

А.И. Максимов

ПЛАЗМОХИМИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Иваново

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И. Максимов

ПЛАЗМОХИМИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 66.01: 537.525

Максимов А.И. Плазмохимия неравновесных процессов: учеб. пособие /А.И. Максимов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.- 114 с.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с курсом лекций такого же названия, читаемым студентам ВХК РАН в рамках специализации «Нелинейные процессы в химической технологии и химическая синергетика». Пособие содержит три главных раздела: основы физики неравновесной газоразрядной плазмы, химическая активация в неравновесной плазме и важнейшие химические процессы, реализуемые в неравновесной плазме. Наиболее подробно рассмотрены процессы плазменного модифицирования полимеров.

Издание может быть полезно студентам ВХК РАН, а также студентам других специальностей, аспирантам и научным сотрудникам

Табл. 11. Ил. 85. Библиогр. 2 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, А.М.Колкер (Институт химии растворов РАН);

доктор химических наук, А.В. Агафонов (Институт химии растворов РАН)

© Максимов А.И.

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	3
Введение	5
I. Элементы физики неравновесной плазмы.....	5
1.1. Квазинейтральность и разделение зарядов.....	5
1.2. Дебаевский радиус экранирования.....	6
1.3. Плавающий потенциал.....	9
1.4. Электрический зонд в плазме.....	9
II. Неравновесная газоразрядная плазма.....	11
2.1. Общие сведения.....	11
2.2. Зависимость свойств плазмы от её плотности. Замечания о роли нелинейных эффектов.....	14
III. Способы возбуждения газоразрядной плазмы. Разряды низкого давления.....	16
3.1. Стационарный тлеющий разряд постоянного тока.....	16
3.2. Периодические разряды.....	19
3.2.1. Низкие и промежуточные частоты.....	19
3.2.2. Высокие частоты.....	20
3.3. Свойства плазмы разряда постоянного тока некоторых молекулярных газов.....	23
IV. Химическая активация газа в неравновесной плазме пониженного давления.....	32
4.1. Общие сведения.....	32
4.2. Скорости генерации химически активных частиц в плазме низкого давления и их концентрации.....	44
V. Некоторые объёмные реакции, инициируемые в неравновесной плазме тлеющего разряда низкого давления.....	55
5.1. Синтез аммиака из азота и водорода.....	56
5.2. Синтез озона из кислорода и воздуха.....	57
VI. Гетерогенные процессы в плазме низкого давления. Получение плёнок.....	60
6.1. Особенности плёнок, получаемых в плазме низкого давления.....	60
6.2. Плёнки органических материалов.....	62
6.3. Плёнки неорганических материалов.....	62
6.4. Получение полупроницаемых мембран.....	63
6.5. Плазмохимическое модифицирование поверхностей различных материалов.....	64
VII. Кинетика взаимодействия плазмы с полимерами.....	64

7.1. Устойчивость полимеров в плазме и их химическая структура.....	65
7.2. Кинетические гравиметрические кривые.....	68
7.3. Кинетика накопления газообразных продуктов.....	74
7.4. Накопление функциональных групп и макрорадикалов.....	75
7.5. Зависимость скорости плазмолиза от параметров разряда.....	76
7.6. Накопление радикалов, сшивок и двойных связей в полимерах под действием неравновесной плазмы.....	79
7.7. Температурная зависимость скорости плазмолиза.....	83
7.8. Тепловые эффекты плазмолиза полимеров. Влияние инициируемых нагревом фазовых переходов на кинетику плазменно-окислительной деструкции.....	96
7.9. Инициируемые плазмой фазовые переходы в ВМС.....	102
7.10. Определение глубины проникновения атомарного кислорода в полимерные материалы в процессе плазменной окислительной деструкции.....	107
7.11. Исследование синергетических эффектов одновременного действия на полимер атомарного кислорода и УФ – излучения.....	108
7.12. Вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на полимерах	111
Заключение.....	114
Список литературы	114

Введение

Все плазмохимические системы, строго говоря, являются системами неравновесными. Однако существуют две группы плазмохимических процессов, существенно различающихся по характеру неравновесности и по возможностям использования для их описания термодинамического подхода. Газоразрядная плазма, создаваемая при атмосферном или более высоком давлении такими разрядами, как дуговой, высокочастотный и сверхвысокочастотный, характеризуется сравнительно высокой температурой газа, превышающей 5000К. При этом средняя энергия электронов более высока, чем средняя энергия нейтральной компоненты плазмы. Однако этот разрыв средних энергий относительно невелик. Во всяком случае, они имеют один порядок величины. Совершенно иная ситуация имеет место в плазме низкого давления (обычно меньше ~100торр). В такой плазме средняя энергия электронов превышает среднюю энергию тяжёлых частиц на один - два порядка величины. Это резко меняет роль электронных соударений в инициировании плазмохимических реакций. Можно сказать, что неравновесная плазмохимия низкого давления это плазмохимия электронного газа. Его свойства жестко определяют все свойства плазмы и характеристики иницируемых ею процессов. Термодинамический подход здесь непригоден в принципе. Следовательно, нужно использовать подход, основанный на физической кинетике.

I. Элементы физики неравновесной плазмы

1.1. Квазинейтральность и разделение зарядов

Плазмой называют квазинейтральную систему, содержащую свободные положительные и отрицательные заряды. Квазинейтральность означает нейтральность в среднем в достаточно больших объемах и за достаточно большие промежутки времени, в пределах которых проявляется квазинейтральность. Определяются пространственные и временные масштабы разделения зарядов.

Пусть в результате разделения зарядов в плазме возник объемный заряд ρ_0 . При отсутствии генерации и гибели зарядов условие сохранения заряда имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = 0; \quad (1.1)$$

здесь j – плотность тока.

С достаточной точностью можно допустить, что ток переносится только электронами, подвижность которых значительно превышает подвижность ионов:

$$j = -env. \quad (1.2)$$

Движение электронов определяется их ускорением в поле объемного заряда E :

$$m \frac{dv}{dr} = -eE. \quad (1.3)$$

Объединив (1.1), (1.2) и (1.3), получим:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{ne^2}{m} \operatorname{div} E. \quad (1.4)$$

Так как в соответствии с уравнением Максвелла $\operatorname{div} E = 4\pi\rho$, из (1.4) имеем:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{4\pi e^2 n}{m} \rho. \quad (1.5)$$

Обозначим:

$$\frac{4\pi e^2 n}{m} = \omega_0^2. \quad (1.6)$$

При этом (1.5) приобретает вид:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \rho. \quad (1.7)$$

Отсюда:

$$\rho = \rho_0 \exp(i\omega_0 t). \quad (1.8)$$

Таким образом, уравнение (1.5) описывает гармонические колебания плотности объемного заряда с частотой ω_0 . Это одна из важнейших характеристик плазмы – лэнгмюровская (плазменная) частота. Колебания плотности объемного заряда, описываемые выражениями (1.5), (1.8), называются электростатическими или лэнгмюровскими. В среднем, за много периодов лэнгмюровских колебаний плазма ведет себя как квазинейтральная среда. Таким образом, временной масштаб разделения зарядов есть период плазменных колебаний:

$$T_0 \approx \frac{1}{\omega_0}. \quad (1.9)$$

Разделение зарядов может быть существенным только за интервал времени малый по сравнению с T_0 .

За пространственный масштаб разделения зарядов можно принять расстояние, которое заряд проходит в своем тепловом движении за время $1/\omega_0$:

$$d \approx \frac{\langle v \rangle}{\omega_0}. \quad (1.10)$$

1.2. Дебаевский радиус экранирования

Запишем одномерное уравнение Пуассона для плазмы без отрицательных ионов:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi e(n_+ - n_e); \quad (1.11)$$

здесь n_+, n_e – концентрации положительных ионов и электронов.

В квазинейтральной плазме уравнение Пуассона обращается в нуль. Однако, на малых расстояниях и за малые времена это не так. Рассмотрим эффект, который будет сопровождать задание потенциала V_0 в точке $x = 0$ плазмы с характерным размером R и невозмущенной плотностью зарядов n_0 . Потенциал V_0 может иметь ограничивающая плазму непроводящая стенка или помещенный в плазму зонд. Наконец, этот потенциал может создаваться отдельной заряженной частицей.

Считая распределение электронов по энергиям максвелловским с температурой T_e , заменим переменные в (1.11), введя безразмерные величины:

$$\theta = \frac{eV}{kT_e}, \eta_+ = \frac{n_+}{n_0}, \eta_e = \frac{n_e}{n_0}, \lambda_D^2 = \frac{kT_e}{4\pi e^2 n_0}. \quad (1.12)$$

Это позволяет записать уравнение (1.11) в безразмерном виде:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} = \eta_+ - \eta_e. \quad (1.13)$$

Так как масса ионов значительно превышает массу электронов, в первом приближении можно считать, что плотность ионов повсюду одинакова, т.е. $\eta_+ = 1$. В то же время распределение электронов в поле V больцмановское, т.е. $n_e = n_0 \exp(-eV/kT_e)$, $\eta_e = \exp(-\theta)$. В результате из (1.13) получим:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} = 1 - \exp(-\theta). \quad (1.14)$$

При малых θ $\exp(-\theta) \approx 1 - \theta$ и:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} \cong \theta. \quad (1.15)$$

Решение уравнения (1.15) дает:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right). \quad (1.16)$$

Следовательно, при малых возмущениях, вносимых в плазму извне, потенциал экранируется на расстоянии порядка λ_D , где λ_D – дебаевский радиус экранирования.

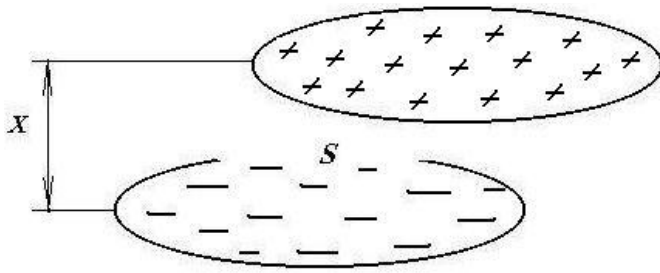


Рис.1.1. Эффекты разделения зарядов в плазме

Пусть в плоском слое плазмы толщиной x и площадью S все частицы одного знака (например, электроны) сместились на одну из ограничивающих этот слой плоскостей (рис.1.1). При этом образуется плоский конденсатор емкостью

$C = S/4\pi x$, с зарядом $Q = Sen_e x$ и разность потенциалов между обкладками равна:

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{en_e Sx}{S/4\pi x} = 4\pi en_e x^2.$$

Энергия, которую должны иметь электроны, чтобы преодолеть такую разность потенциалов, равна $4\pi e^2 n_e x^2$. При средней энергии электронов kT_e

для величины x получим выражение $\sqrt{\frac{kT_e}{4\pi e^2 n_e}}$, точно совпадающее с

выражением (1.12), для дебаевского радиуса экранирования. Наконец, такой же результат можно получить из соотношения (1.10) после подстановки выражения для лэнгмюровской частоты.

Из вышеизложенного материала следует, что в плазме при достаточно большой концентрации заряженных частиц дебаевский радиус экранирования будет меньше размеров сосуда, занимаемого зоной плазмы. Это значит, что диффузия электронов и ионов к ограничивающим плазму стенкам не может протекать независимо. Они слишком тесно связаны между собой силами электростатического взаимодействия, так что диффундируют вместе. Такая диффузия называется амбиполярной (двуполярной). Так как электроны в плазме обладают большей энергией, чем ионы и кроме того они более подвижны, они будут «убегать» от положительных ионов и тянуть их за собой силами электростатического взаимодействия. Эффективный коэффициент такой диффузии будет иметь значение среднее между коэффициентами свободной диффузии электронов и положительных ионов. Это коэффициент амбиполярной диффузии D_a .¹

¹ Об амбиполярной диффузии см. А.И. Максимов Элементарные процессы и физико-химическая кинетика Учебное пособие Иваново 2008

1.3. «Плавающий» потенциал

Рассмотрим любую плоскую непроводящую стенку, граничащую с плазмой. В стационарном состоянии потоки положительных и отрицательных зарядов на такую стенку одинаковы. В то же время подвижность электронов, а в неравновесной плазме и их энергия, значительно выше соответствующих характеристик положительных ионов. Поэтому равенство их потоков может быть достигнуто только при наличии вблизи поверхности тормозящего электроны поля. Стенка заряжается до отрицательного «плавающего» потенциала. Очевидно, что величина «плавающего» потенциала должна быть связана со средней энергией электронов (kT_e при максвелловском распределении). Если бы между плазмой и двойным слоем была резкая граница, в выражении «плавающего» потенциала вошла бы и средняя энергия положительных ионов, определяющая их поток из плазмы к слою. Однако наличие переходной зоны между двойным слоем и плазмой с ускоряющим ионы полем $E \approx \frac{kT_e}{2e}$ приводит к тому, что «плавающий» потенциал не зависит от энергии ионов и определяется лишь средней энергией электронов и отношением масс ионов и электронов M/m .

$$\frac{eU_f}{kT_e} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi m}{2 M} \right). \quad (1.17)$$

1.4. Электрический зонд в плазме

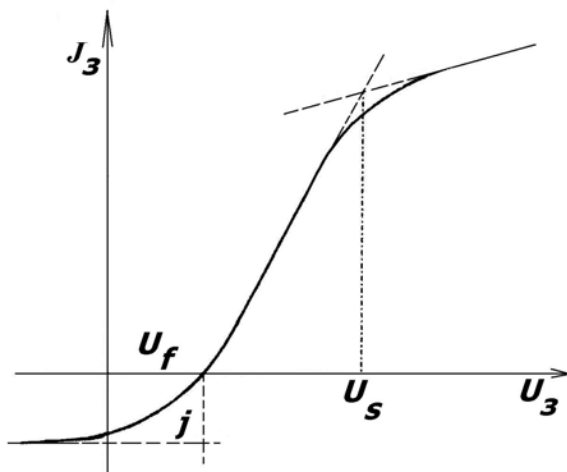


Рис. 1.2. Вольтамперная характеристика электрического зонда

Электрический зонд представляет собой небольшой электрод (например, тонкую проволочку), погруженный в плазму. Внешний источник питания позволяет изменять потенциал зонда относительно плазмы. Ток, текущий на зонд при этих условиях, зависит от энергетических характеристик электронов плазмы и поэтому содержит информацию о них.

Типичная вольтамперная характеристика электрического зонда показана на рис 1.2. Качественно ее можно объяснить следующим образом.

В точке U_s зонд имеет потенциал равный потенциалу окружающего пространства, и зараженные частицы поступают на него только за счет своих тепловых скоростей. При этом электронный ток на зонд значительно преобладает. Если зонд положителен относительно плазмы, ионный ток на него практически прекращается. В тонком слое вблизи зонда образуется отрицательный объемный заряд равный положительному заряду зонда. За пределами слоя плазма не возмущена. Электронный ток вызывают электроны, попавшие на слой при своем тепловом движении. Площадь слоя мало меняется с ростом положительного потенциала зонда, поэтому и электронный ток растет сравнительно медленно. Это область электронного тока насыщения.

При отрицательном относительно U_s потенциале зонд отталкивает электроны и притягивает ионы. С уменьшением потенциала зонда электронный ток падает. При максвелловском распределении энергий электронов кривая на этом участке (за вычетом ионного тока) представляет собой экспоненту.

Наконец, в точке U_f потенциал зонда равен «плавающему» и зондовый ток равен нулю. При еще более высоких отрицательных потенциалах зонда от него отталкиваются почти все электроны. В тонком слое у зонда образуется положительный объемный заряд. На зонд течет ионный ток насыщения.

Таким образом, зондовая характеристика дает принципиальную возможность определения концентрации электронов в плазме, их средней энергии (при максвелловском распределении – электронной температуры T_e), потенциала плазмы U_s и «плавающего» потенциала U_f .

Информацию о концентрации заряженных частиц можно получить по величине зондового тока при потенциале плазмы. Средняя энергия электронов и их энергетические распределения могут быть найдены из хода зондовой характеристики в области отталкивающего потенциала. В простейшем случае максвелловского распределения логарифм тока в этой области линейно изменяется с потенциалом зонда. При этом:

$$T_e = \frac{e/k}{\lg \varphi}. \quad (1.18)$$

Для быстрого определения концентрации ионов в плазме n_+ можно воспользоваться приближенным соотношением:

$$j = \frac{1}{2} n_+ \left(\frac{kT_e}{M} \right)^{1/2}, \quad (1.19)$$

здесь j – плотность ионного тока насыщения экстраполированного к «плавающему» потенциалу (рис.1.2).

Для нахождения плотности ионного тока измеряемый зондовый ток нужно разделить на площадь контактирующей с плазмой поверхности зонда.

Нахождение второй производной зондовой характеристики (обычно осуществляемое радиотехническими методами, основанными на модуляции зондового напряжения малым сигналом) позволяет определить функцию распределения электронов по энергиям и решать более корректно все задачи, связанные с кинетикой электронных соударений в плазме.

II. Неравновесная газоразрядная плазма

2.1. Общие сведения

Наиболее распространенным в лабораторной и технической практике способом генерации состояния плазмы является газовый разряд – прохождение тока через газ под действием высокого внешнего напряжения. В этом случае практически при любых условиях первичным процессом, определяющим само существование плазмы, является ионизация молекул или атомов газа ударами энергичных электронов, ускоренных под действием внешнего электрического поля. При низком давлении газа гибель заряженных частиц происходит преимущественно гетерогенно и лимитируется их диффузией к границам разрядной зоны. Для поддержания стационарного состояния плазмы энергия электронного газа должна быть достаточной для ударной ионизации, компенсирующей диффузионные потери зарядов. Так как энергию, необходимую для ионизации, электроны приобретают от внешнего электрического поля, в стационарном состоянии устанавливается такое поле в плазме, которое обеспечивает выполнение баланса зарядов. Соударения с молекулами электронов, способных осуществлять эффективную ионизацию, вызывает протекание ряда других неупругих процессов. Происходит возбуждение различных электронных и колебательных состояний молекул, также как и их диссоциация. В газовой фазе накапливаются частицы, обладающие высокой химической активностью. Под действием плазмы газ химически активируется. В условиях низкого давления возбужденные молекулы, атомы и радикалы реагируют преимущественно гетерогенно. Их взаимодействие с поверхностями металлов, полупроводников, полимерных материалов позволяет вызвать изменения физико-химических свойств тонких поверхностных слоев материалов – модифицировать их. Поскольку плазма низкого давления позволяет проводить процессы в условиях очень малого нагрева, такое неравновесное модифицирование успешно применяется к нетермостойким материалам, какими являются природные и синтетические высокомолекулярные соединения.

Как выше было отмечено, стационарное состояние плазмы пониженного давления достигается при равенстве скоростей генерации объемной генерации заряженных частиц и их диффузионной гибели. В результате энергетическое распределение электронов и обеспечивающее его формирование внешнее поле устанавливаются такими, чтобы ионизация

молекул газа в объеме компенсировала диффузионные потери зарядов. При этом любые факторы, влияющие на эффективность ионизационных процессов и диффузионной гибели зарядов, приведут к изменению ЭФР и напряженности поля в плазме. Очевидными параметрами, влияющими на диффузионные потери зарядов, являются концентрация нейтральных тяжелых частиц N и характерный размер зоны плазмы Λ . Характер этого влияния анализируется диффузионной теорией плазмы. Однако имеются и другие факторы, связанные существенным образом со свойствами ограничивающих плазму поверхностей. Эти граничные условия влияют на концентрации «промежуточных» частиц в газовой фазе (возбужденные атомы и молекулы, продукты распада молекул) и, что особенно важно, на концентрации газообразных продуктов иницируемых плазмой гетерогенных реакций. В результате плазма оказывается самоорганизующейся системой, анализ которой некорректен без учета роли продуктов ее взаимодействия.

В настоящее время отсутствует теория химически реагирующей плазмы, учитывающая в полной мере роль указанной выше обратной связи, которую можно назвать химической обратной связью. Однако существует большое количество моделей неравновесной газоразрядной плазмы, в которых в большей или меньшей степени учитываются изменения состава газовой фазы, связанные с возбуждением атомов и молекул, диссоциацией последних, и газофазными взаимодействиями таких химически активных частиц.

Основные свойства газоразрядной плазмы, контролируемой диффузионными процессами, можно оценить следующим образом.²

Пусть ν_i - частота ионизации, т.е. число ионизаций атомов (молекул) газа, совершаемых электроном за одну секунду, D_a - коэффициент амбиполярной диффузии, а Λ - характерный размер зоны плазмы («диффузионная длина» близкая к минимальному размеру ограничивающего плазму сосуда). Тогда среднее время диффузии заряженных частиц к границам плазмы оценим как:

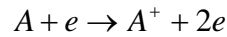
$$\tau = \Lambda^2 / D_a . \quad (2.1)$$

В то же время средний интервал времени между двумя последовательными ионизирующими соударениями очевидно равен ν_i^{-1} . Если этот интервал равен времени диффузии заряженных частиц к стенкам, будет наблюдаться стационарное состояние, при котором скорость ионизации равна скорости диффузионной гибели зарядов (Здесь мы предполагаем, что все заряды, достигающие стенки, рекомбинируют). При этом:

$$\nu_i = D_a / \Lambda^2 . \quad (2.2)$$

² Более подробно диффузионную теорию газоразрядной плазмы см. А.И. Максимов Модели и моделирование в научных исследованиях Учебное пособие по курсу «Методология научных исследований» Иваново 2006

Пусть ионизация происходит в результате однократных соударений электронов с атомами (молекулами) газа:



Тогда скорость ионизации запишется следующим очевидным образом

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e N_A,$$

где k_i - константа скорости ионизации.

Несложно увидеть, что частота ионизации при этом равна

$$\nu_i = k_i N_A.$$

В то же время коэффициент амбиполярной диффузии обратно пропорционален концентрации атомов (молекул):

$$D_a = D_a^0 / N_A.$$

Учитывая это, из (2.2) получим:

$$k_i = \frac{D_a^0}{(N_A \Lambda)^2}. \quad (2.3)$$

Мы приходим к выводу, что коэффициент ионизации атомов (молекул) электронными ударами, необходимый для поддержания стационарного состояния плазмы в диффузионном режиме, уменьшается с ростом произведения концентрации атомов газа на характерный размер сосуда, в котором она находится. Подчеркнём, что в наше выражение вошло произведение этих величин. Это значит, что одни и те же свойства плазмы мы получим при разных комбинациях размеров сосуда и давления газа, но при одном значении произведения $N_A \Lambda$. Так как константа скорости ионизации растёт с ростом средней энергии электронов, а значит и с ростом приведённой напряжённости электрического поля E/N_A , от которой средняя энергия электронов зависит, увеличение произведения $N_A \Lambda$ должно приводить к падению средней энергии электронов и напряжённости поля, необходимых для горения разряда. Строгое теоретическое рассмотрение и эксперимент подтверждают этот вывод.

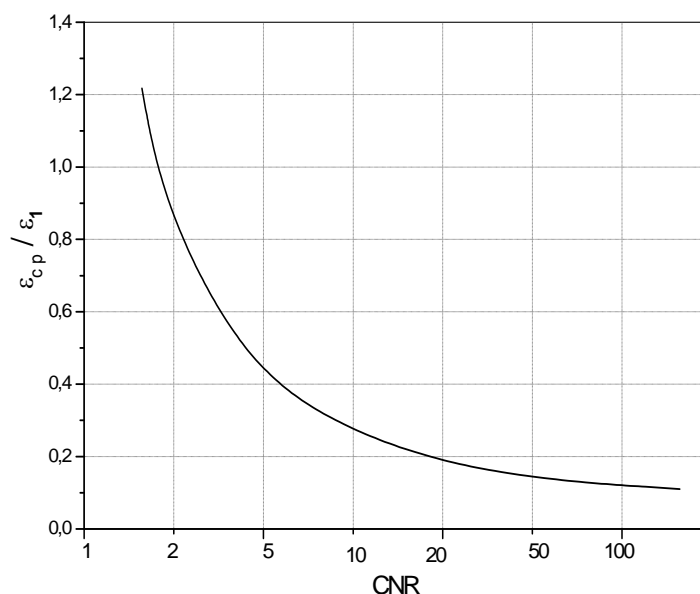


Рис. 2.1. Зависимость средней энергии электронов в стационарной плазме в долях энергии ионизации молекул газа от безразмерного параметра CNR . C - коэффициент, зависящий от рода газа, R - радиус разрядной трубки

2.2. Зависимость свойств плазмы от ее плотности. Замечания о роли нелинейных эффектов

В любом случае возбуждение состояния неравновесной плазмы в газе влияет на свойства газовой фазы. Это не только ионизация, необходимая для самого существования проводящего состояния газа – газоразрядной плазмы. Это и многочисленные процессы возбуждений электронных и колебательных состояний молекул, их диссоциация с образованием свободных атомов и радикалов и последующими химическими превращениями этих активных частиц. Поскольку физические свойства неравновесной газоразрядной плазмы определяются условиями баланса заряженных частиц, изменение химического состава газовой атмосферы (а с точки зрения баланса ионизационно-рекомбинационных процессов возбужденные состояния это тоже новые частицы), не может не менять физики плазмы. В результате устанавливается стационарное состояние плазмы, в котором химический состав газовой фазы согласован с балансом заряженных частиц. Газоразрядная плазма в любом случае должна рассматриваться как самосогласованная система, в которой действует «химическая» обратная связь.

При фиксированных внешних условиях (ток разряда, давление и состав исходной газовой смеси, скорость потока газа и т.д.) напряженность поля в стационарной плазме устанавливается на таком уровне, что электронная функция распределения, зависящая как от поля, так и от состава газовой

атмосферы, обеспечивает формирование именно такого состава газовой фазы. Естественно, что в процессы, формирующие состав газовой фазы, могут быть включены и гетерогенные взаимодействия, инициируемые активными частицами плазмы.

Путь установления стационарного состояния при наличии химических превращений можно в первом приближении разделить на две ветви.

1) Появление в газовой фазе новых нейтральных частиц увеличивает набор процессов рождения и гибели зарядов, т.е. влияет на баланс электронов в геометрическом пространстве. 2) Кроме того, изменяются условия приобретения и потери энергии электронами (баланс в пространстве скоростей), а с ними – вид электронной функции распределения. И то и другое относят к нелинейным эффектам, вызывающим зависимость свойств плазмы от ее плотности.

Общей тенденцией для всех плазмообразующих газов является возрастание вкладов ступенчатых (двухстадийных, многостадийных) процессов в ионизацию. Так как ступенчатые процессы имеют меньшие пороговые энергии, чем прямая ионизация, рост их вклада приводит к уменьшению средней энергии электронов и напряженности электрического поля, требуемых для поддержания стационарного состояния плазмы. При низких давлениях, когда рекомбинация заряженных частиц протекает преимущественно на ограничивающих плазму стенках, влияние плотности плазмы на гибель электронов может быть связаны только с изменением их эффективного коэффициента диффузии. Естественно, что состав нейтральной компоненты, изменяя полную частоту соударений электронов, окажет влияние и на их диффузию. Однако наиболее сильный эффект наблюдается в газах образующих отрицательные ионы и связан с балансом последних и зависимостью эффективного коэффициента диффузии электронов от $\beta = n_- / n_e$.³

Если бы гибель отрицательных ионов не зависела от электронной концентрации, величина β также не менялась бы с плотностью плазмы. Участие в процессах распада отрицательных ионов частиц, образующихся под действием электронных ударов (например, продуктов диссоциации молекул), уменьшает время их жизни, а значит и величину β . Следствием этого должно быть падение приведенной напряженности поля, т.е. этот эффект действует в том же направлении, что и ступенчатая ионизация. Таким образом, нелинейные эффекты, в том числе, связанные с химическими превращениями, приводят, как правило, к уменьшению средней энергии электронов с ростом рассеиваемой мощности и тем самым – к некоторому падению эффективности плазменной активации.

³ Подробно о совместной диффузии электронов, положительных и отрицательных ионов см. А.И. Максимов «Элементарные процессы и физико-химическая кинетика» Учебное пособие Иваново 2008г

III. Способы возбуждения газоразрядной плазмы. Разряды низкого давления (до $\sim 10^4$ Па)

3.1. Стационарный тлеющий разряд постоянного тока

Тлеющий разряд – один из наиболее распространенных видов газового разряда, что, прежде всего, связано с легкостью его получения и поддержания. Вольтамперная характеристика прохождения электрического тока через газовый зазор показана на рис. 3.1, а внешний вид тлеющего разряда в цилиндрической разрядной трубке и его основные характеристики схематично изображены на рис. 3.2. Разрядный промежуток по чередованию темных и светлых участков делится на ряд имеющих свои названия областей. Эти внешние изменения структуры разряда, как показано на рисунке, отвечают ходу потенциала V , напряженности поля E и плотности объемного заряда ρ . Постоянный градиент потенциала и $\rho = 0$ соответствуют области разряда, называемой положительным столбом. Это зона плазмы.

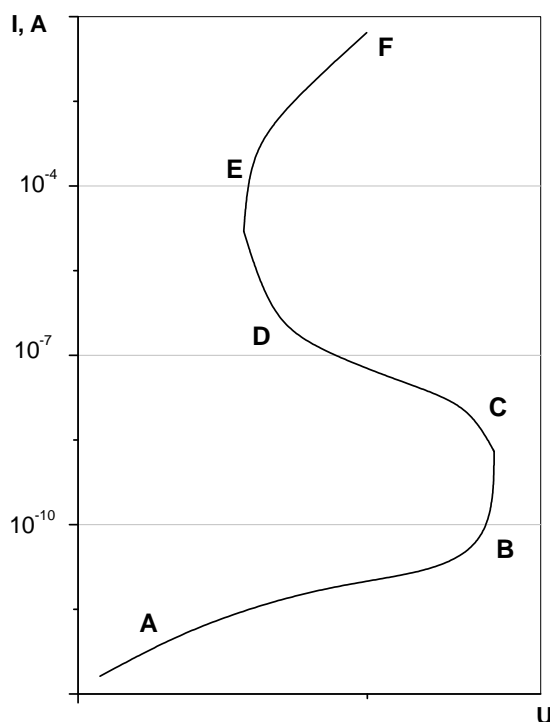


Рис.3.1. Вольтамперная характеристика тлеющего разряда AB - область насыщения, BC - таунсендовский разряд, CD - переходная область, DE - нормальный тлеющий разряд, EF - аномальный тлеющий разряд

Если при постоянных значениях давления газа и тока разряда уменьшать длину разрядного промежутка, то сокращаться будет только положительный столб. Так как напряженность поля в столбе не очень велика, то и полное падение напряжения на разрядном промежутке будет меняться относительно мало. Измеряя зависимость полного напряжения горения разряда от длины

разрядного промежутка, можно определить напряженность поля в плазме и величину скачка потенциала около катода – одну из важнейших характеристик разряда – катодное падение потенциала. Когда расстояние между электродами становится столь малым, что положительный столб исчезнет и анод войдет в область катодного свечения, разряд переходит в фазу затрудненного тлеющего разряда. Дальнейшее уменьшение межэлектродного расстояния (при постоянном токе разряда) приводит к быстрому росту необходимого для горения разряда напряжения. В конце концов, разряд гаснет. Это свидетельствует о том, что для существования разряда жизненно важны, прежде всего, катодные области.

Если характеристика разряда лежит в области DE (рис. 3.1), катодное свечение закрывает только часть поверхности катода, площадь светящейся части пропорциональна току разряда, реальная катодная плотность тока постоянна. За точкой E катодная плотность тока и катодное падение потенциала начинают возрастать. Тлеющий разряд переходит из нормального в аномальный.

Размеры всех катодных областей тлеющего разряда приблизительно обратно пропорциональны давлению. Положительный столб занимает все отведенное ему пространство. При очень низких давлениях катодное темное пространство заполняет весь объем и разряд начинает напоминать электронный пучок. При больших давлениях возникают неустойчивости газоразрядной плазмы, приводящие к сжатию положительного столба. При давлениях вблизи атмосферного давления тлеющий разряд с металлическими электродами становится неустойчивым. Имеется тенденция его перехода в дуговой разряд.

Для самого существования тлеющего разряда необходима эмиссия электронов из катода, которая осуществляется преимущественно в результате бомбардировки катода положительными ионами из зоны плазмы. Так как коэффициент эмиссии электронов много меньше единицы, ток вблизи катода переносится преимущественно положительными ионами. Поэтому пространственный заряд на небольшом расстоянии от катода меняет свой знак и становится положительным. Возникает поле объемного заряда, ускоряющее бомбардирующие катод ионы. Для расчета величины стационарного катодного падения потенциала учитывают следующее.

Для существования разряда необходимо выполнение условия, которое называют условием самоподдерживающегося разряда. Электрон, выбитый под действием ионной бомбардировки из катода, движется в катодной области, ускоряясь под действием катодного падения потенциала и вызывая ударную ионизацию молекул газа. К концу катодной области на границе с зоной плазмы число созданных этим электроном новых ионов должно быть таким, чтобы, достигнув катода, они вызвали появление как раз одного нового электрона. При этом процесс в катодной области будет самоподдерживающимся и разряд не погаснет. Кроме этого условия необходимо записать выражение для полного тока (обычно учитывается, что ток в катодной области переносится преимущественно положительными

ионами) и уравнение Пуассона, связывающее напряженность поля с плотностью объемного заряда. В результате получается трансцендентное выражение, связывающее величины катодного падения потенциала, плотности тока и давления газа. Входящие в расчетные выражения константы, зависят от характеристик ионизации молекул газа электронными ударами и эмиссионных свойств катода. Минимум кривой отвечает нормальному тлеющему разряду. Для этих условий выражение для катодного падения потенциала упрощается и принимает следующий вид:

$$V_c = \frac{3B}{A} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right).$$

Здесь γ - коэффициент эмиссии электронов из катода под действием ударов положительных ионов, определяемый как число электронов, переходящих в газовую фазу в расчете на один падающий ион, A и B – коэффициенты, входящие в экспоненциальную аппроксимацию таунсендовских коэффициентов ионизации от приведенной напряженности поля. Значения нормальных катодных падений потенциала для некоторых комбинаций газ – материал катода приведены в таблице 3.1.

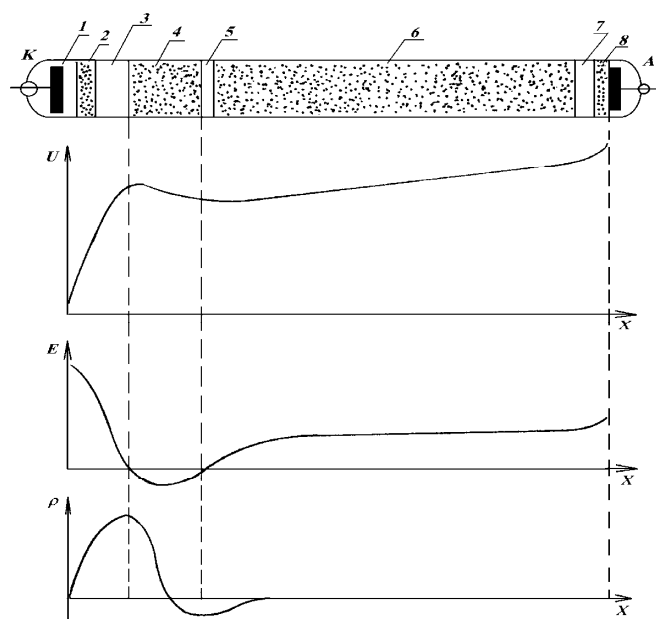


Рис.3.2. Основные зоны тлеющего разряда:

1. Астоново темное пространство;
2. первое катодное свечение;
3. катодное темное пространство;
4. второе катодное свечение;
5. Фарадеево темное пространство;
6. положительный столб;
7. анодное свечение;
8. анодное темное пространство

Таблица 3.1. Нормальное катодное падение потенциала в вольтах

	Воздух	Ar	He	H ₂	Ne	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	Cl ₂
Al	229	100	140	170	120	180	311	-	-	-
Ag	280	130	162	216	150	233	-	-	-	-
Au	285	130	162	247	158	233	-	-	-	-
Ba	-	93	86	-	-	157	-	-	-	-
Bi	272	136	137	240	-	210	-	-	-	-
C	-	-	-	240	-	-	-	525	-	-
Ca	-	93	86	-	86	157	-	-	-	-
Cd	266	119	167	200	160	213	-	-	-	-

Окончание таблицы 3.1

Co	380	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	370	130	177	214	220	208	-	484	460	-
Fe	269	165	150	250	150	215	290	-	-	-
Hg	-	-	142	-	-	226	-	-	-	-
Ir	380	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	180	64	59	94	68	170	-	484	460	-
Mo	-	-	-	-	115	-	-	-	-	-
Mg	224	119	125	153	94	188	310	-	-	-
Na	200	-	80	185	75	178	-	-	-	-
Ni	226	131	158	211	140	197	-	-	-	-
Pb	207	124	177	223	172	210	-	-	-	-
Pd	421	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pt	277	131	165	276	152	216	364	490	475	275
Sb	269	136	-	252-	-	225	-	-	-	-
Sn	266	124	-	226	-	216	-	-	-	-
Sr	-	93	86	-	-	157	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	125	-	-	-	-	-
W	-	-	-	305	125	-	-	-	-	-
Zn	277	119	143	184	-	216	354	480	410	-

3.2. Периодические разряды

3.2.1. Низкие и промежуточные частоты

При низких частотах, ниже нескольких сотен герц, характеристики периодического разряда мало отличаются от характеристик соответствующего разряда постоянного тока. Правда, при этом в начале каждого полупериода изменения тока может происходить новый пробой. Действительно, на низкой частоте после обращения внешнего поля в нуль заряды могут успеть рекомбинировать раньше, чем поле вновь возрастет в достаточной степени. Тогда разряд будет гаснуть дважды в период. При этом потенциал повторного зажигания зависит от частоты. Чем выше частота, тем меньшая доля зарядов успевает рекомбинировать за время существования недостаточного для поддержания разряда поля. Это приводит к уменьшению потенциала повторного зажигания разряда с ростом частоты. На низких частотах после пробоя соотношение между током и напряжением отвечает статической вольт - амперной характеристике разряда. Состояние разряда устанавливается (саморегулируется) за время гораздо меньшее длительности полупериода. С ростом частоты, однако, это перестает выполняться. Состояние разряда не успевает изменяться вслед за изменением внешней эдс. Поэтому динамическая характеристика обнаруживает гистерезис. При росте частоты выше нескольких килогерц состояние разряда как целого почти не успевает изменяться в течение полупериода, и степень ионизации остается почти неизменной. Таким образом, электропроводность сохраняется постоянной, и динамическая вольтамперная характеристика становится

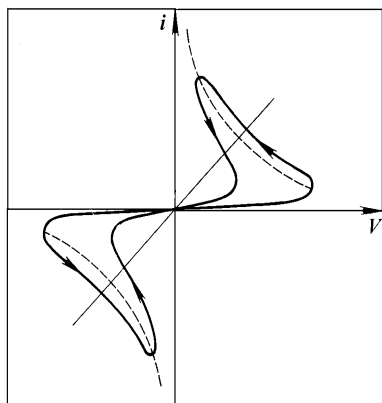


Рис.3.3. Статическая и динамическая характеристики периодического разряда

линейной (рис.3.3). При достаточно высоких частотах амплитуда колебаний электронов становится много меньше расстояния между электродами. Процессы на электродах перестают быть существенными. Электроды уже не являются необходимыми для поддержания разряда.

3.2.2. Высокие частоты

Переменное поле, необходимое для зажигания и поддержания разряда на высоких частотах, создают с помощью индуктора (частоты, как правило, не выше 1 МГц) или внешних кольцевых электродов (частоты от единиц до десятков МГц). Естественно, что эти способы, схематично изображенные на рис. 3.4, применимы лишь в случае изготовления реактора из диэлектрического материала (стекло, кварц, керамика). В случае металлических реакторов, часто используемых в промышленности, и в области высоких частот используют внутренние металлические электроды.

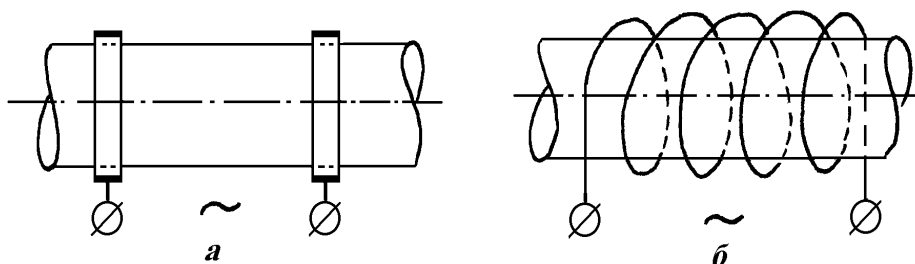


Рис.3.4. Способы возбуждения разрядов высокой частоты:

а – емкостной; б - индукционный

На частотах, превышающих 100 МГц, эффективность электродных возбуждающих систем резко падает из-за возрастания потерь на излучение. В диапазоне сверхвысоких частот (примерно с 1000 МГц, что отвечает длине волны 30 см) для возбуждения газоразрядной плазмы используют волноводы, объемные резонаторы или другие устройства диапазона сверхвысоких частот.

В волноводных устройствах энергия электромагнитного поля подводится к газу с помощью прямоугольных или цилиндрических волноводов, а также – с помощью коаксиальных линий, в которые помещены диэлектрические трубки (кварц, радиокерамика) с сечением различной формы, определенным образом ориентированные относительно оси

волноводов. Выбор материала плазменных реакторов определяется требованием минимума диэлектрических потерь в рабочем диапазоне частот, а также условиями термической стойкости.

Одной из наиболее распространенных конструкций является прямоугольный волновод с диэлектрической трубкой, расположенной параллельно вектору электрического поля в области его максимума (рис. 3.5 а). При этом волновод нагружается или на согласованную нагрузку, или на короткозамыкающий поршень. В последнем случае трубка располагается на расстоянии четверти длины волны (в волноводе) от поршня. Объем плазмы, создаваемой таким образом, невелик. На распространенной промышленной

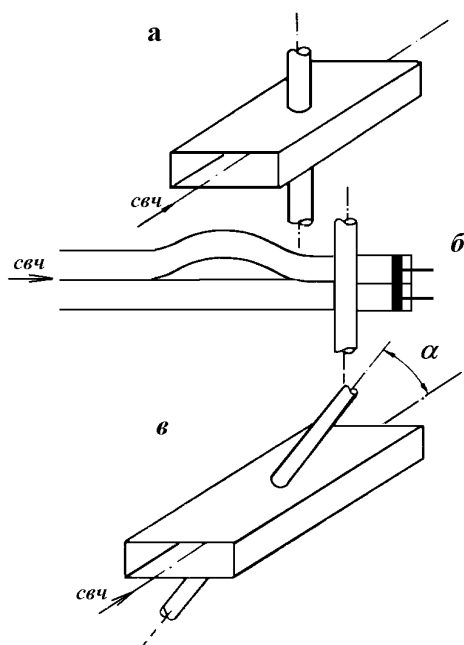


Рис.3.5. Генераторы плазмы с использованием волноводов

частоте СВЧ - диапазона 2.4 ГГц он составляет всего около 10 см³. С уменьшением частоты достижимый в такой конструкции объем плазмы растет. Для уменьшения отражений электромагнитной волны от плазменной зоны применяют различные методы. Примеры двух из них приведены на рис. 3.5б и 3.5в. В схеме рис. 3.5б отрезок волновода делится на две части. Длина одной из частей больше другой на четверть длины волны. Это позволяет достигать поглощения 99% падающей мощности при изменении условий (давление газа, мощность генератора) в широком диапазоне. В схеме рис. 3.5в улучшение согласования плазмы с волноводным трактом достигается расположением разрядной трубки под углом к оси волновода.

Резонаторные системы – одни из первых устройств для генерации СВЧ – плазмы. Энергия для создания плазмы поступает от электромагнитного поля внутри резонатора. Для получения плазмы используют высоко- и низкодобротные резонаторы. В высокодобротных резонаторах можно получать высокие значения напряженностей поля, достаточные для создания плазмы уже при низких мощностях генератора. Это оказывается важным, так как позволяет перестраивать частоту и выбирать оптимальные частотные условия генерации плазмы. В низкодобротных системах требуются мощные СВЧ – генераторы. Как правило, это неперестраиваемые магнетронные генераторы. К низкодобротным системам примыкают волноводные генераторы СВЧ – плазмы. Примеры резонаторных устройств для создания СВЧ – плазмы приведены на рис. 3.6.

Рассмотренные выше типы СВЧ – разряда называют «разрядами с локализованной активной зоной». Разряд сосредоточен внутри устройства, создающего его, и размеры плазмы таковы, что разность фаз колебаний электрического поля в любых двух точках разряда существенно меньше 2π .

Существуют, однако, другие устройства, в которых это соотношение не выполняется, и которые позволяют значительно увеличить объем СВЧ – плазмы.

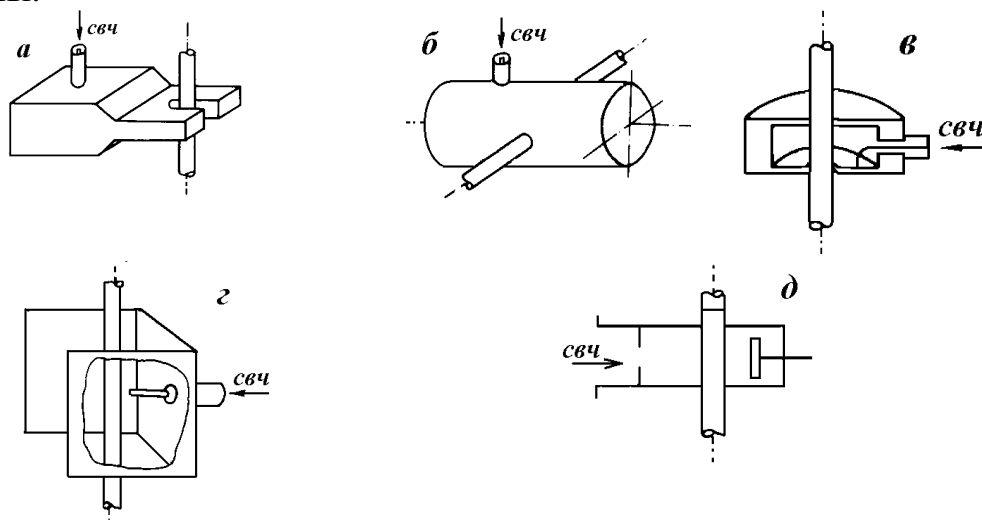


Рис.3.6. Генераторы плазмы с использованием резонаторов СВЧ

В этих устройствах плазма создается поверхностной волной, распространяющейся вдоль разрядной трубки. При этом плазма выходит за пределы устройства, создающего волну, что и дает возможность получать плазму больших объемов. В поверхностных волнах энергия распространяется вдоль границы раздела двух сред и не излучается по нормали к ней.

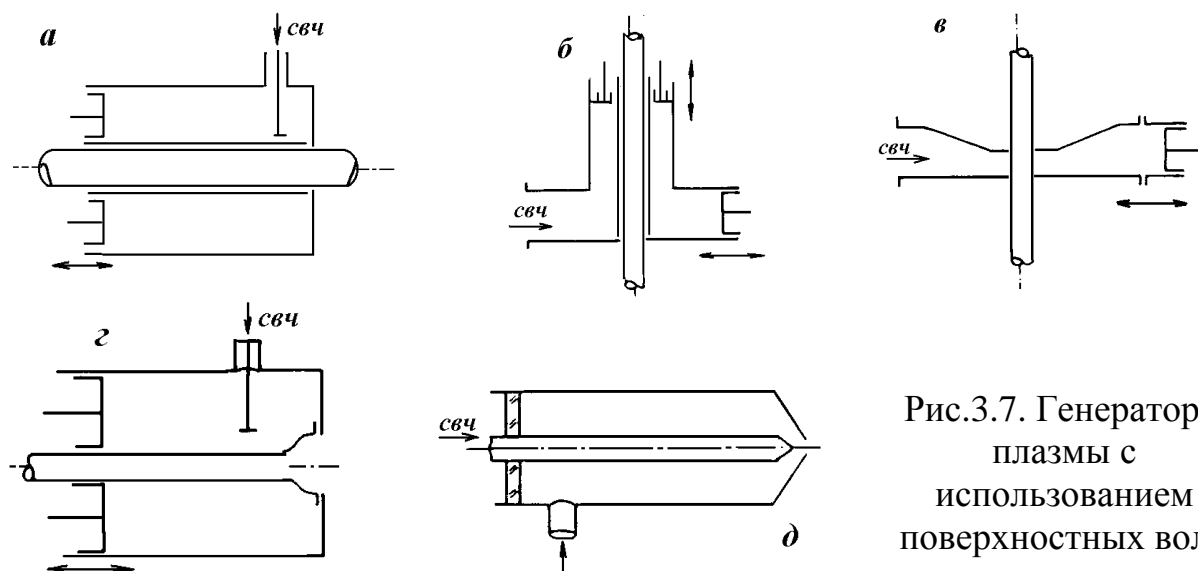


Рис.3.7. Генераторы плазмы с использованием поверхностных волн

Для получения плазмы используются устройства нескольких типов. Первое из них – сурфатрон (surfatron) (рис. 3.7а) – представляет собой коаксиальную камеру, куда с помощью коаксиального ввода подается электромагнитная энергия. Длина камеры может изменяться с помощью короткозамыкающего поршня. Устройство обладает большой широкополосностью и позволяет получать плазму одного типа при изменении частоты от 1 МГц до 10 ГГц в разрядных трубках диаметром до

40 мм. При мощности 100 – 600 Вт длина столба плазмы в аргоне составляла до 40 см. Вариант волноводного сурфатрона показан на рис. 3.7б. Другой тип устройства – сурфагайд (surfaguide) создан на основе прямоугольного волновода, в который через отверстие в широкой стенке введена разрядная трубка (рис. 3.7в). Волновод нагружен на перемещаемый короткозамыкающий поршень. В отличие от предыдущего – это широкополосное устройство. После зажигания разряда перемещением поршня достигается наилучшее согласование, отвечающее максимальной длине зоны плазмы.

Другие устройства, работающие на поверхностных волнах СВЧ – диапазона, изображены на рис. 3.7г и 3.7д. Второе из них – устройство коаксиального типа, предназначено для создания протяженных столбов неравновесной холодной плазмы при атмосферном давлении (Температура электронов около 10 000К, температура газа ~1000К, концентрация электронов 10^{14}см^{-3}).

3.3. Свойства плазмы разряда постоянного тока некоторых молекулярных газов

Простейшими молекулярными газами, используемыми в качестве плазмообразующих при реализации различных технологических процессов являются H_2 , N_2 , O_2 пары воды. Мы рассмотрим экспериментально найденные свойства плазмы некоторых из них. Как показывает опыт, даже в простейших случаях изложенные выше теоретические модели могут оказаться недостаточными.

Водород

Результаты исследований плазмы разряда в водороде, несмотря на кажущуюся простоту молекулы водорода, явно неудовлетворительно согласуются с элементарной диффузионной теорией. Зависимости приведенной напряженности поля в плазме водорода от тока разряда и концентрации молекул показаны на рис. 3.8 и 3.9.

Качественно они не противоречат изложенным выше представлениям. Как следует из диффузионной теории плазмы, обратная величина приведенной напряженности поля N/E должна расти пропорционально логарифму NR . На рисунке 3.9. представлен также результат расчета. Все экспериментальные точки лежат выше расчетной прямой, т.е. реальные поля меньше предсказываемых теорией. Расхождение между расчетом и экспериментом возрастает с ростом давления и уменьшается с уменьшением тока. При постоянстве параметра I/R данные для трубок разных диаметров укладываются в предсказываемые зависимости. Однако наклоны линейных зависимостей $N/E = f(\lg NR)$ выше предсказываемого теорией и приближаются к нему только при самых малых токах.

Как было показано в предыдущем разделе, изменение свойств плазмы с плотностью наблюдается при наличии нелинейных процессов образования и (или) гибели электронов (их скорость не пропорциональна n_e). В случае водорода при практическом отсутствии процессов прилипания электронов можно ожидать влияния, прежде всего ступенчатых процессов ионизации. Сопоставление коэффициентов ионизации, найденных из измерений в плазме H_2 и в дрейфующих электронном роях, подтверждает это. При равных полях эффективность ионизации в плазме значительно выше эффективности прямой одноступенчатой ионизации в дрейфующих электронном роях. Причиной этого может быть то, что в плазме H_2 существенную роль играет ассоциативная ионизация с участием возбужденных молекул H_2 .

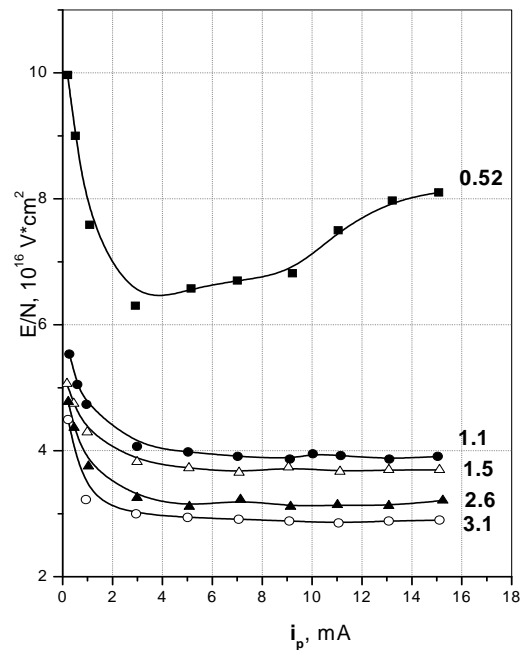


Рис.3.8. Зависимость приведенного продольного поля в столбе разряда в водороде от тока при различных давлениях (значения давления указаны цифрами в мм.рт.ст. на графике). Радиус трубки $R=1.05$ см

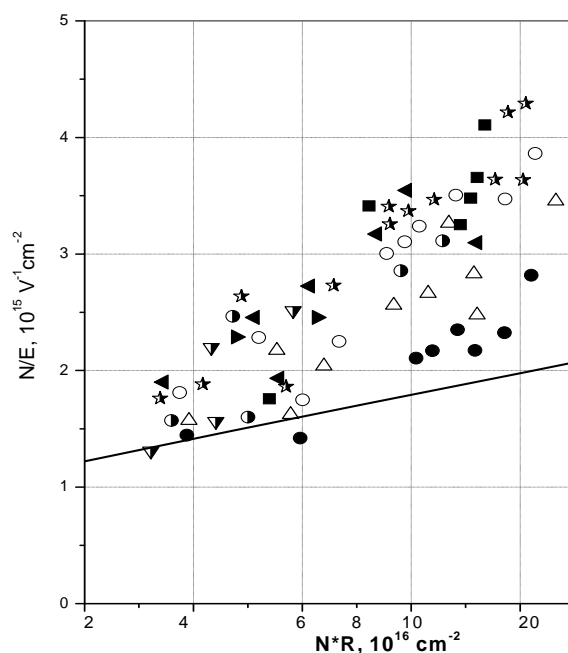


Рис.3.9. Приведенная напряженность поля в положительном столбе тлеющего разряда в водороде. Радиусы трубок R (см): 0.6; 0.7; 1.1; 1.2 и 1.6. Ток разряда I (мА): 0.5 (●), 1.0 (Δ), 2.0 (○), 4.0 (◻), 6.0 (◀), 10 (■), 12 (◐), 16 (▶), 20 (▼)

Азот

Эксперимент дает зависимость приведенной напряженности поля в плазме N_2 , хорошо выпрямляющуюся в координатах $N/E = f(\lg NR)$ (рис.3.10), причем экспериментальная зависимость близка к предсказываемой теорией. С возрастанием тока небольшое падение E/N наблюдается только в области очень малых токов. Можно говорить и о согласии эффективности ионизации в плазме и в электронных ряях, хотя, как и в случае водорода, она более высока в плазме, особенно при низких полях (повышенные давления). Предполагается, что в азотной плазме также существенен вклад ассоциативной ионизации.

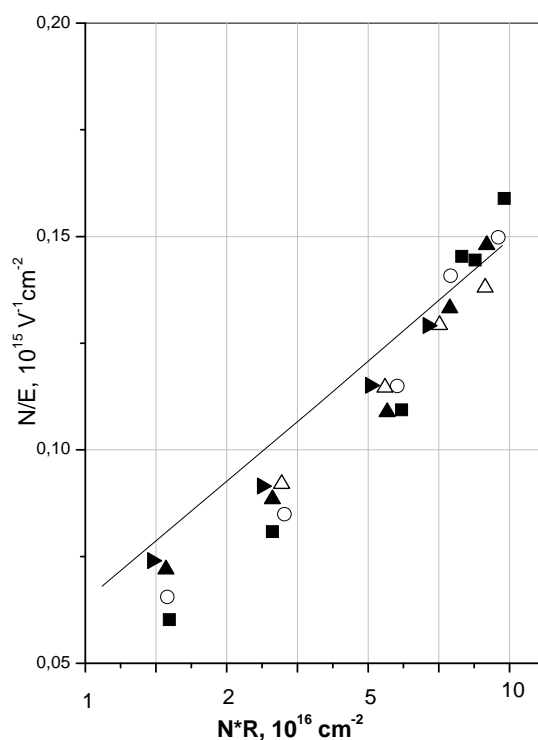


Рис.3.10. Приведенная напряженность поля в положительном столбе тлеющего разряда в азоте. I/R (А/см): 1.5 (■), 3.0 (○), 4.5 (▲), 6.0 (△), 7.6 (►)

Пары воды

Свойства плазмы многоатомных газов усложнены практически необратимыми процессами распада молекул, приводящими к сильной зависимости стационарного химического состава плазмы от внешних параметров. Это четко прослеживается на примере плазмы паров воды.

Зависимость приведенной напряженности поля от параметра NR , измеренная в широком диапазоне токов разряда, приведена на рис. 3.11. В общем случае эта зависимость не выпрямляется в полулогарифмическом масштабе, а средний наклон кривой возрастает с током разряда. Первое можно связать с непостоянством состава нейтральной компоненты плазмы (изменение степени диссоциации молекул воды с параметром NR) и отношения n_-/n_e , второе, может свидетельствовать об уменьшении эффективной энергии ионизации нейтральной компоненты с ростом тока разряда.

Необходимо, однако, учитывать, что диффузионный режим в плазме паров воды реализуется только при наиболее низких давлениях. Действительно, суммарная скорость ионизации (молекул H_2O, H_2, O_2) в плазме паров воды сравнивается со скоростью гетерогенной рекомбинации зарядов только при давлениях около 0,1 тор. При более высоких давлениях большая часть заряженных частиц рекомбинирует в объеме. Вероятным

механизмом объемной гибели зарядов является рекомбинация электронов и кластерных ионов вида $H_3O^+(H_2O)_n$, где n изменяется от 1 до 8.

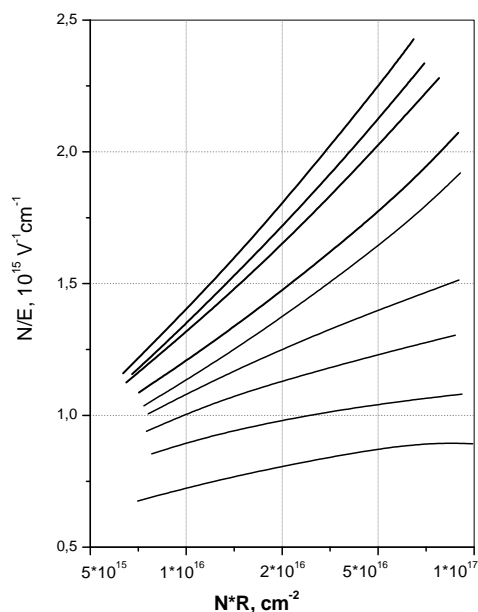


Рис.3.11. Приведенная напряженность поля в положительном столбе разряда в парах воды. Радиус разрядной трубки $R=1.95$ см. Ток разряда I (10^{-3} А): 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16; 40; 80; 120 (кривые снизу вверх)

Кислород

Положительный столб разряда постоянного тока в кислороде может существовать в двух сильно различающихся по своим свойствам формах. Ниже речь пойдет только об устойчивой Н – форме. Свойства Н – формы кислородной плазмы, изученные в работах очень многих авторов, хорошо описываются диффузионной теорией. При не слишком малых токах (40 – 120 мА) приведенная напряженность поля лишь слабо уменьшается с ростом тока, образуя единую зависимость от параметра NR (рис.3.12). При этих условиях электронная функция распределения и, соответственно, средняя энергия электронов однозначно определяется параметром E/N . В области малых токов наблюдается достаточно сильное падение приведенного поля с ростом тока и линейность зависимости $N/E = f(\lg NR)$ при постоянном токе.

Расчет приведенного поля по диффузионной модели, предполагающий одностадийную ионизацию, дает неплохое согласие с экспериментом. Работоспособность диффузионной модели в случае кислородной плазмы подтверждается хорошим согласием коэффициентов ионизации для условий плазмы и дрейфующих электронных роев. Относительная концентрация отрицательных ионов β близка к единице. Ее уменьшение вызывает падение поля в области малых разрядных токов.

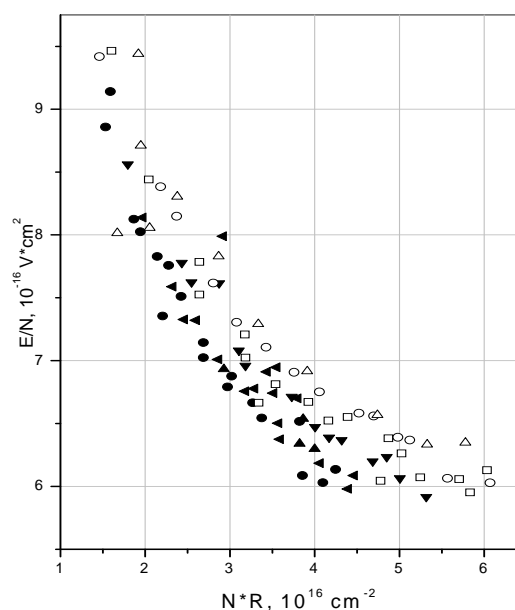


Рис.3.12. Приведенная напряженность поля на оси разряда в кислороде. Радиус трубки $R=1.54$ см. Ток разряда I (10^{-3} А): 120 (●); 100 (◄); 80 (▲); 60 (▼); 50 (□); 40 (○); 30 (△)

T - и H- формы кислородной плазмы

Описанный выше стационарный устойчивый тлеющий разряд в кислороде при некоторых условиях (повышенное давление, малый ток разряда) теряет свою устойчивость и переходит в другое состояние, существенно отличающееся от первоначального по своим свойствам

Еще в 1927 г. Гюнтершульце, исследуя тлеющий разряд постоянного тока в кислороде, обнаружил, что положительный столб разряда (зона плазмы) может существовать в двух формах, резко различающихся по напряженности продольного поля, измеряемой статическим методом. Высокоградиентная форма была названа H - формой (Hoch - высокий), низкоградиентная – T – формой (Tief – низкий). Переходы между формами скачкообразны. T- форма более устойчива при более высоких давлениях и малых токах. Зависимости напряженности поля от давления кислорода и тока разряда в области перехода обнаруживают гистерезис (рис.3.13, рис.3.15). Это говорит о наличии диапазона условий, в пределах которого могут существовать обе формы, причем в этом диапазоне их можно рассматривать как метастабильные состояния, теряющие устойчивость при слабом внешнем воздействии.

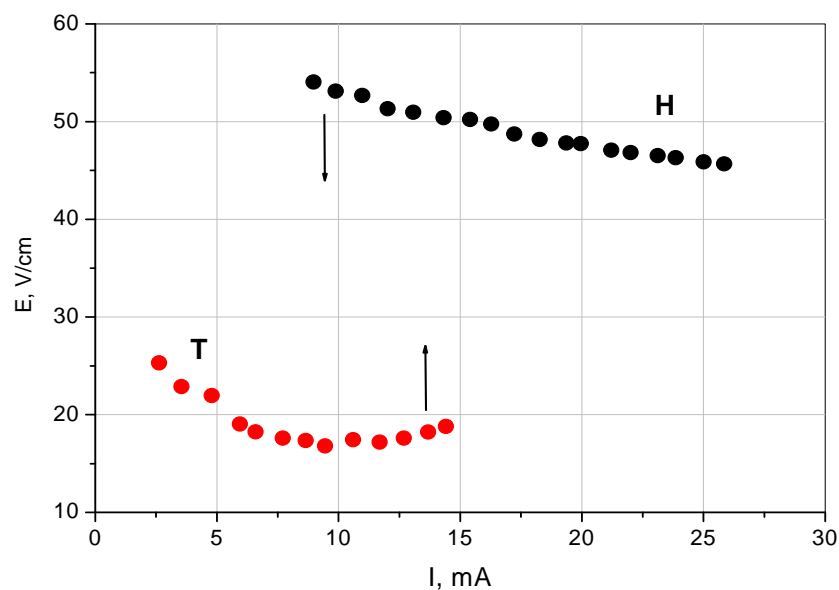


Рис.3.13 . Продольное поле в Т и Н – формах разряда в кислороде. $P(O_2) = 800 \text{ Па}$

При переходах между Т - и Н - формами изменяется не только постоянная составляющая продольной напряженности поля. Скачкообразное изменение испытывают практически все параметры плазмы. Резко уменьшается интегральная интенсивность излучения. Переход в Т- форму визуально может восприниматься как погасание разряда. В то же время уменьшение постоянной составляющей продольного поля отвечает падению полного сопротивления разрядной цепи. Ток разряда немного увеличивается. Связь между постоянной составляющей продольной напряжённости электрического поля и средней концентрации электронов в обеих формах кислородного разряда показана на рис. 3.14-3.15.

Так как уменьшение напряженности поля гораздо существеннее роста тока переход в низкоградиентную форму приводит к падению рассеиваемой мощности и температуры газа (рис.3.16). Одновременно наблюдается скачкообразное уменьшение диффузионного потока ионов на стенку (рис.3.17). При возникновении низкоградиентной формы в цепи разряда появляются колебания тока, максимум интенсивности которых приходится на частоту около 20 кГц. Таким образом, Т-форму можно рассматривать как периодическое состояние плазмы.

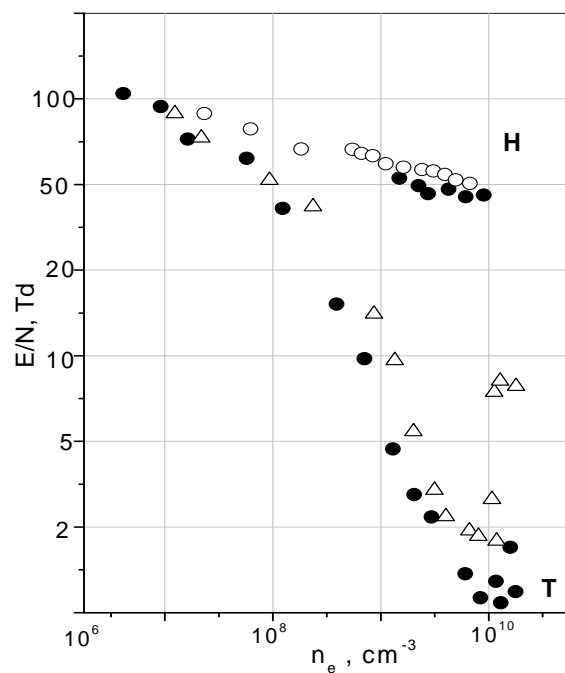


Рис.3.14. Связь концентрации электронов в плазме и постоянной составляющей продольного электрического поля при переходах между Н – и Т – формами разряда в кислороде

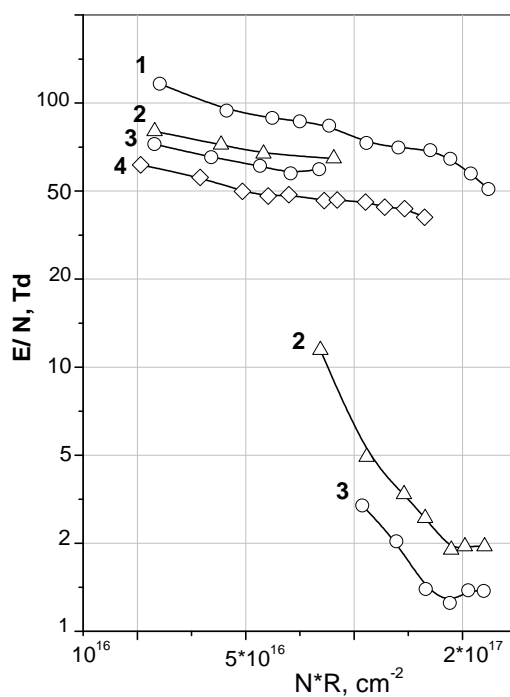


Рис. 3.15. Изменения продольной напряжённости электрического поля (постоянная составляющая) при Т – Н – переходах, связанных с изменением давления кислорода и размеров разрядной трубки

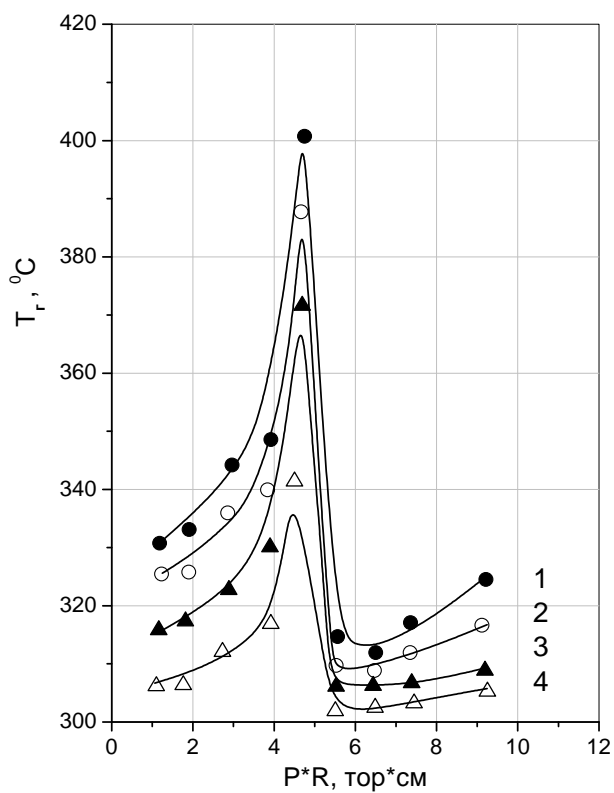


Рис. 3.16. Изменения температуры газа при Т – Н – переходах в кислородном тлеющем разряде

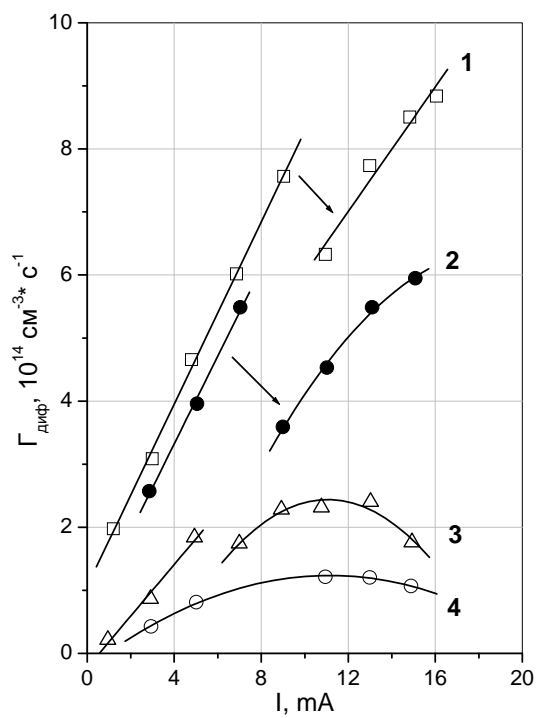


Рис. 3.17. Потоки ионов на стенку разрядной трубки в Т – и Н – формах тлеющего разряда в кислороде

Окись углерода

Распад молекулы CO в плазме и последующие химические превращения приводят к появлению в зоне разряда O_2, CO_2 . Однако, при не слишком малых потоках газа основную роль в плазме CO играют процессы с участием оксида углерода, но не продуктов его превращений. Зависимость продольного поля в столбе разряда CO обычная для диффузионного режима плазмы. Рост тока разряда приводит к быстрому уменьшению напряженности поля (рис.3.18). Основным каналом образования заряженных частиц является одностадийная ионизация молекул CO ударами электронов. Гибель зарядов диффузионная, причем влияние отрицательных ионов незначительное ($\beta \approx 0/01$).

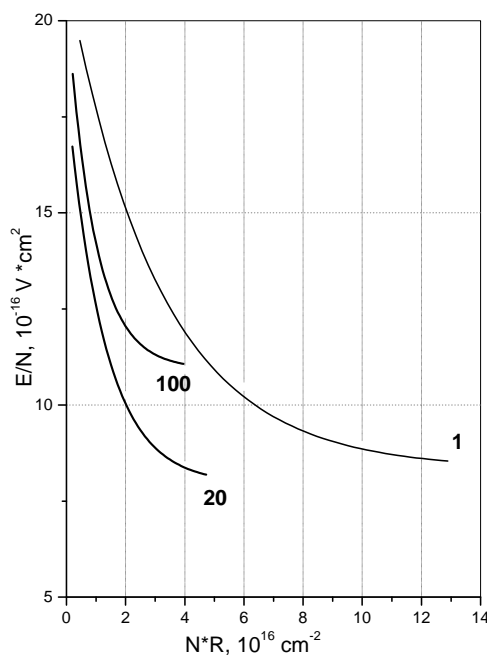


Рис.3.18. Приведенная напряженность поля на оси цилиндрического положительного столба тлеющего разряда в оксиде углерода. Цифры у кривых указывают ток разряда в 10^{-3} A

IV. Химическая активация газа в неравновесной плазме пониженного давления

4.1. Общие сведения

Важнейшей отличительной особенностью плазмы низкого давления является средняя энергия электронов, превышающая среднюю энергию теплового движения атомов и молекул на один – два порядка величины. Следствием этого является определяющая роль процессов электронных соударений практически во всех свойствах плазмы. Соударения энергичных электронов с невозбужденными атомами и молекулами приводит к

возбуждению внутренних степеней свободы последних. В случае молекул это возбуждение вращений, колебаний и электронных состояний. В случае атомов речь идёт только о возбуждении электронных состояний. Обладающие повышенной внутренней энергией возбуждённые состояния обладают и более высокой химической активностью. Энергия возбуждения вращательных состояний молекул невелика. Она мало отличается от средней энергии теплового трансляционного движения молекул. Поэтому влияние вращательных возбуждений на химическую активность молекул также мало.

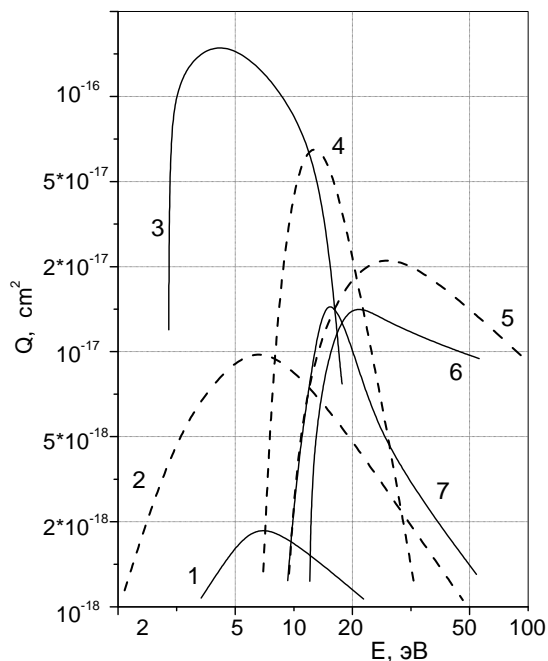


Рис 4.1. Сечение возбуждения электронных состояний молекул электронными ударами: 1 – $O_2 b^1\Sigma_g^+$, 2 – $O_2 a^1\Delta_g$, 3 – $Cl_2 B^3\Pi$, 4 – $N_2 A^3\Sigma_n^+$, 5 – $H_2O b^1A_1$, 6 – $CO b^3\Sigma^+$, 7 – $H_2O^1A_2, ^3A_2, b^3A$

Но уже возбуждение колебаний, энергия которых значительно превышает тепловую трансляционную энергию молекул, существенно увеличивает химическую активность молекул. Энергия электронного возбуждения молекул может быть соизмерима с энергией колебательных квантов или превышать её. Электронные удары могут также приводить к распаду молекул на свободные атомы и (или) радикалы. Те и другие, обладая свободной валентностью, охотно вступают в химические взаимодействия, которые часто идут без энергии активации. Кроме перечисленных частиц, обладающих повышенной химической активностью, нужно учитывать также излучаемые возбуждёнными атомами и молекулами кванты света. Естественно, это, прежде всего УФ – излучение, поглощение которого может инициировать протекание фотохимических реакций. Таким образом, в неравновесной плазме низкого давления электронные соударения приводят к генерации следующих видов химически активных частиц:

1. Колебательно возбуждённые молекулы;
2. Электронно возбуждённые молекулы;
3. Свободные атомы и радикалы;
4. Кванты УФ – излучения.

Роль ионов в инициировании химических реакций, как правило, невелика.

При низком давлении основную роль приобретают инициируемые плазмой гетерогенные химические взаимодействия. В любом случае время жизни химически активной частицы должно быть достаточно большим для того, чтобы она успевала вступать в химическую реакцию. Так, если речь идёт о гетерогенном взаимодействии, активная частица не должна гибнуть в объёме во время транспорта к поверхности. Так, свободные атомы и радикалы не должны в заметной степени гибнуть в результате объёмной рекомбинации. С этой точки зрения роль в инициировании химических реакций излучающих возбуждённых частиц с очень коротким временем жизни (10^{-8} - 10^{-6} с) не может быть большой.

Эффективность соударений энергичных электронов с атомами и молекулами, сопровождающихся возбуждением их внутренних состояний, характеризуется зависящим от энергии электронов сечением процесса.

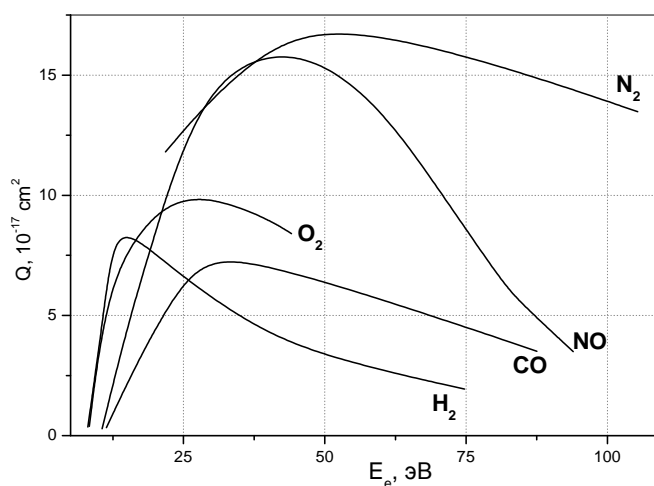


Рис.4.2. Сечения диссоциации двухатомных молекул электронным ударом

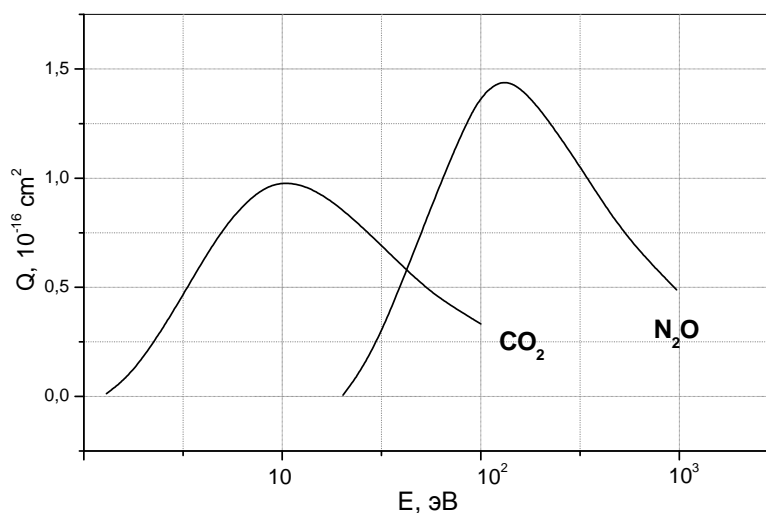


Рис.4.3. Сечения диссоциации некоторых трехатомных молекул электронным ударом

Зависимость от энергии электронов сечений возбуждения некоторых молекул приведена на рис.4.1. Соответствующие данные для диссоциации двухатомных и трёхатомных молекул изображены на рис.4.2 и рис.4.3. Для нахождения константы скорости элементарного процесса возбуждения или диссоциации молекулы электронным ударом необходимо учесть вклад соударений электронов со всеми энергиями, и.е. проинтегрировать сечение по всей электронной функции распределения.

$$k = \int_0^{\infty} Q(v)f(v)vdv .$$

Здесь v - скорость относительного движения электрона и молекулы, $Q(v), f(v)$ - сечение процесса и функция распределения электронов по скоростям.⁴

Результаты возбуждения электронных состояний молекул ударами энергичных электронов можно проиллюстрировать (и предсказать), используя концепцию кривых потенциальной энергии молекул, показывающих зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекуле от расстояния между ними. Легко видеть, что потенциальная энергия двухатомной молекулы в её физически стабильном состоянии должна иметь минимум при равновесном расстоянии между атомными ядрами. Последнее определяется равновесием между силой притяжения, возникающей благодаря электронной связи, и силой кулоновского отталкивания между заряженными ядрами. Если атомы сближать настолько, чтобы расстояние между ними становилось меньше равновесного, то потенциальная энергия должна при этом резко возрасти благодаря работе, совершаемой против возрастающей силы отталкивания между ядрами. При удалении атомов потенциальная энергия должна также возрасти благодаря работе, совершаемой против превосходящей теперь силы электронной связи. По мере увеличения расстояния между атомами потенциальная энергия должна приближаться к её предельному значению, которое является энергией диссоциации молекулы. Простая физическая характеристика молекулярной системы приводит, таким образом, к потенциальной кривой, резко возрастающей до бесконечности при сближении ядер и менее резко возрастающей до диссоциационного предела при возрастании межъядерного расстояния. При возбуждении электронных состояний молекулы зависимость её потенциальной энергии от междуядерного расстояния меняется. Естественно, что потенциальная кривая электронновозбужденного состояния лежит выше кривой основного состояния. Вид потенциальных кривых двухатомной молекулы показан на рис. 4.4, а потенциальные кривые нескольких двухатомных молекул приведены на следующих рисунках

⁴ Подробнее смотри А.И. Максимов «Элементарные процессы и физико-химическая кинетика» Учебное пособие, Иваново 2008г

Потенциальные кривые молекул позволяют анализировать электронные переходы в молекулах как в результате излучения или поглощения квантов света, так и под действием электронных ударов.

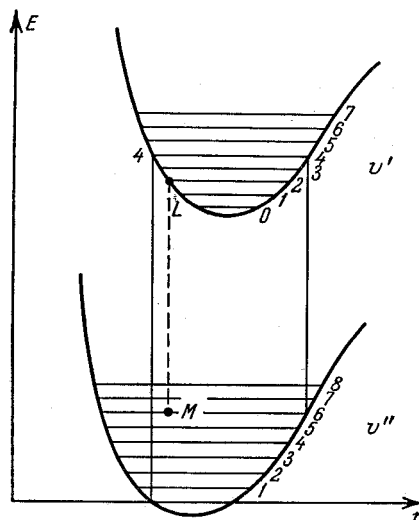


Рис. 4.4. Схема потенциальных кривых и переходов, иллюстрирующая принцип Франка-Кондона

Сделать такой анализ позволяет применение принципа Франка-Кондона. Согласно принципу, выдвинутому Франком и развитому Кондоном, электронная перестройка внутри молекулы происходит в течение времени, которое является кратким в сравнении со временем, необходимым для относительного смещения более тяжелых ядер. Следовательно, в течение времени электронного перехода скорости ядер и расстояние между ними останутся практически неизменными.

С классической точки зрения мы можем наглядно представить себе, что в состоянии с любой колебательной энергией в колеблющейся молекуле междиядерное расстояние изменяется между двумя фиксированными крайними значениями, причём потенциальная энергия пробегает все точки кривой, расположенной между этими двумя крайними точками. При этом движении, мало отличающемся от простого гармонического колебания, молекула проводит большую часть времени в упомянутых двух крайних точках. Поэтому именно в этих положениях с наибольшей лёгкостью может осуществляться электронный переход. В промежуточных точках атомы движутся быстрее, что соответствует уменьшению потенциальной и увеличению кинетической энергии колебаний. Время пребывания молекулы в этих точках, а, следовательно, и вероятность перехода будет меньше. В самом деле, длительность электронной перестройки измеряется временем, в течение которого электрон пробегает расстояние порядка размеров молекулы, т.е. $\sim 10^{-16}$ с (при скорости электрона $\sim 10^8$ см/с и размерах молекулы $\sim 10^{-8}$ см). Расстояние же между ядрами заметно меняется за время порядка периода колебаний, т.е. за время $\sim 10^{-14}$ с. Такое соотношение относится к лёгким молекулам. Для тяжёлых молекул соотношение времён ещё больше.

Итак, если изобразить две потенциальные кривые, между которыми происходит переход, и указать расположенные в пределах этих кривых колебательные энергетические уровни, то мы можем определить наиболее вероятные электронные переходы (рис. 4.4). Электронный переход из нижнего состояния совершается при неизменном междядерном расстоянии, т.е. главным образом по вертикалям, проведённым из точек возврата на потенциальных кривых. Значит, вероятны только электронные переходы, при которых междядерные расстояния сохраняются. На рис. 4.4 этому соответствуют переходы между нулевым колебательным уровнем нижнего электронного состояния ($v''=0$) и возбуждённым электронным состоянием с $v'=4$. То же самое относится к переходу с $v''=6$ и $v'=4$. Вероятность перехода $L \leftrightarrow M$ очень мала. Этот вывод справедлив как для возбуждения молекулы электронными ударами, так и для оптических переходов с поглощением или излучением квантов света⁵.

Рассмотрим применение принципа Франка-Кондона к анализу электронных переходов в некоторых двухатомных молекулах, представляющих практический интерес.

Водород

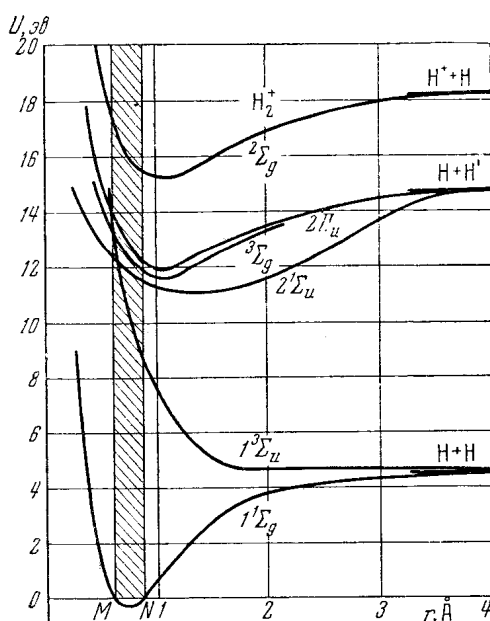


Рис.4.5. Квантовые переходы в молекуле водорода, наиболее вероятные с точки зрения принципа Франка-Кондона

⁵ Квантово-механический подход даёт распределение плотности вероятности нахождения ядер молекулы на тех или иных междядерных расстояниях. Максимумы плотности вероятности, совпадающие с точками возврата, получаются только для возбуждённых колебательных состояний. Для основного состояния максимум отвечает средней точке, но не точкам возврата.

Потенциальные кривые молекулы водорода приведены на рис. 4.5. Нижняя кривая соответствует основному электронному состоянию молекулы с равновесным расстоянием между ядрами 0.76 Å. В основном колебательном состоянии расстояния между ядрами, соответствующие классической области, лежат между точками М и N. Это основное электронное состояние является синглетным ($^1\Sigma_g$). Самое нижнее триплетное состояние ($1^3\Sigma_u$) является состоянием отталкивания. В пределе, когда расстояние между ядрами велико, энергия молекулы, находящейся в этом состоянии, стремится к энергии двух атомов водорода, находящихся в основном состоянии, совершенно так же, как и для основного состояния. Следующие две кривые представляют собой два хорошо известных устойчивых синглетных возбуждённых состояния $2^1\Sigma_u$ и $2^1\Pi_u$. Между ними расположена кривая, отвечающая низшему устойчивому триплетному состоянию $^3\Sigma_g$. Следующая кривая соответствует уже низшему состоянию молекулярного иона $H_2^+ \ ^2\Sigma_g$. Согласно принципу Франка-Кондона, переходы из основного состояния под действием электронных ударов должны происходить по вертикали в пределах заштрихованной области на рис. 4.5.

Поэтому, по мере увеличения энергии электронов, вызывающих возбуждение, можно ожидать следующих эффектов. Никакого заметного электронного возбуждения не должно происходить до тех пор, пока энергия электронов не достигнет 8,8 эВ, при которой начинается возбуждение триплетного состояния отталкивания. Это приведёт к диссоциации молекулы на два нормальных атома, каждый из которых обладает кинетической энергией 2.2эВ. При дальнейшем увеличении энергии электронов станет возможным возбуждение состояний $2^1\Sigma_u$ и $2^1\Pi_u$. При этом будет происходить испускание ультрафиолетового света, так как будут иметь место радиационные переходы, приводящие возбуждённую молекулу в основное состояние. При энергии 11.8эВ может происходить возбуждение устойчивого триплетного состояния $^3\Sigma_g$. Это также приведёт к диссоциации, так как радиационные переходы из этого состояния могут осуществляться только в нижнее триплетное состояние, которое является состоянием отталкивания. При дальнейшем увеличении энергии электронов, кроме возможностей возбуждения других электронных уровней молекулы, будут образовываться устойчивые ионы H_2^+ , когда энергия электронов превысит вертикальную энергию ионизации, равную 15.4 эВ. Таким образом, электронные соударения с молекулами водорода приводят к химической активации благодаря двум процессам, ведущим к диссоциации молекул, и излучение квантов ультрафиолетового спектра, являющихся следствием возбуждений устойчивых синглетных и триплетных состояний с последующими радиационными переходами.

Кислород

Кривые потенциальной энергии основных электронных состояний молекулы кислорода и молекулярного иона кислорода показаны на рис. 4.6. Основное состояние молекулярного кислорода триплетное состояние $^3\Sigma_g^-$.

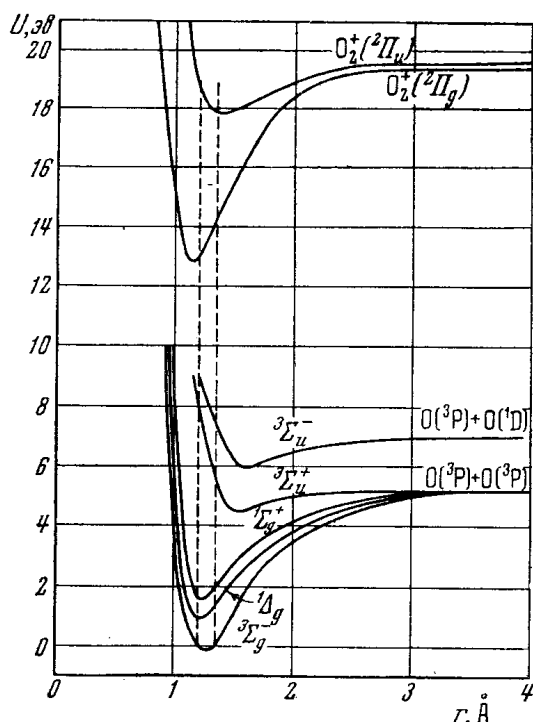
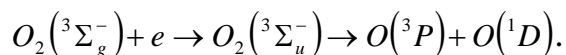


Рис.4.6. Энергетические уровни O_2 и O_2^+ и энергия наиболее вероятных переходов из основного состояния молекулы кислорода (с точки зрения принципа Франка-Кондона)

Два нижних возбуждённых состояния это устойчивые синглетные состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$. Первое отстоит от основного состояния приблизительно на 1 эВ, второе – приблизительно вдвое дальше. Соответственно, избыточная внутренняя энергия, влияющая на химическую активность, составляет у них около 1 эВ и 1.62 эВ. Это так называемый синглетный кислород, химическая активность которого существенно выше, чем у кислорода в основном состоянии. Так, менее химически активное нижнее синглетное состояние, тем не менее, уже при комнатной температуре достаточно охотно реагирует со многими органическими соединениями. Роль синглетного кислорода велика во многих фотохимических реакциях и в реакциях, протекающих в живых организмах. Синглетные состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ являются метастабильными. Оптический переход из этих состояний в основное запрещён по спину. Поэтому в условиях плазмы низкого давления возбуждённые метастабильные молекулы синглетного кислорода гибнут преимущественно в результате гетерогенных взаимодействий и могут накапливаться до высоких концентраций.

Следующие два возбуждённых состояния молекулярного кислорода $^3\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^-$ являются триплетными. Нижнее из них имеет своим диссоциационным пределом два атома кислорода в основном состоянии 3P , также как основное состояние и синглетные молекулы. Диссоциационным пределом второго триплетного состояния, лежащего несколько выше первого, является один атом кислорода в основном состоянии 3P и один атом кислорода в возбуждённом состоянии 1D . Как видно из потенциальных кривых, приведённых на рис. 4.6, потенциальные кривые возбуждённых триплетных молекул имеют минимум, лежащий значительно правее минимума основного состояния молекулы. В соответствии с принципом Франка-Кондона, переход из основного состояния молекулы кислорода в возбуждённые триплетные состояния под действием электронных соударений должен происходить при энергиях электронов, превышающих соответственно 7 эВ и 8 эВ. Переход совершается на левую отталкивательную ветвь потенциальных кривых. При этом молекула приобретает энергию, значительно превышающую предел её диссоциации. Это приводит к тому, что такое электронное возбуждение завершается распадом молекулы на два атома в основном состоянии или на атомы, один из которых находится в основном состоянии, а второй в первом возбуждённом. В обоих случаях продукты диссоциации – атомы обладают избыточной кинетической энергией. Для энергий электронов, превышающих 8 эВ, протекающий процесс можно описать следующим образом:



Таким образом, основными нейтральными активными частицами, образующимися в плазме низкого давления под действием электронных ударов, являются синглетные метастабильные молекулы кислорода и атомы кислорода в основном и возбуждённом состоянии: $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2(^1\Sigma_g^+)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$.

Азот

Основное состояние молекулярного азота $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ синглетное. При больших междядерных расстояниях оно имеет своим диссоциационным пределом два атома азота в основном состоянии $N(^4S^0)$. Химическая связь между двумя атомами азота в молекуле азота одна из самых прочных. Энергия диссоциации молекулярного азота составляет 9.76 эВ. Молекула азота гомоядерная и обладает высокими свойствами симметрии. Поэтому все синглетные и триплетные состояния этой молекулы стабильны. Как видно из схемы кривых потенциальной энергии молекулярного азота, возможностей диссоциации, связанной с возбуждением состояний отталкивания, в этом случае нет. Возбуждение нестабильных состояний, таких как $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$ из основного состояния электронными ударами неэффективно ввиду запрета по спину. Однако в случае молекулярного азота возможны так называемые

преддиссоциационные переходы. Суть эффекта преддиссоциации в следующем (см. рис. 4.8). Возбуждается (например, в результате электронных соударений) устойчивое состояние А, потенциальная кривая которого пересекается с кривой другого состояния, являющегося состоянием отталкивания (случай а) или устойчивым состоянием с пределом диссоциации более низким, чем у состояния А (случаи б, в). Во всех случаях предел диссоциации второго состояния В лежит ниже точки пересечения потенциальных кривых. При возбуждении состояния А в точке пересечения потенциальных кривых происходит переход на кривую состояния В. Так как эта точка лежит выше предела диссоциации состояния В, следствием этого перехода является распад молекулы.

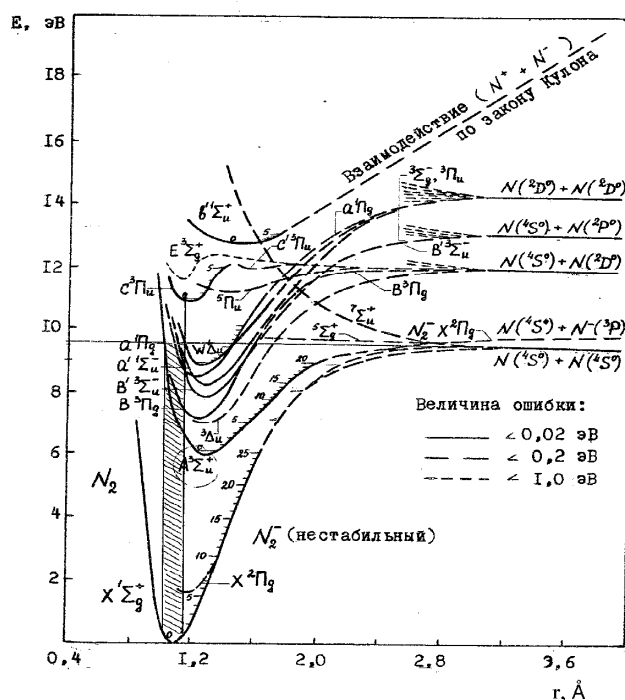


Рис.4.7. Потенциальные кривые молекулы азота

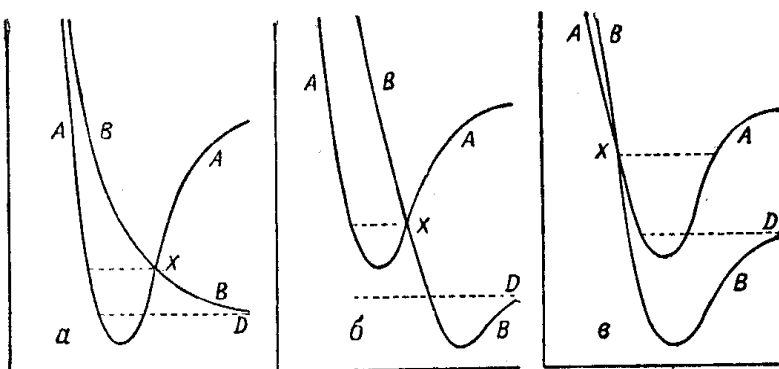
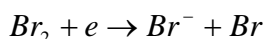
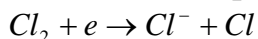


Рис. 4.8. Варианты пересечения потенциальных кривых возбуждённых состояний. К иллюстрации о преддиссоциации

В случае молекулярного азота наблюдаются преддиссоциационные переходы в нестабильные состояния $^5\Sigma_g^+, c'^3\Pi_u, ^5\Pi_u$ из состояний $a^1\Pi_g, B^3\Pi_g, c^3\Pi_u, b^1\Pi_u$. Все исходные состояния в этих процессах лежат достаточно высоко, так что пороговые энергии процессов, ведущих к диссоциации молекулярного азота, выше, чем в случае водорода и кислорода. Как следствие этого степени диссоциации азота в газоразрядной плазме, наблюдаемые экспериментальны, ниже степеней диссоциации водорода или кислорода.

Молекулы хлора и брома

Кривые потенциальной энергии молекул хлора и брома приведены на рис. 4.9 и рис. 4.10. Характерным для них является большое смещение кривых нижних возбуждённых состояний вправо по сравнению с потенциальными кривыми основного состояния. Это приводит к тому, что возбуждение стояний приводит к диссоциации молекул. Следует отметить, что быстрым, конкурирующим с указанными процессами является процесс диссоциативного прилипания электронов к молекулам галогенов, ведущий к образованию атома и отрицательного атомарного иона.



Так как сродство к электрону атома хлора превышает энергию диссоциации молекулярного хлора; диссоциативное прилипание в хлоре сопровождается выделением энергии.

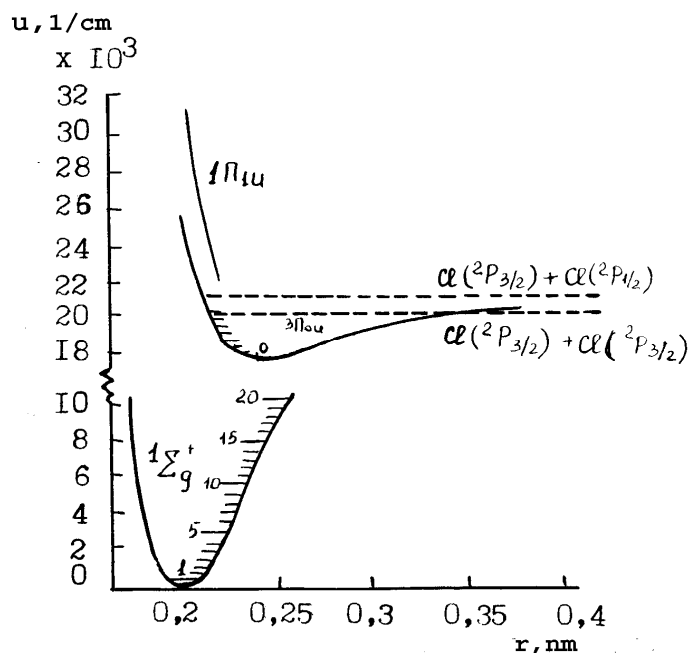


Рис. 4.9. Потенциальные кривые молекулы хлора

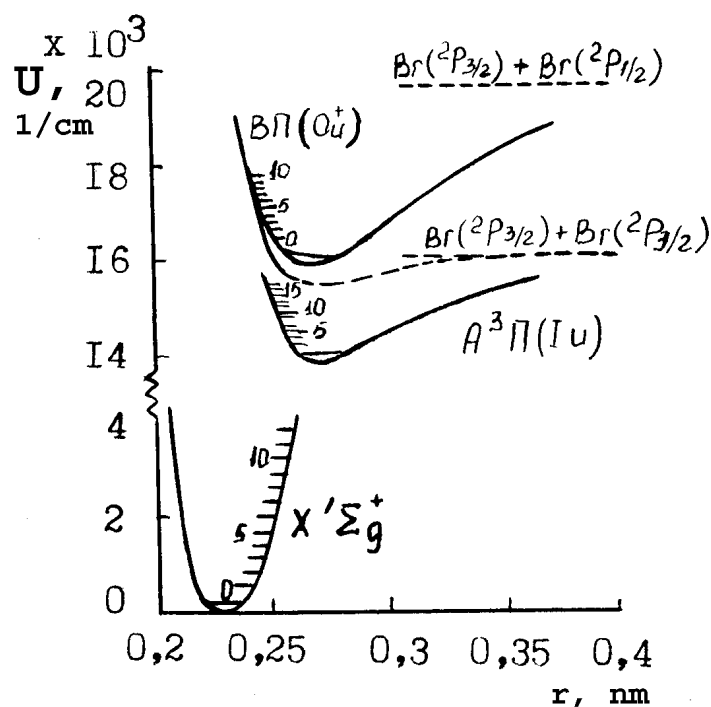


Рис.4.10. Потенциальные кривые молекулы брома

Диссоциация путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния молекул

Ступенчатое возбуждение колебательных уровней молекул электронными ударами может давать существенный вклад в диссоциацию молекул. Наблюдающееся при этом значительное перезаселение верхних колебательных состояний приводит к ускорению диссоциации, происходящей при столкновениях высоковозбужденных молекул с различными другими частицами.

Для нахождения скорости диссоциации необходимо решение системы уравнений, описывающих заселение и распад колебательно возбужденных состояний с учетом и самой диссоциации, так как поток диссоциации может быть сравним с потоком возбуждения колебательных уровней, влияя тем самым на распределение по колебательным состояниям.

Этот путь диссоциации, инициируемой электронными ударами, конкурирует с обычным термическим механизмом диссоциации, идущим также через колебательное возбуждение молекул. При высоких температурах газа преобладает термический механизм диссоциации. Температура, при которой наблюдается переход от термической диссоциации к нетермической, инициируемой электронными ударами, увеличивается с ростом степени ионизации газа и средней энергии электронов, а также зависит от свойств молекул. Так, для азота при степени ионизации 10^{-3} переход к термической диссоциации происходит при $T > 6000\text{K}$.

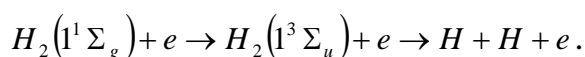
Уменьшение скорости неравновесной диссоциации молекул вызывают любые процессы, приводящие к дезактивации колебательных уровней, включая дезактивацию молекул на стенках, выход излучения, химические реакции и физические процессы (возбуждение, ионизация), приводящие к гибели колебательно возбужденных молекул.

Результаты расчетов диссоциации путем ступенчатого возбуждения колебаний весьма чувствительны к величинам констант скоростей процессов.

Для оценки верхнего предела величины скорости ступенчатой диссоциации можно использовать соотношение, вытекающее из сохранения энергии колебательного возбуждения. Скорость колебательного возбуждения молекул, умноженная на среднюю энергию, теряемую электроном при колебательном возбуждении молекул, дает поток энергии колебательного возбуждения. Разделив его на энергию диссоциации молекулы, получим верхний предел скорости диссоциации по этому механизму.

4.2. Скорости генерации химически активных частиц в плазме низкого давления и их концентрации

Практические применения плазмы низкого давления для реализации гомогенных и гетерогенных химических реакций требует знания кинетических характеристик процессов генерации химически активных частиц – знания скоростей образования активных частиц и их связи с такими параметрами разряда, как давление и состав газового наполнения, ток разряда или рассеиваемая разрядом мощность. В простейших случаях одностадийных процессов, протекающих под действием электронных ударов (пример – диссоциация молекулы в результате возбуждения состояния отталкивания), характер этих зависимостей можно предсказать. Рассмотрим в качестве примера диссоциацию водорода:



Запишем стандартное выражение закона действующих масс:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_d n_e [H_2].$$

Здесь в квадратных скобках изображены концентрации соответствующих частиц, k_d, n_e – константа скорости диссоциации молекул водорода по указанному процессу и концентрация электронов.

Как мы отмечали в начале данного раздела, константа скорости получается интегрированием сечения соответствующего процесса по электронной функции распределения. Так как процесс пороговый константа скорости оказывается сильно зависящей (приблизительно экспоненциально) от средней энергии электронов, а тем самым и от приведённой напряжённости электрического поля в плазме. С ростом давления приведённая напряжённость поля в плазме (а с ней и средняя энергия

электронов) уменьшается. Следовательно, уменьшается и константа скорости диссоциации. В то же время, если при изменении давления газа ток разряда сохраняется, то концентрация электронов изменяется мало. Таким образом, возрастание давления приведёт к противоположным изменениям двух величин, определяющих скорость процесса. В результате можно ожидать прохождения скорости диссоциации с ростом давления через максимум.

Теперь рассмотрим влияние роста тока разряда. С ростом тока концентрация электронов увеличивается приблизительно пропорционально току. В то же время приведённая напряженность электрического поля медленно уменьшается. Следовательно, константа скорости диссоциации с ростом тока будет немного уменьшаться, а скорость диссоциации будет расти, но медленнее, чем пропорционально току.

Сопоставляя наши выводы с экспериментом, нужно иметь в виду, что мы использовали лишь простейшие предположения, как о механизме процесса, так и о свойствах плазмы. Так, учёт диссоциации молекул через колебательно возбуждённые состояния может существенно изменить анализируемые зависимости. Зависимости скорости диссоциации от давления газа приведены на рис. 4.11 и рис. 4.12 для водорода, азота и кислорода. Прохождение скорости диссоциации через максимум в пределах исследованного диапазона давлений не наблюдается в случае азота, где, как мы только что могли убедиться, наиболее сложный механизм диссоциации. В случае кислорода резкий спад скорости процесса при высоких давлениях связан с переходом разряда в Т – форму, на чём мы остановимся ниже. Данные рисунков 4.11 и 4.12 показывают также, что рост тока разряда в соответствии с нашими предсказаниями приводит к росту скорости диссоциации медленней пропорционального.

При использовании неравновесной плазмы для инициирования гетерогенных реакций важнейшим параметром оказывается поток активных частиц на поверхность, контактирующую с плазмой (например, на стенки разрядной трубки). Полный поток активных частиц на стенки равен полной скорости их генерации в объёме плазмы только при отсутствии потерь этих частиц в объёме в таких процессах как объёмная рекомбинация атомов или объёмная дезактивация возбуждённых частиц. В процессах плазмохимического модифицирования поверхностных свойств материалов важен именно поток активных частиц на стенку. Оценим условия, при которых объёмной гибелью активных частиц можно пренебречь и расчёт скорости генерации этих частиц в объёме плазмы позволяет непосредственно находить скорость модифицирования. Сделаем это на примере атомарного кислорода.

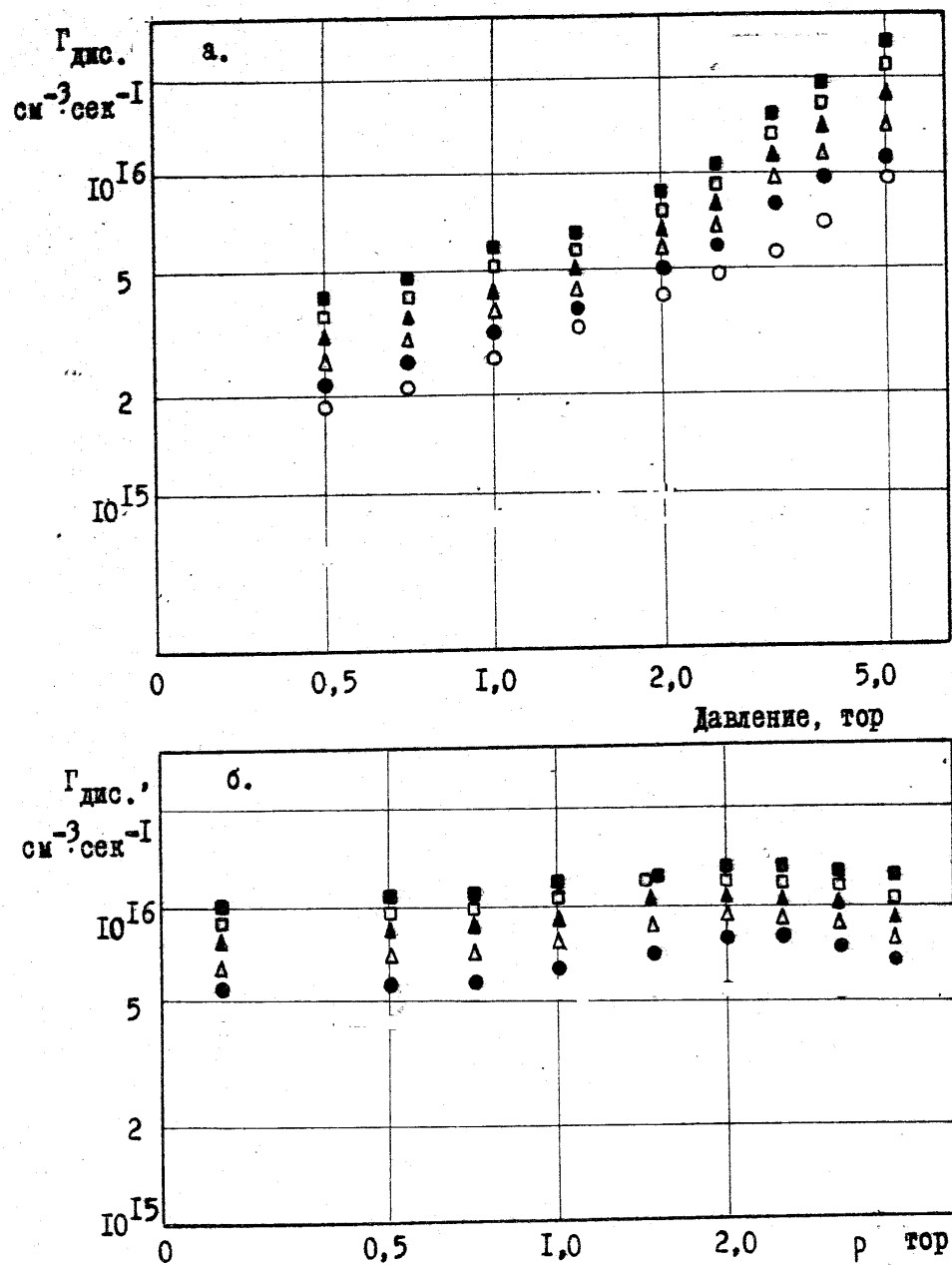


Рис. 4.11. Скорости диссоциации молекул азота (а) и водорода (б) в плазме тлеющего разряда: а – $R=0.6\text{см}$, ток (снизу вверх, мА) – 4, 6, 8, 10, 12, 14; б – $R = 1.5\text{см}$, ток (снизу вверх, мА) – 4, 10, 15, 25, 30

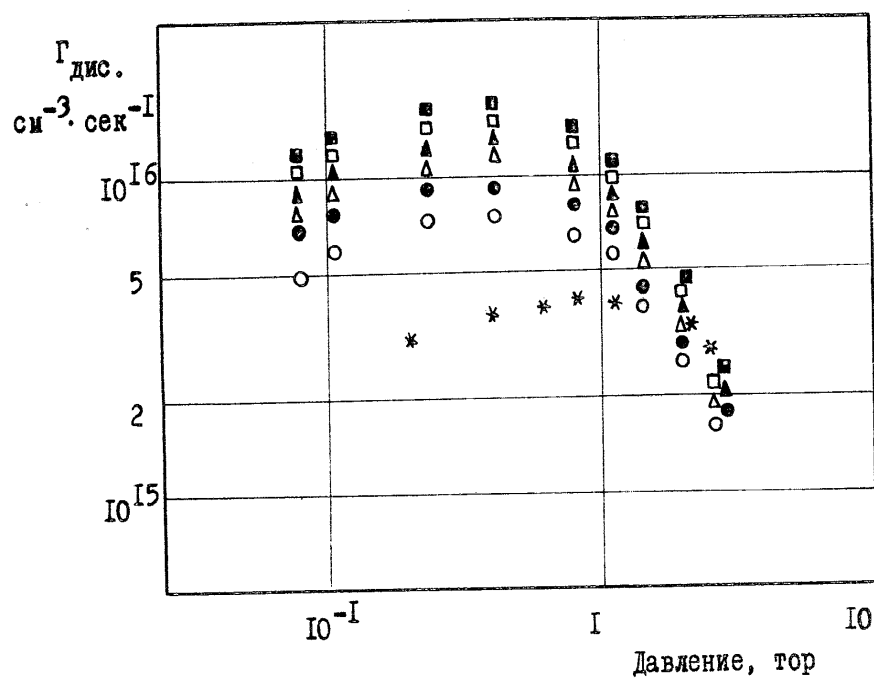


Рис. 4.12. Скорость диссоциации кислорода в плазме тлеющего разряда.
 $R = 1.5\text{ см}$, ток разряда (снизу вверх, мА) – 2, 6, 10, 15, 20, 30

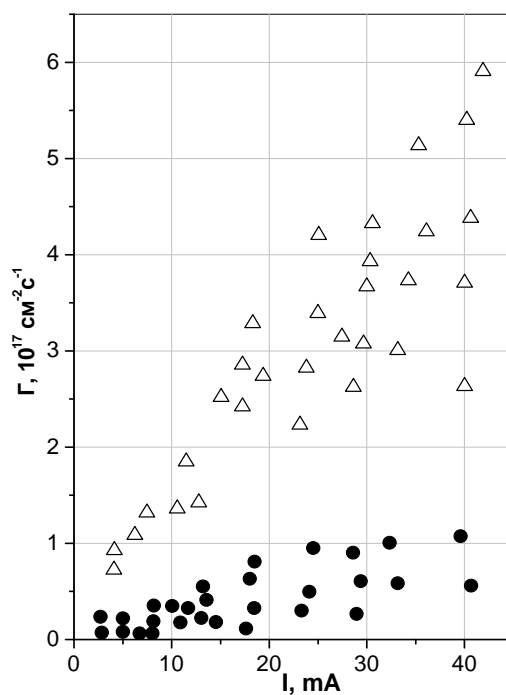


Рис. 4.13. Изменение потока атомов O с током разряда в Т (●) и Н (Δ) формах разряда в кислороде

Рассмотрим ограниченный плоскими стенками плазменный столб тлеющего разряда пониженного давления (рис. 4.14). Давление достаточно мало, так что объёмной гибелью атомов можно пренебречь. Скорость образования атомов в каждой точке плазменного объёма пропорциональна концентрации электронов в этой точке. Так как объёмной гибели атомов нет, полный поток атомов на стенки равен суммарной скорости диссоциации молекул во всём объёме плазмы.

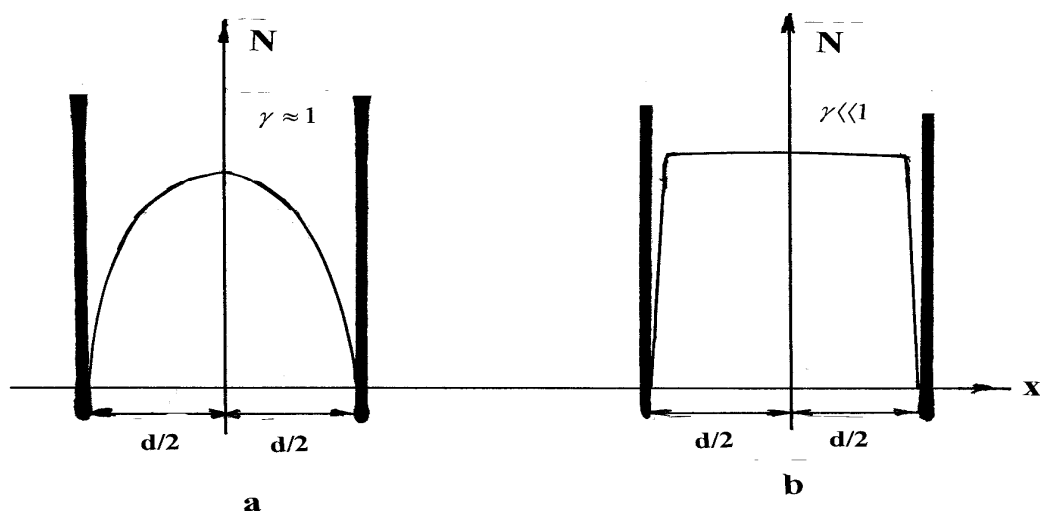


Рис.4.14. Пространственное распределение концентрации нейтральных активных частиц в предельных случаях единичной и очень малой вероятности гетерогенного взаимодействия: а – диффузионный режим; б – кинетический режим

Атомы от места их образования диффундируют в направлении стенок. Другой возможности диффузии у них просто нет. При сохранении суммарного баланса образующихся и рекомбинирующих на поверхности атомов их установившееся пространственное распределение в сильной степени зависит от вероятности того, что атом, достигнувший поверхности, обратно уже не вернётся. Это вероятность гетерогенной рекомбинации или в более общем случае вероятность гетерогенной дезактивации или вообще вероятность гетерогенного взаимодействия, включающего и гетерогенные химические реакции. Если эта вероятность равна единице, потока атомов, отражённых от поверхности, возникнуть не может. По мере приближения от оси трубки к стенке в поток включаются всё новые и новые атомы, образовавшиеся в более близких к стенке слоях. При этом добавка к потоку от каждого нового единичного плоского (или кольцевого) слоя пропорциональна концентрации электронов в этом слое. В соответствии с этой добавкой возрастает поток, а так как поток диффузионный, именно так возрастает градиент концентрации атомов. Это приводит к выпуклому пространственному распределению концентрации атомов, следящему за

распределением концентрации электронов. В случае цилиндрической геометрии плазменного объёма это функция Бесселя нулевого порядка, в случае плоских границ плазмы – косинус (рис. 4.14а). В противоположном случае, когда вероятность гетерогенной гибели активной частицы очень мала (много меньше единицы), ситуация иная. Пусть, например эта вероятность равна 10^{-4} . Из десяти тысяч атомов, достигших стенки только один остаётся на ней, остальные вернутся в объём плазмы. Как следствие концентрация атомов в объёме возрастет. Если гибели активных частиц (в дано случае атомов) по-прежнему не происходит, этот рост концентрации будет продолжаться до тех пор, пока эта малая доля от полного потока атомов на стенку не компенсирует всю объёмную генерацию атомов. При этом градиент концентрации будет таким же, как в первом случае (до тех пор, пока не начинает уменьшаться скорость генерации частиц из-за большой степени диссоциации), но относительное изменение концентрации атомов от оси плазменного объёма практически до самой стенки будет очень небольшим, ибо значительно возросла сама концентрация. Процесс в отличие от предыдущего случая уже не будет лимитироваться транспортом частиц к стенке. В этом случае лимитирующая стадия – гетерогенное взаимодействие. Распределение атомов в объёме почти плоское, а из тонкого пристеночного слоя на стенку уходит поток, равный хаотическому потоку атомов, умноженному на вероятность их гетерогенной рекомбинации.

Сравним скорости гомогенной и гетерогенной гибели активных частиц для кинетического режима. Сделаем это на примере атомов кислорода для плазмы, ограниченной плоскими стенками. Если вероятность стеночной рекомбинации атомов равна γ , то плотность потока рекомбинирующих атомов запишем следующим образом:

$$\Gamma_a = \frac{1}{4}[O]v_x\gamma.$$

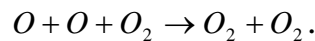
Здесь $[O]$ - средняя концентрация атомов в объёме (см. рис. 4.14b), v_x - средняя скорость хаотического движения атомов.

Так как распределение концентрации атомов между стенками, ограничивающими зону плазмы, симметричное, на единичной поверхности каждой из стенок рекомбинируют атомы, образовавшиеся в половине объёма плазмы, заключённой между этими единичными поверхностями. Эта половинка объёма, очевидно, равна $\frac{1}{2}d \cdot 1$. Следовательно, скорость рекомбинации атомов, отнесённая к единичному объёму плазмы, равна $\Gamma_a \cdot 1 / \left(\frac{1}{2}d \cdot 1 \right) = \frac{1}{2d}[O]v_x\gamma$. Так как эта величина в стационарном состоянии равна скорости диссоциации молекул кислорода в объёме плазмы (скорости генерации атомов кислорода), ясно, что концентрация атомов кислорода, устанавливающаяся при кинетическом режиме их гетерогенной рекомбинации, зависит от вероятности рекомбинации столь же сильно, как и от скорости генерации. Она прямо пропорциональна скорости генерации

атомов и обратно пропорциональна вероятности их гибели. Стационарную концентрацию атомов можно найти как произведение скорости их генерации на среднее время жизни τ . Учитывая приведённые выше соотношения, несложно получить выражение для среднего времени жизни атомов в плазме при их гетерогенной гибели в кинетическом режиме.

$$\tau = \frac{2d}{v_x \gamma}.$$

Гомогенная гибель атомов происходит в процессе трехчастичной рекомбинации. В нашем случае кислородной плазмы роль третьего тела играют молекулы кислорода, т.е.



Скорость этого процесса равна:

$$\left[\frac{d[O]}{dt} \right]_{об} = -k_p [O]^2 \cdot [O_2].$$

Как видно из записанного соотношения скорость объёмной рекомбинации с уменьшением концентрации атомов (с уменьшением степени диссоциации) падает быстрее, чем в случае реакции первого порядка. Поэтому трехчастичный процесс нельзя охарактеризовать одним характерным временем. Сравнивать с характерным временем гетерогенной гибели атомов можно лишь некоторое эффективное время, относящееся к фиксированной степени диссоциации. Если α - степень диссоциации, т.е. доля диссоциировавших молекул от их первоначального количества $[O_2]_0$, то концентрация атомов равна $2\alpha[O_2]_0$, а концентрация непродиссоциировавших молекул есть $(1-\alpha)[O_2]_0$. Теперь выражение для скорости трехчастичной рекомбинации примет вид:

$$2[O_2]_0 \frac{d\alpha}{dt} = -k_p \{2[O_2]_0\}^2 \alpha^2 (1-\alpha) [O_2]_0.$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_p \alpha^2 (1-\alpha) \cdot 2[O_2]_0^2.$$

При часто реализующемся случае малой стационарной степени диссоциации $\alpha \ll 1$ и последнее выражение несколько упрощается

$$\frac{d\alpha}{dt} = -2k_p \cdot \alpha^2 \cdot [O_2]_0^2$$

Чтобы оценить эффективное время объёмной рекомбинации (которое должно зависеть от степени диссоциации) последнее выражение запишем в следующем виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha}{\tau_{об}}.$$

Это значит, что

$$\tau_{об} = \{2k_p [O_2]_0^2 \cdot \alpha\}^{-1}.$$

Если эта величина много больше времени жизни атомов при гетерогенной гибели, объёмной рекомбинацией можно пренебречь. Таким образом, условие преимущественно гетерогенной гибели атомов приобретает следующий вид:

$$\tau_{og} \gg \tau; \quad \{2k_p [O_2]_0^2 \cdot \alpha\}^{-1} \gg \frac{2d}{v_x \gamma}.$$

Отсюда получим величину исходной концентрации молекул кислорода (и соответственно, давления газа), при которой объёмной гибелью атомов можно пренебречь.

$$[O_2]_0 \ll \sqrt{\frac{v_x \gamma}{4dk_p \alpha}}.$$

Учитывая, что для записанного нами выше процесса трехчастичной рекомбинации атомов кислорода $k_p \cong 2 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, найдём, что для $\gamma = 10^{-4}$; $\alpha = 0,1$ и $d \approx 1-10 \text{ см}$ граничное давление кислорода лежит вблизи 1 мм.рт.ст. или даже ниже. Это значит, что при таких и более высоких давлениях не все образующиеся в плазме активные частица дойдут до граничной поверхности (например, подлежащей модифицированию). Это необходимо учитывать при разработке соответствующих технологических процессов.

Эксперимент, как правило, даёт возможность измерять концентрации атомов или других активных частиц, но не их потоки на модифицируемые плазмой поверхности. Связь между этими характеристиками мы выше анализировали. Мы также обсуждали влияние параметров разряда на скорость активации. Особенно сильное влияние оказывает на скорость активации возникновение неустойчивостей плазмы, в частности – переход из высокоградиентной формы кислородного тлеющего разряда в низкоградиентную Т – форму. Переход разряда в Т – форму сопровождается изменением электрических характеристик разряда, о которых мы говорили в предыдущем разделе. Одновременно при этом резко падает скорость генерации всех активных частиц – атомов и метастабильных возбуждённых молекул (рис. 4.13, 4.15 – 4.17). На измеряемых концентрациях активных частиц сказывается как величина скорости их генерации, так и кинетические характеристики их гибели. Это приводит к очень большому разбросу экспериментально определяемых значений концентраций активных частиц и степеней диссоциации (таблица 4.1). Важнейшую роль в этом играет вероятность гетерогенной дезактивации (рекомбинации в случае атомов) активных частиц, в сильной степени зависящая от природы материала и его конкретного состояния (таблица 4.2).

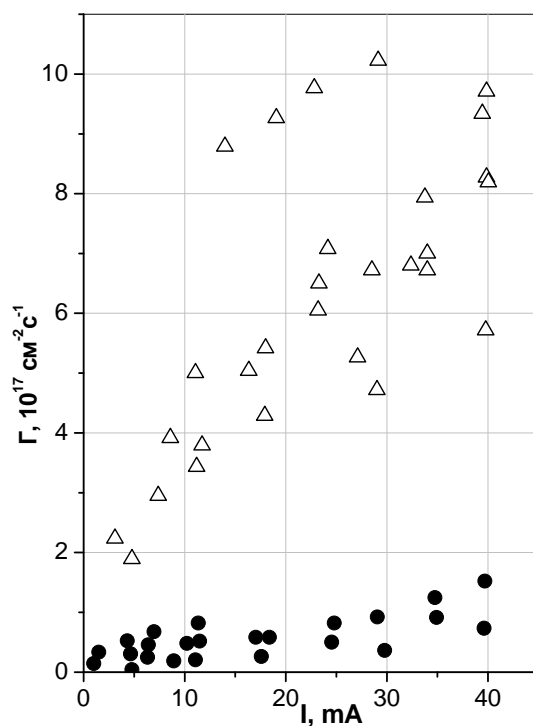


Рис.4.15. Изменение потока возбужденных молекул $\text{O}_2 \text{ a}^1\Delta_g$ с током разряда в Т(●) и Н (Δ) формах тлеющего разряда в кислороде при давлениях кислорода 0.4 – 3.1 тор

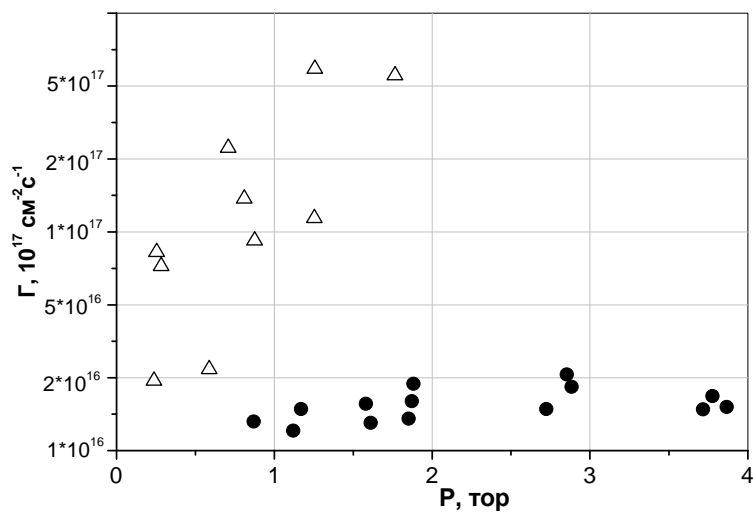


Рис.4.16. Изменение потока атомов O с давлением кислорода в Т (●) и Н (Δ) формах тлеющего разряда при токах разряда 5 мА, 18 мА, и 40 мА

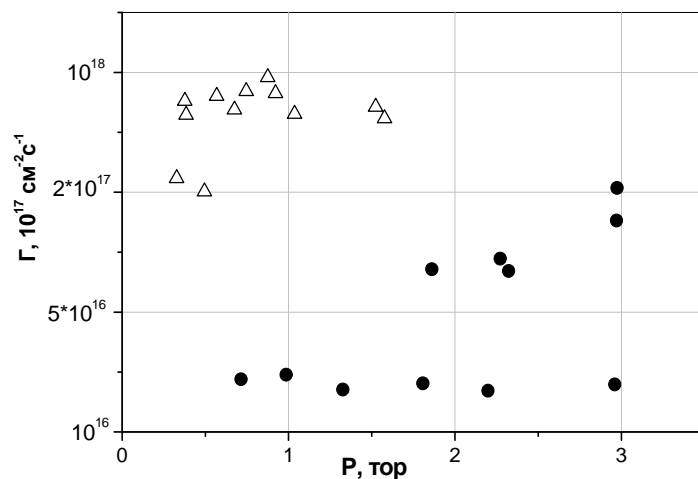


Рис.4.17. Изменение потока возбужденных молекул $O_2 \text{ } a^1\Delta_g$ с давлением кислорода в Т(●) и Н (Δ) формах тлеющего разряда в кислороде при токах разряда 5 мА, 18 мА, и 40 мА

Таблица 4.1. Степень диссоциации и концентрации атомов в плазме некоторых молекулярных газов при пониженном давлении

Газ	Условия эксперимента	Продукты диссоциации	Концентрация частиц, см^{-3}	Степень диссоциации
1	2	3	4	5
H_2	Тлеющий разряд $R=0.75\text{см}$, $I=20\text{мА}$	H	-	~50%, влаж.
	Тлеющий разряд. $R=0.47\text{см}$, $I=5-40\text{мА}$, $p=1.5-4.5$ торр		-	3 - 42%
	ВЧ - емкостной разряд, 14мГц , $p=0.11-0.15$ торр		-	~5%, влаж.
	ВЧ – индукционный разряд, 17мГц $P=0.03 - 0.15$ торр		$10^{13}-3*10^{15}$	-
	ВЧ – разряд, $p = (7-8)*10^{-2}$ торр, $W=100\text{Вт}$		-	0.06% 14% (с добав. O_2)
	СВЧ – разряд, 3ГГц , $p=0.5$ торр		-	2% (сух) 20%(влаж) 90%
	СВЧ - разряд, 3ГГц , $R=0.4\text{см}$, $p = 0.25-4$ торр, $W = 100\text{Вт}$ СВЧ – разряд, $p = 0.4-2$ торр		$(3-7)*10^{15}$	(5-47)%

Окончание таблицы 4.1

N_2	<p>Тлеющий разряд, $R = 1.5\text{см}$, $p = 1.9\text{-}7\text{торр}$, $I = 15\text{-}70\text{мА}$</p> <p>Тлеющий разряд, $R=0,4\text{см}$, $p = 0.5\text{-}10\text{торр}$, $I = 100\text{-}240\text{мА}$</p> <p>ВЧ - разряд, $p = 2\text{-}6.6\text{торр}$</p> <p>ВЧ – разряд, 24МГц, $R = 1.5\text{см}$, $P = 2\text{-}10\text{торр}$</p> <p>СВЧ – разряд, 2.45ГГц, $R = 0.9\text{см}$, $P = 6\text{-}8.6\text{торр}$, $W=100\text{Вт}$</p> <p>СВЧ – разряд, $p = 2\text{-}10\text{ торр}$</p> <p>СВЧ – разряд, $2,45\text{ГГц}$, $P = 0.1\text{-}6\text{ торр}$</p> <p>СВЧ – разряд, $2,45\text{ГГц}$, $P = 2.3\text{-}5.8\text{ торр}$</p>	N	<p>$10^{14}\text{-}3*10^{15}$</p> <p>-</p> <p>10^{15} при $p=6.6\text{торр}$</p> <p>-</p> <p>$2*10^{14}$</p> <p>$1,5*10^{15}$</p> <p>$3*10^{13}\text{-}$</p> <p>$2.2*10^{15}$</p> <p>-</p>	<p>(0.1-1)%</p> <p>(0,3-3)%</p> <p>(0.1-0.5)%</p> <p>0.3%</p> <p>~0.2%</p> <p>~3%</p> <p>(0.2-2.2)%</p> <p>~0.8%</p>
O_2	<p>Тлеющий разряд, $R=0.5\text{см}$, $p=0.5\text{-}5\text{ торр}$, $I = 4\text{-}10\text{мА}$</p> <p>Тлеющий разряд, $R=1.25\text{см}$, $P=0.027\text{-}0.14\text{ торр}$, $I=60\text{-}600\text{мА}$</p> <p>Тлеющий разряд, $R=0.85\text{см}$, $p=2.5\text{ торр}$, $W = 4\text{-}30\text{Вт}$</p> <p>ВЧ – разряд, 29МГц, $R=2.5\text{см}$, $P=1.35\text{торр}$, $W=500\text{Вт}$</p> <p>СВЧ – разряд, $2,45\text{ГГц}$, $R=0.5\text{см}$ и 0.65см, $p=0.1\text{-}10\text{торр}$, $W=15\text{-}150\text{Вт}$</p> <p>СВЧ – разряд, $2,45\text{ГГц}$, $R=1.1\text{см}$, $p=0.75\text{торр}$, $W=100\text{Вт}$</p> <p>СВЧ – разряд, $2,45\text{ГГц}$, $R=0.1\text{см}$; 0.55см; $p=0.4\text{-}1.3\text{торр}$, $W=10\text{-}800\text{Вт}$</p>	O	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>$(0.2\text{-}6.2)*10^{13}$</p> <p>$10^{13}\text{-}10^{16}$</p> <p>-</p> <p>-</p>	<p>(1-4)%</p> <p>(0.65-6.6)%</p> <p>(1-7)%</p> <p>1.6%</p> <p>(0.02-20)%</p> <p>99%</p> <p>0.9-17%</p>
H_2O	<p>Тлеющий разряд, $R=1.25\text{см}$, $p = 0.1\text{-}0.3\text{торр}$, $I = 200\text{мА}$</p> <p>ВЧ – разряд; 4.5МГц, $R = 0.5\text{см}$, $P = 1\text{-}150\text{торр}$</p> <p>ВЧ – разряд, 20МГц, $p=0.05\text{-}0.2\text{торр}$</p>	<p>H_2, O_2</p> <p>$\dot{O}H, H, O$</p> <p>$\dot{O}H, H, O$</p>	<p>-</p> <p>$[OH] = 10^{14} - 10^{15}$</p> <p>$[OH]=2*10^{13}$</p> <p>$[O]=8*10^{14}$</p> <p>$[H]=3*10^{15}$</p>	<p>64%</p> <p>-</p> <p>-</p>
CO_2	<p>Тлеющий разряд, $R=1.65\text{см}$, $I=5\text{-}100\text{мА}$, $p=2\text{торр}$</p> <p>Тлеющий разряд, $p=1\text{-}2\text{торр}$, $I=15\text{-}75\text{мА}$</p> <p>ВЧ – разряд, 50МГц, $R=0.6\text{см}$, $P=0.01\text{-}1\text{ торр}$</p>	O, CO	-	<p>(10-70)%</p> <p>(3.8-70)%</p> <p>1% при $p=0.6\text{ торр}$</p>

Таблица 4.2. Вероятности рекомбинации атомов и радикалов на различных поверхностях

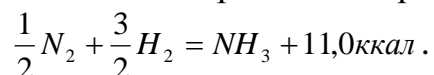
Поверхность	Атом, радикал	Температура поверхности	Давление, торр	Вероятность рекомбинации
Кварц	<i>H</i>	15-500 ⁰ С	-	$7 \cdot 10^{-4} - 2.8 \cdot 10^{-3}$
	<i>N</i>	300-1200К	3-13	$8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
	<i>O</i>	-	0.1-10	$3 \cdot 10^{-5} - 3.2 \cdot 10^{-4}$
	<i>ОН</i>	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Стекло (с плёнкой воды)	<i>H</i>	15-500 ⁰ С	0.24-1.35	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$
	<i>N</i>	25 ⁰ С	-	$1.6 \cdot 10^{-5}$
	<i>ОН</i>	15-500 ⁰ С	-	$10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$
Тефлон	<i>N</i>	-	1-8	$2.9 \cdot 10^{-5}$
	<i>O</i>	-	-	$4.1 \cdot 10^{-5}$
Силиконовая резина	<i>O</i>	30 ⁰ С	0.75	$7 \cdot 10^{-5}$
<i>Al₂O₃</i>	<i>H</i>	15-200 ⁰ С	влажн. водород	$(4-9) \cdot 10^{-2}$
	<i>H</i>	15-200 ⁰ С	сухой водород	0.22-0.33
	<i>N</i>	400К	0.01-0.2	$2.2 \cdot 10^{-3}$
	<i>O</i>	-	-	$(1.803.4) \cdot 10^{-3}$
<i>TiO₂</i>	<i>N</i>	100-200 ⁰ С	4.8	0.18
<i>MgO</i>	<i>N</i>	18-120 ⁰ С	0.01-1	$(0.7-10.8) \cdot 10^{-3}$
	<i>O</i>	18 ⁰ С	0.01-1	$(2.9-4.7) \cdot 10^{-3}$
<i>NiO</i>	<i>O</i>	28 ⁰ С	-	$7.1 \cdot 10^{-3}$
Графит	<i>H</i>	-	-	$2 \cdot 10^{-3}$ ё
<i>Pt</i>	<i>H</i>	15-500 ⁰ С	-	0.25-1
	<i>N</i>	380К	-	0.011
<i>Al</i>	<i>H</i>	55-460 ⁰ С	-	0.01-0.1
	<i>O</i>	-	-	$(7-10) \cdot 10^{-3}$
<i>Ti</i>	<i>H</i>	35-285 ⁰ С	-	0.1-0.48
<i>Ni</i>	<i>H</i>	30-60 ⁰ С	-	0.14-0.6
	<i>O</i>	-	-	$(7-10) \cdot 10^{-3}$
<i>Au</i>	<i>H</i>	-	0.09-1.35	0.1
	<i>O</i>	-	-	$5 \cdot 10^{-3}$
<i>Mo</i>	<i>N</i>	-	0.09-1.35	0.04-0.22
<i>Ag</i>	<i>O</i>	28 ⁰ С	-	0.24
<i>Fe</i>	<i>O</i>	30 ⁰ С	-	$(1.7-3.6) \cdot 10^{-2}$

V. Некоторые объёмные реакции, инициируемые в неравновесной плазме тлеющего разряда низкого давления

В плазме низкого давления инициируются многие гомогенные реакции. Они являлись предметом многочисленных исследований уже на заре развития плазмохимии. Однако в большинстве случаев эти исследования не нашли практического продолжения ввиду малой производительности реакторов низкого давления.

5.1. Синтез аммиака из азота и водорода

Синтез аммиака является экзотермической реакцией



Однако, вследствие необходимости активации, осуществление этой реакции также сопряжено с затратой энергии, что в равной степени относится как к термической реакции, так и к реакции, проводимой в электрическом разряде.

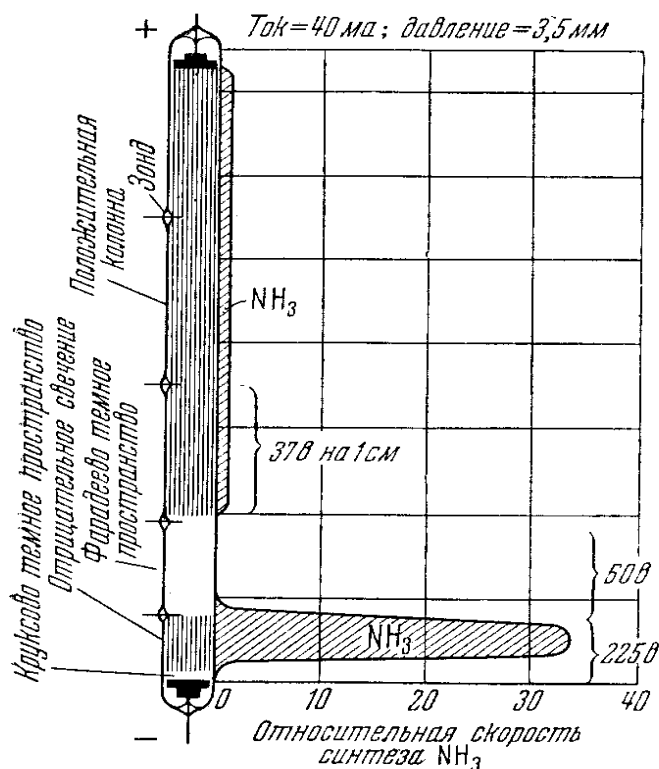


Рис. 5.1. Распределение выхода аммиака вдоль разрядной трубки при синтезе аммиака из азота и водорода в тлеющем разряде

Исследования показали, что при длительном горении разряда достигается предельный состав смеси. Так в условиях тлеющего разряда в стехиометрической смеси азота и водорода предельная концентрация аммиака составляет около 6%. В тлеющем разряде при вымораживании аммиака жидким азотом был достигнут выход аммиака 98%. Эти данные свидетельствуют о наличии обратной реакции разложения аммиака, идущей параллельно с прямой реакцией синтеза. Выход аммиака обычно составляет несколько грамм на киловатт-час, изменяясь с варьированием условий от долей грамма до примерно 10 г. При проведении реакции в тлеющем разряде обнаружено разное химическое действие разных частей разряда (см. рис 5.1). Максимальное количество аммиака получается в зоне отрицательного

свечения, где выход оказывается в 5.4 раза больше, чем в положительном столбе.

Выходы аммиака при синтезе его в электрическом разряде очень далеки от промышленного выхода, получаемого при каталитической реакции при высоком давлении и составляющего около 1 кг/кВт·ч, т.е. на два порядка больше лучших выходов при электрических разрядах.

Несмотря на большое число работ, посвящённых исследованию механизма синтеза аммиака в электрических разрядах, механизм этой реакции известен ещё недостаточно. Из данных по синтезу аммиака при бомбардировке смеси азота и водорода электронами заданной энергии следует, что минимальная энергия электронов, необходимая для образования аммиака, равна 17 эВ. Вследствие близости этой величины к потенциалу ионизации молекулы азота (15,65 эВ), большинством исследователей принимается, что первичными активными частицами в реакции газоразрядного синтеза аммиака являются молекулярные ионы азота N_2^+ . Эти ионы должны легко взаимодействовать с водородом. Масс-спектрометрические исследования рассматриваемой реакции показали, что первичным продуктом взаимодействия являются ионы N_2H^+ , по-видимому, возникающие в результате процесса $N_2^+ + H_2 = N_2H^+ + H$. Дальнейшие процессы, в конечном итоге приводящие к образованию аммиака, вероятно, происходят на стенках разрядной трубки. Об этом свидетельствует резкая зависимость выхода аммиака от состояния стенок. Об этом же говорит наблюдавшаяся экспериментально пропорциональность выхода аммиака площади поверхности разрядной трубки, а также увеличение выхода при помещении в трубку стеклянной ваты. О том, что дальнейшие превращения иона N_2H^+ идут без участия других ионов или нейтральных активных частиц, свидетельствует установленная при исследовании реакции в тлеющем разряде пропорциональность скорости реакции силе тока разряда. Вероятно, ионы-радикалы N_2^+ не являются единственной формой активных частиц в реакции синтеза аммиака в тлеющем разряде. Образование аммиака при взаимодействии активного азота с водородом показывает, что атомы азота также способны инициировать эту реакцию. Следует отметить, что при синтезе аммиака в активном азоте, т.е. при отсутствии других ионов, также наблюдается резкая зависимость его выхода от состояния и природы стенок. В целом же уже ранние исследования химических реакций в газовых разрядах привели к выводу о том, что в разрядах пониженного давления эти реакции имеют *гомогенно - гетерогенный* характер.

5.2. Синтез озона из кислорода и воздуха

Получение озона в озонаторах (разряд атмосферного давления типа коронного) является основным промышленным методом синтеза этого вещества. Выход озона при этом составляет от 30 до 50 г/кВт·ч, что соответствует энергии в 60-63 эВ на одну молекулу озона. Так как

образование молекулы озона из молекулярного кислорода требует затраты энергии 34.5 ккал, т.е. 1.5 эВ, то теоретический выход озона должен составлять 1200 г/кВт·ч, т.е. величину в 40-20 раз большую получаемой реально. Одной из причин столь большого различия практического и теоретического выходов озона, несомненно, заключается в разложении большей части озона в озонаторе под действием разряда. Наличие обратной реакции разложения озона явствует из ряда данных, в частности, из отмеченной выше зависимости выхода озона от его процентного содержания в озонированном воздухе, а именно из увеличения выхода с уменьшением процентного содержания (так как при уменьшении процентного содержания озона вероятность его разложения уменьшается).

На основании общих соображений можно заключить, что наличие прямой и обратной реакций представляет отличительную особенность реакций, проводимых в электрическом разряде, если только в силу особых условий проведения реакций (например, при вымораживании продуктов реакции) она не является необратимой. Действительно, вследствие того, что в зоне разряда всегда присутствуют достаточно быстрые электроны, они способны активировать как исходные, так и конечные вещества, т.е. способны возбуждать как прямую, так и обратную реакции. И, если в случае фотохимических реакций посредством изменения спектрального состава излучения, можно заставить данную реакцию пойти в прямом, либо в обратном направлении, то в случае реакций, проводимых в электрическом разряде, такое регулирование соотношения скоростей прямой и обратной реакций практически невозможно (например, облучая смесь кислорода и озона светом коротких длин волн, поглощаемых кислородом и не поглощаемых озоном, можно получить значительный процент озона в смеси; облучая эту смесь видимым светом, поглощаемым только молекулами озона, можно достичь полного разложения озона). Поэтому обратная реакция здесь всегда будет иметь заметный вес, и выход продукта всегда будет меньше теоретического.

Кроме наличия обратной реакции несоответствие между наблюдаемыми и теоретическим выходами озона может быть связано с механизмом и условиями активационных процессов.

Предшествующая образованию озона активация молекул кислорода электронным ударом может заключаться в их возбуждении, диссоциации или ионизации. Можно полагать, что в разряде, где с разной эффективностью протекают все указанные процессы, каждый из них может давать вклад в образование озона.

Если активация кислорода заключается в возбуждении его молекул, то ввиду того, что тепловой эффект эндотермического процесса $2O_2 = O_3 + O$ составляет 4,0 эВ, этот процесс может быть энергетически возможен только в тех случаях, когда энергия возбуждения молекулы кислорода превышает 4,0 эВ. Наинизшим возбуждённым состоянием молекулы кислорода, удовлетворяющим этому условию, является метастабильное состояние $^3\Sigma_u^+$,

энергия возбуждения которого составляет 4.6 эВ (см. рис. 4.6). Это есть наименьшее значение энергии бомбардирующих электронов, при которой энергетически возможно образование озона из кислорода (диссоциация молекулы кислорода сопряжена с затратой энергии 5,1 эВ, ионизация требует энергии 12,1 эВ).

С точки зрения принципа Франка-Кондона наиболее вероятный переход из основного состояния молекулы $O_2\ ^3\Sigma_g^-$ в метастабильное состояние $O_2\ ^3\Sigma_u^+$ отвечает энергии около 7 эВ, сравнительно немного превышающей теплоту диссоциации молекулы кислорода 5,1 эВ. Это служит веским доводом в пользу того, что активация кислорода в процессе образования озона заключается в *диссоциации* его молекул. Так как к диссоциации молекулы кислорода ведёт также переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$, причём этот переход, в отличие от перехода $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^+$, не является запрещённым и, следовательно, должен быть более вероятным, то, возможно, следует считать более правильным, что активация молекул кислорода в разряде связана именно с переходом $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$. Так как, далее, с точки зрения принципа Франка-Кондона наиболее вероятный переход в состояние $O_2\ ^3\Sigma_u^-$ отвечает энергии около 8 эВ, то затраты энергии на образование одной молекулы озона следует считать не меньшими 8 эВ. Это соответствует предельному теоретическому выходу озона около 400 г/кВт·ч. Это отличается от экспериментальных значений до порядка величины.

В тлеющем разряде был получен максимальный выход озона 150 г/кВт·ч или одна молекула озона на 11,9 эВ вложенной энергии. Этот выход по порядку величины уже приближающийся к теоретическому пределу удаётся получить лишь при низких давлениях и при охлаждении разрядной трубки жидким азотом: на холодных стенках озон вымораживается, а низкое давление способствует его быстрой диффузии к стенкам. Таким образом, элиминируется или сводится к минимуму обратная реакция разложения озона. Указанные результаты относятся к положительному столбу тлеющего разряда. В области катодного падения потенциала, в частности, в области отрицательного свечения, озон не образуется, причём специальными опытами было показано, что причина этого заключается в быстром разложении озона.

VI. Гетерогенные процессы в плазме низкого давления. Получение плёнок⁶

6.1. Особенности плёнок, получаемых в плазме низкого давления

Широкое применение в промышленности, главным образом в микроэлектронике, в течение последних десятилетий находят плёнки, получаемые в низкотемпературной плазме. Различные диэлектрические плёнки используются для изготовления элементов тонкоплёночных гибридных схем, пассивации интегральных схем и в качестве диффузионных масок при изготовлении транзисторов. Кроме того, эти плёнки применяются для получения защитных антикоррозионных покрытий и полупроницаемых мембран.

Плазмохимические плёнки могут быть кристаллическими или аморфными. Необходимая их толщина колеблется от десятков и сотен нанометров до сотни микрометров. Скорость роста плёнки должна быть такой, чтобы можно было управлять отдельными стадиями процесса: вводить примеси, от которых зависят электрические свойства, создавать требуемые слои. Для плазмохимического осаждения плёнок требуются установки с тлеющим или ВЧ – разрядом пониженного давления (10^{-1} -10 торр). На установке для создания плёнок в тлеющем разряде (рис. 6.1) при возбуждении плазмы постоянным током наблюдается рост плёнки на катоде при плотностях тока несколько миллиампер на 1см^2 . Если же разряд возбуждается переменным полем частотой 50 Гц или 2 МГц плёнка образуется на обоих электродах.

На установке для получения плёнок в ВЧ – разряде (рис.6.2) плазму можно возбуждать в одном из реагентов, который поступает в камеру, что вызывает разложение другого реагента и осаждение плёнки.

⁶ Более подробно об этих процессах см. А.И. Максимов, А.В. Хлюстова «Нетрадиционные технологические процессы модифицирования свойств материалов» Учебное пособие Иваново 2008г.

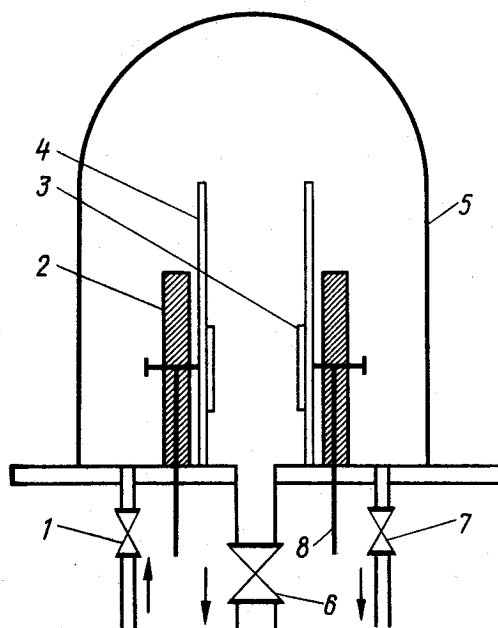


Рис.6.1. Схема установки для осаждения плёнок в тлеющем разряде: 1 – подача сырья; 2 – держатели электродов; 3 – плоские электроды; 4 – защитные пластины для ограничения объёма плазмы; 5 – колпак рабочей камеры; 6 – к насосу; 7 – к манометру; 8 – токоподводы

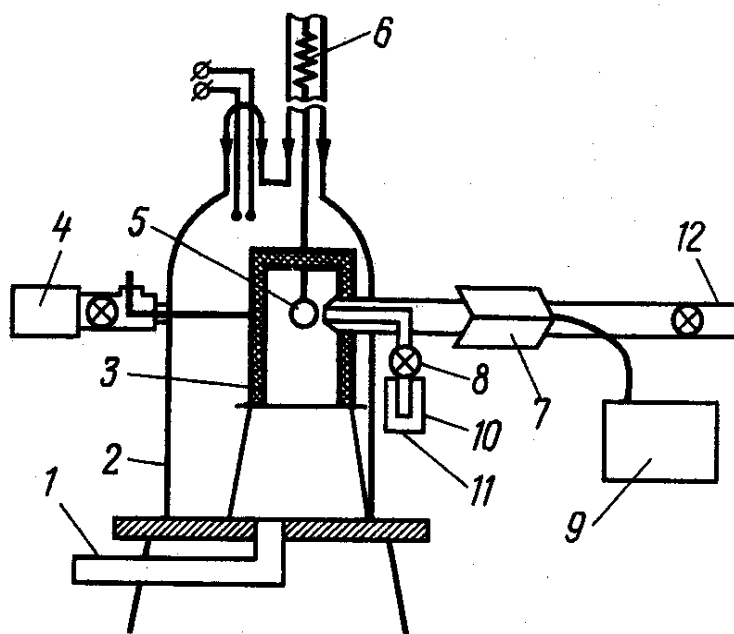


Рис.6.2. Схема установки для осаждения плёнок в ВЧ – разряде: 1 – к насосу; 2 – колпак; 3 – печь; 4 – вакуумметр; 5 – подложка; 6 – кварцевые весы; 7 – ввод (С)ВЧ – мощности (волновод); 8 – подача реагента; 9 – (С)ВЧ – генератор; 10 – реагент; 11 – термостат; 12 – подача кислорода

6.2. Плёнки органических материалов

Органические полимерные плёнки образуются из органических соединений различных классов – предельных, непредельных, ароматических углеводородов и металлоорганики, а также из смеси CO, H_2, N_2 . Их состав варьируется изменением состава газовой среды. Это позволяет получать плёнки с желаемыми свойствами, иногда уникальными. Возможно образование плёнки переменного состава по толщине, например, от полиэтилена до политетрафторэтилена. Разбавление мономера инертными газами меняет характеристики плазмы и соответственно структуру плёнок. Так, в присутствии аргона плёнка получается поперечношпигитой, чем без него.

Полимерные плазмохимические плёнки характеризуются следующими свойствами: они аморфные, непористые, в значительной степени поперечношпигитые, обладают значительной термостабильностью, высокой температурой плавления и низкой растворимостью в органических и неорганических растворителях, быстро окисляются в воздушной атмосфере. Такие плёнки получаются при низких давлениях и высоких плотностях тока. При повышенных давлениях и малых плотностях тока получаются полимерные плёнки с меньшей молекулярной массой, более мягкие и более растворимые. Нужно подчеркнуть, что плазмохимические полимерные плёнки не обладают воспроизводимой регулярной структурой, характерной для обычных полимеров, получаемых классическими химическими методами полимеризации. Толщина полимерных плёнок, получаемых плазменной полимеризацией, обычно не превышает 1-2 мкм. Полимер содержит значительное количество ненасыщенных связей в виде олефиновых или свободных валентностей.

Полимерные плёнки характеризуются низкой электропроводностью, малыми диэлектрическими потерями и высокими напряжениями пробоя. В электрических полях большой напряжённости плёнки толщиной от 5 до 250 нм обладают нелинейной проводимостью. Сопротивление плёнок в вакууме не меняется, а на воздухе возрастает. Фотопроводимость плёнок зависит от состава полимера.

Механизм плазмохимической полимеризации достаточно сложен и до сих пор в деталях ещё далеко не ясен.

6.3. Плёнки неорганических материалов

Плёнки неорганических материалов плотные, аморфные и характеризуются значительной твёрдостью. Практически получают следующие плёнки:

- кремния из плазмы паров силана SiH_4 осаждением на холодную поверхность;

- оксидов кремния из плазмы паров силана и кислородсодержащего газа или разложением тетраэтоксисилана в кислородной плазме;
- нитрида кремния из плазмы смеси силана и аммиака; $SiCl_4, NH_3, N_2, N_2O$ в различных соотношениях;
- карбида кремния из плазмы смеси силана и этилена;
- диоксида титана из смеси $TiCl_4$ и CO_2 .

Плёнки металлов получают в плазме, содержащей карбонильные соединения этих металлов.

Электрические свойства таких плёнок лежат в широких пределах. В качестве примера рассмотрим свойства плёнок нитрида кремния. В зависимости от концентрации силана в зоне плазмы диэлектрическая проницаемость образующегося нитрида кремния находится в пределах 4 – 11, диэлектрическая прочность $10^6 - 10^7$ В/см, $tg\delta \approx (6-7) \cdot 10^{-4}$, удельное сопротивление $5 \cdot 10^{14}$ Ом·см, показатель преломления 1,95 – 2,1, поглощение в ИК-области спектра лежит в интервале 1,4 – 12,2 мкм. Эти плёнки пригодны для применения в качестве пассивирующего покрытия, защитной маски, а также – в структурах металл – нитрид – оксид – полупроводник.

Следует отметить также достаточно хорошо исследованную синтезу алмазоподобных плёнок в неравновесной плазме органических веществ, например – ацетилена.

6.4. Получение полупроницаемых мембран

При осаждении в плазме тонких полимерных плёнок на пористых основах образуются мембраны, имеющие достаточно широкое практическое применение, например, для разделения растворов солей, органических соединений и газовых смесей. По сравнению с традиционными методами плазмохимические способы получения таких мембран обладают рядом преимуществ:

- могут использоваться углеводороды различных классов;
- могут быть выбраны любые пористые основы разнообразных конфигураций;
- образуются поперечношитые полимеры, обладающие максимальной возможной плотностью и не меняющие своих размеров в процессе работы;
- осаждение плёнок производится при пониженном давлении в задаваемой и контролируемой атмосфере; в результате получаются чистые, без следов влаги, непористые плёнки.

Плёнки для мембран получают двумя методами: полимеризацией углеводородов или деструкцией полимеров. Обычно в качестве исходных углеводородов используют пиридины, а в качестве основы – фильтры «Миллипор» с порами 25 нм. Процесс проводят в безэлектродной ВЧ – или СВЧ – плазме при давлениях $10^{-2} - 1.5$ торр, мощностях 30-150 Вт. В течение 600-3000 с из винилпиридинов в плазме на фильтре образуется плёнка

толщиной в несколько сот микрон. Фильтрационная способность таких мембран достигает 95%. Их селективность зависит от состава полимерной плёнки и температуры эксплуатации.

6.5. Плазмохимическое модифицирование поверхностей различных материалов

Модифицирование поверхностей твёрдых материалов связано с изменением химического состава и структуры поверхностного слоя. Легко управляемая плазмохимическая обработка позволяет получать материалы с уникальными свойствами поверхности, обусловленными одновременным воздействием химически активных частиц и излучения плазмы при относительно низкой температуре поверхности. Эти материалы характеризуются повышенной твёрдостью, стойкостью к абразивному воздействию и коррозии.

Плазмохимической обработке могут подвергаться различные материалы – от металлов и их сплавов (серые чугуны – высоколегированные стали) до полимеров (синтетических и природных).

VII. Кинетика взаимодействия плазмы с полимерами

Модифицирование поверхностных свойств путём плазменной обработки осуществляется с использованием плазмы различных газов, но чаще всего с использованием окислительной плазмы кислорода или воздуха. В этом случае основными активными частицами, обуславливающими протекание гетерогенных процессов модифицирования, являются атомы кислорода и синглетные метастабильные молекулы (см. предыдущий раздел). Значительный вклад дают также кванты УФ – излучения, излучаемые возбуждёнными атомами кислорода. Ионная бомбардировка поверхности полимера играет, как правило, вспомогательную роль. Совокупность действия всех активных частиц приводит к тому, что изменение свойств полимера под действием неравновесной плазмы имеет многие черты радиационно-химических и фотохимических процессов. Суть плазмолиза, приводящего к модифицированию поверхностных свойств полимера, заключается в изменении химического состава и морфологии поверхности материала. При этом гетерогенные взаимодействия активных частиц

приводят также к выделению газообразных продуктов. При этом несколько уменьшается масса образца. Происходит травление поверхностного слоя.⁷

Исследования кинетики взаимодействия плазмы с полимерами предполагают возможность контроля разнообразных физико-химических процессов, протекающих в поверхностном слое полимера и в газовой фазе. Совокупность данных об этих процессах позволяет судить о механизме (механизмах) взаимодействия, устойчивости полимера к плазменному воздействию и возможностях модифицирования свойств ВМС. Усредненные за достаточно большой промежуток времени результаты исследований, как правило, хорошо согласуются друг с другом. Однако в начальный нестационарный период взаимодействия картина оказывается более сложной.

7.1. Устойчивость полимеров в плазме и их химическая структура

Стабильность, устойчивость полимера к тепловым воздействиям в условиях, близких к равновесным, может быть охарактеризована величиной ΔH образования полимера из элементов. Однако этот параметр отнюдь не характеризует поведение полимера при плазменном воздействии в состоянии, далеком от равновесия. Хотя и наблюдается наличие общих черт действия плазм разного состава на полимеры и влияние структуры ВМС на результат взаимодействия, все же конкретный ответ на поставленный в заголовке вопрос должен учитывать свойства конкретной пары плазма – полимер. При этом оказывается очень важным при сопоставлении результатов исследований иметь достаточно подробную информацию о свойствах плазмы в условиях проведенных экспериментов.

По-видимому, единственной возможностью установить количественную связь плазменной устойчивости полимеров с их свойствами является сравнение скоростей их плазменного травления. Напомним, что под травлением подразумевается удаление газообразных продуктов взаимодействия плазмы с полимером, приводящее к уменьшению массы образца. Многочисленные результаты ранних работ такой возможности, однако, не дают ввиду слишком больших различий условий экспериментов и недостаточности информации о них и, прежде всего, о свойствах плазмы. К сожалению даже в работах, выполненных в последние годы такая информация не всегда достаточна.

Экспериментальные исследования позволили разделить группу полимеров на устойчивые и неустойчивые в инертной плазме азота и аргона. Анализ этих данных приводит к выводу, что наличие кислорода в основной цепи полимера и такие заместители, как $OH, COOH, N(C_6H_4)_2$ уменьшают стойкость полимеров в плазме (таблица 7.1).

⁷ Подробнее о радиоллизе, фотоллизе и плазмоллизе полимеров см. А.И. Максимов, А.В. Хлюстова «Нетрадиционные технологические процессы модифицирования свойств материалов» Учебное пособие Иваново 2008г.

Таблица 7.1. Относительная устойчивость некоторых полимеров в плазме Ar и N₂

№	Устойчивые полимеры	Неустойчивые полимеры
1	Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$	Полиоксиметилен $(-CH_2-O-)_n$ Эффект аргоновой плазмы более жесткий
2	Полистирол $(-CH_2-C(C_6H_5)H-)_n$	Ацетат целлюлозы $(-C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3-)_n$ Эффект аргоновой плазмы более жесткий
3	Полиэтилентерефталат $(-O-(CH_2)_2-O-CO-(C_6H_4)-CO-)_n$	Политетрафторэтилен $(-CF_2-CF_2-)_n$
4	Полиакрилонитрил $(-CH_2-C(CN)H-)_n$	
5	Найлон-6 $(-(CH_2)_5-CO-NH_2-)_n$	

С другой стороны было исследовано травление большого ряда полимеров пучками ионов Ar^+, O^+ , а также, кислородной плазмой. Оказалось, что при энергии ионов 300 эВ и 500 эВ энергия химической связи в полимерной цепи не оказывает существенного влияния на скорость процесса. В то же время наблюдается связь скорости травления с соотношением чисел атомов углерода и кислорода в элементарном звене цепи.

$$V \propto \frac{N}{N_c - N_o},$$

где N, N_c, N_o - полное число атомов, а также числа атомов углерода и кислорода в элементарном звене цепи.

Однако, в случае кислородной плазмы такой связи не наблюдалось.

Были измерены скорости травления 40 полимеров в плазме O₂ и смеси CF₄+ O₂. Давление кислорода составляло 0.55 торр. Двухдюймовая кремниевая пластина покрывалась пленкой полимера и располагалась в центре алюминиевой пластины (4x12x1/2 дюйма) на дне реактора. Каждый образец подвергался травлению в течение 2 мин. Температура образцов поддерживалась равной 35±1⁰С. Толщина пленки в центре образца измерялась до и после травления. Начальная толщина пленки составляла от 0.3 мкм до 1.1 мкм. Анализ результатов измерений был проведен отдельно для полимеров деструктурирующихся и сшивающихся под действием излучений высокой энергии. При этом предполагалось, что в случае деструктурирующихся полимеров лимитирующей стадией плазмолиза является разрыв основной или боковой цепи, но в случае сшивающихся она может быть разной для разных полимеров. Исследователи пришли к выводу, что стабильный в плазме полимер должен обладать прочными связями как в главной цепи, так и в ответвлениях. Отрыв заместителей активирует цепь,

ускоряя ее распад; однако удаление слабых связей от основной цепи ослабляет эффект. Введение ароматических групп стабилизирует полимер в плазме. Роль полярных групп в этом отношении менее ясна. Ароматические (а возможно и полярные) группы действуют как катализаторы безизлучательного распада возбужденных кислородных атомов. Важное наблюдение заключается также в том, что положение реактивных связей является критическим. Удаление таких связей от основной цепи (по боковой цепи) приводит к уменьшению скорости травления.

Эти выводы согласуются с другими экспериментальными данными. Как и в предыдущей работе, процесс осуществлялся в объемном реакторе. Разряд возбуждался на частоте 13.56 МГц с помощью внутренних электродов. Образцы прикрывались с боковых сторон алюминиевыми щитками, игравшими роль «ловушек Фарадея», экранирующих обрабатываемый материал от действия ионной бомбардировки. В этих условиях основную роль должны играть реакции нейтральных активных частиц. Пленки полимеров толщиной 1-2 мкм осаждались на кремниевые пластины из растворов. Рабочее давление кислорода составляло 0.55 торр. Скорость травления контролировалась в ходе процесса методом лазерной интерферометрии. Кроме того, толщина пленки измерялась до начала процесса и после его окончания. Термостатирования образцов не проводилось

Корреляции скорости плазменного травления полимеров с их термической стабильностью найдено не было. Было найдено, что полимеры с ароматической структурой травятся в 2 – 4 раза медленнее. Наличие ароматической структуры в боковых цепях также дает подобный эффект. Введение гетероатома азота в боковую группу или атома кислорода в главную цепь не существенно влияет на плазменную стойкость полимера. Замещение части атомов водорода на фтор также не меняет принципиально стойкости ВМС. Их характеристики остаются в пределах, данных для полимеров без ароматики.

Связь структуры полимеров с эффективностью их травления была исследована при их обработке в планарном реакторе. Образцы размещались на изолированном столике, находящемся над нижним электродом. Температура столика поддерживалась с точностью ± 2 К. Использовалась рабочая температура 26⁰С. На столик можно было подавать положительный или отрицательный потенциал для реализации режима ионного травления. Полученные результаты показали, что и в режиме работы планарного реактора влияние химической структуры ВМС на его плазменную устойчивость подобно описанному выше. Полимеры, содержащие ароматические группы (особенно в основной цепи), травятся медленнее. Электроотрицательные группы и фрагменты повышают устойчивость полимера. Сополимер стирола и акрилонитрила даже при малом содержании ароматических компонент, травится почти так же, как и стирол. При этом уменьшение давления газа и переход к режиму интенсивной ионной

бомбардировки уменьшает влияние химической структуры полимера на скорость травления.

7.2. Кинетические гравиметрические кривые

Данные предыдущего раздела базировались на результатах измерений скоростей процесса, усредненных за сравнительно большой промежуток времени (несколько минут). При этом образцы располагались на стеклянной стенке разрядной трубки (в случае тлеющего или ВЧ – разряда), на электроде или на столике вблизи электрода в ВЧ – разряде. Во многих случаях образцы термостатировались. Непрерывный контроль массы образцов в ходе процесса показал, что вид начальных участков кинетических кривых может быть достаточно сложным. Прежде чем как-то их оценивать, отметим, что частично усложнение связано и с условиями эксперимента. Схема проведения эксперимента с непрерывным контролем массы образца показана на рис.7.1

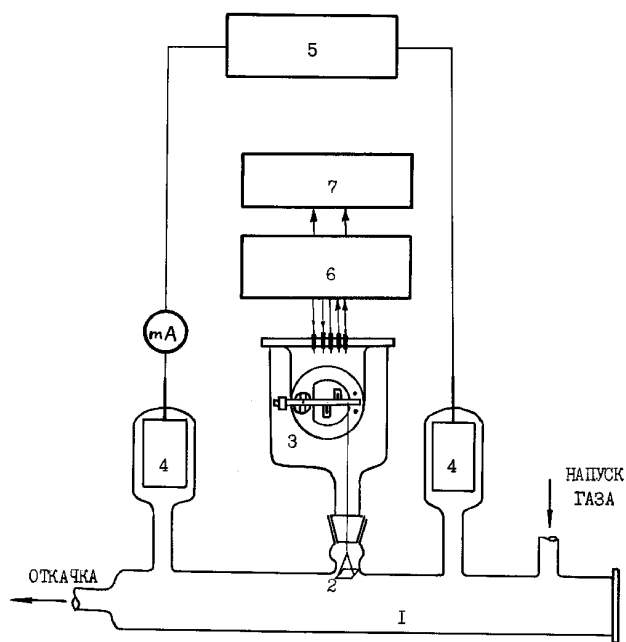


Рис.7.1. Схема гравиметрической установки. На рисунке обозначено: 1 – разрядная трубка, 2 – образец, 3 – магнитоэлектрические микровесы, 4 – электроды, 5 – высоковольтный выпрямитель, 6 – измерительный блок весов, 7 – двухкоординатный самописец

В этих экспериментах маленький образец в виде тонкой круглой пластинки диаметром около 10 мм подвешивался на тонкой диэлектрической нити так, чтобы его поверхность составляла единое целое с поверхностью внутренней стенки разрядной трубки. При этом можно считать, что потоки всех активных частиц, включая заряженные частицы, на поверхность будут такими же, как их потоки на основную стенку разрядной трубки. Это значит,

что можно пользоваться результатами всех измерений и расчётов, выполненных для сплошной цилиндрической разрядной трубки.

Однако, образец, подвешенный на тонкой нити к весам, имеет очень плохой теплообмен с окружающей средой, что соответствует не только отсутствию стабилизации температуры, но и длительному времени тепловой релаксации. Тем не менее, как будет показано ниже, многие качественные особенности получаемых таким образом кинетических кривых не могут быть объяснены этим фактом.

Указанным методом исследовалось травление полиэтилентерефталата в инертной и молекулярной плазме. Следует подчеркнуть, что изменение природы плазмообразующего газа сопровождалось качественными изменениями вида кинетических кривых (рис. 7.2-7.3). Так, если в водородной плазме скорость травления ПЭТФ практически постоянна во времени, то в инертных газах процесс замедляется, а в азотной и окислительной плазме на начальных участках масса образцов возрастает.

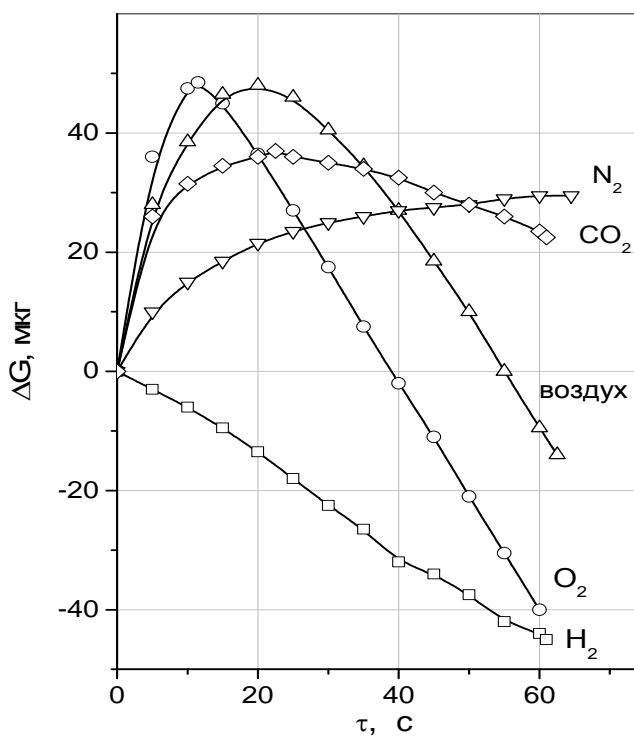


Рис.7.2. Травление полиэтилентерефталата в молекулярной атмосфере

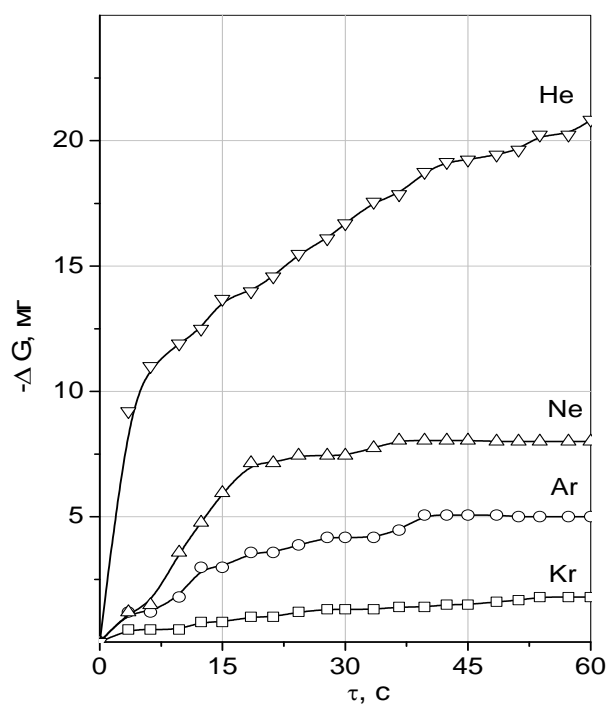


Рис.7.3. Травление полиэтилентерефталата в инертной атмосфере

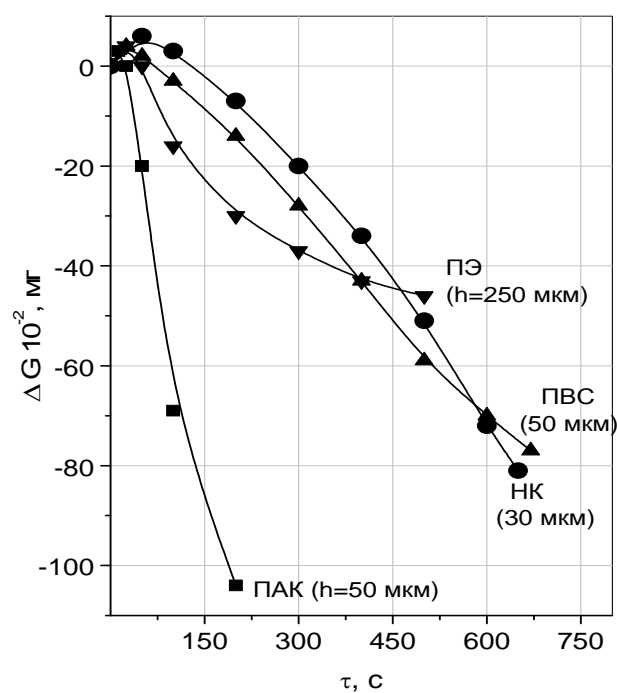


Рис.7.4. Гравиметрические кривые, полученные для разных материалов (полиэтилен, поливиниловый спирт, натуральный каучук, полиакриловая кислота). В скобках указана толщина плёнки. Ток разряда 13 мА, давление кислорода 350 Па

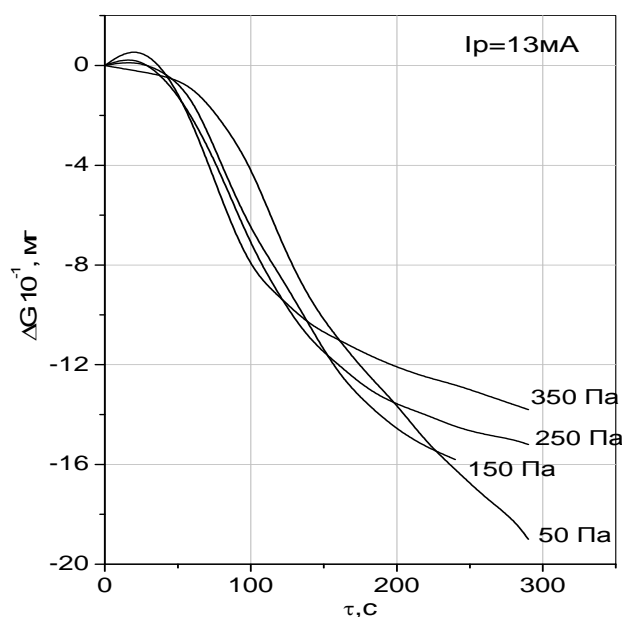


Рис.7.5. Гравиметрические кривые окисления поливинилового спирта в зависимости от давления кислорода

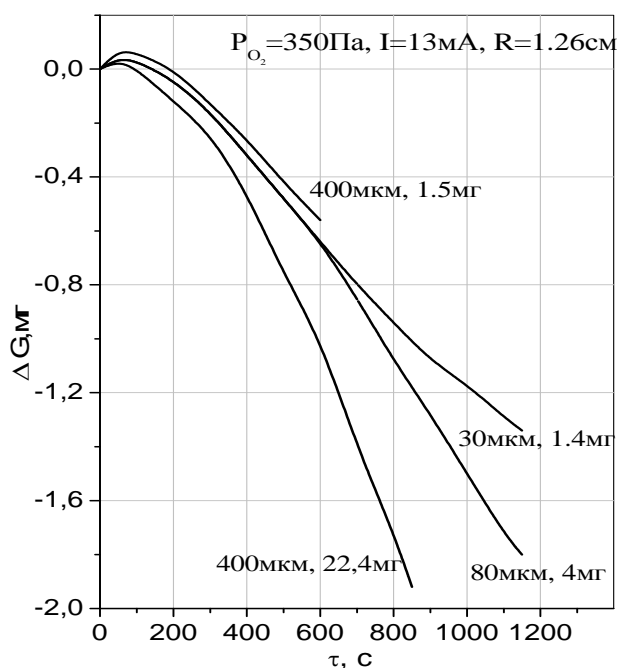


Рис.7.6. Гравиметрические кривые плазменного окисления натурального каучука в зависимости от толщины плёнки полимера

Гравиметрические исследования окисления ряда полимеров в активной зоне кислородной плазмы и в ее потоковом послесвечении были проведены в большой серии работ. Использованное в этих экспериментах расположение образца в зоне плазмы показано на рис. 7.1, а характерные результаты измерений – на рис. 7.4 – 7.7. Независимо от интерпретации этих зависимостей, можно утверждать, что на ход брутто процесса оказывают влияние, как химизм полимера, так и внешние параметры (давление и поток

кислорода, ток разряда, толщина пленки полимера). Нужно отметить следующие характерные особенности гравиметрических кривых:

- как правило, на начальной стадии процесса наблюдается возрастание массы образца;
- длительность начального участка от момента зажигания разряда по точки пересечения кривой с осью абсцисс составляет в условиях описываемых экспериментов около 1 минуты, но в сильной степени зависит от конкретных условий процесса;
- вид кривых не может быть объяснен при учете влияния только изменения температуры образца, ибо в этом случае это должны быть выпуклые кривые, выпрямляющиеся при больших временах процесса;
- диапазон скоростей брутто процесса в области выхода на стационарное состояние для исследованных полимеров составляет около порядка величины;
- относительное возрастание массы образцов близкой химической структуры (полиэтилен, докозан) выше для докозана (парафина), а в условиях обработки в послесвечении выше, чем в активной зоне плазмы;
- рост массы образцов в начальный период плазмолиза наблюдается как для полиолефинов, так и для полимеров с кислородсодержащими функциональными группами.

Рост массы в условиях окислительной плазмы находит очевидное простое объяснение. Это присоединение кислорода к макромолекулам с образованием новых функциональных групп, которые в последующем ходе процесса могут разрушаться, давая газообразные продукты (прежде всего это оксид и диоксид углерода и пары воды). В таких простых случаях, как плазменное окисление парафинов (докозана) и полиолефинов, не имеющих собственных кислородсодержащих групп, такая гипотеза находит достаточно надежное подтверждение. Так данные ИК - спектроскопии подтверждают образование в этих случаях гидроксильных и карбоксильных групп. Также экспериментально показано, что предварительное термическое окисление полиэтилена влияет на его поведение в кислородной плазме (рис. 7.8). С ростом степени предварительного окисления максимум на гравиметрической кривой уменьшается, а затем исчезает полностью. При этом несколько возрастает скорость окисления на квазистационарном участке. В то же время ряд других экспериментальных данных не поддаются столь простой трактовке. Так, сопоставление кинетических кривых плазменного окисления ПЭ, ПВС, ПАК и каучука показывает, что наличие кислородсодержащих групп в исходной макромолекуле отнюдь не приводит к исчезновению максимума и, следовательно, не эквивалентно предварительному окислению полиолефинов. В то же время скорость процесса в квазистационарной фазе в сильной степени зависит от природы (начальных) кислородсодержащих групп в полимере.

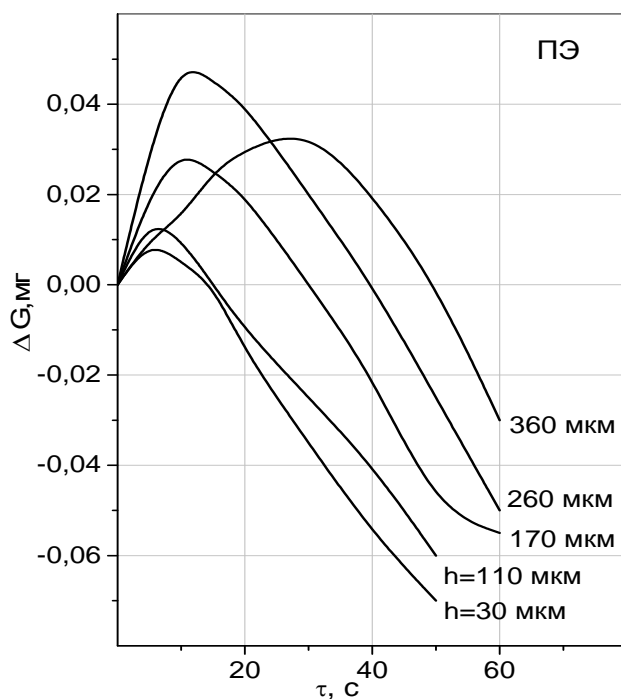


Рис. 7.7. Кинетические гравиметрические кривые окисления полиэтилена в зависимости от толщины плёнки образца

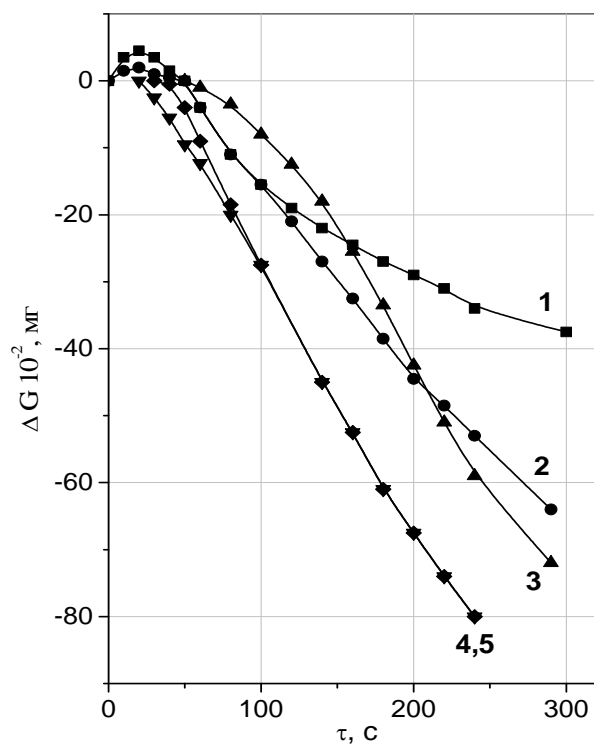


Рис. 7.8. Влияние степени предварительного термического окисления полиэтилена на кинетику его окисления в кислородной плазме. 1 – исходный полиэтилен; 2, 3, 4, 5 – степени предварительного окисления равны, соответственно, 1%, 3,8%, 5,6%, 9%

7.3. Кинетика накопления газообразных продуктов

Первичным актом действия плазмы на высокомолекулярные соединения является поглощение кванта энергии макромолекулой. Образующееся при этом возбуждённое состояние может мигрировать по цепи, прежде чем приведёт к разрыву той или иной связи в цепи. В результате такого разрыва связей появляются макрорадикалы, двойные связи, сшивки и такие газообразные продукты, как водород, метан и оксид углерода. Образование ряда других газообразных продуктов является следствием ряда последовательных процессов, включающих образование в макроцепи новых функциональных групп. Естественно ожидать, что в первом случае из-за постепенного увеличения степени превращения макромолекул поверхностного слоя будет наблюдаться замедление скорости образования продуктов.

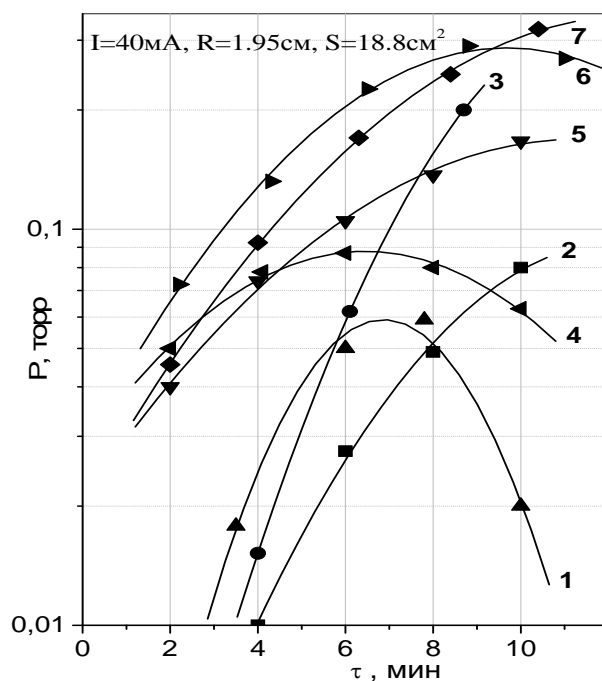


Рис. 7.9. Накопление кислородсодержащих продуктов при обработке в аргонной плазме ПВС и ПАК: 1 – O₂ (ПАК), 2 – H₂O (ПВС), 3 – H₂O (ПАК), 4 – CO (ПАК), 5 – CO (ПВС). 6 – H₂ (ПАК), 7 – H₂ (ПВС)

Действительно, опыт показывает, что выделение водорода при обработке полиолефинов в плазме благородных газов носит затухающий характер. Однако в случае поливинилового спирта и полиакриловой кислоты такой эффект не наблюдался. Линейное возрастание количества водорода наблюдалось в процессе обработки порошка полиэтилена. Более сложный характер носит накопление кислородсодержащих продуктов при обработке в аргонной плазме ПВС и ПАК. Так, выделение кислорода и паров воды характеризуется большим индукционным периодом (рис. 7.9).

Были исследованы начальные скорости выделения газообразных продуктов при плазменной окислительной деструкции полиолефинов и

соотношение в них углерода, водорода и кислорода. Элементный состав газообразных продуктов свидетельствует о том, что только в случае докозана можно говорить о последовательном отщеплении элемента цепи предельного углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В остальных случаях наблюдается избыток углерода в газообразных продуктах. Это возможно только в том случае, если на начальной стадии процесс идет с участием примесных двойных связей, входящих в структуру макромолекулы.

Таблица 7.2. Элементарный состав газообразных продуктов деструкции некоторых полимерных материалов

	Докозан	Полиэтилен	Полипропилен	Полиизобу- тилен	Фоторезист
H:C	2:1	1:1	1:1	1:1	1:2
H:O	1:1	2:5	2:3	1:2	1:4
C:O	1:2	2:5	2:3	1:2	1:2

Таблица 7.3. Скорость выделения газообразных продуктов ($10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) в начальный период обработки полимеров в кислородной плазме ($P = 1$ торр, $R = 1.95 \text{ см}$, $I=40 \text{ мА}$)

Полимер	O_2 (расход)	CO_2	CO	H_2O	H_2	HCl
Докозан	27	10	3	9	2	
Полиэтилен	28	15	2	8	2	
Изо-полипропилен	31	18	16	6	1.2	
Изо-полибутилен	12	10	3	6.5	1	
Поливиниловый спирт	9	13	1.5	9		
Полиакриловая кислота	3	6	1	3	1.5	
Поливинилхлорид	9	3	5	3	2	11

Скорости газовой выделения при деструкции некоторых полимеров под действием кислородной плазмы приведены в таблице 7.3. В согласии с гравиметрическими измерениями эти данные показывают, что при фиксированных внешних параметрах системы скорости окисления разных карбоцепных полимеров могут различаться до порядка величины.

7.4. Накопление функциональных групп и макрорадикалов

Кинетика накопления функциональных групп в процессе плазмоллиза ВМС исследовалась на примере окисления полиэтилена и докозана в плазме O_2 и её послесвечении. Докозан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) является хорошей моделью полиэтилена и в то же время не содержит боковых метильных групп и

двойных связей. Его обработка в кислородной плазме и в её послесвечении приводит к качественно одинаковым изменениям ИК - спектров поглощения. Интенсивности собственных полос поглощения уменьшается, и появляются полосы, отвечающие валентным колебаниям гидроксильных и карбонильных групп. Изменение оптической плотности полос поглощения, отвечающих карбонильным и гидроксильным группам, в процессе обработки докозана кислородной плазмой показано на рис.7.10. Наблюдаемой при больших временах падение оптической плотности объясняется уменьшением толщины пленки.

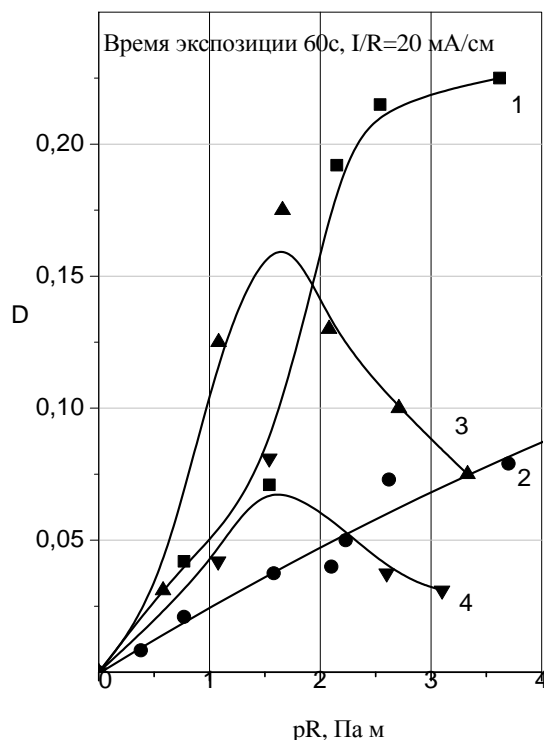


Рис. 7.10. Изменение оптической плотности полос поглощения карбонильных (1, 3) и гидроксильных (2,4) групп с давлением кислорода при экспозиции докозана в зоне плазмы (1,2) и в послесвечении (3,4)

7.5. Зависимость скорости плазмолиза от параметров разряда

Увеличение мощности разряда, естественно, сопровождается возрастанием скоростей инициируемых плазмой процессов. Однако, получаемые экспериментально количественные соотношения довольно разнообразны. Так как скорость плазменной окислительной деструкции ВМС увеличивается с температурой, большую роль играет тепловой режим обработки. Так, при плохом теплообмене обрабатываемых образцов с окружающей средой, наблюдается быстрое ускорение деструкции вплоть до возникновения неустойчивостей, приводящих к сквозному прогоранию образцов. В то же время при термостатировании образца скорость брутто

процесса изменения массы полимера может расти с током разряда гораздо медленнее, чем линейно (рис. 7.11).

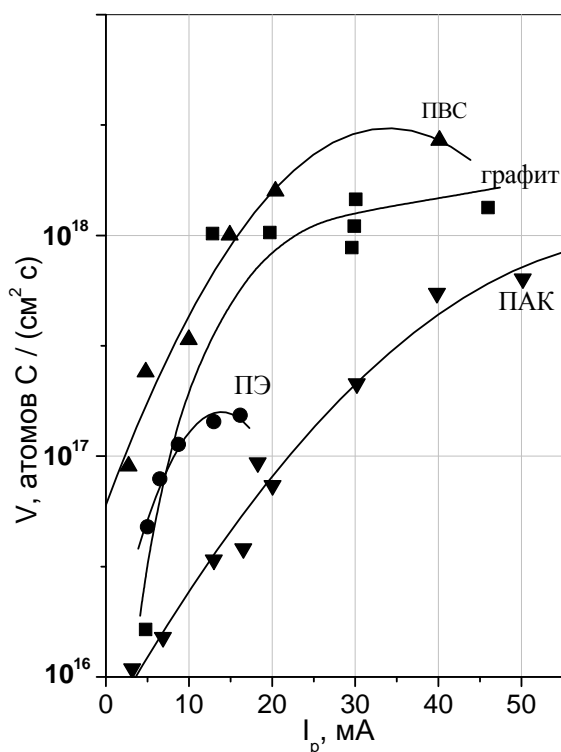


Рис. 7.11. Зависимость скоростей травления некоторых полимеров (поливиниловый спирт, графит, полиэтилен, полиакриловая кислота) от тока разряда. Условия экспериментов: $P=150$ Па, поток кислорода $40 \text{ см}^3/\text{мин}$, радиус разрядной трубки $R=1.4 \text{ см}$

Экспериментально наблюдаемые зависимости скоростей деструкции полимеров от давления плазмообразующего газа и рассеиваемой в плазме мощности качественно одинаковы для разных полимеров. Однако количественные характеристики процесса могут существенно изменяться с химизмом и структурой ВМС. Так, скорость окисления ПВС имеет пологий максимум при давлении около 100 Па. Замена гидроксильных групп на карбоксильные не только уменьшает скорость окислительной деструкции полимера почти на порядок величины, но и приводит к тому, что в диапазоне давлений до 300 Па максимум скорости еще не наблюдается (рис. 7.12).

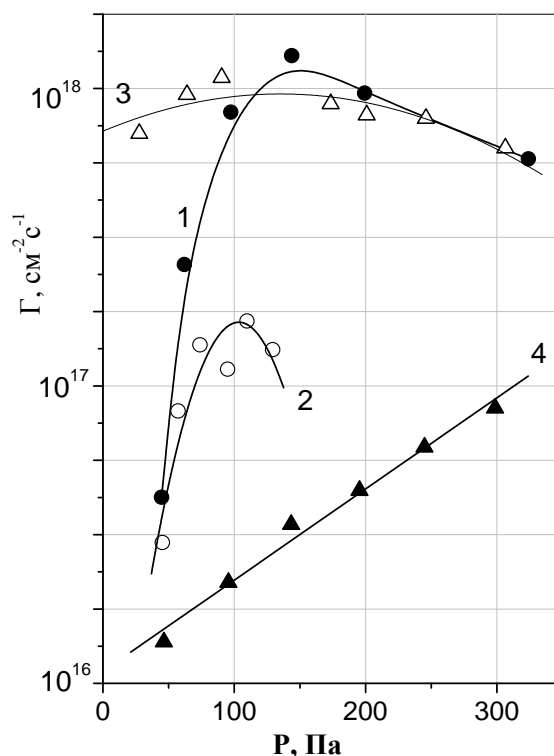


Рис. 7.12. Зависимость скорости плазмоокислительной деструкции полимеров от давления кислорода; 1 – графит, 2 – полиэтилен, 3 – поливиниловый спирт, 4 – полиакриловая кислота; поток кислорода 40 см³/мин, радиус разрядной трубки $R = 1,4$ см; ток разряда $I_p = 13$ мА

Окисление графита

Графит можно рассматривать как простейший аналог карбоцепных полимеров, в цепи которого полностью отсутствует водород. В связи с этим представляет интерес сопоставление его поведения в неравновесной плазме с поведением полимеров, прежде всего карбоцепных

Окисление графита в неравновесной плазме было исследовано раньше, чем было начато систематическое изучение плазмолиза полимеров. Плазменное окисление графита по своим закономерностям подобно соответствующим процессам с участием карбоцепных полимеров, хотя его химизм несомненно проще. В качестве газообразных продуктов выделяются оксид и диоксид углерода. В ранних работах было найдено, что процесс окисления графита в кислородной плазме низкого давления мало чувствителен к микроструктуре образца. Изменение его истинной поверхности от 10 до 1000 м²/г не приводит к заметному изменению скорости окисления. Окисление сопровождается образованием на поверхности графита шестигранных или конических ямок травления. Процесс идет как в активной зоне плазмы, так и в послесвечении. Кинетические закономерности процесса зависят от способа его реализации. При размещении образца на электроде скорость окисления возрастает с давлением кислорода, но при размещении образца на пластине, находящейся под плавающим потенциалом

или заземленной, эффект был противоположный (давление кислорода 0.02-0.15 торр). В то же время более поздние гравиметрические исследования показали прохождение скорости окисления графита через максимум при давлении кислорода около 1 мм.рт.ст (рис. 7.12). Рост рассеиваемой в плазме мощности приводит к возрастанию скорости окисления графита. При этом абсолютные значения скоростей в очень сильной степени зависят от конкретных условий эксперимента. По абсолютной величине скорости данные разных авторов расходятся чрезвычайно сильно (рис. 7.13).

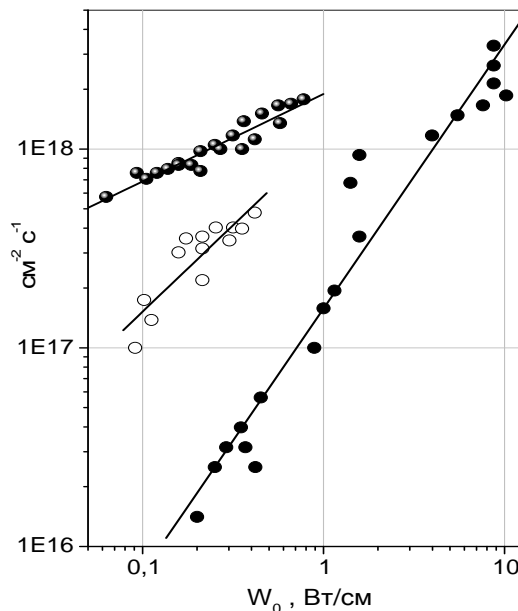
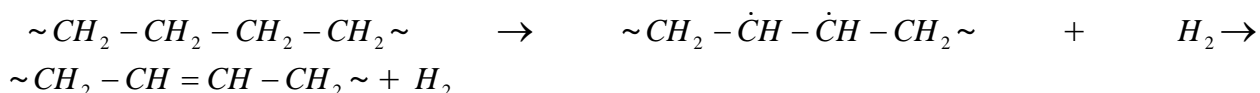


Рис. 7.13. Скорость окислительной деструкции графита в неравновесной плазме в зависимости от рассеиваемой в разряде мощности по (данным разных авторов)

7.6. Накопление радикалов, сшивок и двойных связей в полимерах под действием неравновесной плазмы

При взаимодействии неравновесной плазмы с макромолекулами происходят два вида процессов. Химически активные частицы, такие как атомы кислорода или возбуждённые молекулы кислорода, попадая из зоны плазмы на поверхность обрабатываемого материала, могут вступать в непосредственное взаимодействие с макромолекулой, приводя к образованию в макроцепи новых функциональных групп. В случае окислительной плазмы это кислородсодержащие группы, такие как карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и др. С другой стороны воздействие различных активных агентов плазмы (поглощение квантов УФ – излучения, ионная бомбардировка, дезактивация возбуждённых частиц) приводят к возбуждению макромолекулы, причём это возбуждённое состояние может мигрировать вдоль цепи. Таких мигрирующих возбуждённых состояний может быть несколько. При сложении таких

возбуждений, происходящих по закону случая, в этом месте может произойти разрыв валентной связи. Если в цепи карбоцепного полимера разрывается связь $C-H$, выделяется атомарный водород и образуется алкильный макрорадикал $\sim CH_2 - \dot{C}H - CH_2 \sim$. При разрыве $C-C$ связей в основной цепи возникают макрорадикалы с молекулярной массой меньшей молекулярной массы исходной макромолекулы. Наличие заместителей в основной цепи карбоцепного полимера увеличивает число возможных радикалов. В целом же набор макрорадикалов, образующихся из данной макромолекулы, зависит исключительно от свойств самой макромолекулы и практически не зависит от процессов, ведущих к образованию макрорадикалов (радиационно – химические, фотохимические или плазмохимические). Из-за наличия сегментальной подвижности полимерных цепей возможен такой процесс, как рекомбинация макрорадикалов. При этом образуется химическая связь между разными макромолекулами – сшивка. Наконец, если в результате возбуждения макромолекулы происходит разрыв двух $C-H$ связей у соседних (по макроцепи) атомов углерода, выделяется молекулярный водород, а соседние свободные валентности замыкаются. В макроцепи образуется двойная связь.



Накопление в поверхностном слое свободных радикалов, двойных связей и сшивок, как и образование новых функциональных групп, влияет на поверхностные свойства полимера. Если кислородсодержащие функциональные группы улучшают смачиваемость и адгезионные свойства поверхности, то накопление двойных связей и сшивок влияет на физико-механические свойства поверхностного слоя (разрывные напряжения, удлинение при разрыве) и его термические свойства.

Зависимости эффективности накопления свободных радикалов и двойных связей от параметров разряда показаны на рис. 7.14 – 7.18. При малых временах плазменного воздействия рост концентрации радикалов и двойных связей близок к линейному. Однако со временем наблюдается насыщение. Причина его в том, что процесс ограничен тонким поверхностным слоем в доли микрон. Постепенно всё большая часть макромолекул, расположенных в этом слое, вступает в реакцию, так что наступает естественное насыщение. Рост тока вызывает (в области небольших плотностей тока) возрастание скорости процесса близкое к линейному.

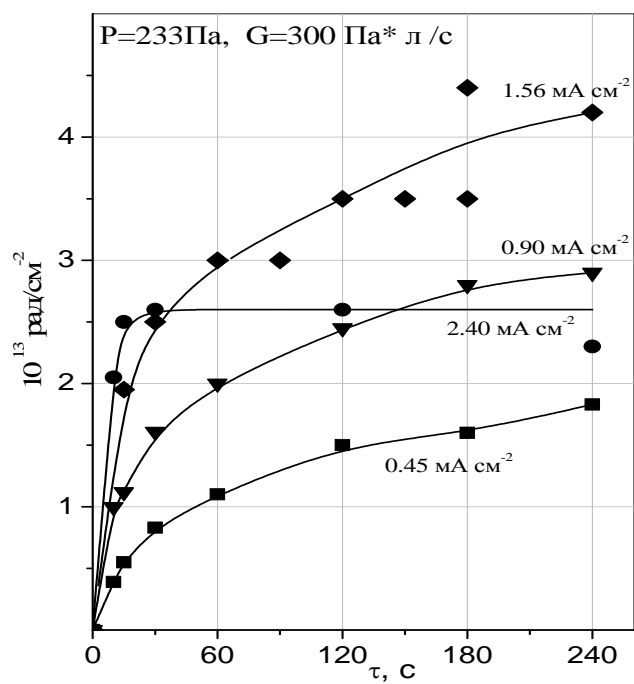


Рис. 7.14. Накопление свободных радикалов в полиэтилентерефталате под действием плазма аргона при давлении 233Па и потоке газа 300Па·л/с

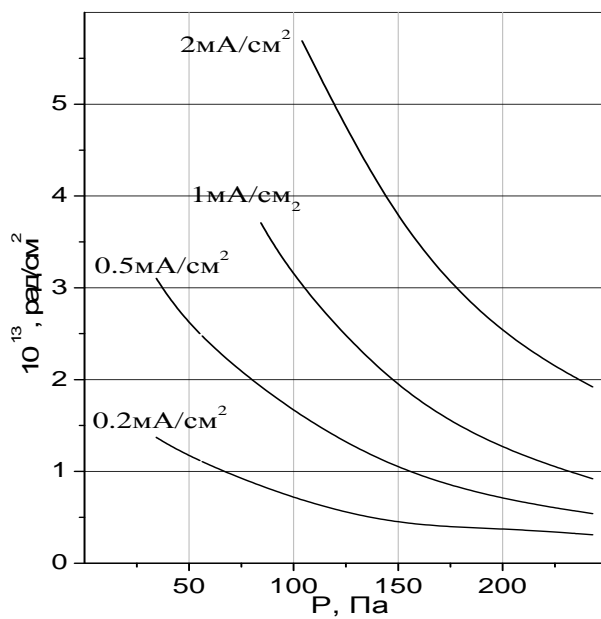


Рис.7.15. Зависимость предельного количества радикалов, образующихся в поверхностном слое полиэтилентерефталата под действием аргоновой плазмы, от давления аргона

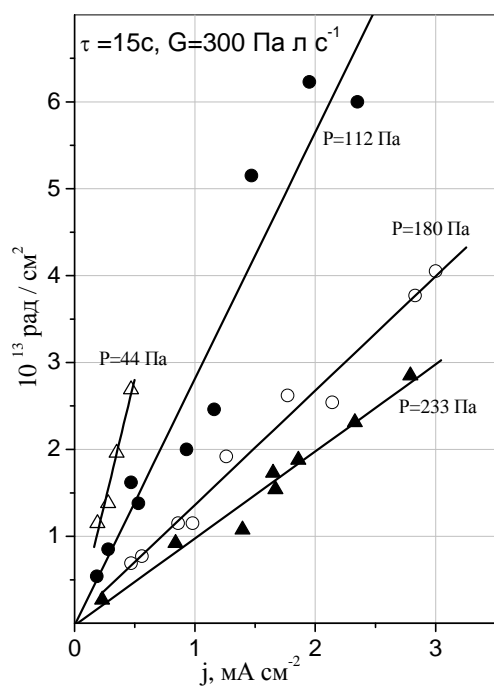


Рис. 7.16. Концентрации свободных радикалов, образующихся в поверхностном слое полиэтилен-терефталата под действием плазмы аргона в зависимости от плотности тока. Время обработки 15 с, поток газа 300 Па·л/с. Давление в паскалях указано на графике

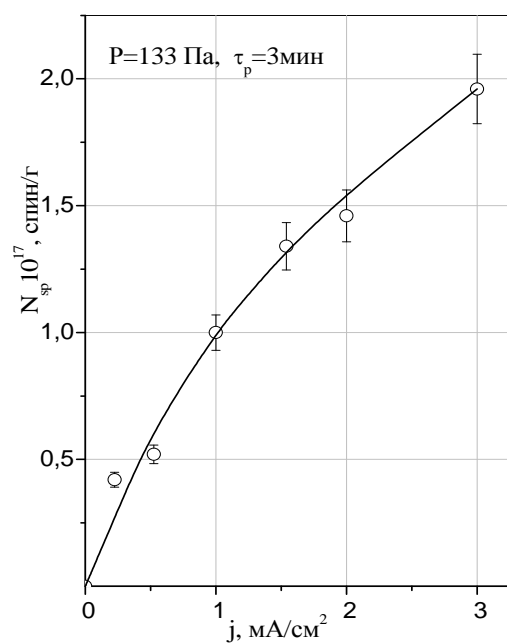


Рис. 7.17. Зависимость концентрации свободных радикалов в хлопке от плотности тока разряда в аргоне. Давление аргона 133 Па, время обработки 3 минуты

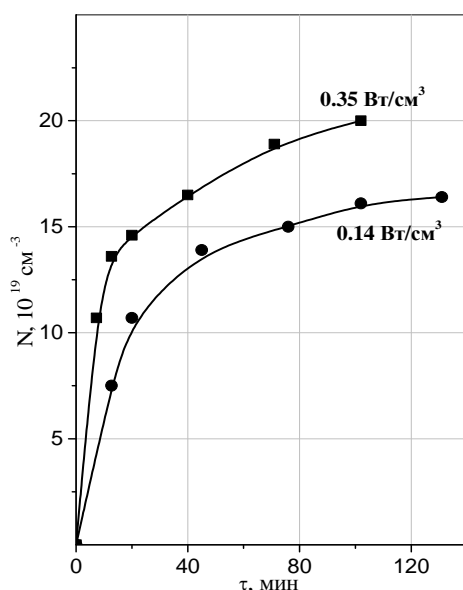


Рис. 7.18. Накопление трансвиниленовых двойных связей в полиэтилене под действием разряда в воздухе при разных удельных мощностях

Процесс накопления радикалов с большей эффективностью идёт при низких давлениях. Это связано с большой ролью квантов УФ – излучения, выход которых с ростом давления уменьшается.

7.7. Температурная зависимость скорости плазмолиза

Полимерные материалы, подвергаемые действию плазмы, нагреваются. Естественен вопрос, а как связана с температурой материала скорость его иницируемого плазмой модифицирования. В традиционной химической кинетике единственный вид температурной зависимости – уравнение Аррениуса:

$$K = K_0 \exp(-E_a / kT),$$

где E_a – энергия активации процесса.

Откуда взялось уравнение Аррениуса и в чём его смысл?

Для протекания химической реакции и образования нового продукта необходимо преодоление некоторого энергетического барьера. Естественно, что процесс пойдёт только в том случае, если у реагирующих частиц есть запас энергии, достаточный для преодоления барьера. Это может быть какая – либо из химически активных степеней свободы – поступательные, колебательная или электронная. Классическая химическая кинетика рассматривает системы очень близкие к равновесному состоянию. При этом распределение энергии по степеням свободы и внутри каждой из них практически не отклоняется от равновесного, т.е. является максвелл – больцмановским. Это значит, что доля частиц, способных преодолеть указанный энергетический барьер, а значит и скорость процесса преодоления

барьера – скорость химической реакции экспоненциально связана с высотой барьера больцмановским экспоненциальным множителем. Именно этот множитель и появляется в уравнении Аррениуса.

Неравновесная плазма характеризуется тем, что энергетические распределения по каждой из степеней свободы разные. Все они не максвелл – больцмановские с разными средними энергиями, Особенно велико различие средних энергий электронного газа и газа тяжёлых частиц. Естественнo, что химические процессы, осуществляемые в такой плазме, не могут описываться уравнением Аррениуса. Однако, есть и другие особые обстоятельства.

Процесс плазмолиза многостадийный. В качестве первой стадии можно рассматривать образование химически активных частиц в зоне плазмы. Вторая стадия – транспорт этих частиц к поверхности материала. Далее идёт адсорбция активных частиц поверхностью обрабатываемого материала, их взаимодействия на поверхности, диффузия вглубь материала и взаимодействия в его приповерхностном слое. Первые две стадии протекают совершенно независимо от температуры материала. Однако остальные стадии связаны с температурой образца. Более того, они могут подчиняться уравнениям типа уравнения Аррениуса с этой температурой в показателе экспоненты.

Итак, на поверхность обрабатываемого материала идёт поток химически активных частиц, величина которого никак не связана с температурой этого материала. Однако дальнейшая их судьба может зависеть от температуры. В предельном случае все попадающие на поверхность активные частицы могут вступать в химическое взаимодействие, приводящее к целевому результату. В этом случае изменение температуры образца никак не повлияет на результат плазмолиза. Эта предельная скорость плазмолиза зависит только от процессов в объёме плазмы. Ясно, что единственным условием достижения такого предельного результата является отсутствие потерь активных частиц на всех промежуточных стадиях. Если это не так, и ответвляющиеся потоки гибели активных частиц (Γ_1' и т.д.) не равны нулю, появится температурная зависимость величины конечного потока (на рис. 7.19 это поток Γ_3). Отметим, что ответвляющиеся потоки это дезактивация, рекомбинация активных частиц и, в общем случае, любые процессы, не ведущие к конечному результату. Легко видеть, что смысл температурной зависимости здесь также необычный. Пусть все потоки связаны с соответствующими концентрациями (n_0 , n_1 , n_2) аррениусовскими соотношениями со своими энергиями активации. Если эти энергии активации для прямого потока и ответвления различны, изменение температуры будет менять долю гибнущих частиц, причём в принципе возможно как её возрастание, так и уменьшение. Таким образом, влияние температуры сводится к перераспределению исходного (не зависящего от температуры) потока между целевым и побочными процессами. В этом случае аррениусовское соотношение для брутто процесса может вообще не выполняться.

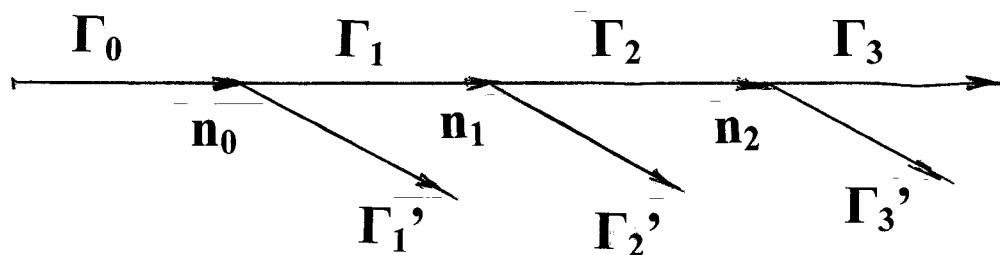


Рис. 7.19. Распределение потоков при многостадийном плазмохимическом процессе

Эффективные энергии активации

К настоящему времени выполнен большой объем исследований влияния температуры на кинетические характеристики взаимодействия плазмы с полимерами. Как правило, измеряется температурная зависимость скорости убыли массы полимера, хотя имеются данные и для кинетики образования газообразных продуктов. Традиционная обработка экспериментальных температурных зависимостей скоростей плазмоллиза полимеров предполагает применимость аррениусовского соотношения (линейность зависимости логарифма скорости от обратной температуры). Однако, как показывает опыт, линейность экспериментальных зависимостей в аррениусовских координатах отнюдь не является правилом (рис. 7.20-7.26). Как видно из приведённых данных, линейность экспериментальных зависимостей в аррениусовских координатах наблюдается лишь в некоторых случаях и с большим разбросом экспериментальных точек. В общем случае эксперимент показывает нелинейную зависимость, причём кривая может быть и выпуклой и вогнутой. В некоторых случаях изменение наклона зависимости происходит довольно резко, так что можно говорить о двух линейных участках и разными наклонами. Формально можно рассматривать два значения энергии активации процесса в разных температурных интервалах.

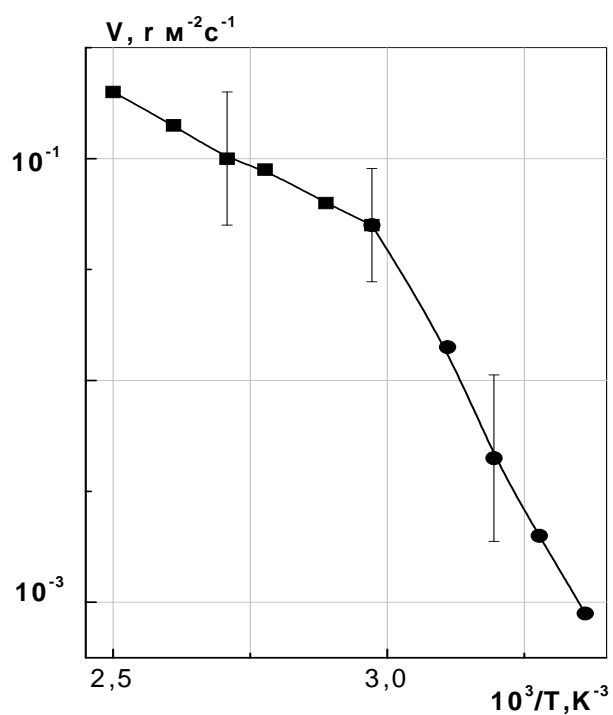


Рис. 7.20. Зависимость скорости травления поливинилхлорида от температуры образца

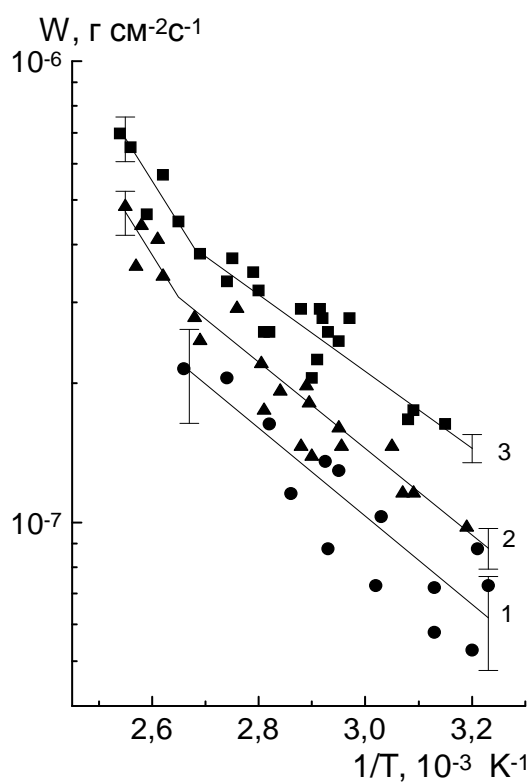


Рис. 7.21. Скорость убыли массы пленки полиэтилентерефталата как функция температуры. Давление газа 50 Па, ток разряда 20 (1), 50 (2) и 80 мА (3)

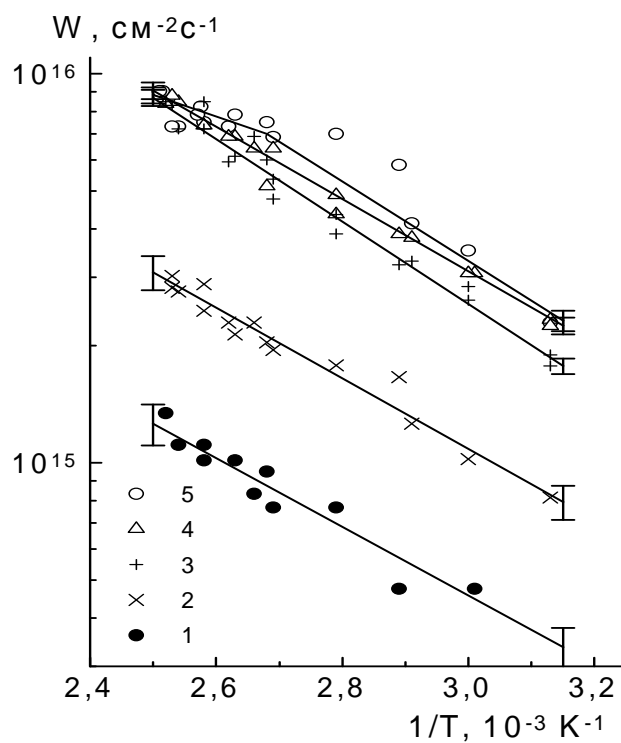


Рис. 7.22. Скорости образования H_2 (1), H_2O (2), CO (3), CO_2 (4) и расходования O_2 (5) для пленки полиэтилентерефталата. Давление газа 50 Па, ток разряда 80 мА

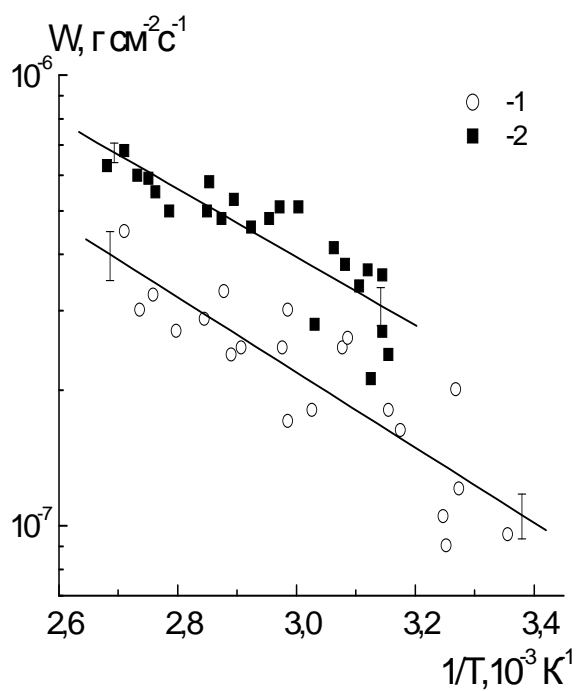


Рис. 7.23. Скорость убыли массы пленки полиэтилена при действии плазмы кислорода. (1) – $P = 50$ Па, (2) – $P = 200$ Па. $I = 50$ мА

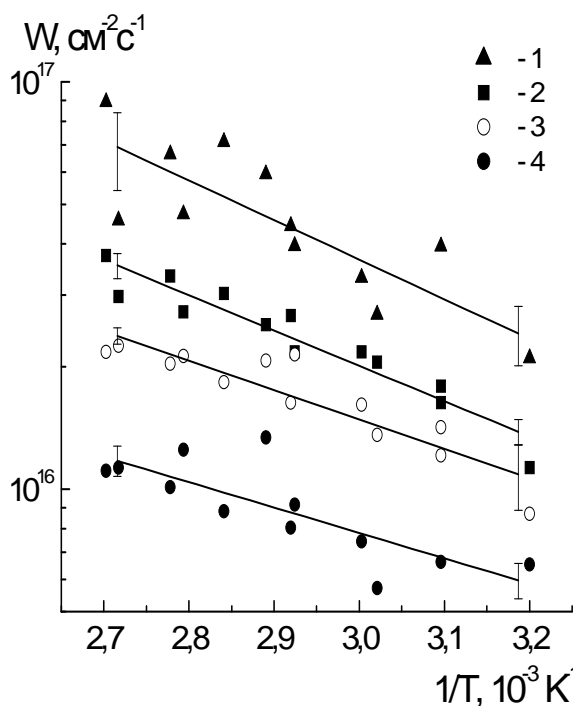


Рис. 7.24. Скорость расходования $O_2(1)$ и образования газообразных продуктов $CO_2(2)$, $H_2O(3)$, $H_2(4)$ при действии плазмы кислорода на пленку полиэтилена. Давление 200 Па, ток разряда 50 мА. СО в продуктах не регистрируется

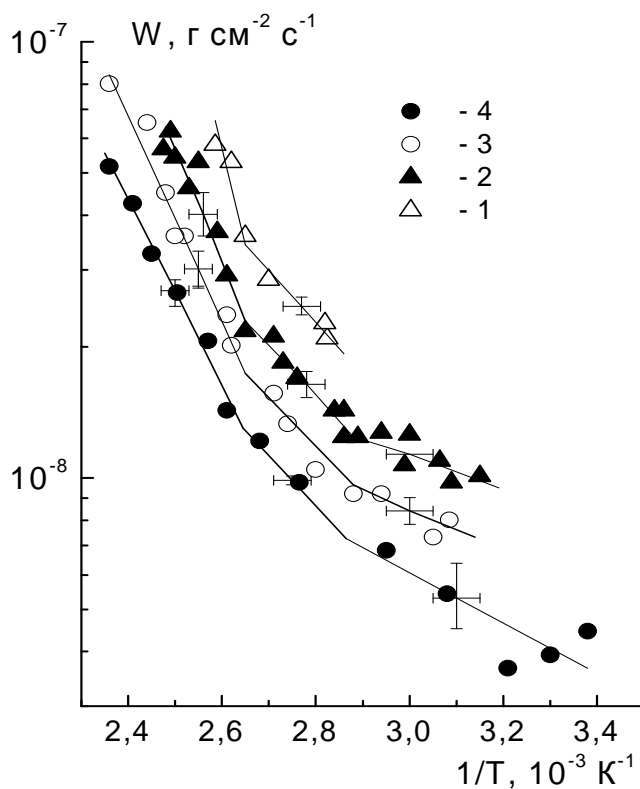


Рис. 7.25. Зависимость скорости убыли массы пленки полиимида Kapton от температуры. Давление - 50(1); 300 (2, 4); 50, 100, 300 Па (3). Ток разряда - 20(1,2); 50(3); 80 мА

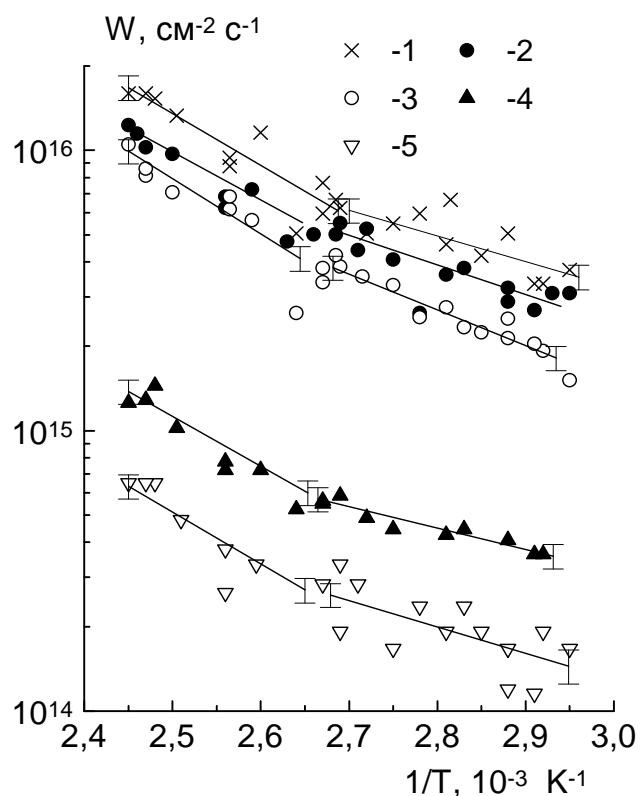


Рис. 7.26. Скорости расходования кислорода (1) и образования газообразных продуктов при действии плазмы кислорода на полиимид Kapton. Ток 50 мА, давление 50 Па. CO₂(2), CO(3), H₂O(4), H₂(5)

Приведённые выше экспериментальные данные и наш предварительный анализ показывают, что энергии активации, полученные из наклонов экспериментальных кривых, могут не соответствовать никакому конкретному процессу. В то же время их можно использовать для оценок влияния температуры на скорость брутто процесса. Поэтому получаемые указанным способом энергии активации нужно рассматривать как *эффективные (кажущиеся) энергии активации*, пригодные для применения в условиях близких к условиям использованных для их получения экспериментов.

В связи с этим энергии активации находят для различных температурных интервалов, разделенных действительными или кажущимися изломами экспериментальных кривых. Сводка полученных таким путем энергий активации приведена в таблице 7.4.

Таблица 7.4. Кажущиеся энергии активации плазмолиза полимеров.

№	Полимер	Плазмообразующий газ, условия.	ε_a , кДж/ моль
1	Полиимид	Послесвечение СВЧ - плазмы, O_2 : CF_4 : $Ar = 75:20:5$.	12.5 ± 3
		ВЧ - разряд (13.56 мГц) в водороде, $p = 0.1-0.5$ торр. Образцы на потенциальном электроде.	37.7
		Кислород, ВЧ - разряд (13.56 мГц), $p = 0.1 - 0.5$ торр, $w=0.1-0.6 \text{ Вт/см}^2$, Образцы на потенциальном электроде.	11.7
	«Kapton»	Тлеющий разряд в кислороде, $P=50 \text{ Па}$	20 ± 6
		$T < 378 \text{ К}$	40 ± 5
		$T > 378 \text{ К}$	25 ± 2
		$T < 378 \text{ К}$	43 ± 6
		$T > 378 \text{ К}$	22 ± 4
	Полиимид	$T < 378 \text{ К}$	42 ± 10
2	Полиэтилен	$T > 378 \text{ К}$	
		Тлеющий разряд постоянного тока $P = 50 - 300 \text{ Па}$	50 ± 6
		$T > 379 \text{ К}$	22 ± 3
		$379 \text{ К} > T > 348 \text{ К}$	7 ± 3
	Полиимид	$T < 348 \text{ К}$	20.2
		СВЧ - разряд в смеси $O_2 + CF_4$	
3	Графит	Тлеющий разряд в кислороде, $p=1.15$ торр, $R = 1.4 \text{ см}$, $J = 0.5-30 \text{ мА}$, $T = 300-430 \text{ К}$	0
		Тлеющий разряд в кислороде, $P = 120 \text{ Па}$	38.8 ± 8.8
		$T < 338-350 \text{ К}$	0
		$T > 338-350 \text{ К}$	
		Послесвечение кислородной плазмы, $P = 120 \text{ Па}$	41.9 ± 13.3
		$T < 338-350 \text{ К}$	0
		$T > 338-350 \text{ К}$	
		Послесвечение тлеющего разряда в кислороде, $p= 0.15-1.47$ торр, $R = 1.5 \text{ см}$, $J = 40-150 \text{ мА}$, $T = 310-530 \text{ К}$.	12.5
		Послесвечение СВЧ - плазмы в кислороде, $p = 1-3$ торр.	42
			43.3

Продолжение таблицы 7.4

4	ПВС	Тлеющий разряд в кислороде, $p=1.15$ торр, $R = 1.4$ см, $J = 0.5-30$ мА, $T = 340-470$ К	12.5
5	ПАК	Тлеющий разряд в кислороде, $p=1.15$ торр, $R = 1.4$ см, $J = 0.5-30$ мА, $T = 340-500$ К	12.5
6	ПВХ	Тлеющий разряд в кислороде, $p=1.15$ торр, $R = 1.4$ см, $J = 0.5-30$ мА, $T = 310-345$ К $T = 345-440$ К Послесвечение кислородной плазмы, $P = 70 - 200$ Па $T < 335$ К $T > 335$ К $T < 335$ К, скорость гибели атомов $O(^3P)$ Тлеющий разряд в кислороде $P = 120$ Па $T < 338$ К $T > 338$ К Послесвечение кислородной плазмы $P = 120$ Па $T < 338$ К $T > 338$ К	83.5 20 104.1 \pm 28.6 27.2 \pm 7.5 46.4 \pm 12.5 7.94 \pm 0.5 6.9 \pm 0.4 104 \pm 25.8 27.2 \pm 3.4 8
7	Поли-2,3-ди-хлоро-1-пропилакрилат	ВЧ - разряд в кислороде, $p=0.55$ торр, $W=100$ Вт. Образец на дне реактора на кремниевой пластине	13.4
8	Поли-N-винил-карбазол	ВЧ - разряд в кислороде, $p=0.55$ торр, $W=100$ Вт. Образец на дне реактора на кремниевой пластине	2

9	Полиметил- метакрилат	<p>Туннельный плазменный реактор, ВЧ - разряд (13.56мГц), CF_4+O_2, $p=0.7-1.1$ торр, $T=293-375$ К.</p> <p>$T = 375 - 410$ К 100% CF_4 100% O_2 ВЧ - разряд (13.56 мГц) в кислороде , $p=0.04$ торр, $T < 353$ К $T > 353$ К Тлеющий разряд в кислороде, $P = 120$Па $T < 353$К $T > 353$К Послесвечение кислородной плазмы $P = 120$Па $T < 353$К $T > 353$К</p>	<p>13 - 27 при разной мощно- сти, составе газа 113 40.5 7.1 26 76±18.8 45±11 - 105±22. 7</p>
10	Фенолфор- мальдегидная смола	Послесвечение СВЧ - плазмы, $p = 1$ торр $p = 2$ торр $p = 3$ торр	<p>61.3 47.2 43.5 35.6</p>
11	Полиэтилен- терефталат	Послесвечение кислородной плазмы, $P = 50 - 200$ Па Тлеющий разряд в кислороде, $P = 50$ Па, ток 80 мА $T < 375$ К $T > 375$ К	<p>41±3 16±3 33±3</p>
12	Политетра- фторэтилен	Травление атомами $\text{O}(^3\text{P})$	15.0

Анализ приведенных данных показывает, что в результатах разных авторов плохо воспроизводятся не только абсолютные значения энергий активации, но и характер аррениусовских кривых. Могут не воспроизводиться наличие и количество изломов на кривых. В целом наблюдаются зависимости выпуклые, вогнутые и даже имеющие участки, на которых формально определяемая энергия активации должна иметь отрицательный знак. При этом, указываемые авторами, изломы на кривых подчас весьма условны, так как ход кривой достаточно плавный. Обычно говорится о том, что появление изломов вызвано сменой лимитирующей стадии процесса. Отметим, что такая трактовка в принципе допустима лишь в случае одноканального процесса, что, как правило, не имеет места. Но и в

этом случае с ростом температуры контролировать процесс должна стадия с более высокой энергией активации. Это значит, что «аррениусовские» кривые должны быть только вогнутыми, что не подтверждается экспериментом.

Во многих экспериментах в исследуемый температурный интервал попадают фазовые переходы в полимере. Как правило, речь идет о температуре стеклования. Переход полимера в стеклообразное состояние приводит к изменению его вязкости, температурной зависимости вязкости, коэффициентов диффузии малых молекул в полимере. Возможность изменения скорости окислительной деструкции полимеров при достижении температуры стеклования доказана экспериментально. Так, на рис. 7.27 показана зависимость скорости травления трех полимеров, различающихся, при одинаковой химической природе, температурой стеклования, от времени процесса и от температуры. Видна определённая корреляция достаточно резких изменений скорости процесса с достижением температуры стеклования. В то же время, нужно обратить внимание на то, что, согласно данным рисунка, дальнейший рост температуры приводит к возвращению температурной зависимости скорости процесса на первоначальный уровень, хотя агрегатное состояние полимера больше не меняется.

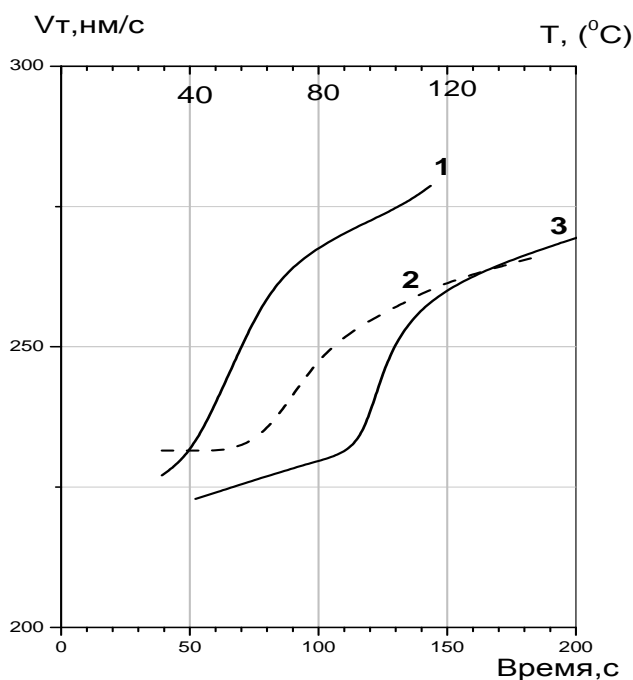


Рис.7.27. Скорость травления новолаков с различными температурами стеклования в плазме O_2 в зависимости от времени и температуры. 1 – $T_g=50^\circ C$, 2 – $T_g=95^\circ C$, 3 – $T_g=120^\circ C$

В таблице 7.5 сопоставлены положения экспериментально наблюдаемых изломов на аррениусовских зависимостях скоростей плазмолиза полимеров с их температурами стеклования.

Таблица 7.5. положение изломов на аррениусовских кривых

Полимер	Плазмо-образующий газ	Положение излома на экспериментальной зависимости, К	Темп. стекл.	Изменение кажущейся энергии активации в точке излома (кДж/моль)
Полиэтилен	O_2	338	203	38.8→0
	O_2 (послесв.)	345		41.9→0
Поливинилхлорид	O_2 (послесв.)	333-336	355	104→27.2
	O_2	333-338		7.94→6.9
Полиметилметакрилат	O_2	333	378	18.42→40.6
	CF_4	357		16.74→11.3
	O_2	357		7.1→26
	CF_4	353, 387, 400		16.9→80.3→12
	O_2	353		76→45
Полиимид	O_2	378	678	(18-25)→(33-50)
Полиэтилен-терефталат	O_2	375	353	(16-18)→(33-35)

Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что процесс стеклования не может рассматриваться как основная причина изломов на температурных зависимостях скоростей плазменной окислительной деструкции полимеров. Об этом же свидетельствует рис. 7.28, где приведены усредненные данные разных авторов для одного полимера – полиметилметакрилата. Как видно из рисунка, данные разных авторов различаются настолько сильно, что искать корреляцию вида температурных зависимостей скорости плазмолиза с фазовыми переходами в полимере вряд ли возможно.

Несомненно, что на течение брутто процесса взаимодействия плазмы с полимерами могут оказывать влияние такие характеристики ВМС, как энергия активации их вязкости и коэффициентов диффузии газов в полимере. На рис. 7.29 приведены эффективные энергии активации плазмолиза ряда полимеров и указаны также интервалы энергий активации диффузии молекулярного кислорода в ВМС и вязкого течения поливинилхлорида и полиэтилена. Несложно убедиться в том, что учет указанных выше свойств полимеров недостаточен для объяснения наблюдаемых температурных зависимостей кинетики их взаимодействия с полимерами.

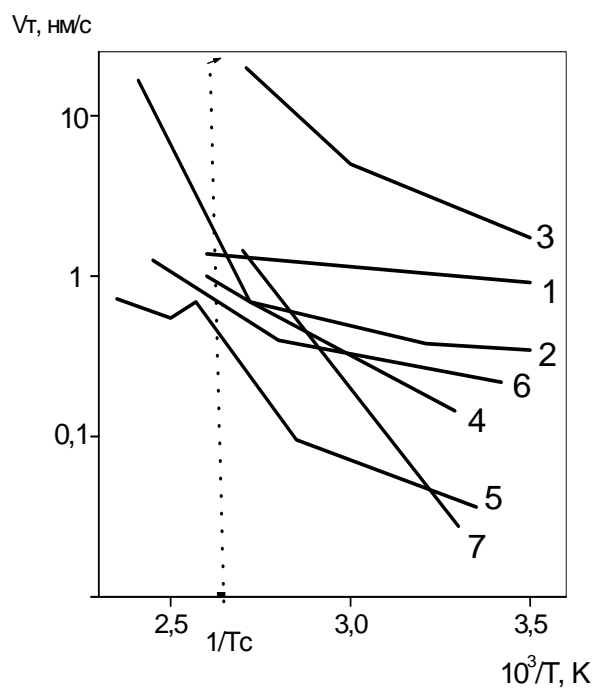


Рис. 7.28. Температурные зависимости скорости плазменного травления ПММА

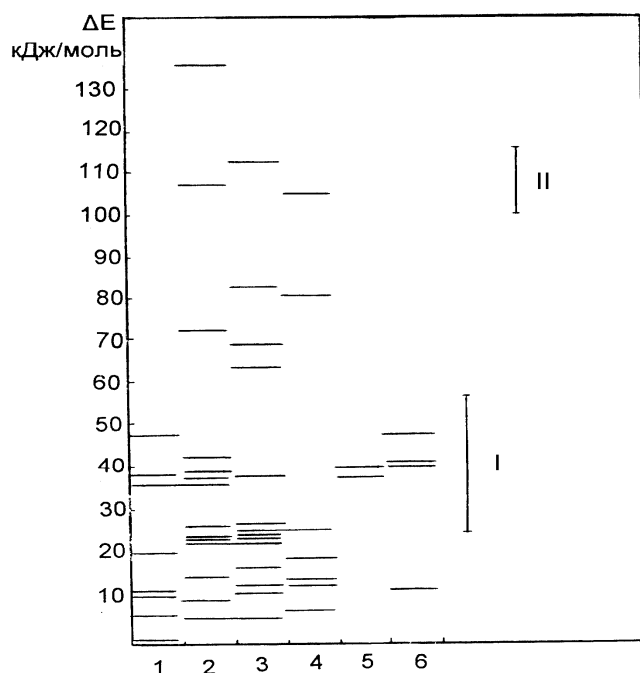


Рис. 7.29. Эффективные энергии активации плазмоллиза ряда полимеров в кислородной плазме. 1 – полиимид, 2 – полиметилметакрилат, 3 – полиметилметакрилат (плазма $\text{CF}_4 + \text{O}_2$), 4 – поливинилхлорид, 5 – полиэтилен, 6 – графит. I – интервалы энергий активации диффузии кислорода в ВМС, II – интервалы энергий активации вязкого течения ПВХ

Таким образом, объяснение температурных зависимостей скорости плазменного модифицирования полимеров должно основываться на представлении о плазмолизе как многостадийном и многоканальном процессе, скорость начального инициирования которого определяется исключительно свойствами плазмы и от температуры не зависит. При этом роль температуры сводится к изменению распределения потоков активных частиц по каналам (целевой канал и побочные каналы, ведущие к гибели активных частиц). Энергии активации процесса, получаемые традиционным методом, следует рассматривать как некоторые эффективные (кажущиеся) величины. Их значение в сильной степени зависит от организации процесса и может подвергаться влиянию даже таких факторов, как конструкционные особенности реактора (геометрия и материалы конструкционных элементов). Использовать кажущиеся энергии активации можно только для оценок в условиях, по возможности близких к условиям из нахождения.

7.8. Тепловые эффекты плазмолиза полимеров. Влияние инициируемых нагревом фазовых переходов на кинетику плазмо - окислительной деструкции

Полимерный материал, модифицируемый в реальных условиях промышленных реакторов или в лабораторных установках, нагревается под действием плазмы, причем суммарный эффект включает теплоперенос из объема нагреваемого газа, теплоту гетерогенной дезактивации атомов, радикалов и возбужденных частиц, а также – теплоту химического взаимодействия. Изменение температуры материала непосредственно влияет на скорость брутто процесса, а также может оказывать влияние на ход процесса в результате инициируемых нагревом фазовых переходов (достижение температуры стеклования).

Мощность тепловых источников. Роль химического взаимодействия

Попытка выделить вклад теплоты инициируемого плазмой окисления в нагрев обрабатываемого материала была предпринята с использованием каталитического зонда и «хемозонда». Эти зонды представляли собой остеклованную термопару с Г – образным концом, на котором располагались либо образцы меди, окисленной с поверхности, либо – графита. Они имели форму прямоугольного параллелепипеда размерами 2х4х8 мм³ и продольное глухое отверстие, подогнанное под диаметр капилляра термопары (0,8 мм). Зонды располагались в отрезках разрядной трубки на уровне её стенок. Смысл эксперимента заключался в следующем. Поверхность зондов, контактирующая с плазмой, подвергается нагреву за счёт теплопередачи от более нагретого в зоне плазмы газа. Этот нагрев можно назвать «равновесным». Однако это не основной источник нагрева зонда. На его поверхность попадает поток генерируемых в плазме активных частиц. С той

или иной вероятностью (см. раздел IV) они на поверхности дезактивируются, отдавая поверхности энергию возбуждения, рекомбинации или ионизации. Происходит нагрев по сути являющийся «неравновесным». Наконец, если химически активные частицы инициируют гетерогенную реакцию, идущую с выделением тепла, появляется ещё один источник нагрева. Это нагрев за счёт гетерогенного взаимодействия, также имеющий неравновесную природу. Зонд, поверхность которого контактирует с плазмой, может нагреваться в общем случае за счёт всех трёх причин. В некоторых случаях появляется возможность их разделить. Определив экспериментально коэффициент теплоотдачи от поверхности зонда к газу (по скорости его остывания после выключения источника нагрева) можно по температуре зонда, контактирующего с плазмой, найти суммарное тепловыделение на его поверхности. Для нахождения «равновесного» нагрева достаточно теперь независимым способом определить температуру, до которой нагревается газ в плазме. Это будет максимальная температура, до которой может нагреться зонд, находящийся в равновесии с газом. При этом условии потоки тепла на поверхность зонда и от неё будут одинаковыми. В рассматриваемом нами случае, на поверхности окисленной меди, контактирующей с кислородной плазмой, химических реакций не происходит, а происходит только дезактивация активных частиц. Выделяя указанным выше способом вклад «равновесного» нагрева из суммарного теплового потока на зонд и относя «неравновесный» поток к рекомбинирующим атомам, при известной вероятности рекомбинации атомов кислорода на поверхности оксида меди можно найти поток атомов на поверхность ограничивающую зону плазмы. В случае графитового «хемозонда» на поверхности кроме дезактивации активных частиц происходит окисление графита до оксида углерода. При известной теплоте реакции окисления графита атомарным кислородом её вклад в поток тепла на зонд определяется по убыли массы зонда, находимой простым взвешиванием. Таким способом было найдено, что вклад окислительного процесса в нагрев графитового образца составляет около 50%.

Подобный подход был использован для определения мощности тепловых источников на поверхности обрабатываемых в плазме полимеров. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 7.30.

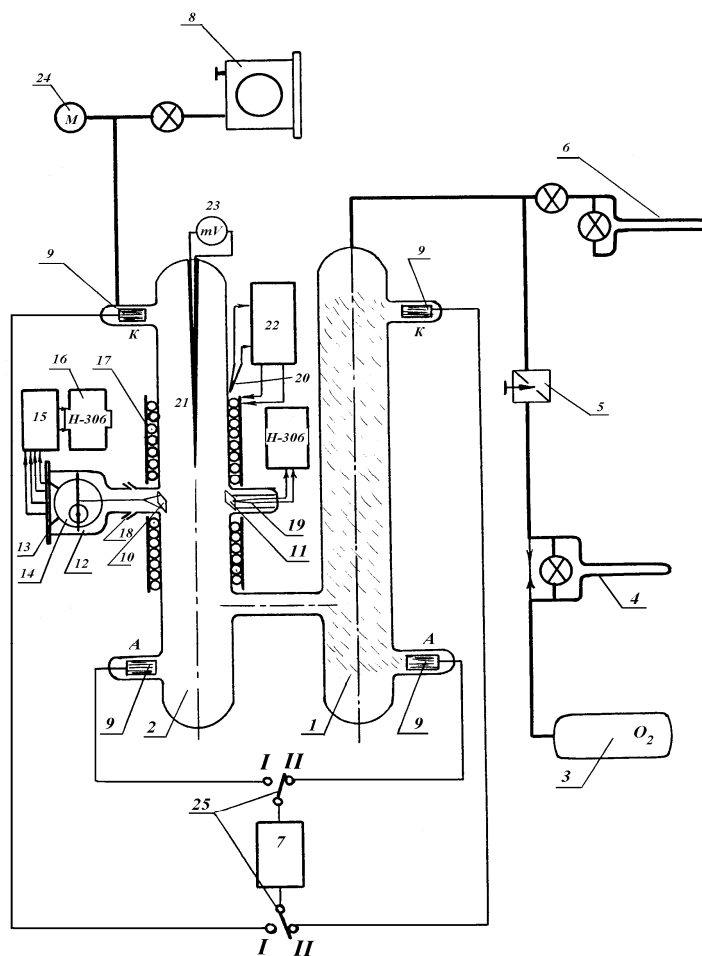


Рис. 7.30 Схема установки для гравиметрических и температурных измерений. Обозначено: 1, 2 – разрядные трубки; 3 – баллон с кислородом; 4 – расходомер; 5 – регулирующий вентиль; 6 – манометр; 7 – высоковольтный выпрямитель; 8 – насос; 9 – электроды; 10 – образец на весах; 11 – образец с термопарой; 12 – стеклянный корпус электронных весов; 13 – крышка весов; 14 – весы; 15 – регистрирующий блок весов; 16 – двухкоординатный самописец Н-306 ; 17 – нагреватель; 18 – шлифовое уплотнение; 19,20,21 – термопары; 22 – терморегулятор; 23 – милливольтметр; 24 – вакуумный насос

Тонкие идентичные образцы обрабатываемого материала располагались симметрично в отрезках цилиндрической разрядной трубки на уровне ее стенок. Это позволяло одновременно контролировать изменение температуры образца и с помощью магнитоэлектрических микровесов измерять скорость изменения их массы. Для определения мощности тепловых источников производилось измерение кривых плазменного нагрева образцов тонких пленок и их охлаждения после выключения разряда. При анализе экспериментальных данных было сделано несколько упрощающих допущений. В уравнении неразрывности потока тепла:

$$\frac{\partial(c\rho T)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\Gamma}_q = \sum q,$$

где c, ρ, T - теплоемкость, плотность и температура образца, $\vec{\Gamma}_q, \sum q$ - плотность теплового потока и сумма источников тепла, температура образца предполагалась постоянной по его толщине и равной температуре, измеряемой термопарой, а второй член уравнения рассматривался как тепловые потери от поверхности образца. Тепловые потери в функции температуры образца находились из измеренных кривых охлаждения (нулевые тепловые источники). Это давало возможность, суммируя скорость изменения теплосодержания (из кривой нагрева) и тепловые потери для данной температуры (из кривой охлаждения), находить мощность гетерогенных тепловых источников.

Найденные таким путем тепловые эффекты нагрева в кислородной плазме тонких пластинок стекла и пленок полиэтилена, приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6. Тепловые эффекты нагрева стекла и полиэтилена в кислородной плазме

Ток разряда, мА		5	10	20	30
Стекло, $P_{O_2} = 120 \text{ Па}$	Вт·см ⁻²	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
	см ⁻² с ⁻¹	$7.5 \cdot 10^{14}$	$1.35 \cdot 10^{15}$	$2.75 \cdot 10^{15}$	$3.35 \cdot 10^{15}$
Полиэтилен, $P_{O_2} = 110 \text{ Па}$	Вт·см ⁻²	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	-
	см ⁻² с ⁻¹	$1.4 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$4.5 \cdot 10^{16}$	-

В этой же таблице даны оценки потоков атомов кислорода на исследуемые поверхности, найденные в предположении, что их рекомбинация – единственный источник нагрева. В условиях описываемых экспериментов размещение образцов мало влияет на свойства плазмы (в случае стеклянных образцов это влияние минимально). Это значит, что при изменении материала образцов суммарная скорость образования химически активных частиц сохраняется. При этом различие в потоках активных частиц на образцы разной химической природы может быть вызвано только появлением неоднородности пространственного распределения концентраций активных частиц в районе образца из-за очень большой вероятности их гетерогенной гибели на образце по сравнению с материалом стенок (стеклом).

Пренебрежение различием потоков активных частиц на поверхности стекла и полиэтилена позволяет рассматривать разность тепловыделений на этих материалах как вклад процесса окисления полиэтилена, который составляет более 90%.

Временные зависимости мощности гетерогенных тепловых источников

О стабильности источников гетерогенного плазменного нагрева материалов можно судить по кинетике их нагрева.

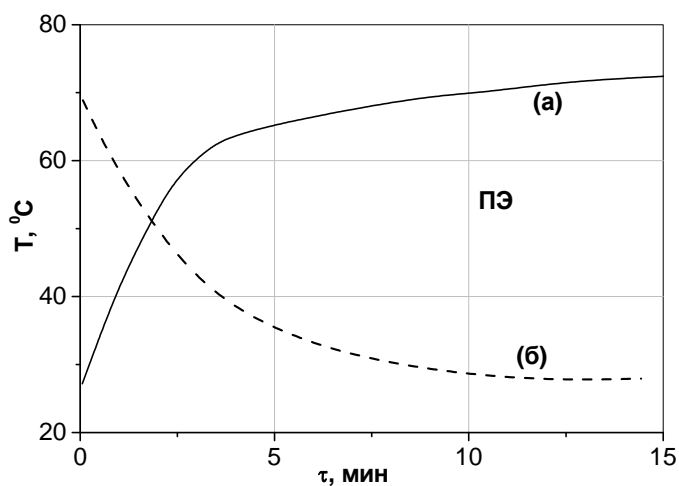


Рис. 7.31. Изменение температуры образца полиэтилена в процессе плазменного воздействия (а) и после выключения разряда (б)

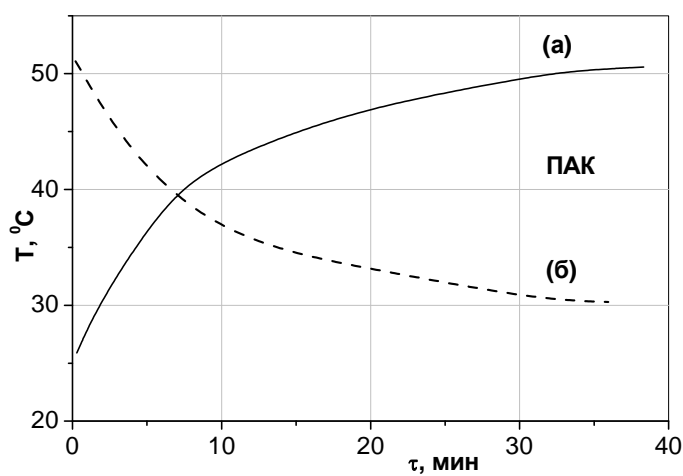


Рис. 7.32. Изменение температуры образца полиакриловой кислоты в процессе плазменного воздействия (а) и после выключения разряда (б)

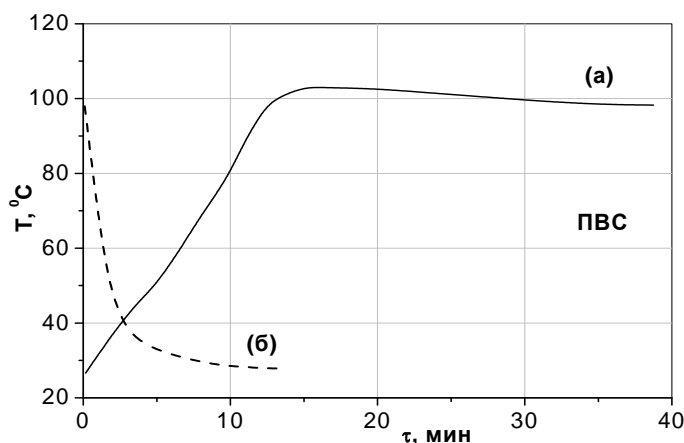


Рис. 7.33. Изменение температуры образца поливинилового спирта в процессе плазменного воздействия (а) и после выключения разряда (б)

Если монотонные кривые нагрева стекла, полиэтилена, полиакриловой кислоты (рис. 7.31-7.32) свидетельствуют о том, что мощность источников их нагрева в ходе процесса существенно не меняется, то в случае поливинилового спирта картина оказалась иной (рис.7.33 – 7.34).

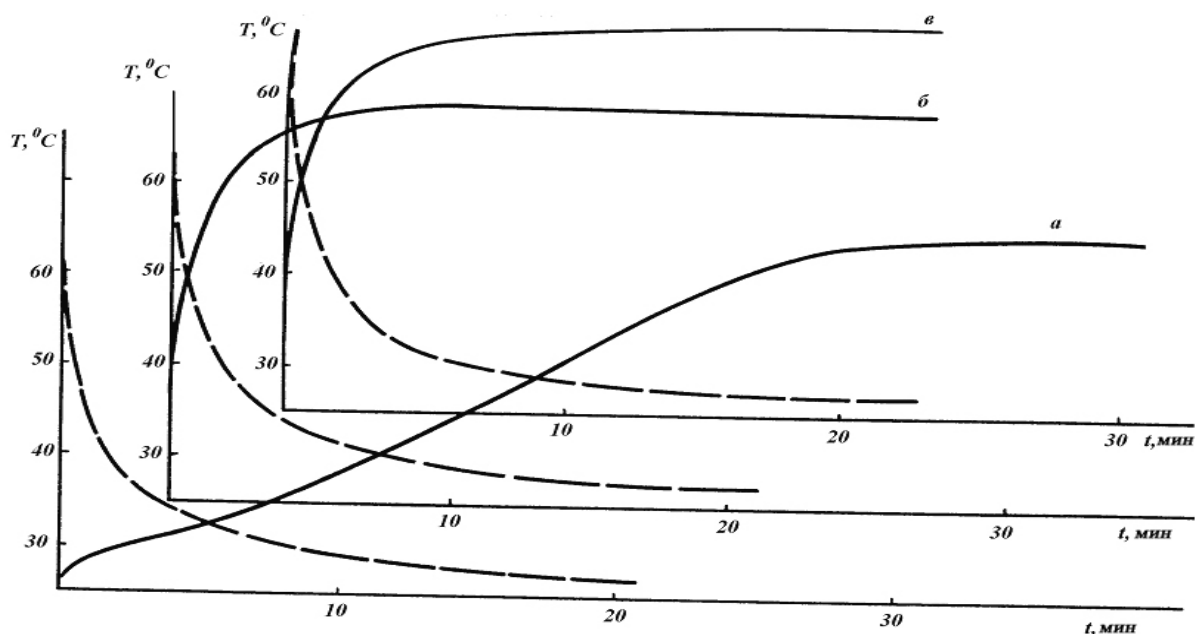


Рис. 7.34 Изменение температуры образца ПВС в процессе обработки активированным кислородом исходного полимера (а) и при повторной обработке (б, в)

Начальный участок кривой отвечает экстраполированной стационарной температуре около 35°C . Однако в ходе процесса эффективность нагрева возрастает, а предельная температура может достигать $\sim 100^\circ\text{C}$. Повторение экспериментов с уже обработанными в плазме образцами дают монотонный ход нагрева с высокой предельной температурой (рис. 7.34 б, в). Контроль изменения массы образца в процессе травления показывает, что возрастание

эффективности нагрева ПВС наблюдается после стравливания слоя толщиной несколько микрон. Причиной эффекта может быть неоднородность пленки по толщине.

7.9. Иницилируемые плазмой фазовые переходы в ВМС

Неожиданные результаты были получены при исследовании нагрева в кислородной плазме и ее послесвечении пленок парафина. Схема расположения образцов и датчиков в этих опытах приведена на рис. 7.35. Одновременно производился контроль температуры и массы двух совершенно идентичных симметрично расположенных образцов. Пленка парафина наносилась на стеклянную подложку толщиной 0.15 мм. Вблизи зоны обработки располагались две медь – константановые термопары (диаметром 0.1 мм), одна из которых была неизолированной, а другая помещена в тонкий стеклянный капилляр. С помощью неизолированной термопары предполагалось контролировать относительное значение концентрации атомов кислорода вблизи реакционной зоны. В зоне обработки также располагался капилляр, через который в поток активированного кислорода можно было вводить газ или пары летучих веществ.

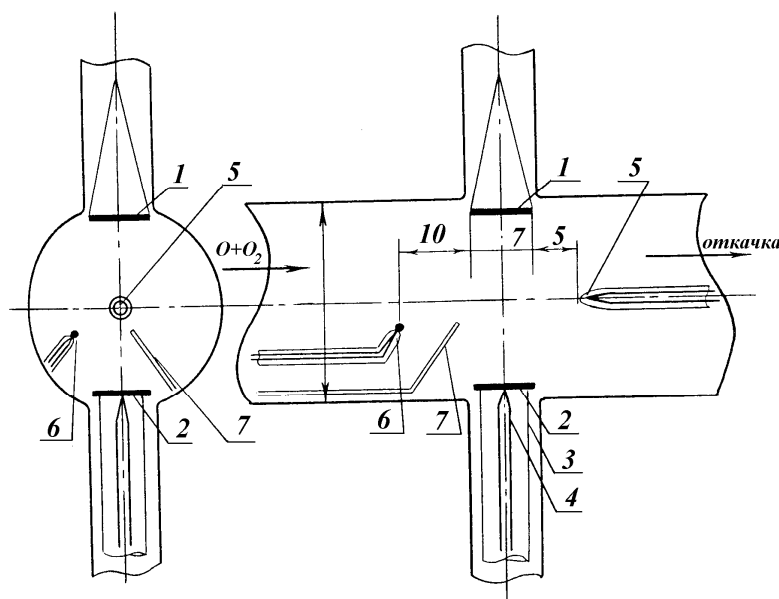


Рис. 7.35. Схема расположения элементов измерительной ячейки при изучении обработки пленок парафина в послесвечении кислородной плазмы: 1 – обрабатываемый образец, 2 – образец-«спутник», 3 – тонкостенная стеклянная трубка, 4 – медь - константановая термопара, 5 – термопара в стеклянном капилляре, 6 – термопара с неизолированным спаем, 7 – капилляр

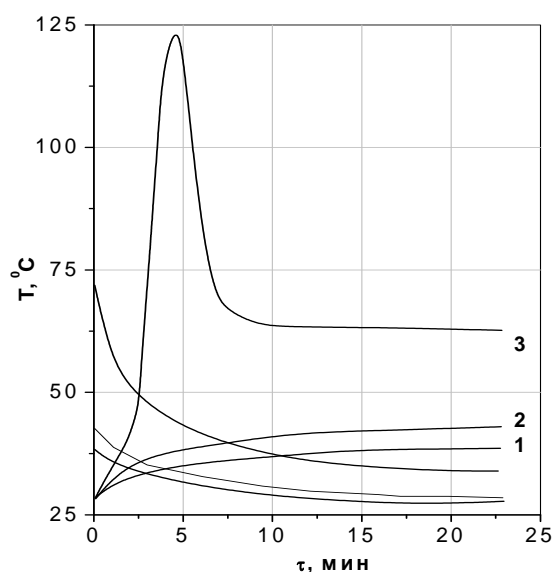


Рис. 7.36. Нагрев образцов парафина при включении разряда и охлаждение их при выключении разряда в зависимости от тока разряда: 1 – 5 мА, 2 – 10 мА, 3 – 20 мА. $P=120$ Па

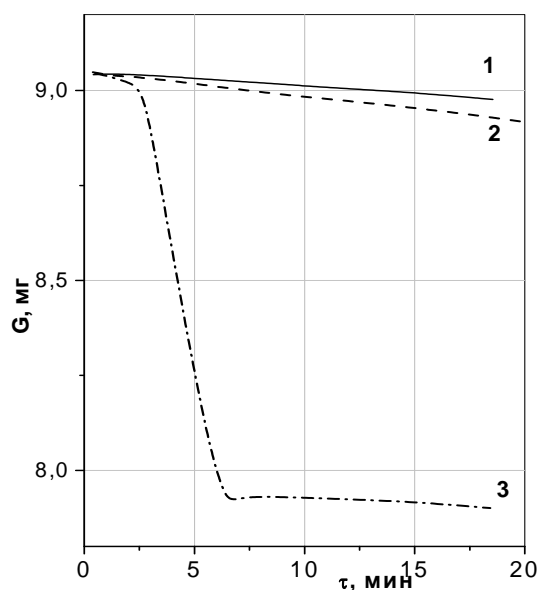


Рис. 7.37. Изменение веса образцов парафина при обработке их активным кислородом в зависимости от тока разряда 1 – 5 мА, 2 – 10 мА, 3 – 20 мА

На рис. 7.36 и 7.37 показаны характерные временные зависимости температуры и массы пленок парафина при разных токах разряда, т.е. при разных потоках атомарного кислорода. При превышении некоторого критического значения тока характер кривых резко меняется. Появляется интервал времени процесса, в пределах которого температура образца проходит через максимум, а скорость деструкции резко возрастает. Длительность этого интервала уменьшается с ростом потока атомарного кислорода, генерируемого в плазме. За это время состояние образца

необратимо меняется. Он переходит в состояние вязкой прозрачной жидкости, которая не затвердевает после прекращения процесса. Если же разряд выключить в ходе быстрой фазы процесса, образец затвердевает. Это говорит о том, что наиболее существенные изменения структуры образца происходят в области участка вблизи максимума температуры. У образцов парафина, претерпевших такие изменения, ИК – спектры показывают появление групп OH , $=CO$ и исчезновение третичного водорода в концевых метильных группах.

В контрольных экспериментах с термическим плавлением образца и нагревом его в потоке не активированного разрядом кислорода до температуры выше $100^{\circ}C$ ($P=130$ Па) никаких изменений массы не наблюдалось. Это исключает такие причины ускоренной потери массы как удаление наиболее низкомолекулярных фракций парафина или взаимодействие расплавленного парафина с молекулярным кислородом.

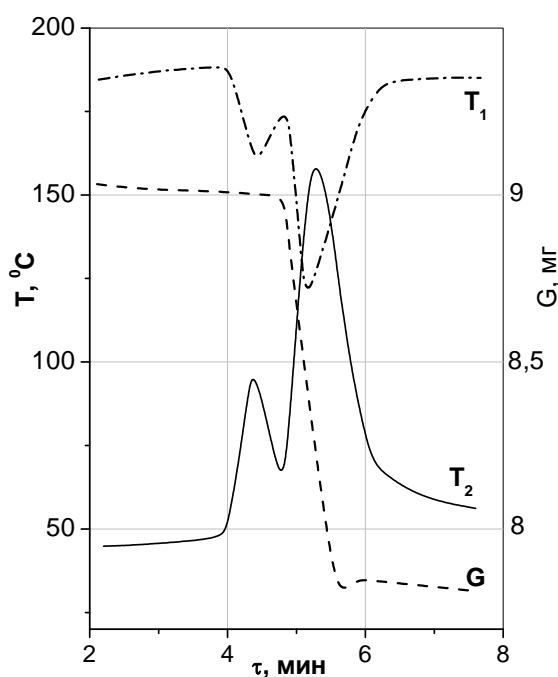


Рис. 7.38. Сопоставление изменения веса образца парафина и показаний остеклованной (T_2) и неизолированной (T_1) термопар

Данные рис. 7.38 показывают, что особенности изменения температуры и массы образца парафина сопровождаются резкими изменениями сигналов от размещенных в реакторе термопар. Максимальной скорости окислительной деструкции парафина соответствует минимум показаний неостеклованной термопары и максимум температуры остеклованной термопары. Первое объясняется тем, что с началом быстрого процесса деструкции возрастает расход атомарного кислорода, уменьшается его концентрация и связанный с ней нагрев металлической поверхности термопары. Возрастание температуры остеклованной термопары связывается с изменением коэффициента рекомбинации атомов на поверхности стекла из-

за адсорбции на ней продуктов деструкции парафина. Прямые эксперименты показали, что такой эффект вызывает кратковременное введение в зону реактора паров декана $C_{10}H_{22}$. Это заставляет предположить, что в период быстрой потери массы образцом его деструкции сопровождается выделением не только низкомолекулярных продуктов – оксида и диоксида углерода, но также отщеплением крупных осколков углеводородной цепи.

Сопоставление кривых изменения массы и температуры образца не только демонстрирует их синхронность, но вызывает предположение об их аналитической связи (рис. 7.39). Действительно, характер кривой изменения температуры имеет вид производной от кривой изменения массы, когда максимальная температура образца отвечает максимальной скорости деструкции. В рамках сделанных выше предположений, допуская, что в каждый момент времени скорость тепловых потерь является однозначной функцией температуры образца, определяемой из кривых охлаждения, из данных рис. 7.39 была оценена временная зависимость мощности тепловых источников (рис. 7.40). Как видно из приведенных данных, на заключительной стадии процесса мощность источников меняет знак.

Описываемый эффект наблюдается при обработке парафина как в активной зоне плазмы, так и в области послесвечения. Однако, во втором случае требуется гораздо более длительное воздействие активного кислорода для начала процесса. Таким образом, процесс характеризуется индукционным периодом, уменьшающимся с ростом потока активного кислорода. Можно сделать вывод о кумулятивном характере процесса, требующего накопления определенной дозы воздействия и дать следующую качественную картину этого процесса.

Длительное воздействие активированного в плазме кислорода на парафин, вызывающее окисление и разрыв цепей, приводит к возникновению более «рыхлой» неустойчивой структуры пленки, характеризующейся высокими коэффициентами диффузии активных частиц и большой скоростью деструкции. Вероятно, при этом несколько меняется механизм деструкции, поскольку наряду с обычно регистрируемыми низкомолекулярными продуктами предполагается появление (достаточно больших потоков) крупных осколков цепей. Ускорение деструкции инициирует переход системы в новое структурное состояние, визуально воспринимаемое как плавление. Этот процесс рассматривается как фазовый переход частично деструктурированного парафина в жидкое состояние.

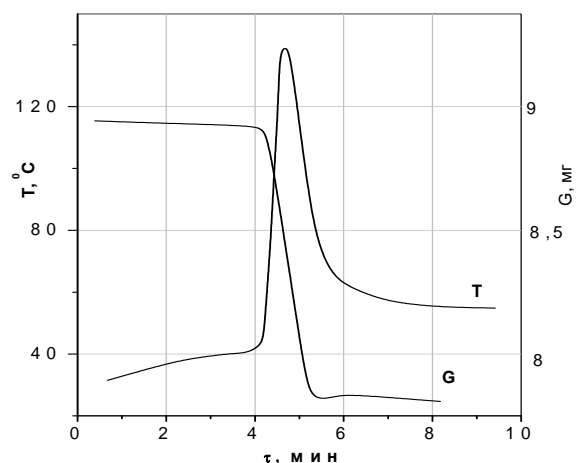


Рис. 7.39. Изменение веса и температуры образца парафина при обработке его активированным кислородом

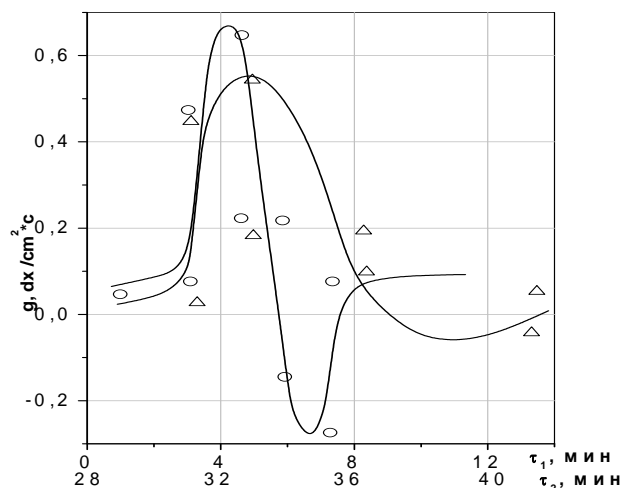


Рис. 7.40. Изменение мощности тепловых источников образца парафина при обработки его в зоне разряда τ_1 (○) и в области послесвечения τ_2 (Δ). $P=120$ Па, $I_{cp}=20$ мА, $L=12$ см

В соответствии с экспериментальными данными, максимальное потребление энергии образцом (с учетом его реальной площади) составляет ~ 0.2 Вт. При этом оценки потока энергии, переносимой в условиях эксперимента активным кислородом, дают $0.4-0.6$ Вт. Следовательно, хотя запас энергии активного кислорода и достаточен для реализации процесса, коэффициент ее использования должен быть весьма большим (30-50%). Если бы основным источником энергии был окислительный процесс, нужно было бы ожидать пропорциональности мощности источников скорости деструкции, что не соответствует экспериментальным данным. Поэтому предполагается, что основной источник нагрева – дезактивация активных частиц, а деструкция вызывается процессами, экспоненциально зависящими от температуры.

7.10. Определение глубины проникновения атомарного кислорода в полимерные материалы в процессе плазменной окислительной деструкции

Метод измерения глубины проникновения атомарного кислорода в модифицируемый плазмой полимерный материал основан на высокой скорости окисления серебра атомарным кислородом. Пленка серебра, напылённая на стеклянную подложку, обладает низким сопротивлением (несколько десятков Ом). Величина этого сопротивления под действием молекулярного кислорода не изменяется, по крайней мере, в течение нескольких часов. При помещении пленки в область послесвечения кислородного разряда, где в потоке газа присутствуют атомы кислорода, ее сопротивление увеличивается на несколько порядков величины за время, меньше 1 с. Таким образом, напыленная пленка серебра может служить чувствительным индикатором появления атомарного кислорода.

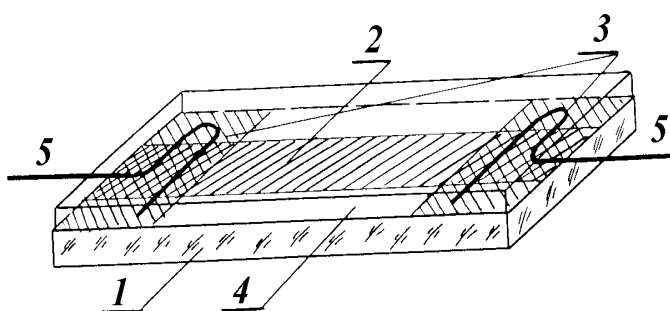


Рис. 7.41. Схема датчика для измерения глубины проникновения атомарного кислорода в полимерный материал

Использованный с этой целью датчик, представляет собой стеклянную подложку (1) (рис. 7.41), на которую по всей длине напылена пленка серебра (2). На краях образца на серебряной пленке также методом вакуумного испарения нанесены медные контактные площадки (3). Сверху нанесён слой парафина (4),

в котором исследовалась диффузия атомарного кислорода. Для уменьшения влияния краевых эффектов ширина серебряной полоски делается меньше ширины подложки. К контактным площадкам (3) прижимаются выводы (5), соединяющие образец с измерительной схемой. Через пленку пропусклся стабилизированный постоянный ток. Величина сопротивления серебряной пленки определялась по создаваемому на ней падению напряжения, регистрируемому графопостроителем Н-306. Зная начальную толщину слоя парафина и скорость его травления в условиях эксперимента, можно определить толщину пленки парафина в момент времени, отвечающий началу роста сопротивления пленки серебра. Эта величина и принимается за глубину проникновения атомарного кислорода в парафин в процессе его плазменной окислительной деструкции. Эксперименты с различной начальной толщиной слоя парафина дали одно значение глубины проникновения атомов кислорода равное 2 мкм.

7.11. Исследование синергетических эффектов одновременного действия на полимер атомарного кислорода и УФ – излучения

Одновременное действие на полимер нескольких видов активных частиц, генерируемых в плазме, может быть одной из причин нелинейного поведения системы плазма-полимер. Это предположение непосредственно подтверждено экспериментальными исследованиями. Установка, схема которой представлена на рис. 7.42, позволяла производить обработку образцов пленок ВМС, размером от 10х10 до 10х50 мм, активированным в разряде кислородом, УФ – излучением ксеноновой лампы КсРМ-1 с длиной волны 147 нм, или осуществлять их совместное действие на образец. Во время обработки вес образцов непрерывно контролировался с помощью автоматических магнитоэлектрических микровесов.

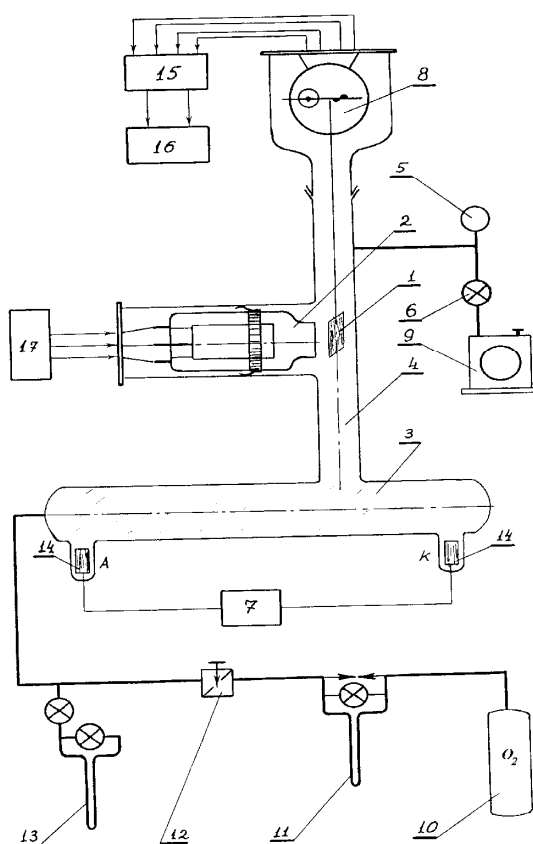


Рис. 7.42. Схема установки для исследования воздействия на полимеры активного кислорода и УФ излучения. На рисунке обозначено: 1 – образец, 2 – ксеноновая лампа, 3 – разрядная трубка, 4 – область послесвечения кислородной плазмы, 5 – вакуумметр, 6 – вакуумный кран, 7 – высоковольтный выпрямитель, 8 – электромагнитные микровесы, 9 – вакуумный насос, 10 – баллон с кислородом, 11 – расходомер, 12 – регулирующий вентиль, 13 – манометр, 14 – электроды, 15 – электронный блок микровесов, 16 – самописец, 17 – источник питания ксеноновой лампы

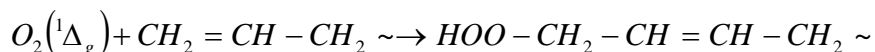
Изменения, вызванные воздействием указанных факторов на образец, регистрировались также по их ИК – спектрам. Данные, полученные с использованием послесвечения разряда в кислороде, горящего в трубке диаметром 25 мм при токе разряда 40мА и давлении кислорода 150Па, показаны на рис. 7.43.

Из приведённых данных следует:

1. Эффект одновременного воздействия двух иницирующих факторов примерно вдвое превосходит сумму эффектов, вызываемых ими порознь;
2. Конечный результат сравнительно мало зависит от последовательности «включения» иницирующих факторов, однако эффект добавления активного кислорода к УФ – излучению проявляется быстрее, чем результат воздействия, производимого в обратной последовательности;
3. При длительном воздействии на образец (на участке спада скорости деструкции) добавление УФ – излучения к активному кислороду практически не влияет на скорость процесса.

Приведенные данные показывают, что действие УФ – излучения на полимер мало меняет массу последнего. Однако в результате УФ – облучения увеличивается эффективность последующего действия активного кислорода. Следовательно, УФ – излучение переводит полимер в более реакционноспособное состояние по отношению к некоторым из реагирующих частиц активного кислорода.

Известно, что действие УФ – квантов на карбоцепные полимеры вызывает выделение молекулярного водорода и образование двойных связей. Этот процесс в ходе накопления двойных связей замедляется. Известно также, что синглетный кислород $O_2a^1\Delta_g$ не взаимодействует с полиолефинами, но способен реагировать по двойным связям, образуя гидроперекиси



Предположение о том, что дополнительным эффектом совместного действия УФ – излучения и активного кислорода является взаимодействие синглетного кислорода с генерируемыми УФ – квантами двойными связями, подтверждается ИК – и УФ - спектрами поглощения полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид и политетрафторэтилен), обработанным указанным выше образом (табл. 7.7).

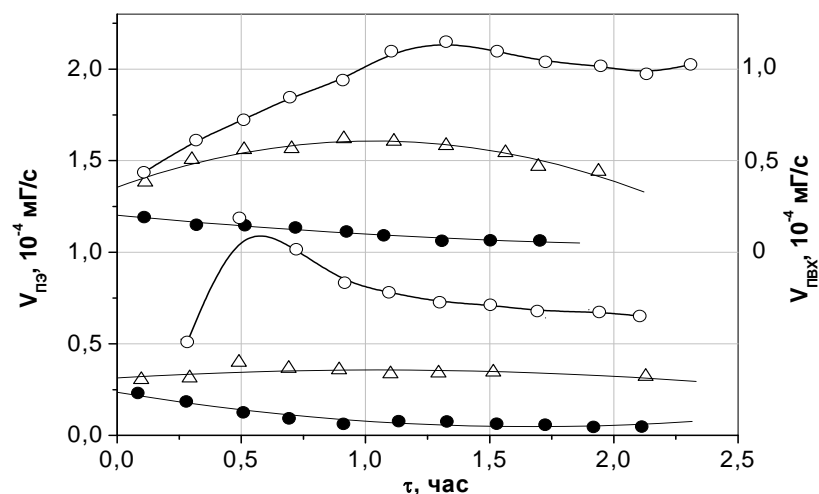


Рис. 7.43. Скорость деструкции полиэтилена и поливинилхлорида под действием УФ излучения (●), потока активного кислорода (Δ) и при их совместном действии (○)

Таблица 7.7. Функциональные группы, образующиеся в полимерах под действием УФ – квантов и активного кислорода

Полимер	Функциональные группы, образующиеся под действием		
	УФ - квантов	активного кислорода	УФ – квантов и активного кислорода
Полиэтилен	C=C, один вид групп C=O (кетоны)	4-5 видов групп C=O, OH – группы, двойных связей нет	Те же группы, что и в случае акт. кислорода
Поливинил-хлорид	C=C, C=O (альдегиды и кетоны)	OH - группы (спирты, возможны карбоновые кислоты), C=C – группы, возможны смещенные C=O – группы	Те же группы, что и в случае активного кислорода.
Политетрафтор - этилен	Очень малые концентрации C=C и C=O групп	Не наблюдаются	-

Оценки показывают, что скорость генерации двойных связей в условиях описанных экспериментов может объяснить наблюдаемое ускорение деструкции при условии, что все образующиеся двойные связи реагируют с синглетным кислородом. О выполнении последнего условия можно судить непосредственно по отсутствию полосы $C=C$ в ИК – спектрах после совместного действия УФ – квантов и активного кислорода.

Экспериментально было найдено, что в условиях, близких к условиям рассматриваемых экспериментов, концентрация синглетного кислорода в плазме составляет $5\div 20\%$. При вероятности гетерогенной дезактивации синглетного кислорода $5\cdot 10^{-5}$ это дает его концентрацию вблизи образца $(1\div 4)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и поток возбужденных молекул на поверхность образца $(1\div 4)\cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Таким образом, для обеспечения эффективного разрушения двойных связей вероятность взаимодействия синглетного кислорода с модифицированной УФ – квантами поверхностью полиэтилена должна составлять не менее 10^{-3} .

7.12. Вероятность гетерогенной гибели атомов кислорода на полимерах

Эта характеристика является важнейшей для описания взаимодействия плазмы с полимерами. В то же время экспериментальные исследования такого рода преимущественно посвящены неорганическим оксидным системам и металлам (см. раздел IV).

Схема использованной установки для исследований гетерогенной гибели атомов кислорода приведена на рис. 7.44. Регистрация концентрации атомов в потоке производилась методом ЭПР. Варьируемыми параметрами были – длина зоны послесвечения, закрытая исследуемым полимерным материалом, скорость потока кислорода и концентрация атомарного кислорода на выходе из разрядной трубки. Используемая методика позволяла находить вероятности гибели атомов О как на поверхности стекла, так и на поверхности полимера.

Суть метода заключалась в измерении зависимости концентрации атомов кислорода, достигающих резонатор ЭПР, от скорости потока кислорода и соотношения поверхностей стекла и полимера, с которыми контактирует поток атомарного кислорода по пути от разрядника до резонатора.

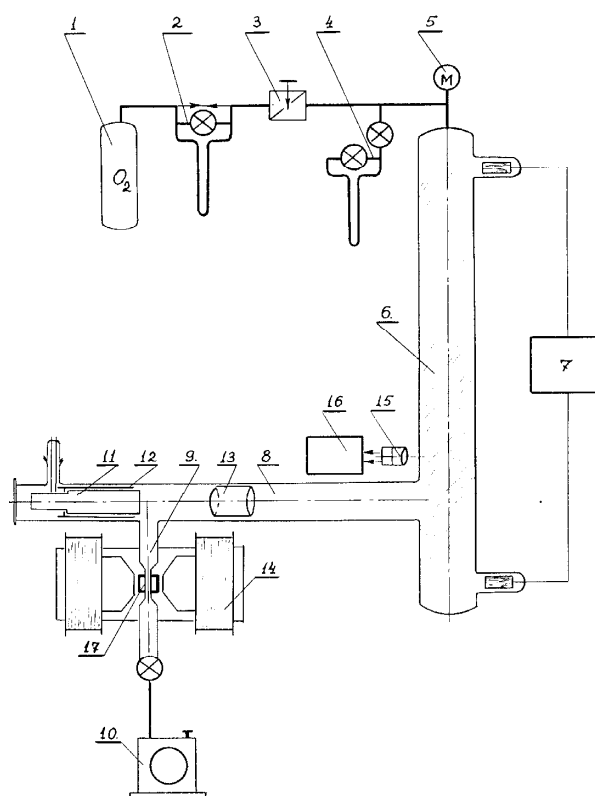


Рис.7.44. Схема установки для изучения вероятности взаимодействия атомарного кислорода с полимерными материалами. Обозначено: 1 – баллон с кислородом, 2 – расходомер, 3 – регулирующий вентиль, 4 – манометр, 5 – вакуумметр, 6 – разрядная трубка, 7 – высоковольтный выпрямитель, 8 – измерительная трубка, область послесвечения, 9 – кварцевый капилляр, 10 – вакуумный насос, 11 – устройство для перемещения полимерного образца, 12 – трубка из исследуемого полимера, 13 – образец, 14 – магнит ЭПР, 15 – фотодатчик, 16 – усилитель постоянного тока, 17 – резонатор ЭПР

Известно, что вероятность гибели свободных атомов и радикалов на поверхности стекол и других неорганических оксидов в сильной степени зависит от их предыстории (обработка химическими реактивами, степень обезгаживания и т.д.). Но этот фактор влияет и на время установления постоянных свойств поверхности. Так, в зависимости от длительности пребывания измерительной трубки на воздухе при атмосферном давлении (от нескольких месяцев до нескольких минут) время установления постоянной величины коэффициента гетерогенной гибели атомов кислорода может изменяться от нескольких часов до нескольких секунд. Всё это учитывалось при проведении экспериментов. Полученные таким путём результаты приведены в табл.7.8 и 7.9.

Таблица 7.8. Вероятности гетерогенной гибели атомов О на стекле и кварце

Материал	Вероятность гибели, 10^{-5}
Стекло (пирекс)	4.5÷5
	6.5÷7.8
	12
	3.1÷4.5
	2.0
	11
	7.7
Кварц	2.4÷7.0

Таблица 7.9. Вероятности гибели атомарного кислорода на поверхности полимеров, γ

Материал	$\gamma, 10^{-5}$
Политетрафторэтилен	4.4-4.8
Полиакриловая кислота	5-6
Полиизобутилен	10-20
Поливиниловый спирт	20-30
Поливинилхлорид	50-60

Заключение

Газоразрядная плазма пониженного давления это система очень далёкая от состояния равновесия. Наиболее контрастно это проявляется в наличии своей функции распределения по энергиям для каждой степени свободы. При этом наблюдается большой отрыв средней энергии электронов от энергии нейтральных атомов и молекул, составляющий 1 – 2 порядка величины. В результате основную роль в химической активации газа в плазме играют электронные соударения. В этой ситуации, когда газовая фаза не может быть охарактеризована единым термодинамическим параметром – температурой, уравнение Аррениуса принципиально неприменимо для описания инициируемых плазмой газофазных процессов. В то же время в условиях плазмы низкого давления более важную роль играют гетерогенные процессы, включающие газофазную (плазменную) активацию и ряд стадий суммарного процесса на поверхности и в тонком поверхностном слое обрабатываемого материала. Конденсированную фазу (твёрдое тело или жидкость), контактирующую с плазмой можно охарактеризовать температурой, так что для гетерогенных стадий процесса уравнение Аррениуса в принципе применимо. Однако зависимость скорости брутто процесса от температуры конденсированной фазы, как правило, уравнением Аррениуса описано быть не может. Причина этого в следующем. Активация процесса протекает в зоне плазмы и поток химически активных частиц, попадающий на поверхность, от температуры конденсированной фазы практически не зависит. Этот поток задаёт предельно возможную скорость процесса (при отсутствии потерь активных частиц). В этих условиях роль температуры конденсированной фазы сводится к регулированию деления полного потока активных частиц между целевым процессом (например, достижение эффекта модифицирования) и реакциями дезактивации (потерь) активных частиц. При этом не только скорость целевого процесса может не подчиняться соотношению Аррениуса, но возможно даже её уменьшение с ростом температуры. Все эти особенности химических эффектов плазмы низкого давления связаны прежде всего с её сильной неравновесностью.

Список рекомендованной литературы:

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004. – 496с.
2. Максимов А.И., Хлюстова А.В. Нетрадиционные технологические процессы модифицирования свойств материалов: учебное пособие. – Иваново, 2008.

Учебное издание

Максимов Александр Иванович

ПЛАЗМОХИМИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Печатается в редакции авторов

Подписано к печати 11.05.2010. Формат 60х84 1/16 Бумага писчая
Усл. печ.л 6,74. Уч.-изд. л. 7,48. Тираж 50 экз. Заказ 2098

ГОУ ВПО Ивановский государственный
Химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
Кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7