

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ $O(^3P)$ В ПЛАЗМЕ $O_2$ -Ar

И.Н. Бровикова, Н.В. Холодкова, И.В. Холодков

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, [kholodkova@isuct.ru](mailto:kholodkova@isuct.ru)

В настоящее время для модификации поверхности, повышения ее смачиваемости и адгезии различных полимерных материалов широко применяется кислородная плазма. Введение в состав плазмообразующего газа аргона, а также малых количеств металлоорганических соединений позволяет получить наноразмерные прозрачные тонкие окисные пленки, например  $ZnO$  и  $SnO_2$ , которые используются в качестве газовых сенсоров или обеспечивают поверхностную проводимость диэлектриков [1]. В большинстве случаев изучение процессов образования и гибели атомов кислорода в данной системе строится на базе модельных расчетов [2]. Недостаточное количество прямых кинетических измерений требует дальнейших работ, направленных на исследование механизмов влияния добавки аргона на гетерогенные процессы с участием атомов  $O(^3P)$  в плазме смеси  $O_2$ -Ar.

**Методика эксперимента.** Экспериментальные измерения проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Тлеющий разряд постоянного тока зажигался в трубке из электровакуумного стекла марки С-52 с внутренним диаметром  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м. Длина положительного столба тлеющего разряда постоянного тока могла меняться при перемещении анода вдоль разрядной трубки. Атомы, образующиеся в разряде, выносились потоком газа через кварцевую трубку (диаметр  $0,96 \cdot 10^{-2}$  м, длина 0,3 м) и регистрировались методом электронного парамагнитного резонанса с помощью радиоспектрометра РЭ 1301. Время транспорта атомов от зоны разряда до места их регистрации – 0,1–0,03 с. Поверхность реактора термостатировали с помощью внешнего нагревающего устройства. Измерения температуры стенки, а также температуры газа на оси положительного столба производили с помощью медьконстантановых термопар. Плазмообразующий газ готовили путем смешения известных объемов аргона (чистота газа 99,9%) и кислорода (чистота 99,9%), точность приготовления контролировали масс-спектрометрически. Содержание аргона в смеси изменялось от 0 до 90%. Давление плазмообразующего газа поддерживали постоянным – 200 Па (погрешность измерений  $\pm 2,5$  Па), диапазон токов разряда составлял 10–140 мА.

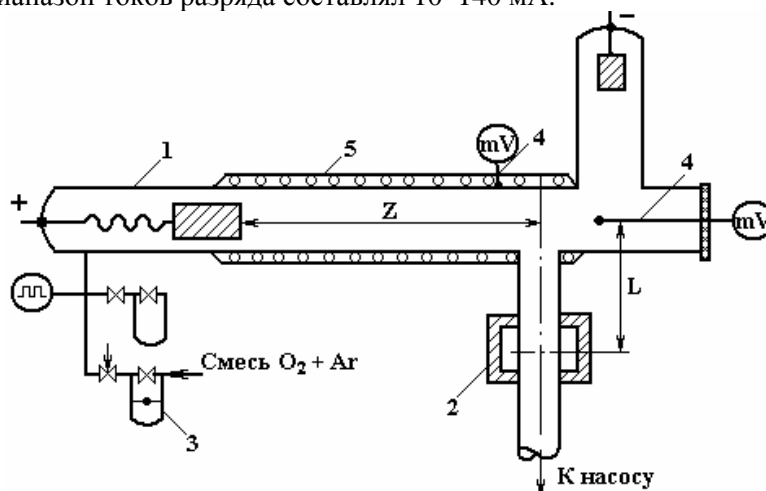


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – реактор; 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР; 3 – расходомер; 4 – термопара; 5 – внешнее нагревающее устройство

Для определения констант (вероятностей) гетерогенной гибели проводились измерения концентрации атомов  $O(^3P)$  как функции длины положительного столба. Методика обработки экспериментальных данных подробно описана в работе [3].

**Результаты измерений и их обсуждение.** К основным каналам гибели атомов кислорода  $O(^3P)$ , образующихся в плазме тлеющего разряда в смеси  $O_2$ -Ar, следует отнести объемные процессы и гетерогенную рекомбинацию на стенках реактора в области плазмы и потокового послесвечения.

Предварительные расчеты, а также результаты измерений показали, что гибелью атомов кислорода в объемных реакциях можно пренебречь (в исследуемом диапазоне условий эксперимента их вклад не превышает 15%), то есть рекомбинация активных частиц происходит преимущественно гетерогенно. Математическая обработка экспериментальных кинетических кривых во всем диапазоне составов газовой смеси  $O_2$ -Ar(0-90%) и температур поверхности реактора ( $T_{ст} = 300$ –650K) показала, что рекомбинация атомов кислорода соответствует реакции первого кинетического порядка относительно их концентрации.

Температурные зависимости вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в плазме  $O_2$  и смеси  $O_2$ -Ar представлены на рис. 2–4. Скорость гетерогенной рекомбинации атомов  $O(^3P)$  в зоне положительного столба тлеющего разряда, как и в области потокового послесвечения [4], не зависит в пределах погрешности эксперимента от состава газовой смеси  $O_2$ -Ar. Незначительное уменьшение величины вероятности гетерогенной гибели  $O(^3P)$  наблюдалось лишь при содержании 5% Ar в смеси (рис. 2), причем характер зависимости сохранился как при естественном, так и принудительном нагреве стенки реактора во всем исследованном температурном диапазоне.

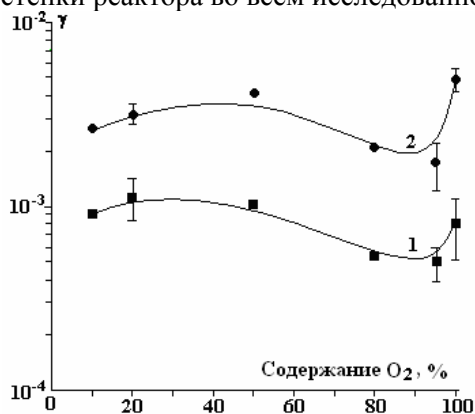


Рис. 2. Вероятность гетерогенной гибели атомов кислорода в плазме  $O_2$ -Ar (200 Па, 50 МА) при температуре стенки, К: 1 – 360, 2 – 670

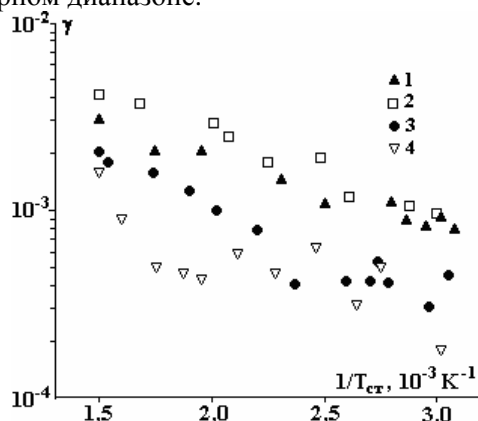


Рис. 3. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме  $O_2$ -Ar (200 Па). 1 – 20%  $O_2$  + 80% Ar; 2 – 50%  $O_2$  + 50% Ar; 3 – 80%  $O_2$  + 20% Ar; 4 – 95%  $O_2$  + 5% Ar

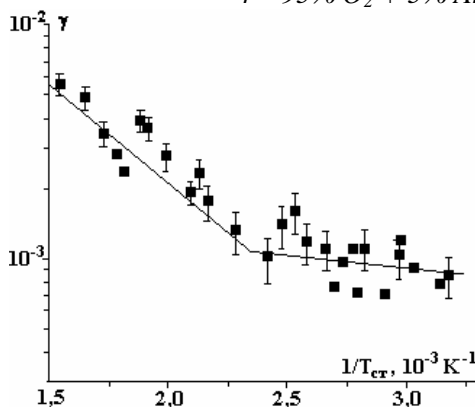


Рис. 4. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме  $O_2$  (200 Па)

Как показано в работах [5, 6], гетерогенная рекомбинация атомов протекает в результате реализации двух различных механизмов: взаимодействия хемосорбированных атомов исследуемого газа с атомами из газовой фазы (механизм Или-Ридила) и рекомбинации хемосорбированных атомов с физически адсорбированными атомами, диффундирующими вдоль поверхности (механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда), что приводит к образованию молекул в газовой фазе. Рекомбинация атомов происходит в результате протекания следующих поверхностных реакций: физической адсорбции на вакантных активных центрах и термической десорбции физически адсорбированных атомов  $A + F_V \rightleftharpoons A_f$ ; химической адсорбции на вакантных химически активных поверхностных центрах  $A + S_V \rightleftharpoons A_S$ ; рекомбинации по механизму Или-Ридила  $A + A_S \rightarrow A_2 + S_V$ ; поверхностной диффузии физически адсорбированных атомов  $A_f + S_V \rightarrow A_S + F_V$ ; рекомбинации по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда  $A_f + A_S \rightarrow A_2 + S_V + F_V$  ( $A, A_2$  – атом и молекула в свободном состоянии;  $A_f, A_S$  – физи-

чески и химически адсорбированный атом;  $F_V$ ,  $S_V$  – вакантные центры физической и химической адсорбции). Физически адсорбированные атомы кислорода десорбируются с поверхности или диффундируют к ближайшим центрам химической адсорбции, стремясь занять свободные активные центры, или взаимодействуют с химически адсорбированными атомами. В условиях плазмы в смеси  $O_2$ -Ar во всем диапазоне исследованных температур высока вероятность реакций физически адсорбированных атомов кислорода с химически адсорбированными атомами, то есть вклад рекомбинации по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда может оказаться значительным, если не определяющим [5–7]. Кажущаяся энергия активации процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме в смеси  $O_2$ -Ar в пределах погрешности эксперимента практически не зависит от состава газовой смеси (см. таблицу) и составляет в среднем  $6,5 \pm 1,3$  кДж/моль.

*Значения кажущейся энергии активации процесса рекомбинации атомов кислорода в смеси  $O_2$ -Ar*

Содержание $O_2$ , %	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль
20	$6,35 \pm 0,77$
50	$5,79 \pm 1,29$
80	$7,76 \pm 0,91$
95	$5,95 \pm 1,98$

В плазме  $O_2$  при температуре поверхности реактора от 300 до 650 К (рис. 4), в отличие от смеси  $O_2$ -Ar, единой температурной зависимости не наблюдается, кажущаяся энергия активации изменяется от  $5,7 \pm 2,6$  кДж/моль при  $T_{\text{ст}} < 400$  К до  $15,0 \pm 1,8$  кДж/моль при  $T_{\text{ст}} = 410$ –650 К, что может быть связано с изменением механизма гетерогенной гибели атомов кислорода  $O(^3P)$ . При разряде в смеси  $O_2$ -Ar возможен переход к механизму Или-Ридила при более высоких относительно исследованных температурах стенок реактора.

**Заключение.** В результате проведенных экспериментов определены вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в смеси  $O_2$ -Ar в широком диапазоне температур стенки реактора. Исследованы кинетические закономерности и проанализированы механизмы процесса гетерогенной гибели атомов кислорода  $O(^3P)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wolden C. The Role of Oxygen Dissociation in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide from Oxygen and Diethyl Zinc. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2005. **25**(2), 169.
2. Иванов А.Н., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. Влияние состава газа на кинетические характеристики электронов в низкотемпературной плазме смеси Ar- $O_2$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008, **51**(10), 128–129.
3. Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V. and Kol'tsov R.M. Probabilities of the heterogeneous recombination of oxygen atoms in  $O_2$ -Ar plasma. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* .2008, **44**(4), 293–296.
4. Бровикова И.Н., Рыбкин В.В. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов  $O(^3P)$  на поверхности кварцевого стекла. *Химия высоких энергий.* 1993, **27**(4), 89–92.
5. Gordiets B., Ferreira C. M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M. and Vialle M. Surface kinetics of N and O atoms in  $N_2$ - $O_2$  discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996, **29**, 1021–1031.
6. Галиаскаров Э.Г., Гуэйра В. Имитационное моделирование поверхностной диффузии и рекомбинации атомов. *V Междунар. симпозиум по теорет. и прикл. плазмохимии: Сб. тр. Иваново*, 2008, **1**, 270–272.
7. Бровикова И.Н. Кинетика образования и гибели атомов кислорода  $O(^3P)$  в плазме воздуха. *Теплофизика высоких температур.* 2004, **42**(6), 869–872.

*Поступила 30.09.10*

## Summary

The probabilities of heterogeneous recombination of oxygen atoms have been determined for conditions of positive column glow discharges of  $O_2$ -Ar (0-90%) mixtures at wide range of temperature of reactor wall. The apparent activation energies of heterogeneous recombination process are calculated.