

Гетерогенная рекомбинация атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме воздуха

Н. В. Холодкова, И. В. Холодков, А. В. Абрамов

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: kholodkova@isu.ru

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы процессы гибели атомов кислорода на поверхности алюминия в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в воздухе при давлениях газа 50–400 Па и токах разряда 5–100 мА. Определены значения вероятностей рекомбинации атомов $O(^3P)$, которые изменяются в зависимости от условий проведения эксперимента, от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$.

УДК 537.525 + 539.19

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства алюминия – лёгкость, податливость штамповке, коррозионная стойкость, высокая теплопроводность – сделали его чрезвычайно популярным в различных сферах производства. Алюминий и его сплавы выполняют роль конструкционного материала плазмохимических установок, применяются в электронной технике при изготовлении изделий микроэлектроники [1], могут выступать в качестве составляющего компонента при создании нанопористых материалов и покрытий [2, 3].

Цель данной работы – исследование процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в плазме воздуха методом электронного парамагнитного резонанса.

Низкотемпературная плазма воздуха широко используется для модификации поверхности с целью улучшения адгезионных свойств [4], травления различных материалов [5], а также для плазменной очистки после процессов фотолитографии в технологии микроэлектроники [6].

При исследовании плазмохимических процессов важное место занимает математическое моделирование. Вероятности гетерогенной гибели активных частиц на различных поверхностях выступают в роли варьируемых параметров моделей [7]. Для оценки адекватности таких моделей требуются экспериментально полученные данные о вероятностях гетерогенной рекомбинации в широком диапазоне условий.

Экспериментальное определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в основном ограничивается областью послесвечения [8–10], в то время как в зоне плазмы систематические измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации не проводились.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в проточной системе на установке, представленной на рис. 1 и подробно описанной в работах [11, 12]. Образец

алюминия в форме кольца помещался на стенке цилиндрического реактора радиусом 0,75 см непосредственно в зоне плазмы. Давление плазмообразующего газа варьировалось от 50 до 400 Па при токах разряда 5–100 мА. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух.

Определение вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности алюминия было основано на методике, подробно описанной в работе [11]. Для обнаружения и регистрации атомов кислорода детектором служил радиоспектрометр РЭ-1301, принцип работы которого основан на методе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Суть этого метода заключается в том, что парамагнитный образец (атомы кислорода $O(^3P)$), помещенный в постоянное магнитное поле, может избирательно (резонансно) поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля [13].

Для наблюдения спектральных линий медленно изменяют магнитное поле с амплитудой, большей чем ширина линии поглощения. В момент резонанса происходит поглощение СВЧ энергии, регистрируемое СВЧ детектором (рис. 2).

ЭПР спектр атомарного кислорода состоит из шести линий, концентрирующихся около g -фактора = 1,5. Две из них приписывают метастабильному состоянию 3P_1 и четыре – основному состоянию 3P_2 . Вид спектра зависит от давления газа. При давлениях от 1 до 10 Па ЭПР спектр содержит шесть линий, амплитуда которых возрастает с ростом давления. Дальнейшее увеличение давления до 350 Па приводит к быстрому уширению линий. В результате четыре линии, отвечающие состоянию 3P_2 , сливаются в одну, ширина которой при $p = 270$ Па составляет около 4 Э (рис. 3) [14].

Размеры образца выбирались исходя из возможности получения кинетической кривой, имеющей четко выраженную область насыщения при достаточно большом удалении анода от области резонатора. Для этого были проведены из-

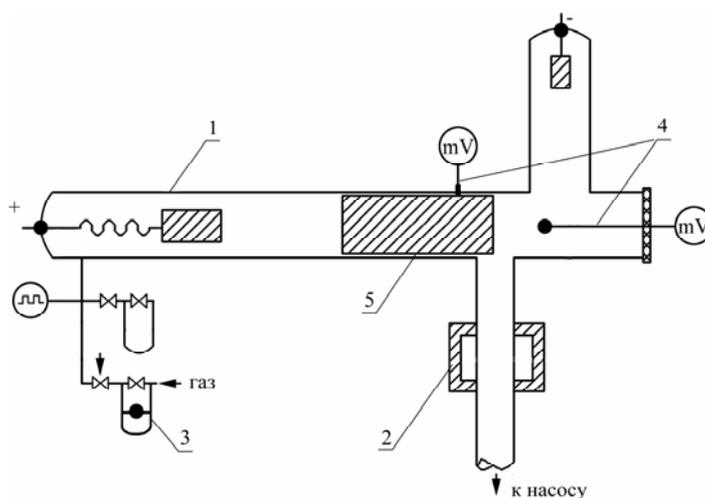


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор (стекло С-52); 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР; 3 – расходомер; 4 – термопара; 5 – образец алюминия.

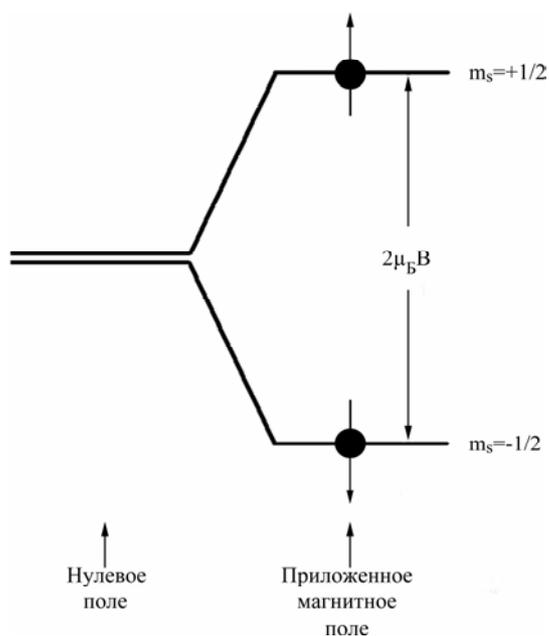


Рис. 2. Расщепление энергетического уровня электронного спина в постоянном магнитном поле.

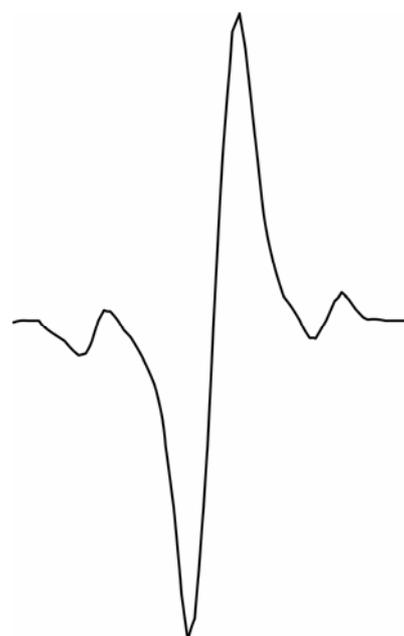


Рис. 3. ЭПР спектр кислорода.

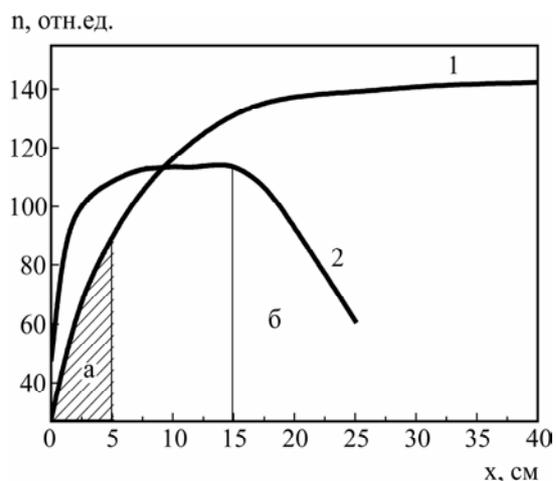


Рис. 4. Кинетические кривые процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на образцах алюминия: 1 – длиной 5 см; 2 – длиной 25 см; а – расположение образца 1; б – свечение положительного столба тлеющего разряда отсутствовало.

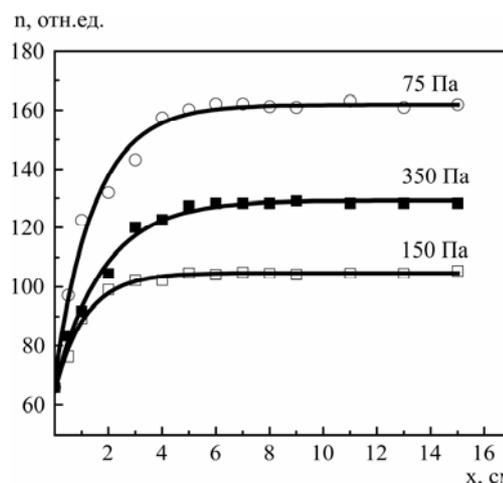


Рис. 5. Кинетические кривые процессов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на образце алюминия (15 см).

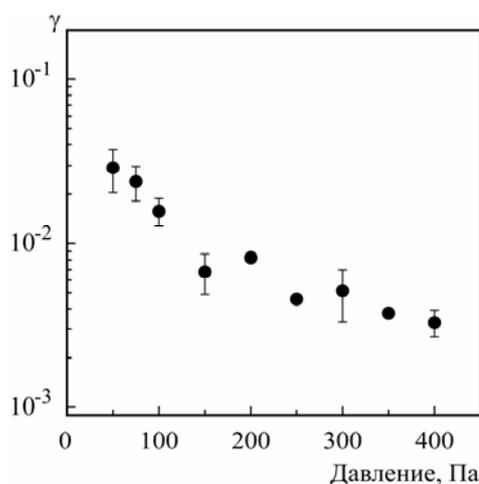


Рис. 6. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме воздуха (50 мА) на поверхности алюминия в зависимости от давления газа в системе.

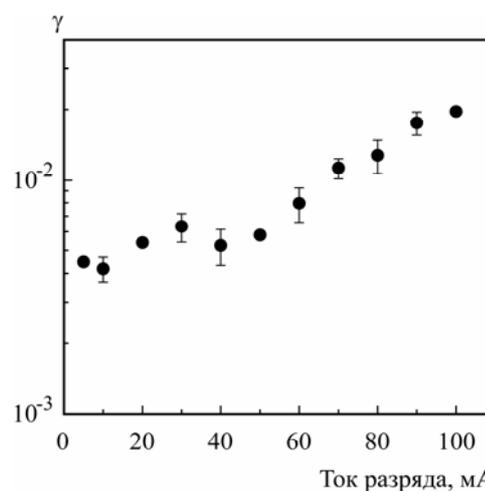


Рис. 7. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме воздуха (200 Па) на поверхности алюминия в зависимости от тока разряда.

мерения с образцами длиной 1, 5, 10, 15, 25 см.

Исследования, проведенные на образцах длиной менее 10 см, показали (рис. 4, кривая 1), что участок насыщения на кинетической кривой в этом случае лежит за пределами образца и соответствует материалу вакуумного реактора. Увеличение длины образца более 15 см оказалось нецелесообразным. Измерения, проведенные на образце длиной 25 см, показали (рис. 4, кривая 2), что, начиная с 15 см, свечение положительного столба тлеющего разряда отсутствовало и на кинетической кривой наблюдалось монотонное снижение сигнала радиоспектрометра. Данное поведение зависимости обусловлено, по-видимому, шунтирующим действием поверхности образца, часть которого выступает в роли анода.

В связи с этим был выбран образец длиной 15 см. Полученные кинетические кривые в этом случае имеют участок насыщения достаточной протяженности (рис. 5), что позволяет использовать граничные условия при решении уравнения непрерывности для плотности потока атомов кислорода, как описано в работе [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода (γ_0) в плазме воздуха на поверхности алюминия представлены на рис. 6 и 7.

Анализ зависимостей показал, что с ростом тока разряда наблюдается монотонное увеличение γ_0 , тогда как повышение давления в системе приводит, наоборот, к снижению вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности алюминия.

В целом в исследуемом диапазоне условий значения γ_0 лежат в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, что не противоречит данным [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований определены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в воздухе на поверхности алюминия в широком диапазоне значений давления газа в системе и тока разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дидилев С. Особенности использования золота и алюминия в мощных СВЧ-транзисторах, работающих в импульсном режиме. *Компоненты и технологии*. 2010, (5), 15–18.
2. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Голубкова Г.В., Лебедева А.Н. Восстановление 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты водородом на никелевых катализаторах, полученных механохимическим методом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2003, **46**(2), 28–30.
3. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Лебедева А.Н., Голубкова Г.В. Влияние состава Ni-Al-Ti сплава, полученного механохимическим методом, на активность и селективность соответствующего скелетного катализатора в реакциях восстановления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005, **48**(4), 40–45.
4. Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В. Особенности обработки текстильных материалов в плазме воздуха. *Химия высоких энергий*. 2002, **36**(2), 148–152.
5. Kuvaldina E.V. Loading Effect at Air Plasma Etching of Fabric of Polyethylene Terephthalate Fibers. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(2), 127–132.
6. Lee E.S., Choi J.H., Baik H.K. Surface Cleaning of Indium Tin Oxide by Atmospheric Air Plasma Treatment with the Steady-state Airflow for Organic Light Emitting Diodes. *Surface and Coatings Technology*. 2007, **201**(9–11), 4973–4978.

7. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. Simulation of the Processes of Formation and Dissociation of Neutral Particles in Air Plasma: Kinetics of Neutral Components. *High Temperature*. 2002, **40**(3), 323–330.
8. Кислюк М.У. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода, кислорода и азота на поверхности металлов. *Химическая физика*. 1989, **8**(1), 59–72.
9. Wickramanayaka S., Meikle S., Kobayashi T., Hosokawa N., Hatanaka Y. Measurements of Catalytic Efficiency of Surfaces for the Removal of Atomic Oxygen using NO_2^* Continuum. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991, **9**(6), 2999–3002.
10. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P. Recombination of Atomic Oxygen on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at High Temperature under Air Micro-wave-induced Plasma. *Chemical Physics*. 2007, (340), 217–226.
11. Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Kol'tsov R.M. Probabilities of the Heterogeneous Recombination of Oxygen Atoms in $\text{O}_2\text{-Ar}$ Plasma. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2008, **44**(4), 293–296.
12. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Brovikova I.N. The Effect of Argon Addition on the Dissociation of Oxygen Molecules in a DC Glow Discharge. *High Temperature*. 2009, **47**(3), 432–435.
13. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Иностран. лит., 1961. 345 с.
14. Бровикова И.Н. Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газовой плазме. Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 1980.
15. Cvelbar U., Vujošević D., Vratnica Z., Mozetič M. The Influence of Substrate Material on Bacteria Sterilization in on Oxygen Plasma Glow Discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, (39), 3487–3493.
16. Stafford L., Guha J., Khare R., Mattei S., Boudreault O., Clain B., Donnelly V.M. Experimental and Modeling Study of O and Cl Atoms Surface Recombination Reactions in O_2 and Cl_2 Plasmas. *Pure Appl. Chem.* 2010, **82**(6), 1301–1315.

Поступила 07.02.12

После доработки 11.05.12

Summary

The electron paramagnetic resonance method is used for investigations of the loss processes oxygen atoms on the aluminum surface in the positive column of a dc glow discharge in air at gas pressures of 50–400 Pa and discharge currents of 5–100 mA. The probabilities of heterogeneous recombination of oxygen atoms are determined and varied from $3 \cdot 10^{-3}$ to $3 \cdot 10^{-2}$.