

УДК 544.55

ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ ФАКЕЛЬНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ТОКЕ АРГОНА В КАПИЛЛЯРЕ МЕТОДОМ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Короленко, А.И. Загоскин, К.В. Козлов, Т.А. Никитина, Г.С. Федосеев,
В.Г. Самойлович

(кафедра физической химии; e-mail: kozlov@kge.msu.ru)

Радиационная кинетика плазмы факельного барьерного разряда в токе аргона в капилляре изучалась методом кросс-корреляционной спектроскопии. Установлено, что эмиссионный спектр разряда состоит из пиков электронно-возбужденных состояний аргона, полюс радикалов гидроксила и второй положительной системы азота. Анализ пространственно-временных распределений интенсивности излучения для выбранных спектральных индикаторов показал, что причиной возникновения факела являются ионизационные волны, распространяющиеся по капилляру от электродной системы со скоростью около 10^5 м/с и выходящие наружу на 3–4 мм. Установлено, что образование электронно-возбужденных молекул азота $N_2(C^{33}П_{\mu})$ в факеле разряда происходит преимущественно по реакции между метастабильными электронно-возбужденными атомами аргона и молекулами азота в основном электронном состоянии.

Ключевые слова: факельный барьерный разряд, кросс-корреляционная спектроскопия.

Барьерный разряд – эффективный генератор неравновесной химически активной плазмы [1, 2], получающий все более широкое применение в различных технологиях обработки поверхности материалов (нанесение тонких пленок, травление, модификация, дезинфекция) [2–5]. Традиционно используемые конфигурации разрядной ячейки (плоско-параллельные или трубчатые с шириной межэлектродного промежутка в миллиметровом диапазоне) накладывают существенные ограничения на форму поверхности обрабатываемого плазмой изделия, которое в этом случае должно быть фактически одним из электродов. Чтобы избежать указанных ограничений, необходимо добиться вынесения химически активной плазмы барьерного разряда за пределы межэлектродного пространства. Такую возможность дает факельный барьерный разряд, который реализуется в капилляре в токе инертного газа (гелия [6] или аргона [7]), а его свечение в форме факела распространяется за пределы капилляра на значительные расстояния (от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров).

Для выяснения механизма формирования факельного барьерного разряда в токе аргона в капилляре и установления основных закономерностей

радиационной кинетики протекающих в его плазме процессов в настоящей работе использован метод кросс-корреляционной спектроскопии, который за последние несколько лет зарекомендовал себя как один из наиболее информативных методов диагностики плазмы газовых разрядов атмосферного давления [8].

Эксперимент

Факельный барьерный разряд в токе аргона при атмосферном давлении был реализован в разрядной ячейке, устройство которой показано на рис. 1, а. Эта разрядная ячейка изготовлена из кварцевой трубки диаметром 6 мм, на одном из концов которой наплавлено защитное кольцо и оттянут капилляр длиной около 10 мм с внутренним и внешним диаметрами 1,0 и 1,4 мм соответственно. С обеих сторон от защитного кольца подведены кольцевые медные электроды. Для дополнительной изоляции разрядной ячейки и обеспечения безопасности ее эксплуатации высоковольтный электрод вместе с кварцевой трубкой заключен в цилиндрический кожух из тефлона.

Разрядную ячейку помещали в герметичную камеру, через которую продували осушенный воз-

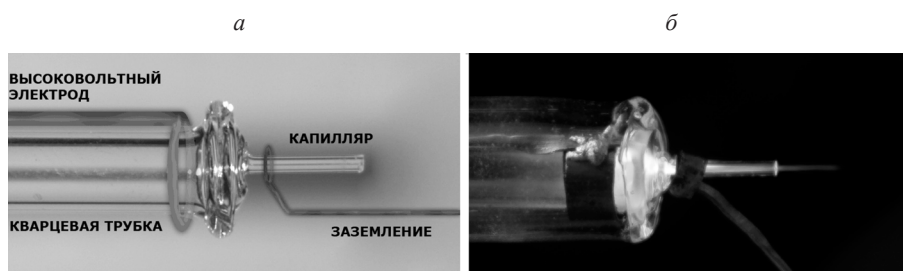


Рис. 1. Конструкция разрядной ячейки (а) и фотография работающего разрядного устройства (б)

дух со скоростью, значительно превышающей скорость подачи аргона через капилляр, что позволяло избежать накопления плазмообразующего газа в камере.

Для изучения пространственно-временных распределений интенсивности излучения факельного барьерного разряда методом кросс-корреляционной спектроскопии использовали экспериментальную установку, подробно описанную в работе [9]. Эта установка обеспечивала надежную регистрацию излучения плазмы разряда с временным разрешением в наносекундном диапазоне и пространственным разрешением до 0,1 мм.

Для измерений использовали синусоидальное напряжение питания амплитудой 5,6 кВ и частотой 2,6 кГц. Указанное значение амплитуды соответствовало минимальной величине напряжения, при которой разряд устойчиво горел. При таких условиях визуально наблюдалось голубоватое свечение внутри капилляра и факел длиной около 5 мм на выходе из капилляра (рис. 1, б).

В спектре излучения факельного барьерного разряда (рис. 2) были обнаружены и идентифицированы пики электронно-возбужденных состояний аргона (690–780 нм), полосы радикалов $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ (305–312 нм) и второй положительной системы азота (310–440 нм). Следует отметить, что спектры, снятые в различных областях разряда в капилляре и в факеле, содержали один и тот же набор пиков и полос, соотношение высот которых менялось в зависимости от пространственных координат. Измерения пространственно-временных распределений интенсивности свечения плазмы разряда проводили для четырех длин волн, соответствующих следующим излучательным переходам:

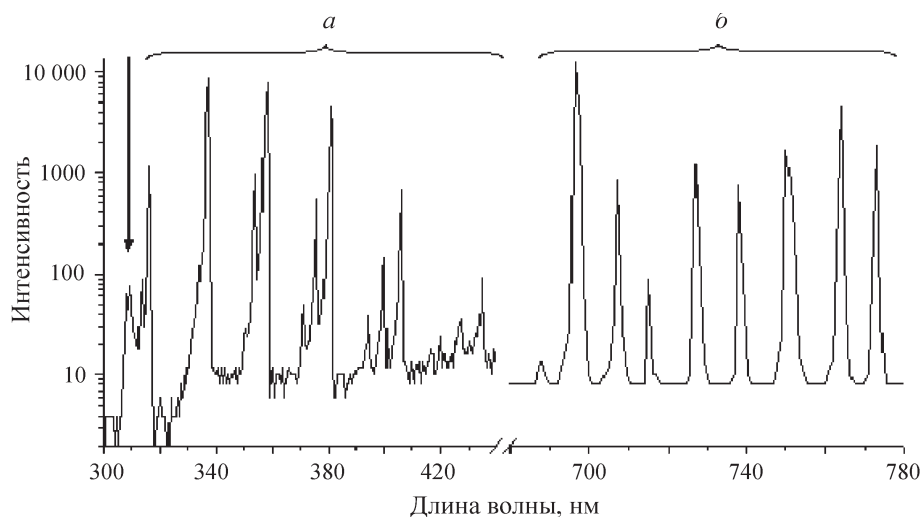
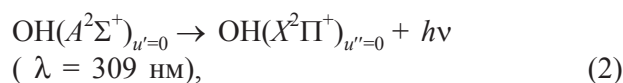
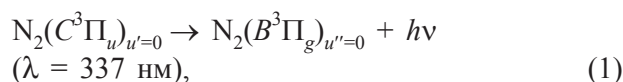


Рис. 2. Спектр излучения факельного барьерного разряда в токе аргона: а – $\text{OH}(A^2\Sigma^+)_{u'=0} \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi^+)_{u''=0}$; $\text{N}_2(C^3\Pi_u)_{u'=0} \rightarrow \text{N}_2(B^3\Pi_g)_{u''=0}$; б – Ar^{**} , $\text{Ar}^{***} \rightarrow \text{Ar}^*$



Здесь и далее обозначение Ar^* использовано для метастабильных электронно-возбужденных состояний аргона, а обозначения Ar^{**} и Ar^{***} – для двух разных излучающих состояний. Выбор спектральных индикаторов (1–4) обусловлен следующими соображениями. Длины волн 309 и 337 нм соответствуют наблюдаемым максимумам полос для радикалов $\text{OH}(A)$ и молекул $\text{N}_2(C)$. Линии электронно-возбужденных состояний аргона с длинами волн 696 и 772 нм достаточно интенсивны, а соответствующие уровни энергии состояний Ar^{**} и Ar^{***} различаются на 0,18 эВ [10], что в принципе позволяет использовать эти сигналы для анализа энергетического спектра электронов в плазме разряда [11]. Образование излучающих частиц (1–4) в факельном барьерном разряде может происходить прежде всего по реакциям возбуждения прямым электронным ударом основных компонентов рабочей газовой смеси (аргон класса «ос.ч.», в котором примеси водяного пара и азота составляли около 200 и 10 ppm соответственно):

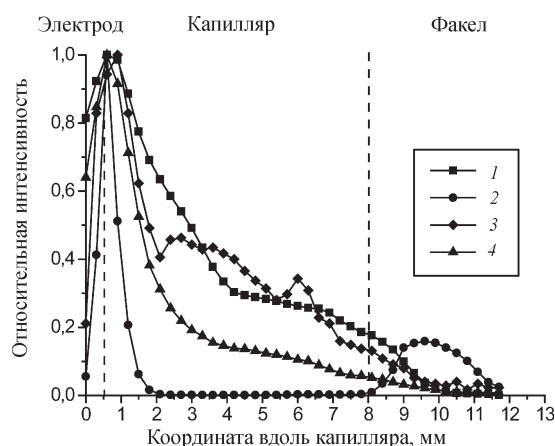
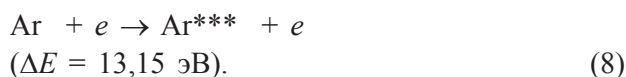
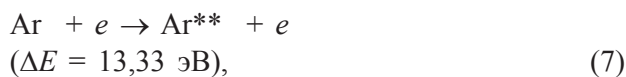
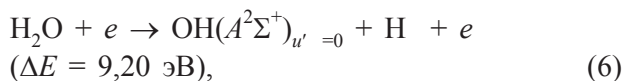
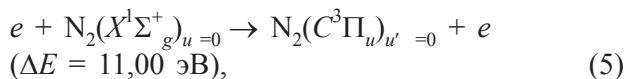


Рис. 3. Распределение интенсивности излучения выбранных спектральных индикаторов вдоль оси капилляра: 1 – Ar (696 нм), 2 – N (337 нм), 3 – OH (309 нм), 4 – Ar (772 нм)

Распределение относительной интенсивности излучения вдоль оси капилляра для выбранных спектральных индикаторов (1–4) приведены на рис. 3. Для всех кривых на этом рисунке положения абсолютных максимумов практически совпадают и соответствуют координате границы электрода заземления, однако хорошо заметны и некоторые отличия в форме графиков распределений интенсивности для разных длин волн. Для обеих выбранных линий аргона спад кривых является монотонным, а на графике для радикала OH есть два небольших локальных максимума. Для сигнала азота распределение оказывается бимодальным, причем на границе электрода наблюдается очень резкий спад интенсивности излучения, затем регистрируемый сигнал уменьшается до фонового уровня, и только в факеле свечение появляется снова. Указанные особенности распределения интенсивности излучения для рассматриваемых длин волн можно объяснить следующим образом.

Прежде всего необходимо отметить, что кривые на рис. 3 фактически отражают распределение скоростей генерации излучающих частиц (1–4), поскольку максимально возможные расстояния переноса этих частиц потоком газа (произведение соответствующих радиационных времен жизни, лежащих в диапазоне 50–700 нс, на линейную скорость потока газа в капилляре (10–20 м/с)) оказываются в диапазоне 0,5–70 мкм. Отсюда, в частности, следует, что причиной образования факела является распространение электрического разряда внутри капилляра и выход его наружу, а не просто вынос излучающих частиц потоком рабочего газа.

Таким образом, падение интенсивности сигналов (2)–(4) по мере удаления от электродной системы можно объяснить снижением электронной плотности и напряженности электрического поля и соответственно уменьшением скоростей процессов (6)–(8). Наличие небольших локальных максимумов на кривой для OH обусловлено, по-видимому, особенностями динамики газового потока в капилляре (возникновением стоячих волн плотности).

Представленное на рис. 3 бимодальное распределение интенсивности излучения молекул $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ можно объяснить наложением сигналов от двух различных разрядов: поверхностного снаружи капилляра и факельного на выходе из него. О наличии разряда на внешней поверхности капилляра свидетельствовало слабое фиолетовое свечение, которое визуальнo наблюдалось вблизи границы элект-

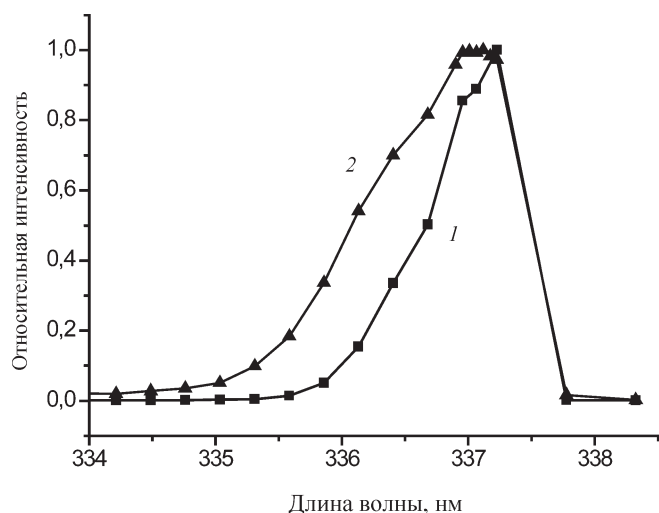
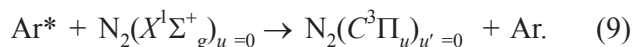


Рис. 4. Фрагменты спектров излучения факельного барьерного разряда, соответствующие 0-0-переходу второй положительной системы азота. Значение координаты x (мм): 1 – 2 (область вблизи электрода заземления), 2 – 10 (область факела)

трода заземления. Поскольку этот поверхностный разряд горит в воздушной среде, можно утверждать (см. [2, 11]), что здесь молекулы $N_2(C^3\Pi_u)$ образуются преимущественно по реакции возбуждения азота прямым электронным ударом (5). В факеле происходит смешивание струи аргона с воздухом, и возбуждение состояния $N_2(C^3\Pi_u)$ может осуществляться не только по реакции (5), но и при столкновениях молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ с метастабильными электронно-возбужденными атомами Ar^* :



Как показано в работе [12], образующиеся по реакции (9) молекулы $N_2(C^3\Pi_u)$ обладают аномальным заселением вращательных уровней, что отражается на спектре в виде уширения соответствующих

полос [13]. Таким образом, сопоставление спектров, снятых в различных зонах изучаемого разряда, может дать представление о соотношении вкладов процессов (5) и (9) в генерацию частиц $N_2(C^3\Pi_u)$. Приведенные на рис. 4 результаты свидетельствуют о доминировании реакции (9) в факеле и подтверждают сформулированную выше гипотезу о сосуществовании двух различных разрядов: поверхностного в воздухе и факельного в токе аргона с примесью воздуха.

Свечение в факеле для $\lambda = 337$ нм коррелирует по времени с излучением поверхностного разряда, которое регистрируется как до появления сигнала в факеле, так и после него (рис. 5). Сопоставление пространственно-временных распределений интенсивности излучения для $\lambda = 337$ нм (рис. 5, а) и $\lambda = 696$ нм (рис. 5, б) дает более полное представление о механизме развития разряда в целом, поскольку источники сигнала от электронно-возбужденных атомов аргона (3) могут находиться в факеле и внутри капилляра, но не в поверхностном разряде снаружи, а свечение азота $N_2(C^3\Pi_u)$ наблюдается в поверхностном разряде и в факеле, но не внутри капилляра.

На рис. 5 видно, что излучение аргона начинается внутри капилляра вблизи электрода заземления одновременно со свечением азота снаружи, распространяется по капилляру со скоростью около 10^5 м/с и выходит в факел на 3–4 мм. Такой вид пространственно-временных распределений интенсивности излучения свидетельствует о развитии разряда внутри капилляра и в факеле по механизму ионизационной волны [2], время существования которой составляет около 150 нс. Необходимо отметить, что представленные на рис. 5 результаты

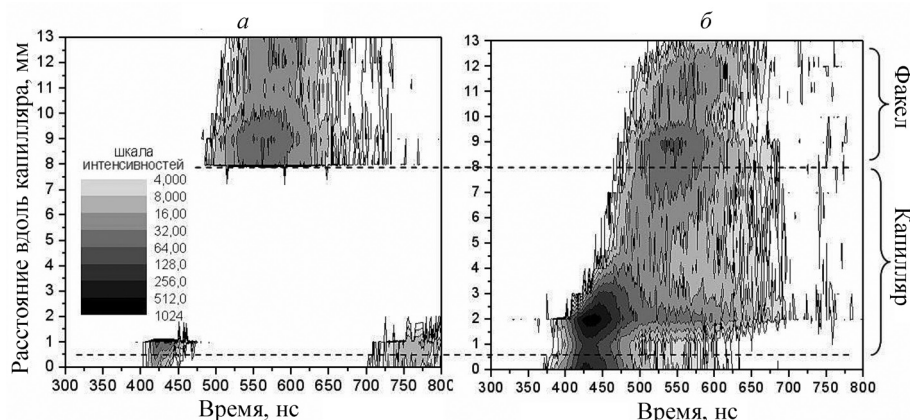


Рис. 5. Пространственно-временные распределения интенсивности излучения для λ , нм: а – 337; б – 696. Пунктирными линиями отмечены положения края электрода заземления и окончания капилляра

были получены для положительной полярности высоковольтного электрода (селекция по полярности напряжения питания осуществлялась с помощью техники кросс-корреляционной спектроскопии [9]). Соответствующие распределения для отрицательной полярности имеют аналогичный вид, однако скорость распространения световой волны (для $\lambda = 696$ нм) по капилляру оказывается на порядок величины выше и достигает 10^6 м/с [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kogelschatz U. // Plasma Chem. Plasma Process. 2003. **23**. N 1. P. 1.
2. Wagner H.-E., Brandenburg R., Kozlov K.V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J.F. // Vacuum. 2003. **71**. P. 417.
3. Laroussi M. // Plasma Process. Polym. 2005. **2**. P. 391.
4. Becker K.H., Schoenbach K.H., Eden J.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. **39**. P. 55.
5. Kogelshatz U. // Contrib. Plasma Phys. 2007. **47**. N 1-2. P. 80.
6. Lu X., Jiang Z., Xiong Q., Tang Z., Hu X., Pan Y. // Appl. Phys. Lett. 2008. **92**. P. 081502.
7. Laroussi M., Akan T. // Plasma Process. Polym. 2007. **4**. P. 777.
8. Wagner H.-E., Kozlov K.V., Brandenburg R. / Low Temperature Plasmas – Fundamentals, Technologies and Techniques / Ed. R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K.H. Schoenbach. 2nd revised and enlarged ed. Berlin, 2008. P. 271.
9. Татаренко П.А., Козлов К.В., Самойлович В.Г., Соколова М.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. **51**. № 6. С. 422.
10. Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J. and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 4.0), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2008.
11. Kozlov K.V., Wagner H.-E., Brandenburg R., Michel P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. **34**. P. 3164.
12. Setser D.W., Stedman D.H., Coxon J.A. // J. Chem. Phys. 1970. **53**. P.1004.
13. Kozlov K.V., Tatarenko P.A., Samoilovich V.G. // Proc. 11th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. 2008. **1**. P. 65.
14. Kozlov K.V., Korolenko P.A., Zagoskin A.I., Nikitina T.A., Samoilovich V.G. // Proc. 12th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. 2010. **1**. P. 178.

Поступила в редакцию 03.06.2011

PLASMA DIAGNOSTICS OF THE BARRIER DISCHARGE PLASMA TORCH IN ARGON FLOW IN A CAPILLARY BY CROSS-CORRELATION SPECTROSCOPY

V.A. Korolenko, A.I. Zagoskin, K.V. Kozlov, T.A. Nikitina, G.S. Fedoseev, V.G. Samoilovich

(Division of Physical Chemistry)

Radiation kinetics of the barrier discharge plasma torch was studied by means of the technique of cross-correlation spectroscopy. The emission spectrum was found to consist of the lines of the excited states of argon, and of the bands of the hydroxyl radical and of the bands of the 2nd positive system of molecular nitrogen. The analysis of the spatio-temporal distributions of the radiation intensities of the selected spectral indicators has shown the following. The torch emerges due to the ionizing waves that propagate inside the capillary from the electrode system at a velocity of about 10^5 m/s and come outside to a distance of 3–4 mm. The dominant channel of the formation of the excited molecular nitrogen $N_2(C^3\Pi_u)$ was found to be the reaction between the molecules of nitrogen in the ground state and the atoms of argon in the excited states.

Key words: barrier discharge plasma torch, cross-correlation spectroscopy.

Сведения об авторах: Короленько Вадим Анатольевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ (VadimKorolenko@gmail.com); Загоскин Антон Иванович – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ (AntonZagoskin@gmail.com); Козлов Кирилл Вадимович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (Kozlov@kge.msu.ru); Никитина Татьяна Андреевна – студентка физического факультета МГУ (Tanyshka@mail@mail.ru); Федосеев Глеб Сергеевич – науч. сотр. университета г. Лейден, Нидерланды (Fedoseev@strw.leidenuniv.nl); Самойлович Вадим Георгиевич – ст. научн. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (VadimSam@kge.msu.ru)