатками. Методы, основанные на эмиссионной спектроскопии, измеряют концентрации не собственно атомов, а их излучающих состояний, что требует достаточно глубоко знания механизма их возбуждения и тушения. Другие методы (NO-титрование, ЭПР) могут быть использованы только в области послесвечения, то есть требуют точного знания закона изменения концентрации атомов при их транспорте от конца разрядной зоны до места регистрации. Вместе с тем метод ЭПР вероятно единственный, который позволяет измерять концентрации атомов в основном состоянии непосредственно, что делает его довольно привлекательным, хотя он и требует сложного аппаратного оформления.

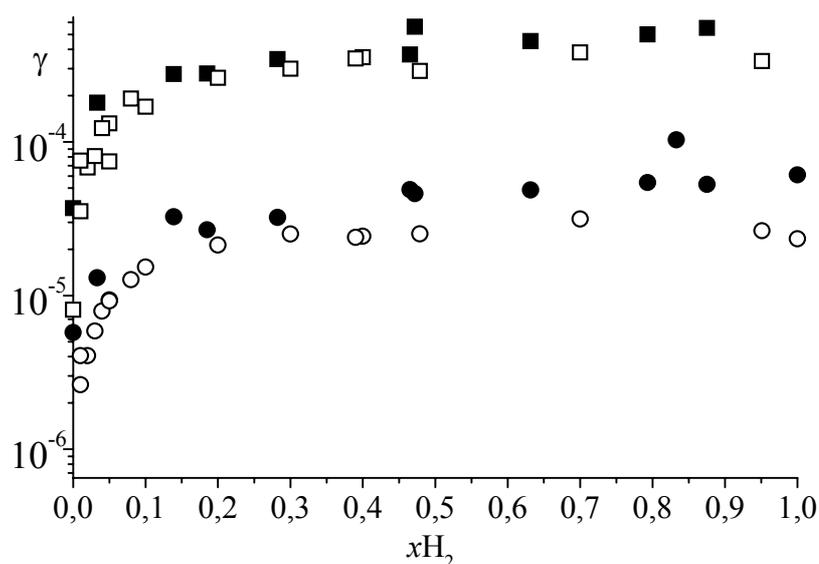
На протяжении ряда лет, нами развивается и успешно применяется методика измерения концентрации атомов в основном состоянии  $H(^2S)$  и  $N(^4S)$ , скоростей их образования, кинетических характеристик гибели, основанная на использовании метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Подробное описание методики и экспериментальной установки читатель может найти, например, в следующих работах [1-3]. Здесь дадим лишь самое краткое пояснение. Разряд возбуждался в цилиндрическом стеклянном (марка стекла С 52) реакторе с внутренним диаметром 15 мм. Максимальное расстояние между анодом и катодом более 1,5 м. Анод – подвижный, что позволяет менять длину положительного столба (ПС) относительно места отбора пробы от 0 до 80 см. Зону разряда с резонатором радиоспектрометра соединяет кварцевая трубка длиной 30 см и с внутренним диаметром 8 мм, которая далее присоединена к насосу. Диапазон изменения давления составлял 66-400 Па, тока разряда 20-100 мА. Время транспорта атомов из зоны разряда до места их регистрации пропорционально скорости откачки насоса и обратно пропорционально давлению в системе и при максимальной скорости откачки меняется с давлением от ~0,1 до ~0,03 с. Начальный состав  $N_2-H_2$  плазмы задавался соотношением расходов соответствующих газов, либо в отдельном баллоне предварительно готовилась смесь заданного состава. Методика кинетических измерений основывалась на решении уравнения непрерывности плотности потока атомов в предположении первого порядка реакции рекомбинации атомов как для зоны ПС, так и для области послесвечения [1-3]. Применение данной методики помимо данных по концентрациям атомов позволяет из полученных в ходе двух различных типов экспериментов зависимостей восстановить значения скоростей образования атомов ( $W_N$  и  $W_H$ ) и вероятности гетерогенной гибели ( $\gamma_N$  и  $\gamma_H$ ). На наш взгляд такая технология позволяет получать более достоверные и взаимосвязанные результаты и делать более аргументированный выбор в пользу того или иного механизма при моделировании физико-химических процессов, протекающих в конкретной плазме.

Ниже, на рис.1-3, представлены основные результаты исследования, полученные в ходе серии опытов за последние три года. Измерения проводились при следующих условиях: давление – 266 Па, ток разряда 50 мА. Температура стенки в области ПС оставалась практически постоянной -  $380 \pm 5$  К. В области послесвечения температура газа и стенки равнялась комнатной.



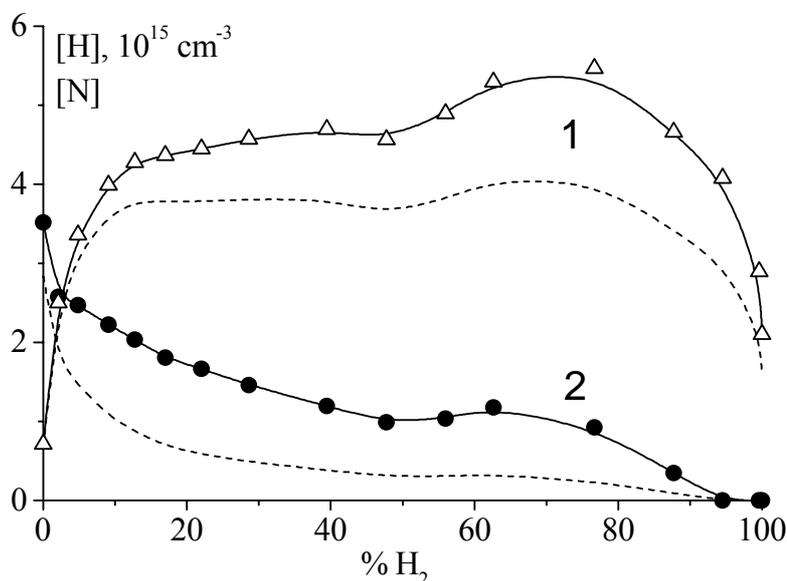
**Рис. 1.** Вероятности гетерогенной гибели атомов в области положительного столба  $N_2-H_2$  плазмы. Квадраты – данные для  $N(4S)$ ; кружки – данные для  $H(2S)$ . (см. текст)

На рис.1, 2 закрашенные точки относятся к данным за период конец 1999 - начало 2000 гг., а не закрашенные точки – к данным за начало 2002 г. Не трудно заметить, что воспроизводимость результатов для атомов азота в области ПС значительно выше, чем для атомов водорода. В принципе, это можно объяснить изменением свойств поверхности разрядной трубки со временем (например, увеличением отношения реальной площади поверхности к геометрической под длительным действием активных компонентов разряда).



**Рис. 2.** Вероятности гетерогенной гибели атомов в области послесвечения  $N_2-H_2$  плазмы. Обозначения те же, что и на рис.1. (см. текст)

Зависимости  $\gamma_N$  и  $\gamma_H$  в области послесвечения от состава оказываются практически идентичными, а значения отличаются примерно на порядок величины, рис.2.. Обнаружена также зависимость  $\gamma_N$  и  $\gamma_H$  от давления при фиксированном составе [4]. Причины такого изменения вероятностей гибели атомов с давлением и составом смеси не известны. Требуется разработка модели поверхностной кинетики для атомов, подобной модели в работе [5]. Что и планируется сделать в будущем.



**Рис. 3.** Концентрация атомов в  $N_2$ - $H_2$  плазме. 1 – данные для  $H(^2S)$ , 2 – данные для  $N(^4S)$ . Пунктирные линии – результаты измерения в полости резонатора, точки – для области положительного столба.

Результаты измерения концентраций атомов в целом согласуются с данными других исследователей. Отличие главным образом состоит в том, что по данным [6,7] при добавлении небольших количеств водорода (до 5 %) наблюдается заметный рост (в 2 и более раза) концентрации атомов азота по сравнению с азотной плазмой для сходных условий разряда. Необходимо отметить, что при измерении концентраций в смесях с содержанием водорода до 5 % при давлениях  $<200$  Па, мы также обнаружили увеличение концентрации атомов азота по сравнению с азотной плазмой, но все равно не такое значительное, как в работах [6,7]. Увеличение концентрации атомов азота в работе [5] объясняют увеличением параметра  $E/N$ , с одной стороны, и уменьшением примерно в 2 раза вероятностей  $\gamma_N$ , с другой. Однако результаты настоящих исследований полностью противоречат данным выводам (рис.1,2). На наш взгляд полученные результаты исследования (рис.3) можно объяснить только появлением дополнительных каналов образования как атомов водорода, так и атомов азота.

Детальный анализ процессов образования атомов может быть проведен только при самосогласованном моделировании всех систем низкотемпературной плазмы, а именно: функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), функции распределения молекул по колебательным уровням (ФР КВМ), системы уравнений химической кинетики, уравнений энергетического и теплового баланса (более подробно см.[1-3,5]).

Среди наиболее важных каналов образования атомом в условиях плазмы можно выделить следующие: 1) диссоциация через возбуждение неустойчивых и преддиссоциирующих электронных состояний под действием электронного удара, 2) диссоциация через колебательный континуум путем V-V обмена и V-T релаксации основного электронного состояния молекулы, 3) образование атомов в результате взаимодействия с возбужденными или заряженными частицами. Ниже представлены

наиболее важные на наш взгляд дополнительные процессы (помимо процессов диссоциации электронным ударом и через колебательный континуум), приводящие к образованию атомов  $H(^2S)$  и  $N(^4S)$  в условиях  $N_2-H_2$  плазмы:

1/	$N_2(X, 10 < V < 25) + N_2(X, 10 < V < 25) \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	оценка сверху $< 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$
2/	$N_2(X, 25 < V) + N_2 \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	оценка сверху $< 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$
3/	$N_2(A^3\Sigma u^+) + N_2(X, 13 < V) \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	оценка $< 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ [8]
4/	$N_2(A^3\Sigma u^+) + N_2(A^3\Sigma u^+) \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	$3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
5/	$N_2(X, V \geq 14) + H_2 \rightarrow N_2 + 2H(^2S)$	оценка сверху $< 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$
6/	$H(2S, 2P) + H_2 \rightarrow 3H(^2S)$	$\sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$
7/	$N(2D, 2P) + H_2 \rightarrow H(^2S) + NH$	$2.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$
8/	$N_2(A^3\Sigma u^+) + H_2 \rightarrow 2H(^2S) + N_2$	$3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$
9/	$N_2(B^3\Pi g) + H_2 \rightarrow 2H(^2S) + N_2$	$(2.1-6.1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$
10/	$N_2(a^1\Sigma u^-) + H_2 \rightarrow 2H(^2S) + N_2$	$2.6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$

На основании результатов моделирования, экспериментальных данных и существующих на текущий момент мнений можно сделать следующие выводы:

1. наблюдаемая зависимость концентрации атомов  $H(^2S)$  (рис.2) может быть достигнута только за счет увеличения или поддержания на постоянном уровне скорости образования атомов. Учитывая, что вероятность гибели атомов  $H(^2S)$  растет (рис.1), а скорости диссоциации электронным ударом и через колебательный континуум снижаются с увеличением содержания азота в смеси, необходимое изменение скорости может быть обеспечено только за счет дополнительных процессов (5-10), причем наибольший вклад должен давать процесс (5), т.к. суммарный вклад остальных процессов не превышает 10-20%.

2. механизм диссоциации азота не изменяется значительно по сравнению с азотной плазмой [3]. С увеличением содержания водорода в  $N_2-H_2$  плазме растет роль диссоциации электронным ударом, медленно снижается вклад диссоциации через колебательный континуум и в результате процессов (1-4). Здесь стоит отметить, что сам механизм диссоциации в азотной плазме еще не установлен достаточно надежно. Это связано в первую очередь с отсутствием информации о кинетических характеристиках реакций (1-3). Поэтому эти сведения получают из подгоночных процедур, что, конечно, снижает их ценность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бровикова И. Н., Галиаскаров Э. Г., Рыбкин В. В. и др., ТВТ, 1998, т.36, №5, с.706-711.
2. Бровикова И. Н., Галиаскаров Э. Г., Рыбкин В. В., и др., ТВТ, 1998, т.36, №6, с.865-869.
3. Бровикова И. Н., Галиаскаров Э. Г., ТВТ, 2001, т.39, №6, с.873-878.
4. Бровикова И. Н., Галиаскаров Э. Г. Исследование влияния малых примесей водорода на кинетику процессов в плазме  $N_2-H_2$ . Материалы настоящей кофренции.
5. Gordiets B., Ferreira C. M., Pinheiro M. J. and others, Plasma Sources Sci. Technol., 1998, v.7, pp. 363-378 and 379-388.
6. Amorim J., Baravian G. and Ricard A., Plasma Chem. Plasma Process, 1995, v.15, pp.721-727.
7. Bockel S., Amorim J., Baravian G. and others, Plasma Sources Sci. Technol., 1996, v.5, pp. 567-572.
8. Sa P. A., Guerra V., Loureiro J. and others, Self-consistent modeling of a flowing nitrogen microwave discharge for interpretation of afterglow data. / 16th ESCAMPIG (July 14-18, 2002, Grenoble, France) (to be published)