На правах рукописи

Ubang

ИВАНОВ Александр Николаевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КИСЛОРОД-АРГОНОВОЙ ПЛАЗМЕ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Иваново 2009

Работа выполнена на кафедре "Технология приборов и материалов электронной техники" Ивановского государственного химикотехнологического университета

Научный руководительдоктор химических наук, профессор Владимир Владимирович Рыбкин

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Михаил Федорович Бутман доктор химических наук, профессор Виктор Николаевич Василец

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук «Институт химии растворов РАН» (г. Иваново)

Защита состоится "<u>20</u>" апреля 2009 г. в ауд. Г-205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете.

Адрес: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ИГХТУ по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10

Автореферат разослан "____" ____ 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите докторо	ских
и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 _	<u> Олоро</u> Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Специфический характер воздействия низкотемпературной плазмы на различные материалы определил ее широкое применение для решения различных технологических задач и в практике научных исследований. Эта специфика заключается в сочетании высокой химической активности с низкой газовой температурой, что делает плазму привлекательным инструментом для воздействия на относительно нестойкие материалы, такие, например, как полимеры. Дополнительным преимуществом плазменного воздействия является то, что оно редко затрагивает глубины, превышающие несколько микрометров, сохраняя объемные свойства материала без изменений.

В области технологического использования "холодной" плазмы сложилась такая ситуация, когда значительный накопленный объем экспериментальных фактов позволяет делать качественные прогнозы относительно результатов воздействия плазмы на самые разные материалы, и даже подбирать приемлемые условия проведения этих процессов. Построение же теории процессов в неравновесной плазме осложнено тем, что плазма, как самоорганизующаяся система, не является независимым и контролируемым с помощью внешних параметров источником активных частиц, а целевой плазменный процесс всегда является многостадийным и многоканальным.

Ha сегодняшний день ситуация В области исследований взаимодействий плазма-материал характеризуется тем, что инженерные разработки и практическая реализация опережают фундаментальные исследования, посвященные пониманию механизмов физико-химических процессов, что не позволяет оптимизировать уже имеющиеся процессы и целенаправленно создавать новые. Причины этого связаны, во-первых, со сложностью объекта исследований – неравновесной системой, действующей на поверхность большим набором потенциально-возможных химически активных компонентов, которые могут приводить к самым разнообразным превращениям, во-вторых, С тем, что эта система является есть самосогласованной, то физические характеристики плазмы, определяющие ее химическую активность, сами зависят от инициированных ею химических превращений.

Плазма смеси аргон-кислород представляет интерес с той точки зрения, что, используя разные составы смеси, можно ожидать разной комбинации воздействия на обрабатываемый материал как физических факторов, свойственных для плазмы Ar, так и химических факторов, свойственных для плазмы O₂.

В связи с этим, выяснение механизмов протекающих в такой системе процессов, а также выявление взаимосвязи между химическими свойствами и физическими свойствами плазмы является актуальной задачей.

Основной целью данной работы являлась разработка модели неравновесной плазмы смеси газов кислород-аргон в широком интервале составов и внешних параметров, которая позволила бы рассчитывать самосогласованно, как химические свойства, так и физические параметры плазмы.

Решение этой задачи подразумевает:

1) выяснение процессов, формирующих энергетическое распределение электронов в плазме;

2) установление механизмов образования и гибели заряженных и нейтральных (включая возбужденные) частиц плазмы;

3) анализ источников нагрева газа;

4) экспериментальное определение параметров плазмы, которые позволяют подтвердить надежность предложенной модели

Научная новизна

Впервые в широком диапазоне составов газа экспериментально определены физические и химические характеристики плазмы: интенсивности излучения линий атома OI (845 нм), Ar (815 нм), интенсивности излучения атмосферной полосы $O_2 b^1 S_g^+ \rightarrow X^3 S_g^-$ (0-0) и на ее основе концентрации метастабильных молекул $O_2 b^1 S_g^+$, напряженности электрических полей, температуры газа.

Впервые разработана самосогласованная модель неравновесной плазмы смеси газов кислород-аргон, основанная на совместном решении уравнения Больцмана, уравнений колебательной и химической кинетики, расчеты по которой не противоречат вышеуказанным экспериментальным данным.

В рамках этой модели выявлены, объяснены и проанализированы следующие свойства плазмы.

1. Механизмы формирования неравновесной функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

2. Процессы поддержания разряда, то есть механизм образования и гибели зарядов.

3. Источники теплового нагрева газа.

4. Механизм диссоциации молекул кислорода.

5. Процессы образования и гибели некоторых возбужденных состояний атомов кислорода.

6. Механизмы формирования распределения молекул O₂(X) по колебательным уровням.

Данная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 04-02-17525.

Практическая значимость работы. Результаты расчетов по данной модели позволяют определить параметры плазмы, при которых можно получить требуемый состав активных агентов плазмы, необходимый для реализации того или иного режима обработки материала. Полученные результаты могут быть также использованы для создания моделей плазмы и других смесей газов, содержащих аргон и кислород.

Апробация работы и публикации. Результаты работы опубликованы в 2 статьях в журналах списка ВАК и 4 трудах симпозиумов. Основные положения, результаты и выводы докладывались и обсуждались на 3, 4 и 5ом Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC) 2002, 2005, 2008 г., Иваново, Россия.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и библиографии. Общий объем диссертации составляет 105 страниц, включая 7 таблиц и 29 рисунков. Список литературы содержит 99 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1 содержит рассмотрение общего подхода к анализу процессов в неравновесной плазме, а также обзор и анализ литературных данных о качественном и количественном составе плазмы кислорода и аргона, механизмах образования и гибели основных частиц, образующихся в разряде этих плазмообразующих газов. Подробно описаны активные частицы кислородной плазмы, как молекулярные, так и атомарные в основных и электроно-возбужденных состояниях. Рассмотрены процессы гибели образования И заряженных частиц _ положительных И отрицательных ионов и электронов в плазме О₂. Аналогичные результаты приведены и для плазмы аргона. Анализ этих данных показал, что степень экспериментальных исследований, как плазмы кислорода, так и аргона такова, что позволила создать численные модели высокого уровня, позволяющие рассчитывать и предсказывать свойства этих систем на основе задания только внешних параметров – геометрии, тока разряда, давления.

В тоже время экспериментальные исследования плазмы смесей этих газов чрезвычайно ограничены, а надежные модели вообще отсутствуют.

Все это определило постановку задачи данного исследования.

В главе 2 описана экспериментальная установка, использованные методики измерений электрофизических характеристик плазмы, интенсивностей линий и полос, определения температуры газа.

Разряд постоянного тока (I=20 – 80 мА) возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе проточного типа диаметром 3 см. Плазмообразующим газом была смесь кислорода и аргона в различных соотношениях (1-100% O_2). Эксперименты проводились в диапазоне давлений P=50 – 300 Па. Точность измерения давления составляла ±1 Па, а расхода газа – 1×10¹⁷ молекул/с (относительная погрешность – от 10 % при малых расходах до 2 % при больших).

Излучение плазмы регистрировались монохроматором типа МСД (решетка 1200 штр./мм, диапазон длин волн 200–1000 нм, линейная дисперсия 1 нм/мм) с фотоэлектрическим преобразователем (ФЭУ–106). Оно собиралось со всей длины положительного столба (35 см) из осевой зоны диаметром 2 мм и вырезалось системой диафрагм. Определение абсолютных интенсивностей излучения плазмы проводилось путем их сравнения с излучением стандартного источника света, в качестве которого служила банд-лампа СИ-200У с вольфрамовым телом накала. Температура тела была известна и задавалась током лампы.

Погрешности в определении абсолютных интенсивностей составляла 20% в длинноволновой области (600–850 нм) и 35% при 400 нм. Погрешность относительных измерений интенсивности, связанная с воспроизводимостью, составляла 10–20%.

Напряженность продольного электрического поля Е определялась двумя зондами диаметром 20 мкм и длиной неизолированной части 1,5 мм, расположенными в центре трубки нормально к силовым линиям, по напряжению внешнего источника, необходимому для компенсации тока в зондовой цепи и расстоянию между зондами. Компенсация считалась достаточной, если ток в цепи не превышал $1 \cdot 10^{-8}$ А. При двукратном увеличении этого тока измеряющий вольтметр не регистрировал изменений напряжения, что обеспечивало систематическую ошибку, определяемую классом точности. Расчет ошибок показал, что основная погрешность в определении Е - случайная. Максимальная величина ошибки не превышала $\pm 3\%$ (5 измерений, доверительная вероятность 0.9).

Температура газа T_g отождествлялась с вращательной температурой, определяемой по распределению интенсивностей вращательных линий в Рветви перехода $b^1S_g^+ \rightarrow X^3S_g^-$ (0-0) молекулы O₂. Анализ ошибок показал, что основной является случайная погрешность, которая не превосходила 10% (5 измерений, вероятность 0.95). По интегральной интенсивности этой полосы и радиационному времени жизни 12 с находилась концентрация

4

молекул O₂(b¹S_g⁺). Полная концентрация частиц N при известной температуре и давлении рассчитывалась из уравнения состояния.

На основе измеренных величин Е и N определялась величина приведенной напряженности электрического поля Е/N.

Плазмообразующий газ готовился смешением аргона и кислорода в специальной емкости с контролем давления компонентов.

В главе 3 представлено описание модели неравновесной плазмы смеси газов аргон – кислород, ее физико-химическое и математическое содержание. При построении математической модели неравновесной плазмы смеси газов вся совокупность протекающих в ней физико-химических процессов была разделена на следующие три подсистемы: подсистему электронного газа, подсистему колебательной кинетики основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g)$ и подсистему химических процессов.

Принцип разбиения был основан на общности протекающих в каждой подсистеме процессов, и, как следствие, на общности их математического описания. Все подсистемы являются взаимосвязанными.

Подсистема электронного газа базировалась на численном решении уравнения Больцмана для неравновесной ФРЭЭ в двучленном приближении его разложения по сферическим гармоникам. Использовалась конечноразностная консервативная схема, которая трансформировала уравнение Больцмана в систему нелинейных алгебраических уравнений. Формально эта система записывалась в трехдиагональном виде и решалась методом прогонки в сочетании с итерационными процедурами. При расчетах ФРЭЭ учитывались упругие и неупругие столкновения электронов с основными компонентами плазмы: $O_2(X)$ (19 процессов), $O_2(\Delta)$ (4 процесса), $O({}^3P)$ (17 процессов), $Ar({}^1S)$ (41 процесс). Принимались также во внимание соударения 2-го рода с колебательно-возбужденными молекулами (KBM) $O_2(X)$, и электронно-возбужденными молекулами $O_2(\Delta,b)$ и атомами $O({}^1D, {}^1S)$ и Ar (1P_1 , 3P_0 , 3P_2). Электрон-электронные соударения также принимались в расчет, но их роль была несущественной.

На основе вычисленной ФРЭЭ определялись такие характеристики электронов как средняя энергия \bar{e} , приведенный коэффициент диффузии *DN*, скорость дрейфа V_D , константы скоростей реакций K_{kj} , приведенная подвижность (m_eN), характеристическая энергия e_e^x , доля энергии, затрачиваемая электронами, на данный процесс Δ_{jk} .

Подсистема колебательной кинетики основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g)$ основывалась на решении кинетических уравнений в квазистационарном приближении, описывающих заселение и расселение колебательных уровней $O_2(X^3\Sigma_g)$. Учитывались V-T процессы одноквантового обмена при столкновениях молекул $O_2(X^3\Sigma_g)$ друг с другом и $O_2(X^3\Sigma_g)$ с Ar, V-T релаксация $O_2(X^3\Sigma_g)$ при столкновениях с атомом $O({}^3P)$ рассчитывалась как

многоквантовая, а V-V обмен при соударениях $O_2(X^3\Sigma_{\sigma})$ с $O_2(X^3\Sigma_{\sigma})$ одноквантовый. Предполагалось, учитывался как что накачка уровней ударом. колебательных осуществляется электронным Экспериментальные константы скоростей V-T и V-V обмена для переходов $V=0 \leftrightarrow V=1$ и их температурные зависимости брались из литературы, а их зависимости от колебательного квантового числа рассчитывались по SSHтеории. В отличие от других работ для трансляционного фактора не использовались какие-либо аппроксимации, а он определялся численным интегрированием. Предполагалось, что при гетерогенной дезактивации молекула также теряет один колебательный квант, а вероятность этого процесса равна 10⁻³. Как и для уравнения Больцмана, система из 35-ти нелинейных алгебраических уравнений (35-количество колебательных уровней) сводилась к трехдиагональному виду и решалась методом прогонки в сочетании с итерациями.

Подсистема химических процессов включала реакции, приведенные ниже.

N⁰	Процесс	Константа скорости, смосо, смосо,	
	1	вероятность ү	
1.	$O_2(X) + e \rightarrow O_2(a^{\dagger}\Delta) + e$	f(E/N)	
2.	$O_2(X) + e \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	f(E/N)	
3.	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O^- + O(^3P)$	f(E/N)	
4.	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	f(E/N)	
5.	$O_2(X) + e \rightarrow O(^{3}P) + O(^{3}P) + e$	f(E/N)	
6.	$O_2(X) + e \rightarrow O(^{3}P) + O(^{1}D) + e$	f(E/N)	
7.	$O_2(b^1\Sigma) + e \rightarrow O_2(a^1\Delta) + e$	f(E/N)	
8.	$O_2(b^1\Sigma) + e \rightarrow O_2(X) + e$	f(E/N)	
9.	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O_2(X) + e$	f(E/N)	
10.	$O_2(X) + e \rightarrow O^- + O(^{3}P)$	f(E/N)	
11.	$O_2(X) + e \rightarrow O_2(A^3\Sigma) + e$	f(E/N)	
12.	$O_2(X) + e \rightarrow O(^{3}P) + O(^{1}S) + e$	f(E/N)	
13.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(^{1}D) + e$	f(E/N)	
14.	$O(^{1}D) + e \rightarrow O(^{3}P) + e$	f(E/N)	
15.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(^{1}S) + e$	f(E/N)	
16.	$O(^{1}S) + e \rightarrow O(^{3}P) + e$	f(E/N)	
17.	$O_3 + e \rightarrow O(^3P) + O_2 + e$	5.63×10^{-10}	
18.	$O_3 + e \rightarrow O(^{3}P) + O_2^{-}$	1.00×10^{-9}	
19.	$O_2^- + O_2(a^1\Delta) \rightarrow 2O_2 + e$	$2.00{ imes}10^{-10}$	
20.	$O_2^- + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow 2O_2 + e$	3.60×10^{-10}	
21.	$O^- + O_2(a^1\Delta) \rightarrow O_3 + e$	3.00×10^{-10}	
22.	$O^- + O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O({}^3P) + O_2 + e$	6.90×10^{-10}	
23.	$O_2^- + O(^3P) \rightarrow O_3 + e^-$	1.50×10^{-10}	
24.	$O^- + O(^{3}P) \rightarrow O_2 + e$	5.00×10^{-10}	
25.	$O_2(b^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O(^3P) + 2O_2$	1.80×10^{-11}	

Реакции с участием атомов и молекул кислорода

	Продолжение табл		
No	Процесс	Константа скорости, $cm^{3}c^{-1}$, $cm^{6}c^{-1}$,	
JN≌	процесс	вероятность ү	
26.	$O_2(b^1\Sigma) + O_2 \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O_2$	$4.3 \times 10^{-22} \times T_g^{2.4} \times \exp(-241/T_g)$	
27.	$O_2(b^1\Sigma) + O({}^3P) \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O({}^3P)$	8.00×10^{-14}	
28.	$O_2(b^1\Sigma) + O(^3P) \rightarrow O_2 + O(^1D)$	$3.39 \times 10^{-11} \times (300/Tg)^{0.1} \times \exp(-4201/T_g)$	
29.	$O_2(A^3\Sigma) + O_2 \rightarrow 2O_2(b^1\Sigma)$	2.93×10^{-13}	
30.	$O_2(A^3\Sigma) + O(^3P) \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + O(^1D)$	9.00×10^{-12}	
31.	$O_2(A^3\Sigma) + O(^3P) \rightarrow O_2 + O(^1S)$	1.4×10^{-11}	
32.	$O(^{1}D) + O_{2} \rightarrow O(^{3}P) + O_{2}(b^{1}\Sigma)$	$2.56 \times 10^{-11} \times \exp(67/T_g)$	
33.	$O(^{1}D) + O_{2} \rightarrow O(^{3}P) + O_{2}(X)$	$6.4 \times 10^{-12} \times \exp(67/T_g)$	
34.	$O(^{1}D) + O(^{3}P) \rightarrow O(^{3}P) + O(^{3}P)$	0.8×10 ⁻¹¹ или 1.4×10 ⁻¹¹	
35.	$O(^{1}D) + O_{3} \rightarrow O(^{3}P) + O(^{3}P) + O_{2}$	1.2×10^{-10}	
36.	$O(^{1}D) + O_{3} \rightarrow O_{2} + O_{2}$	1.2×10^{-10}	
37.	$O(^{1}D) + wall \rightarrow 0.5O_{2}$	$\gamma = 10^{-3}$	
38.	$O(^{3}P) + wall \rightarrow 0.5O_{2}$	$\gamma = 2 \times 10^{-3}$	
39.	$O_2(b^1\Sigma) + wall \rightarrow O_2$	$\gamma = 2 \times 10^{-3}$	
40.	$O(^{1}S) + O_{2} \rightarrow O(^{3}P) + O_{2}(A^{3}\Sigma)$	$3.17 \times 10^{-12} \times \exp(-850/T_g)$	
41.	$O(^{1}S) + O_{2} \rightarrow O(^{1}D) + O_{2}$	$1.43 \times 10^{-12} \times \exp(-850/T_g)$	
42.	$O(^{1}S) + O_{2}(a^{1}\Delta) \rightarrow O(^{3}P) + O_{2}(A^{3}\Sigma)$	1.3×10^{-10}	
43.	$O(^{1}S) + O_{2}(a^{1}\Delta) \rightarrow O(^{1}D) + O_{2}(b^{1}\Sigma)$	3.4×10^{-11}	
44.	$O(^{1}S) + O_{2}(a^{1}\Delta) \rightarrow 3O(^{3}P)$	3.8×10^{-11}	
45.	$O(^{1}S) + O(^{3}P) \rightarrow O(^{1}D) + O(^{3}P)$	$5.00 \times 10^{-11} \times \exp(-301/T_{o})$	
46.	$O_2(a^1\Delta) + O_2 \rightarrow 2O_2(X)$	$2.2 \times 10^{-18} \times (T_g/300)^{0.8}$	
47.	$O_2(a^1\Delta) + O(^3P) \rightarrow O_2(X) + O(^3P)$	7.0×10^{-16}	
48.	$O_2(a^1\Delta) + O_3 \rightarrow 2O_2(X) + O(^3P)$	$5.2 \times 10^{-11} \times \exp(-2840/T_g)$	
49.	$O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$	2.51×10 ⁻³¹	
50.	$O(^{3}P) + O_{3} \rightarrow O_{2}(a^{1}\Delta) + O_{2}$	$2.0 \times 10^{-11} \times \exp(-2280/T_g)$	
51.	$2O(^{3}P) + O_{2}(X) \rightarrow O(^{3}P) + O_{3}$	$3.8 \times 10^{-30} \times Tg^{-1} \times \exp(-170/T_g)$	
52.	$O(^{3}P) + 2O_{2}(X) \rightarrow O_{3} + O_{2}(X)$	$6.9 \times 10^{-34} \times \exp(-300/T_g)^{1.25}$	
53.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(3p^{3}P) + e$	f(E/N)	
54.	$O_2(X) + e \rightarrow O(3p^3P) + O(^3P) + e$	f(E/N)	
55.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(4d^{3}D^{0}) + e$	f(E/N)	
56.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(5s^{3}S^{0}) + e$	f(E/N)	
57.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(5d^{3}D^{0}) + e$	f(E/N)	
58.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(4s^{3}S^{0}) + e$	f(E/N)	
59.	$O(4d^{5}D^{0}) \rightarrow O(3p^{5}P) + h\nu (\lambda = 1130 \text{ HM})$	$7 \times 10^{6} \text{ c}^{-1}$	
60.	$O(5s^{-}S^{0}) \rightarrow O(3p^{-}P) + h\nu \ (\lambda = 926 \text{ HM})$	$7 \times 10^{6} \text{ c}^{-1}$	
61.	$O(3d^5D^0) \rightarrow O(3p^5P) + hv (\lambda=645 \text{ HM})$	$4.2 \times 10^{7} \text{ c}^{-1}$	
62.	$O(4s^{-}S^{-}) \rightarrow O(3p^{-}P) + h\nu (\lambda = 616 \text{ HM})$	$2.7 \times 10^{7} \text{ c}^{-1}$	
63.	$O(3p^{\circ}P) \rightarrow O(3s^{\circ}S^{\circ}) + h\nu \ (\lambda = 777.4 \text{ HM})$	$3.4 \times 10^{7} \text{ c}^{-1}$	
64.	$O(3p^{\circ}P) + O_2(X) \rightarrow O(^{\circ}P) + O_2(X)$	1.08×10^{-10}	
65.	$O_2(b^{*}\Sigma) \rightarrow O_2(X) + hv$		
66.	$O_2(\mathbf{X}) + e \rightarrow O(\mathbf{P}) + O(3p^{-1}\mathbf{P})$	$\frac{I(E/N)}{f(E/N)}$	
07. 69	$O(P) + e \rightarrow O(SPP) + e$	I(E/IN)	
00.	$\rightarrow O(4s^{3}S^{0}, 3d^{3}D^{0}, 5s^{3}S^{0}, 4d^{3}D^{0}) + e$	f(E/N)	

_		Окончание табл.
Mo	Процесс	Константа скорости, $cm^{3}c^{-1}$, $cm^{6}c^{-1}$,
JN⊇	процесс	вероятность ү
69.	O (4s ³ S ⁰ ,3d ³ D ⁰ ,5s ³ S ⁰ ,4d ³ D ⁰) →	
	$\rightarrow O (3p^{3}P)+hv$	
70.	$O(3s^{3}S) + e \rightarrow O(3p^{3}P) + e$	f(E/N)
71.	$O(3p^{3}P) \leftrightarrow O(3s^{3}S^{0}) + hv(845 \text{ нм})$	2.8×10^{7}
72.	$O((3p^{3}P) + O_{2}(X) \rightarrow 2O(^{3}P) + O(^{1}S)$	$8 \times 10^{-10} \sqrt{T / 300}$
73.	$O_2(X) + e \rightarrow O(^{3}P) + O(3s^{3}S^{0})$	f(E/N)
74.	$O(^{3}P) + e \rightarrow O(^{3}p^{3}S^{0}) + e$	f(E/N)
75.	$O(3s^{3}S) + O_{2}(X) \rightarrow 2O(^{3}P) + O(^{1}S)$	1.42×10^{-10}
76.	$O(3s {}^{3}S^{0}) \leftrightarrow O({}^{3}P) + hv(130.4 нм)$	2.8×10^{7}

Реакции с участием аргона, атомов и молекул кислорода

		Вероятность,		
N	Процесс	константа		
		скорости, с ⁻¹ ,		
		$cm^{3}/c, cm^{6}/c$		
1	$Ar + e \leftrightarrow Ar^{R,M} + e$	f(E/N)		
2	$Ar + e \rightarrow Ar(4p) + e$	f(E/N)		
3	$Ar(4p) \rightarrow Ar^{R,M} + hv$			
4	$\operatorname{Ar}^{\mathrm{R},\mathrm{M}} + \mathrm{e} \to \operatorname{Ar}(4\mathrm{p}) + \mathrm{e}$	f(E/N)		
5	$Ar(^{1}P_{1}) \rightarrow Ar(^{1}S_{0}) + hv (\lambda = 104.8 \text{ нм})$	$5 10^8$		
6	$Ar({}^{1}P_{1}) \rightarrow Ar({}^{1}S_{0}) + hv (\lambda = 106.7 \text{ нм})$	$1 10^8$		
7	$Ar^{R,M} \rightarrow Ar$ (гибель на стенке)	$\gamma = 10^{-3}$		
8	$Ar^{R,M} + e \rightarrow Ar^+ + 2e$	f(E/N)		
9	$Ar^{M} + e \rightarrow Ar^{R} + e$	$2.35 \ 10^{-7}$		
10	$Ar^{R} + e \rightarrow Ar^{M} + e$	3.1 10 ⁻⁷		
11	$Ar^{M} + Ar^{M} \rightarrow Ar_{2}^{+} + e$	$1.2 \ 10^{-9}$		
12	$Ar^{M} + Ar^{R} \rightarrow Ar_{2}^{+} + e$	$2.1 \ 10^{-9}$		
13	$Ar^{M} + 2Ar \rightarrow Ar_{2} + Ar$	$11 \ 10^{-32}$		
14	$Ar^{R} + 2Ar \rightarrow Ar + Ar$	$1.2 \ 10^{-32}$		
15	$Ar({}^{3}P_{0}) + Ar \rightarrow Ar + Ar$	$5.7 \ 10^{-15}$		
16	$Ar({}^{3}P_{2}) + Ar \rightarrow Ar + Ar$	$1.1 \ 10^{-15}$		
17	$\operatorname{Ar}^{R,M} + O({}^{3}P) \rightarrow \operatorname{Ar} + O(\operatorname{3p}{}^{3}P)$	$1.38 \ 10^{-11} \sqrt{T}$		
18	$\operatorname{Ar}({}^{3}\operatorname{P}_{2})+\operatorname{O}_{2}(X) \rightarrow \operatorname{Ar} + \operatorname{O}({}^{1}\operatorname{D})+\operatorname{O}({}^{1}\operatorname{S})$	$1.7 \ 10^{-10}$		
19	$\operatorname{Ar}({}^{3}P_{1})+O_{2}(X) \rightarrow \operatorname{Ar}+O({}^{1}D)+O({}^{1}S)$	$2.5 \ 10^{-10}$		
20	$\operatorname{Ar}({}^{3}P_{0})+O_{2}(X) \rightarrow \operatorname{Ar}+O({}^{1}D)+O({}^{1}S)$	$2.4 \ 10^{-10}$		
21	$Ar(^{1}P_{1})+O_{2}(X) \rightarrow Ar + O(^{3}P)+O(^{1}S)$	$3.1 \ 10^{-10}$		
22	$\operatorname{Ar}^{\mathrm{R},\mathrm{M}} + \operatorname{O}_2(\Delta) \rightarrow \operatorname{Ar} + \operatorname{O}_2^+$	$2.9 \ 10^{-14}$		
23	$O_2(a^{1}\Delta, b^{1}\Sigma) + Ar \rightarrow O_2(X) + Ar$	$1.5 \ 10^{-17}$		
24	$Ar(4p) + O_2 \rightarrow O_2 + Ar$	$2.2 \ 10^{-10} \sqrt{T/300}$		
Π	римечание. Ar^{R} – состояния ³ P ₂ . ³ P ₁ : Ar^{m}	- состояния ³ P ₀ . ¹ P ₁		
1 27 17 27 27 17				

Эффективные константы скоростей гетерогенных стадий рассчитывались как $(K_w)^{-1} = \frac{R^2}{5.87 \times D} + \frac{2 \times R}{V_T \times g}$, где *R*- радиус трубки,

 V_t – тепловая скорость, D – коэффициент диффузии, а g - вероятность. Для оптических переходов в основное состояние $\operatorname{Ar}({}^{1}\operatorname{P}_{1}) \rightarrow \operatorname{Ar}({}^{3}\operatorname{D}_{0})$, $\operatorname{Ar}({}^{3}\operatorname{D}_{3}) \rightarrow \operatorname{Ar}({}^{3}\operatorname{P}_{2})$, $\operatorname{O}(3s {}^{3}\operatorname{S}^{0}) \rightarrow \operatorname{O}({}^{3}\operatorname{P})$, $\operatorname{O}(3p {}^{3}\operatorname{P}) \rightarrow \operatorname{O}(3s {}^{3}\operatorname{S}^{0})$, принималась во внимание реабсорбция излучения. Ее действие приводит к тому, что реальная вероятность оптического перехода уменьшается. Это уменьшение учитывалось путем умножения вероятности оптического перехода на "коэффициент ускользания излучения" g, который определяется как:

 $g = g_D \times \exp(-g_{LD}^2 / g_L^2) + g_L \times erf(g_{LD} / g_L),$

где g_D и g_L - коэффициенты ускользания для чисто Допплеровского и чисто столкновительного уширения, g_{LD} - коэффициент ускользания для Допплеровского уширения в поглощении и столкновительного в излучении. Выражения для коэффициентов были получены Хольстейном и определялись нами численно.

Система нелинейных алгебраических уравнений, описывающих вышеприведенные реакции, решалась методом итераций.

В качестве входных данных для расчета задавались экспериментально определенные значения температуры газа, приведенная напряженность электрического поля, ток разряда, давление и начальное содержание компонентов газовой смеси. Далее процедура расчета была следующей.

1. По известному давлению, температуре и содержанию определялись начальные концентрации молекул О₂ и атомов Ar.

2. Для этих параметров решалось уравнение Больцмана, в котором учитывались столкновения электронов только с молекулами O_2 и атомами Ar в основных электронных состояниях. Из этого решения находились константы скоростей процессов с участием электронов, транспортные характеристики, а также определялась концентрация электронов из проводимости.

3. Далее решались уравнения колебательной кинетики. Находилось распределение молекул O₂(X) по колебательным уровням.

4. Решались уравнения химической кинетики. Находился состав компонентов плазмы. С вновь найденным химическим составом плазмы задача возвращалась к пункту 2 и так до сходимости.

В главе 4 приведены результаты расчетов и экспериментов, их обсуждение и выводы.

Для проверки адекватности модели важно правильно выбрать характеристики плазмы, измеряемые на опыте, которые отражали бы разные стороны этой модели. Для низкотемпературной плазмы первостепенное имеют параметры электронного газа (ФРЭЭ), значение поскольку инициирующими первичными процессами, все другие химические процессы, протекающие превращения, являются под действием электронного удара. Поскольку неупругие процессы имеют разные

пороговые энергии, то они определяются различными частями ФРЭЭ. Следовательно, для сравнения необходимы измерения характеристик процессов с различными пороговыми энергиями. В качестве таких характеристик были выбраны интенсивности излучения линий 811.5 нм (переход $Ar(^{3}D_{3}) \rightarrow hv + Ar(^{3}P_{2})$), 845 нм (переход $O(3p^{3}P) \rightarrow hv + O(3s^{3}S^{0})$) и $O_2(b^1\Sigma_{\sigma}^+ \rightarrow X^3\Sigma_{\sigma}^-,$ интенсивности излучения атмосферной полосы 0-0). Эти параметры отражают через процессы образования и гибели соответствующих состояний как низкоэнергетичную, так И высокоэнергетичную части ФРЭЭ. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^{3}P)$ и гетерогенной дезактивации молекул $O_2(b^1S_{\sigma}^{+})$ использовались как варьируемые параметры. Но при этом диапазон варьирования не выходил за рамки разброса экспериментальных значений, известных из литературы. Оказалось, что согласие расчетов с опытами в пределах точности последних достигалось при одинаковых вероятностях гетерогенной рекомбинации атомов и дезактивации $O_2(b^1S_{g}^+)$ равных 2×10^{-3} , которые не противоречат имеющимся экспериментальным ланным литературы.

На рис.1, 2 приведены типичные зависимости T_g и E/N от исходного состава газа для тока разряда 80 мA и двух давлений. Во всех случаях T_g увеличивалась с ростом содержания кислорода в смеси, так же как и E/N. Зависимости T_g , E и E/N от давления при фиксированном токе и составе были типичными для разрядов в чистых газах, горящих в диффузионном режиме, то есть T_g и E увеличивались, а E/N падала с ростом давления.

Расчеты и эксперимент показали, что рост T_g при увеличении содержания O_2 в смеси связан с увеличением удельной мощности јЕ, вкладываемой в плазму и с увеличением ее доли, расходуемой на тепловой нагрев (рис. 3). В чистом аргоне источником нагрева газа являются столкновения электронов с атомами с передачей импульса, большая часть вложенной энергии превращается в световую. Поэтому температура газа невысока. Но уже при 2% кислорода примерно 30-35% вложенной энергии переходит в тепловую преимущественно за счет процессов V-T релаксации колебательно-возбужденных молекул $O_2(X)$. Нагрев стенки обусловлен в основном процессом гетерогенной рекомбинации атомов кислорода. При больших содержаниях кислорода на нагрев газа расходуется уже ~50% вложенной мощности, а доля энергии, расходуемая на излучение, не превосходит 1%.



Рис.1. Температура газа (1,2) и эффективная колебательная температура (3,4). Ток разряда 80 мА. 1, 3 – давление 200 Па. 2, 4 – давление 100 Па.



Рис.2. Приведенная напряженность электрического поля. Ток разряда 80 мА. 1- 200 Па, 2- 100 Па.



Рис.3. Распределение долей удельной мощности по различным каналам: 100 Па и 80 мА (а), 200 Па и 80 мА (б). 1 -тепловые источники в объеме, 2 – гетерогенные источники, 3 – резонансное излучение при переходах $Ar(^{1}P_{1}) \rightarrow Ar(^{1}S_{0})$, $Ar(^{3}D_{3}) \rightarrow Ar(^{3}P_{2})$, $O(3s \ ^{3}S^{0}) \rightarrow O(^{3}P)$, $O(3p \ ^{3}P) \rightarrow O(3s \ ^{3}S^{0})$

Причина роста E/N при увеличении содержания кислорода в смеси заключается в следующем. Расчеты показывают, что в чистом аргоне доминирующий процесс образования зарядов – ступенчатая ионизация электронным ударом $Ar^{R,M}$. Молекулы $O_2(X)$ и атомы $O({}^{3}P)$, с одной стороны подавляют канал ионизации через $Ar^{R,M}$ за счет тушения, а с другой стороны процессы их ионизации имеют существенно более высокие пороговые энергии (12.1 и 13.6 эВ), чем ионизация $Ar^{R,M}$ (~4.2 эВ). Поэтому, для поддержания частоты ионизации даже на прежнем уровне требуются более высокие значения E/N. Вторая причина связана с увеличением частоты

диффузионной гибели электронов за счет роста относительной концентрации отрицательных ионов и увеличения подвижности ионов, вызванной уменьшением плотности плазмы из-за роста температуры. При содержаниях $O_2 \sim (10-80)\%$ процесс ионизации определяется скоростями ионизации основных состояний атомов Ar, O, молекул $O_2(X)$ и метастабильных молекул $O_2(\Delta)$, которые имеют примерно одинаковые скорости, а скорости ионизации атомов O, молекул $O_2(X)$ и $O_2(\Delta)$ действительно растут с ростом содержания кислорода в смеси (Рис. 4,5).



Рис. 4. Скорости ионизации аргона в различных процессах. 1 – скорость ионизации электронным ударом основного состояния. 2 – суммарная скорость ионизации по всем каналам с участием 4-х нижних возбужденных состояний. Давление 100 Па, ток разряда 80 мА.



Рис. 5. Скорости ионизации молекул O_2 и атомов О. 1. $- O_2(X) + e \rightarrow O_2^+ + 2e$. 2. $- O_2(\Delta) + e \rightarrow O_2^+ + 2e$. 3. $- O(^{3}P) + e \rightarrow O^+ + 2e$.

Давление 100 Па, ток разряда 80 мА.

Рост Е/N и изменения состава газа определяют специфику формирования ФРЭЭ. Неупругие столкновения электронов с атомом Ar имеют пороговые энергии, начиная с ~11.5 эВ, с молекулами O₂(X) - с 0.198 эВ(возбуждение 1-го колебательного уровня), с атомами O(³P) – с 1.98 эВ (возбуждение 1 D). Поэтому, уже при ~5% содержании кислорода, электроны теряют энергию преимущественно в столкновениях с основным состоянием Ar (мольные доли Ar^{R,M} слишком малы из-за процессов тушения). Рост Е/N приводит к "обогащению" высокоэнергетичной части ФРЭЭ. Однако, увеличение содержания кислорода при снижении доли аргона приводят к ухудшению возможностей набора энергии электронами от поля. В характеристики электронов результате некоторые проявляют экстремальную и сильную зависимость от состава. В первую очередь это касается констант скоростей высокопороговых процессов. Константы скоростей процессов, определяемых средней частью ФРЭЭ, изменяются существенно слабее. В тоже время концентрация электронов монотонно уменьшается с ростом содержания O₂ при постоянном токе разряда во всех случаях из-за увеличения скорости дрейфа электронов (рис. 6,7).



Рис. 6. ФРЭЭ при давлении 200 Па и токе 80 мА. 1-5 – содержание кислорода 1,10,30,50 и 100% соответственно



Рис. 7. Константы скоростей процессов (1,2) и концентрация электронов (3). Ток разряда 80 мА. Давление 200 Па.1 - $O_2 + e \rightarrow 2O(^{3}P) + e. 2 - O_2 + e \rightarrow O_2^{+} + 2e$

Вышеотмеченные изменения характеристик электронов и концентраций компонентов плазмообразующего газа определяют изменения скоростей процессов с участием электронов и концентраций различных компонентов при изменениях состава. На рис. 8, 9 приведены результаты расчетов и измерений интенсивностей линий Ar (811.5 нм), OI (845 нм), концентраций $O_2(b^1S_g^+)$ и расчетов концентраций атомов $O(^{3}P)$.



Рис.8. Интенсивности излучения линии OI (845 нм) (1,3) и Ar (811.5 нм) (2,4). Ток 80 мА. 1,4 –давление 200 Па. 2,3 – давление 100 Па. Точки – эксперимент, линии – расчет



Рис. 9. Концентрации атомов $O({}^{3}P)$ (1,2), молекул $O_{2}(b^{1}S_{g}^{+})$ (3,4) и степень диссоциации молекул O_{2} (5). Ток 80 мА. 1,3 – давление 100 Па. 2,4,5 – давление 200 Па. Точки – эксперимент, линии – расчет

Несмотря на высокие значения констант скоростей тушения атомов Ar^{R,M} (процессы 18-21) молекулами О₂, вклад этих процессов в диссоциацию

 O_2 пренебрежимо мал по сравнению со скоростями диссоциации O_2 через возбуждение электронным ударом состояний, сходящихся к 1-му и 2-му пределам диссоциации (рис. 10). Зависимость концентрации $O(^{3}P)$ от состава отражает ход скорости диссоциации. Сравнительно медленное уменьшение скорости диссоциации обусловлено тем, что уменьшением содержания молекул O_2 сопровождается ростом частоты диссоциации электронным ударом. При этом концентрация атомов $O(^{3}P)$ уменьшается существенно медленнее, чем концентрация молекул O_2 , и степени диссоциации при низких содержаниях O_2 в несколько раз больше, чем в чистом кислороде (рис. 9).



Рис. 10. Скорости диссоциации молекул O₂ по разным каналам. 1 – сумма скоростей O₂(X)+ Ar^{R,M} \rightarrow Ar(¹S) + O(¹D)+O(¹S), 2 - O₂(X) + e \rightarrow 2O(³P) + e, 3 - O₂(X) + e \rightarrow O(³P) + O(¹D) + e, 4 - O₂ (X)+ e \rightarrow O⁻ + O(³P). Давление 100 Па, ток 80 мА

Наиболее существенно возбужденные состояния $Ar^{R,M}$ влияют на заселенность состояния $O(3p^{3}P)$. При содержаниях $O_{2} \sim 40\%$ и ниже скорость заселения $O(3p^{3}P)$ по реакциям 17 определяет скорость радиационного распада состояния $O(3p^{3}P)$. Поэтому интенсивность излучения линии кислорода с длиной волны 845 нм при содержании кислорода 10% почти на порядок величины превышает значение, полученной при 99% содержании кислорода (рис. 8). Поскольку состояние $O(3p^{3}P)$ гибнет излучательно с переходом в состояние $O(3s^{3}S)$ (λ =845 нм), а это состояние в свою очередь радиационно распадается с переходом в основное с испусканием квантов УФ-излучения с длиной волны 130.4 нм, то этот процесс обеспечивает перевод энергии возбуждения метастабильных атомов аргона в энергию УФ квантов атомов кислорода.

Расчеты распределений O₂(X) по колебательным уровням показали, что в широкой области содержаний молекул O₂ эффективные колебательные

температуры близки к газовым по причине высоких частот V-T релаксации при соударениях с атомами $O({}^{3}P)$ (рис.1). Рост этих температур с уменьшением содержания O_{2} связан с увеличением частоты накачки электронным ударом с одновременным уменьшением частот V-T релаксации на атомах $O({}^{3}P)$, которая не компенсируется ростом частоты V-T релаксации на атомах Ar.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная модель процессов в плазме смеси O_2 -Ar позволяет предсказывать изменения концентраций основных компонентов и скоростей их образования и гибели при изменениях внешних параметров разряда и исходного состава плазмообразующего газа. Так, с точки зрения обработки поверхности можно ожидать, что уменьшение содержания кислорода в смеси будет приводить к увеличению роли атомов $O({}^3P)$ в гетерогенных процессах по сравнению с молекулами, а также роли квантов УФ-излучения, источником которого является не только возбужденные состояния Ar, но и резонансный уровень атома O 3s ${}^3S^0$, радиационно связанный с O(3p 3P).

Основные результаты и выводы

В работе предложена модель неравновесной низкотемпературной плазмы газового разряда в смесях кислород-аргон. Применимость модели вытекает из согласования рассчитанных данных с результатами эксперимента. Анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет придти к следующим заключениям.

1. Увеличение содержания кислорода при фиксированных внешних параметрах разряда:

А) Приводит к росту приведенной напряженности электрического поля. Этот рост обусловлен рядом факторов. Во-первых, происходит увеличение потерь энергии электронами при их столкновении с молекулами и атомами кислорода по сравнению с потерями при столкновении с атомами аргона, и переход от ступенчатой ионизации нижних возбужденных состояний аргона к ионизации атомов и молекул кислорода в основном и первом метастабильном состояниях. Во-вторых, увеличивается частота диффузионной гибели зарядов, обусловленной уменьшением плотности газа и ростом относительной концентрации отрицательных ионов.

Б) Приводит к росту температуры газа благодаря росту удельной мощности разряда и доли этой мощности, переводимой в тепло в объеме плазмы из-за тепла химических реакций и процессов V-T релаксации колебательно-возбужденных молекул O₂(X).

В) Обусловливает экстремальную зависимость разных частей ФРЭЭ из-за роста Е/N с одной стороны и изменения химического состава с другой. Следствием этого являются экстремальные зависимости констант скоростей процессов с участием электронов от содержания кислорода.

2. Образование метастабильных атомов аргона не влияет на механизм диссоциации молекул кислорода. Как и в плазме чистого O_2 , это возбуждение электронным ударом состояний, сходящихся к 1-му и 2-му пределам диссоциации с последующим их распадом на атомы, которые гибнут гетерогенно на стенках реактора. Тушение этих атомов атомарным кислородом конвертирует их энергию в энергию УФ излучения атомов кислорода.

3. Заселенности колебательных уровней молекул O₂(X) являются низкими из-за высокой частоты процессов V-T релаксации с участием атомов кислорода. Поэтому их влиянием на химические процессы можно пренебрегать, но эти процессы существенны в тепловом балансе плазмы.

Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

- 1. Смирнов, С.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргонкислород / С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин, В.А. Титов, А.Н. Иванов // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45. – № 3. – с. 333–339.
- 2. Иванов, А.Н. Влияние состава газа на кинетические характеристики электронов в низкотемпературной плазме смеси Ar-O₂ / A.H. Иванов, С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин // Известия высших учебных заведений сер. «Химия и химическая технология». 2008. Т.51. №10. с.128–129.
- Рыбкин, В.В. Электрофизические параметры положительного столба разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород / В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, А.Н. Иванов // Сб. трудов 3-го Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. – сент. 2002 г. – Плес, Россия. – Т. 1. – С. 68–71.
- Рыбкин, В.В. Экспериментальное исследование низкотемпературной плазмы разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород / В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, А.Н. Иванов // Сб. трудов IV-го Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохим. – май 2005 г. – Иваново, Россия. – Т.1. – С.156–158.
- Рыбкин, В.В. Кинетическая модель образования и гибели нейтральных частиц в плазме смеси Ar – O₂ / В.В. Рыбкин, С.А. Смирнов, А.Н. Иванов // Сб. трудов IV-го Межд. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. – май 2005 г. – Иваново, Россия. – Т. 1. – С. 247–251.
- Смирнов, С.А. Кинетические характеристики электронов в плазме смеси аргон-кислород / С.А. Смирнов, В.В. Рыбкин, А.Н. Иванов // Сб. трудов Vго Межд. симп. по теор. и прикл. Плазмохимии. – сентябрь 2008 г. – Иваново, Россия. – Т. 1. – С. 242–244.

Лицензия № 020459 от 10.04.97. Подписано в печать ____.2009 г. Формат издания 60х84 1/16. Печ.л. 1. Заказ №_____. Тираж 80 экз.

Ивановский государственный химико-технологический университет. Адрес университета: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.