

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА АТОМНОЙ ФИЗИКИ, ФИЗИКИ ПЛАЗМЫ И  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

КУРСОВАЯ РАБОТА

«КИНЕТИКА АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРЕКСА В УСЛОВИИ  
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА МЕТОДОМ АКТИНОМЕТРИИ»

«INVESTIGATION OF ATOM KINETICS ON PYREX IN DC GLOW  
DISCHARGE BY ACTINOMETRY TECHNIQUE»

Выполнила студентка  
203 группы  
Денисова Александра Павловна

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Лопаев Дмитрий Викторович

Допущена к защите  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

МОСКВА

2023

# Оглавление

Введение . . . . .	2
Актуальность . . . . .	2
Тлеющий разряд постоянного тока . . . . .	3
Поверхность . . . . .	5
Механизм поверхностной рекомбинации . . . . .	6
Метод актинометрии . . . . .	7
Экспериментальная установка . . . . .	9
Схема эксперимента . . . . .	10
Пример применения метода актинометрии . . . . .	11
Заключение . . . . .	13
Литература . . . . .	14

# Введение

Плазма - агрегатное состояние материи, впервые описанное химиком Ирвингом Ленгмюром в 1920-х годах. Под плазмой понимается квазинейтральный ионизированный газ, проявляющий коллективные свойства. Одним из ярких проявлений свойств плазмы является то, что, помещенный в нее, заряд будет экранирован на расстоянии порядка Дебаевского радиуса:

$$r_D = \sqrt{\frac{T}{4\pi n e^2}} \quad (1)$$

Плазму можно встретить в природе в верхних слоях атмосферы, в звездах или в форме молнии. Также плазма используется в люминесцентных лампах, неоновых лампах, термоядерных реакторах. Одно из применений плазмы это в микроэлектронике для осаждения и травления тонких пленок.

Плазму разделяют на равновесную и неравновесную. В равновесной плазме электроны и тяжелые ионы имеют одинаковую температуру, они находятся в тепловом равновесии друг с другом. А в неравновесной ионы и нейтральные частицы имеют, как правило, низкую температуру (иногда комнатную), тогда как температура электронов очень высокая. Таким примером является лампа дневного света, в которой находится плазма, при этом до нее можно дотронуться. Обычно для обработки поверхностей используют неравновесную плазму, и в этой работе рассматривается именно такой тип плазмы. [1]

## Актуальность

Взаимодействие плазмы с поверхностью является важной областью исследования, так как в настоящее время она имеет огромный потенциал использования для обработки материалов. Для того, чтобы обрабатывать поверхность с высокой точностью, необходимо хорошо контролировать

потоки частиц, а это требует знания концентрации этих частиц. Метод актинометрии, который рассматривается в этой работе, позволяет определить концентрацию атомов в плазме, а также вероятность гибели атомов на поверхности. Точное знание потока атомов позволяет с большой точностью регулировать его на обрабатываемый образец и, таким образом, контролировать технологический процесс.

Метод актинометрии, по сравнению с другими, позволяет проводить большое количество измерений за разумное количество времени, что очень важно, так как процесс гибели атомов на поверхности зависит от многих параметров и поэтому для тщательного исследования необходимо многократное измерение вероятности гибели в зависимости от большого числа макропараметров, чтобы можно было построить качественную модель процесса. [2]

## Тлеющий разряд постоянного тока

Газовым разрядом называют совокупность явлений и процессов, связанных с протеканием электрического тока через газ. Разряд при низких давлениях (порядка 1 торр), который изучается в данной работе, называется тлеющим.

Под действием достаточно сильного электрического поля возникает лавинная ионизация газа электронами (пробой). В данном случае степень ионизации плазмы мала. В тлеющем газовом разряде плотность электронов составляет примерно на пять порядков меньше, чем плотность нейтральных молекул. Тлеющий разряд постоянного тока - это самостоятельный разряд. Он сам себя поддерживает за счет вторичной эмиссии электронов при ударах ионов о катод и за счет ионизации газа в положительном столбе тлеющего разряда электронами. [3]

Электроны, в получившемся разряде, образуются в результате ионизации. При низких давлениях и токах исчезновение электронов и ионов происходит за счет их ухода на стенки трубки вследствие диффузии. В нашем случае давление маленькое, поэтому столкновения в объеме плазмы редки, и рекомбинация, в основном, происходит на поверхности

разрядной камеры. С повышением давления или тока электроны также исчезают и за счет рекомбинации различных типов и прилипания в объеме плазмы. [4]

В данной работе объектом исследования является положительный столб тлеющего разряда (ПСТР) находящийся в длинной цилиндрической трубке из пирекса (боросиликатное стекло). PSTP представляет собой область плазмы между прикатодным и прианодным слоями. Он выглядит как длинное равномерное свечение, кроме случаев, когда образуются полосы (страты). Положительный столб светится, так как электроны обладают достаточно высокой энергией, чтобы возбудить атом при соударении. Очевидно, что цвет разряда зависит от газа. Если длина трубки в несколько раз превышает радиус, то большая часть трубки светится с одинаковой интенсивностью.

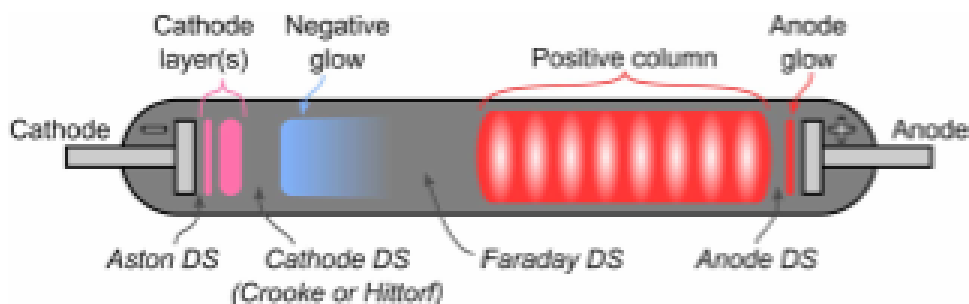


Рис. 0.1: Схема тлеющего разряда постоянного тока [3]

Положительный столб однороден вдоль оси трубки, а различные его параметры меняются только радиально. Его свойства не зависят от длины столба. Электрическое поле внутри PSTP однородно, а потенциал уменьшается вдоль радиуса и, таким образом, притягивает электроны к центру и одновременно отталкивает ионы наружу к стенкам. Ближе к стенкам разрядной трубки концентрация заряженных частиц испытывает небольшое падение, а концентрация нейтральных частиц, кинетика которых нас и интересует, остается почти однородной. [4],[5]

В стационарном состоянии существует баланс между электронно-ионными парами, созданными в результате ионизации, и парами, которые теряются на стенках. В PSTP потери частиц, которые происходят

вследствии их диффузии к стенкам и последующей рекомбинации, в условиях стационарного горения разряда компенсируются рождением частиц за счет ионизации в объеме ПСТР. [3]

## Поверхность

Наиболее важным с точки зрения данной работы процессом, происходящим на поверхности, является адсорбция. Адсорбцией называется процесс самопроизвольного увеличения концентрации атомов, ионов или молекул вблизи поверхности, вследствие взаимодействий на поверхности. Адсорбция разделяется на два вида: хемосорбция и физосорбция.

Хемосорбция называется процесс, при котором атом удерживается около поверхности за счет образования квази-химической связи с частицей поверхности. В данном эксперименте используются атомы кислорода, которые имеют неспаренные электроны, и поэтому могут эффективно образовывать химическую связь со стенкой трубы, и таким образом удерживаться на ней. В отличие от физосорбции образование связи с поверхностью возможно только в определенных местах, которые называются сайтами (от англ. site - место) хемосорбции. Энергия связи обычно находится в пределах 0,4 - 8 эВ на частицу. [6]

Физосорбция - процесс, при котором частица газового разряда удерживается около поверхности за счет поляризационного взаимодействия типа ван-дер-ваальсовского. На рис. 2 показана потенциальная энергия этого взаимодействия. Вблизи атомов или молекул поверхности образуются небольшие потенциальные ямы, которые могут удерживать частицы попавшие в них из объема разряда. Эти потенциальные ямы называются сайтами физосорбции. Частицы, которые испытали физическую адсорбцию, могут двигаться в направлении, параллельном поверхности. [4], [6]

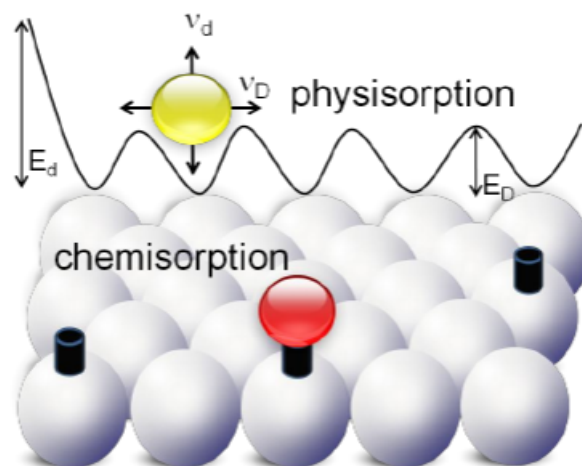


Рис. 0.2: Схематическое изображение физсорбции и хемосорбции атомов на поверхности [6]

## Механизм поверхностной рекомбинации

При хемосорбции атомы захватываются и удерживаются сайтами, тогда как физсорбированные атомы могут перемещаться по поверхности. Если рядом находится другой атом, то существует вероятность рекомбинации, при этом поверхность выполняет роль третьего тела, обеспечивая стабилизацию молекулы, образующейся в результате рекомбинации. Существуют два вида поверхностной рекомбинации: механизм Элея-Ридела или ЭР-механизм и Ленгмюра-Хиншенвуда или ЛХ-механизм. [6]

Механизм Элея-Ридела заключается в том, что атомы из газовой фазы падают на стенку разрядной трубки и рекомбинируют с адсорбированными атомами, которые связаны с поверхностью.

В механизме Ленгмюра-Хиншенвуда физсорбированный атом вследствие диффузии движется по поверхности и при столкновении с другими сорбированными атомами происходит рекомбинация. [4], [6]

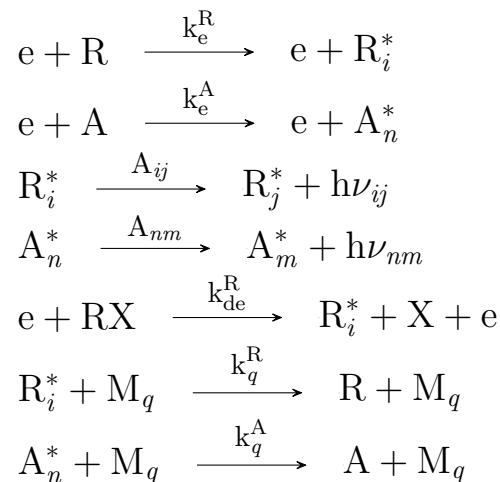
Рекомбинация атомов и химические реакции на поверхности протекают в соответствии с одним из этих двух механизмов. Поверхностная диффузия и ЛХ-механизм становятся заметными при более низких температурах, когда физсорбированные атомы проводят больше времени на поверхности. А при высоких температурах физсорбированные атомы

легко отрываются от стенки разрядной трубки при тепловых флуктуациях, так как энергия связи с поверхностью мала, - доминирует ЭР-механизм. [6]

Кроме температуры поверхности, на вероятность рекомбинации влияют такие параметры, как поток атомов и ионов из плазмы, наличие примесей других атомов и их концентрация и многие другие факторы. Нахождение зависимости вероятности рекомбинации от различных параметров необходимо для построения модели механизма рекомбинации атомов на поверхности. [4]

## Метод актинометрии

В данной работе используется метод актинометрии для измерения концентрации частиц в плазме и оценки вероятности гибели атомов на поверхности. Этот метод основан на сравнении интенсивностей линий излучения исследуемого атома, например, радикала и актинометра, некоторой вспомогательной примеси, которая является химически стабильной в данных условиях (чаще всего используют благородный газ), он не распадается и не участвует в химических реакциях с другими частицами газового разряда. Процент актинометра в разряде должен быть маленьким (меньше 5%) и известен наперед. Метод актинометрии позволяет сделать большое количество измерений за разумное время. Основные процессы, которые определяют населенность возбужденных состояний атомов R и актинометра A, и таким образом интенсивности их излучения, представлены ниже: [7]





Из выше приведенных реакций следует что, концетрация радикалов связана с отношением интенсивностей линии излучения радикалов и актинометра следующим образом:

$$\frac{[R]}{[RX]} = C_R^A \frac{I_R}{I_A} - \frac{k_{de}^R}{k_e^R}, \quad (2)$$

$$C_R^A = \frac{[A]}{[RX]} \frac{h\nu_{nm} A_{nm}}{h\nu_{ij} A_{ij}} \frac{\sum_j A_{ij} + \sum_q k_q^R [M_q]}{\sum_m A_{nm} + \sum_q k_q^A [M_q]} \quad (3)$$

где  $I_R$  и  $I_A$  - интенсивности линий излучения радикалов и атомов актинометра соответственно;  $[A]$ ,  $[R]$ ,  $[RX]$  и  $[M]$  — соответственно концентрации актинометра, радикалов, стабильных молекул, из которых эти радикалы в плазме образуются, и частиц газа сорта  $q$ .  $C_R^A$  называют актинометрическим коэффициентом. [7]

Как видно из (2), актинометрический сигнал — отношение интенсивности линий  $\frac{I_R}{I_A}$  — связано с динамикой концентраций радикалов, только если в течение времени измерения  $[R]$  коэффициент  $C_R^A$  и отношение  $\frac{k_{de}^R}{k_e^R}$  будут оставаться постоянными. В случае низких давлений столкновительным тушением можно пренебречь, т.к. их скорости малы по сравнению с радиационным распадом короткоживущих верхних состояний. Отношение констант возбуждения очень слабо меняется в широком диапазоне приведенных электрических полей, поэтому при небольшом изменении электрического поля в плазме отношение  $\frac{k_{de}^R}{k_e^R}$  остается постоянным с точностью не хуже 0.1%. В разрядной плазме степень диссоциации газа  $\ll 1$ , то есть  $[R] \ll [RX]$ , следовательно концентрация молекул практически не изменяется. Таким образом актинометрический сигнал определяет концентрацию радикалов. [7]

## Экспериментальная установка

Схема установки приведена на рис. 3. В цилиндрическую кварцевую трубку с длиной ПСТР 53 см, с внутренним радиусом 1 см накачивают газ (в нашем случае кислород и криптон). К электродам подключен блок управления, который состоит из блока питания и схемы модуляции. Трубка термостабилизируется проточной водой, которая течет между внутренней и внешней стенками. Электроды вынесены в специальные отростки, чтобы уменьшить эффекты прианодных и прикатодных слоев. Расстояние между ними - 560 мм. Механизм поверхностной гибели изучается при низких давлениях: от 0.2-4 Торр. Установка также включает в себя собирающую линзу, монохроматор, ФЭУ, DAQ плату, датчик давления, расходомеры и компьютер, на котором выставляются параметры и обрабатываются результаты.

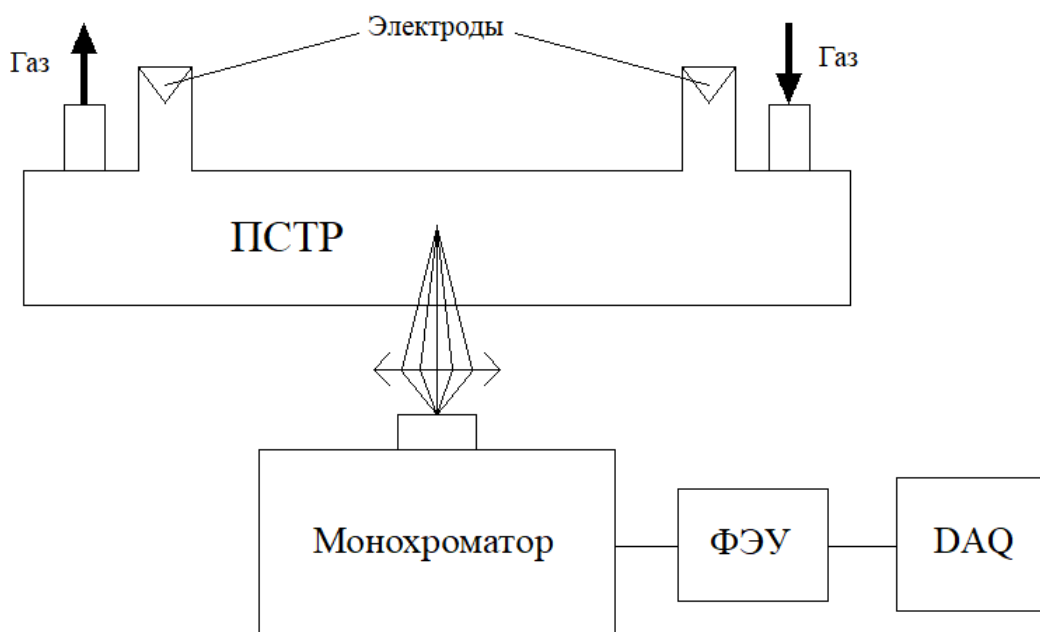


Рис. 0.3: Схема экспериментальной установки

Принцип работы установки: из баллонов в трубку подается газ, поток которого контролируется расходомерами. На электроды подается напряжение порядка киловольт, вследствие которого ионизируется газ и поддерживается плазма. Внутри в стенках трубы течет вода, которая поддерживает в стенках постоянную температуру. Свет от плазмы падает

на линзу, а затем в монохроматор, внутри которого свет разлагается на спектр и попадает в ФЭУ. Сигнал от ФЭУ идет на DAQ плату, и далее читается компьютером. [4]

## Схема эксперимента

Ток разряда модулировался прямоугольными импульсами с глубиной модуляции  $\leq 10-15\%$ . При переключении тока разряда в плазме нарушается стационарное состояние и скачком изменяются интенсивности всех линий излучения. После установления нового режима разряда (примерно за несколько десятков мкс) интенсивность линий меняется уже медленнее. Медленное изменение интенсивности линий атомов, например, кислорода происходит в основном за счет изменения концентрации атомов, вследствие их рекомбинации.

В плазме чистого кислорода атомы О гибнут (т. е. рекомбинируют в молекулу  $O_2$ ) как в объеме разряда, так и на стенке разрядной трубки. Частота рекомбинации атомарного кислорода в объеме разряда относительно мала по сравнению с частотой поверхностной рекомбинации, поэтому ею можно пренебречь. В рассматриваемых экспериментальных условиях температура стенки была близка к комнатной температуре, а значит доминировал ЭР-механизм. Уравнение, описывающее кинетику реакции в случае гибели радикалов на стенках длинной цилиндрической трубки: [2]

$$\frac{d[\delta R]}{dt} = -\frac{[\delta R]}{\tau_{exp}} = -\gamma_R \frac{[\delta R_w] v_T S}{4V} \quad (4)$$

где  $\tau_{exp}$  - характерное время гибели радикалов, определенное из экспоненциальной подгонки экспериментально измеренной динамики актинометрического сигнала. Из него можно получить вероятность рекомбинации радикалов на стенке трубки: [7]

$$\gamma_R = \nu \frac{2r}{v_T} \quad (5)$$

где  $v_T = \sqrt{\frac{8k_b T_w}{\pi M_O}}$  - тепловая скорость,  $k_b$  - постоянная Больцмана,  $T_w$  - температура стенки,  $M_O$  - масса радикала.  $r$  - радиус трубки.

Для типичных рабочих параметров тлеющего разряда  $pd \leq 1$  Тор\*см выражение (5) оказывается применимым, если примерно  $\gamma_R < 0.1$ . [7]

## Применение метода актинометрии

В приведенном измерении газ состоял из 5% криптона и 95% кислорода. Температура стенок разрядной трубки - 50 градусов.

Монохроматор измерил спектр от 740 нм до 850 нм (рис. 4). Далее были выбраны четыре линии, по которым производилась актинометрия: два кислорода и два криптона.

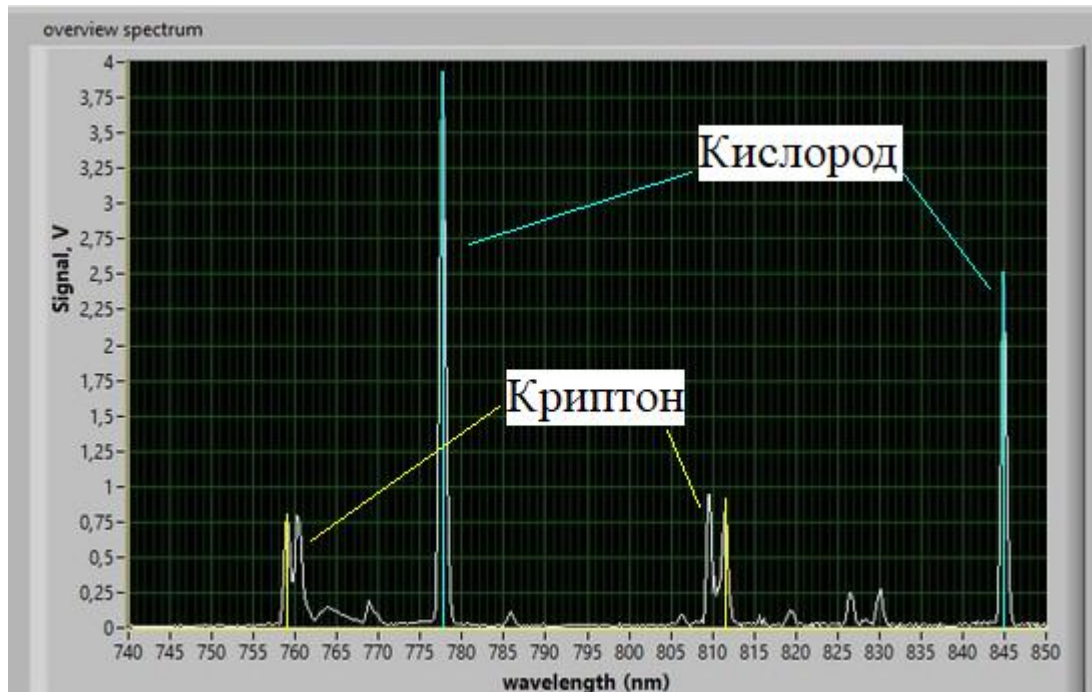


Рис. 0.4: Измеренный спектр плазмы

Эти линии соответствуют переходам  $3p^5P \rightarrow 3s^5S_2^0$  ( $O_2$  777 нм),  $3p^3P \rightarrow 3s^3S_1^0$  ( $O_2$  844 нм),  $4s^24p^5(2P3/2)5p \rightarrow 4s^24p^5(2P3/2)5s$  (Kr 759 нм) и  $4s^24p^5(2P3/2)5p \rightarrow 4s^24p^5(2P3/2)5s$  (Kr 811 нм).

Время модуляции тока приблизительно 200 мс и время измерения интенсивности каждой линии - 500 мс. Временной ход интенсивности линий излучения 778 нм атомов кислорода и 759 нм атомов криптона при модуляции разрядного тока представлены на рис. 5 а) и б) соответственно.

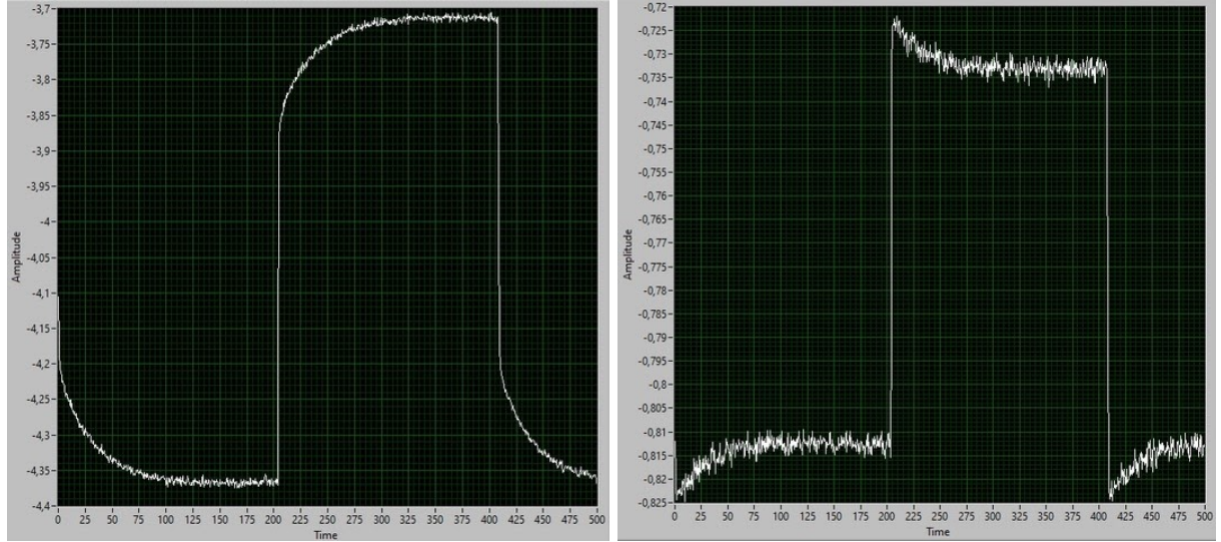


Рис. 0.5: Временной ход интенсивности линий излучения 778 нм атомов кислорода и 759 нм атомов криптона

При переключении тока разряда скачком меняются интенсивности всех линий. Через несколько десятков микросекунд устанавливается новый режим и происходит уже медленное изменение интенсивностей. У кислорода медленное изменение интенсивности происходит за счет изменения концентрации атомов, а у криптона это связано с медленным изменением электрического поля в плазме и концентрации электронов.

На Рис. 6 представлен график зависимости отношения интенсивности 778 кислорода и 759 криптона. Из него получено характерное время гибели радикалов используя экспоненциальную подгонку.

Используя формулу (5) и найденные значения  $\tau_{exp}$  можно определить соответствующие вероятности гибели  $\gamma_O$  кислорода:  $\gamma_{O_1} = (10.46 \pm 0.12) \times 10^{-4}$ ,  $\gamma_{O_2} = (9.89 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ ,  $\gamma_{O_3} = (10.19 \pm 0.13) \times 10^{-4}$ ,  $\gamma_{O_4} = (10.19 \pm \pm 0.13) \times 10^{-4}$ . Среднее значение  $\gamma_O = (10.18 \pm 0.07) \times 10^{-4}$ , и относительная погрешность составила 0.7%.

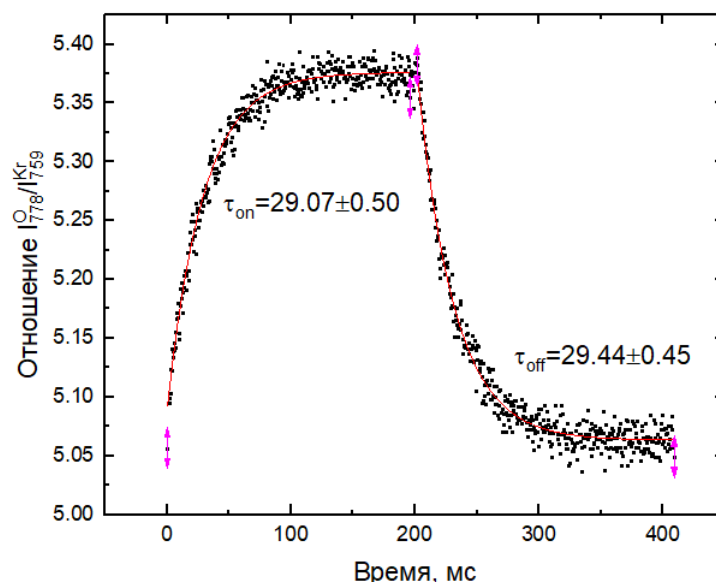


Рис. 0.6: Временной ход интенсивности линий излучения 778 нм атомов кислорода и 759 нм атомов криптона

## Заключение

В данной работе был продемонстрирован метод для измерения вероятности гибели радикалов на поверхности: метод актинометрии, который является простым в реализации. Этот метод позволяет получить большой массив данных в течение разумного времени проведения эксперимента. Так как число параметров, от которых зависит гибель радикалов на поверхности, может быть велико, то возможность измерить большое количество экспериментальных точек позволяет качественно исследовать механизм рекомбинации радикалов на основе этих данных.

## Литература

- [1] Райзер Ю.П., Физика газового разряда: Учебное пособие.— М.: Наука, 1987.
- [2] Волынец А.В., Экспериментальное исследование кинетики атомов в N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> плазме оптическими методами, Диссертация - Москва, 2019.
- [3] Gudmundsson J.T., Hecimovic A., Foundations of DC plasma sources. - Plasma Sources Science and Technology, 2017.
- [4] Зиганшин И.И., Актинометрия атомов азота по атомам криптона в разряде постоянного тока с частичной модуляцией, Бакалаврская диссертация - Москва, 2020.
- [5] Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. (2010). Физика тлеющего разряда. Издательство «Лань».
- [6] Маринов Д., Reactive adsorption of Molecules and Radicals on Surfaces under Plasma Exposure, Диссертация - Париж, 2012.
- [7] Лопаев Д.В., Смирнов А.В., Использование метода времяразрешенной актинометрии для диагностики гетерогенных процессов с участием радикалов, НИИЯФ МГУ, 2004.