

УДК:539.141;537.868

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ АРГОНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕНИЯ****Г.М. Григорьян¹, Н.А. Дятко², И.В. Кочетов²**

¹Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 3
²ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований",
142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, владение 12
E-mail: galina_grigorian@yahoo.com
E-mail: dyatko@triniti.ru

Аннотация

Проводились измерения радиальных профилей в аргоне $Ar(3P_2)$ метастабильной плотности атомов в тлеющем разряде постоянного тока. Были использованы газоразрядные трубки с чистой стеклянной внутренней поверхностью и с поверхностью, покрытой карбонитридной или углеродной пленкой. Оцениваются измеренные профили по сравнению с теми, рассчитываются и коэффициент отражения $Ar(3P_2)$ атомов.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, метастабильные атомы, тлеющий разряд, коэффициент отражения

Введение

Метастабильные атомы и молекулы, образующиеся в низкотемпературной плазме газового разряда, обладают большим запасом энергии, которая при взаимодействии со стенками разрядной камеры (трубки) может передаваться поверхности. В зависимости от типа материала поверхности возможны различные каналы аккомодации этой энергии (переход в тепло, разрушение поверхности и т.п.). В настоящее время плазменные технологии широко используются для формирования различных типов пленок на заданных поверхностях. Метастабильные атомы и молекулы, наряду с другими активными частицами в плазме, могут играть важную роль в процессах осаждения пленок. На это указывается, например, в работах [1-6] по получению карбонитридных пленок. В связи с этим представляют интерес исследования механизмов воздействия метастабильных частиц на различные поверхности, в том числе и на осажденные пленки. В русле проведения таких исследований необходима, в частности, информация о значениях коэффициентов аккомодации метастабильных частиц для различных материалов поверхности. Хорошо известно, что константы гетерогенной релаксации колебательно-возбужденных молекул (в частности N_2 , CO и CO_2) зависят от материала стенки [7]. Логично предположить, что и вероятность релаксации электронно-

возбужденных молекул и атомов также зависит от материала стенки.

В большинстве работ по исследованию газового разряда обычно предполагается, что при соударении со стенкой электронно-возбужденные атомы полностью теряют свою энергию и переходят в основное состояние. В этом случае концентрация метастабильных атомов у поверхности должна быть мала, что позволяет использовать нулевое граничное условие в уравнении непрерывности для возбужденных атомов. В тоже время еще в работе [8] была измерена высокая концентрация метастабильных атомов гелия $He(3S_1)$ вблизи поверхности цилиндрической стеклянной разрядной трубки, и был сделан вывод, что коэффициент (вероятность) отражения метастабильных атомов гелия от стенки трубки без потери возбуждения (далее, коэффициент отражения) составляет значительную величину $K = 0.89$. Затем в работах [9-10] на основе анализа радиального распределения концентрации метастабильных атомов в разрядах низкого давления в стеклянной трубке были сделаны оценки величины этого коэффициента для метастабильных атомов гелия, аргона и ксенона. В частности, для $Ar(3P_2)$ получено оценка $0.15 < K < 0.5$ [9]. В работе [11] было измерено распределение концентрации метастабильных атомов $Ar(3P_0)$ между стенками разрядной трубки квадратного сечения (из пирекса), и

сделана оценка $K \leq 0.4$ для атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$. Более точный метод определения величины K состоит в измерении и сравнении потоков метастабильных атомов по направлению к поверхности стенки трубки и от поверхности. В работе [12], используя такой метод, были получены значения коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от поверхности стеклянной трубки (пирекс) $K = 0.33 \pm 0.05$ (для давления $3.7 \cdot 10^{-3}$ Торр) и $K = 0.25 \pm 0.05$ (для давления $6.7 \cdot 10^{-4}$ Торр). Аналогичным методом было получено значение коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от металлической поверхности [13], которое оказалось близким к нулю $K < 0.01$. Отметим, что нам не известны работы по измерению или оценке коэффициента отражения метастабильных атомов аргона от каких-либо других материалов кроме стекла и металла.

В настоящей работе выполнены исследования радиального распределения метастабильных атомов аргона $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в газовом разряде в аргоне. Распределения измерялись в разрядных трубках, изготовленных из пирекса и молибденового стекла, для двух случаев: чистая стенка и стенка, предварительно покрытая карбонитридной или углеродной пленкой. Измеренные распределения сравнивались с теоретическими, рассчитанными для различных значений коэффициента отражения метастабильных атомов от стенки трубки. На основе проведенного сравнения сделаны оценки величины коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от стекла и пленки.

Эксперименты

Разряд постоянного тока возбуждался в разрядной трубке диаметром $2R = 4$ см, изготовленной из молибденового стекла или пирекса. Длина зоны разряда составляла 40 см. Цилиндрические электроды, вынесенные в вертикальные отростки трубки, были изготовлены из тантала. Разрядная трубка могла охлаждаться проточной водой. Давление аргона могло меняться в диапазоне 0.1-10 Торр, ток разряда в диапазоне 10-50 мА. Разряд зажигался в спектрально-чистом аргоне (чистота 99.999%) при непрерывной прокачке газа через разрядную трубку, на входе которой была установлена система жидко-азотных и цеолитных ловушек.

Величина электрического поля в разряде находилась по измерениям падения напряже-

ния на разрядном промежутке и величины приэлектродных падений. Приэлектродные падения напряжения определялись из измерений напряжения между электродами при различной длине зоны разряда.

Спектр излучения положительного столба разряда в диапазоне 4000-9000 А записывался с помощью монохроматора с дифракционной решеткой 1200 штр/мм. В качестве фотоприемников использовались ФЭУ-51, ФЭУ-106. Оптические измерения проводились в продольном направлении – вдоль оси горизонтальной части разрядной трубки.

Для определения температуры газа в разрядной трубке были проведены измерения вращательной температуры по неразрешенной вращательной структуре полос системы Ангстрема молекул СО. При этом окись углерода добавлялась в аргон в виде небольшой примеси ($<0.01\%$), которая никак не влияла на параметры разряда.

Измерение концентрации метастабильных атомов аргона проводилось методом поглощения [14].

Система диафрагм позволяла выделять излучение плазмы газового разряда в продольном направлении с пространственным разрешением ~ 1 мм по радиусу разрядной трубки. С помощью вращающейся плоскопараллельной пластинки можно было последовательно фокусировать излучение диафрагм на входную щель спектрометра и получать радиальный профиль интенсивностей.

Для измерений концентрации метастабильных атомов использовался метод двух идентичных источников [14]. В качестве источника излучения использовался разряд идентичный тому, в котором измерялась концентрация. Это позволяло обеспечить совпадение контуров линий излучения и поглощения.

Для определения абсолютных интенсивностей спектральных линий оптическая система калибровалась по эталонной лампе СИ-8-200V.

Для исследования влияния состояния стенки разрядной трубки на радиальное распределение концентрации метастабильных атомов аргона были проведены эксперименты с использованием разрядных трубок, стенки которых были заранее покрыты в одном случае - пленками карбонитридов (CN_x), во втором случае – слоем аморфного углерода. Следует отметить, что наличие пленки на стенке

разрядной трубки не меняло электрических параметров разряда.

Для получения карбонитридных пленок использовались условия, аналогичные описанным в работе [6]. В разрядной трубке из молибденового стекла зажигался разряд в потоке газа ($v \sim 3$ м/с) в смеси $\text{He-N}_2\text{-CH}_4$. Давление газа в разрядной трубке составляло 3 Торр, ток разряда был около 50 мА. В процессе горения разряда (несколько десятков минут) стенки покрывались карбонитридной пленкой. Толщина осаждаемых пленок измерялась с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М. После этого раз-

рядную трубку, стенки которой покрыты пленкой толщиной порядка 1 мкм, использовали в экспериментах по измерению радиального распределения концентраций $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$.

Для того, чтобы покрыть стенки слоем углерода в разрядной трубке зажигался разряд в смеси He-5\%CO при давлении 5-7 Торр и токе 30-50 мА.

Экспериментальные результаты по измерению концентрации атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, температуры газа T , электрического поля E и приведенного электрического поля E/N на оси разрядной трубки приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Концентрация атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, температура газа T , электрическое поле E и приведенное электрическое поле E/N на оси разрядной трубки. Э – эксперимент, P – расчет.

P , Торр	I , мА	$[\text{Ar}(^3\text{P}_2)]$, 10^{11} см^{-3}		T , К		E , В/см		E/N , Тд	
		Э	P	Э	P	Э	P	Э	P
0.1	15	1.5	4.0		301	1.4	2.19	43.3	68.0
1	10	1.2	1.68	300	305	1.9	3.01	5.88	9.47
4	10	0.8	0.87	330	331	6.1	5.94	5.19	5.07
4	15	1.0	0.94	340	345	5.5	5.53	4.82	4.92
7	10	0.6	0.75	400	394	7.6	7.91	4.48	4.60
7 ^{a)}	10	0.6	0.80	340	353	7.9	8.80	3.96	4.58
	15	0.7	0.86	360	375	7.0	8.05	3.71	4.45

^{a)} измерения с охлаждаемой трубкой

Радиальные профили $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, измеренные для $P = 0.1$ Торр и $I = 15$ мА показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, профиль $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в трубке, стенки которой покрыты пленкой, оказывается несколько ниже (вблизи стенки), чем профиль в чистой стеклянной трубке. Согласно измерениям, абсолютная концентрация $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ на оси трубки в обоих случаях приблизительно одинакова. Отметим также, что в рассмотренном случае нагрев газа в разряде незначителен.

На рис. 2 показаны радиальные профили $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, измеренные для более высокого давления $P = 7$ Торр при $I = 10$ мА.

В этом случае профили в трубках (с чистой стенкой и со стенкой покрытой пленкой) практически совпадают. Отметим, что в этих условиях имеет место заметный нагрев трубки. При охлаждении трубки проточной водой профиль $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ немного изменяется (см. рис. 2).

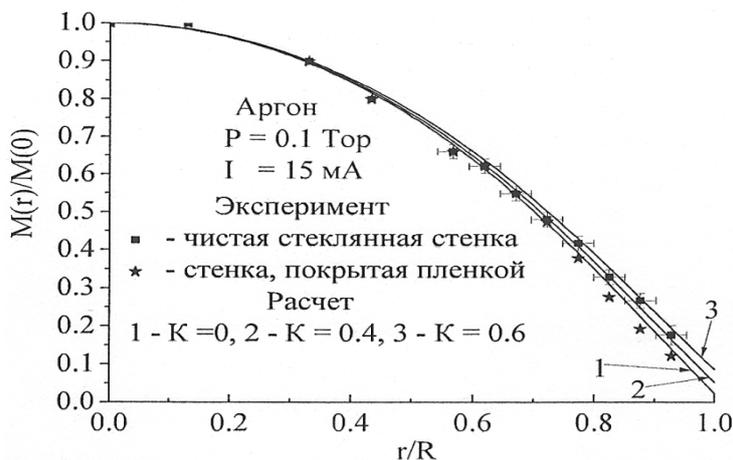
Расчеты и обсуждение результатов

Для расчета параметров плазмы положительного столба тлеющего разряда в аргоне

была использована 1-мерная (по радиусу трубки) кинетическая модель [15]. Данная модель включает систему уравнений для населенностей электронных уровней аргона, уравнения для концентраций ионов и электронов, уравнение для концентрации димеров, уравнение для температуры газа и уравнение для электрической цепи. Электронные кинетические коэффициенты рассчитываются путем численного решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии с учетом электрон-электронных соударений и соударений второго рода с возбужденными атомами.

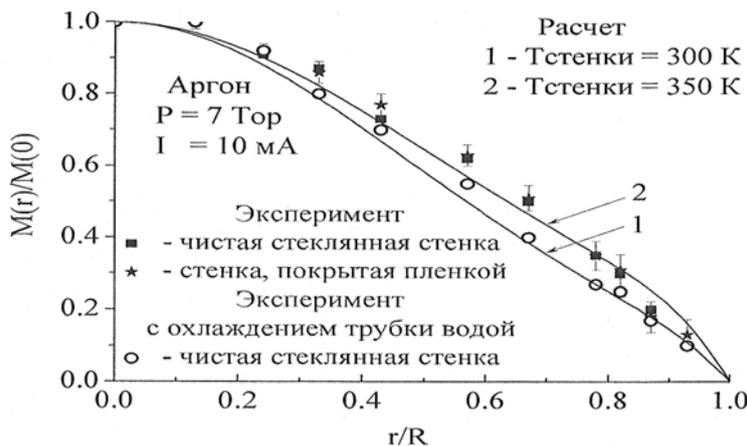
В модели четыре нижних уровня аргона учитываются отдельно, а более высокие состояния объединены в три эффективных уровня.

В исходной модели [15] концентрация метастабильных атомов у поверхности стенки считалась равной нулю. В настоящей работе модель была модифицирована таким образом, чтобы учесть эффект отражения возбужденных атомов от стенки.



$P = 0.1$ Торр, $I = 15$ мА, $T = 300$ К. Символы – эксперимент, линии – расчет

Рис. 1. Радиальные профили концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$.



$P = 7$ Торр, $I = 10$ мА. Символы – эксперимент, линии – расчет ($K = 0-0.6$)

Рис. 2. Радиальные профили концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$.

Это было сделано путем задания соответствующих граничных условий, полученных на основе кинетической теории газов (см., например, [12]):

$$R \left(\frac{\partial M(r)}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha M(R), \quad \alpha = \frac{Rv_{th} (1-K)}{2D} \quad (1)$$

где M – концентрация метастабильных атомов, r – координата вдоль радиуса трубки, R – радиус трубки, D – коэффициент диффузии метастабильных атомов, v_{th} – их тепловая скорость, коэффициент отражения от стенки без потери возбуждения.

На рис. 1 сплошными линиями показаны профили концентрации метастабильных ато-

мов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, рассчитанные для экспериментальных условий ($P = 0.1$ Торр, $I = 15$ мА) с использованием различных значений коэффициента отражения K . Отметим, что в рамках граничного условия (1) концентрация метастабильных атомов у стенки трубки имеет конечное (ненулевое) значение даже при $K = 0$. Увеличение значения K приводит к заметному росту концентрации метастабильных атомов вблизи стенки. В целом, рассчитанные профили достаточно хорошо согласуются с измерениями.

Из сравнения расчетных и экспериментальных данных можно грубо оценить величину коэффициента отражения для чистой стеклянной стенки как $K = 0.4 \pm 0.2$, а для стенки покрытой пленкой как $K = 0$. Значение K для

чистой стенки вполне согласуется с данными работ [9,12] (см. выше).

С ростом давления влияние граничного условия (т.е. величины коэффициента K) на расчетный профиль концентрации $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ становится менее выраженным, и различие в профилях наблюдается во все более узкой области вблизи стенки. Так, например, для $P = 7$ Торр профили, рассчитанные с различными K (0-0.6) совпадают с графической точностью (см. рис. 2).

Расчеты проводились для двух значений температуры стенки трубки: $T_{\text{стенки}} = 300$ К (что соответствует экспериментам с охлаждением трубки проточной водой) и $T_{\text{стенки}} = 350$ К (что соответствует экспериментам без охлаждения).

Расчетные профили концентрации метастабильных атомов хорошо согласуются с измеренными.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00197-а).

Литература

1. Durand-Drouhin O., Benlahsen M., Clin M., Bouzerar R. // Appl. Surf. Science. 2004. V. 223.p.269.
2. Aoi Y., Ono K., Sakurada K., et al. // Thin Solid Films. 2001. V.389. p.62.
3. Soto G., Samano E.C., Machoro R., et al. // Appl. Surf. Science. 2001. V.183. p.246.
4. Zheng X.H., Tu J.P., Song R.G. // Mater. Manuf. Process. 2010. V.25. p.311.
5. Bouchet-Fabre B., Fernandez V., Gohier A., et al. // Diam. Relat. Mater. 2009. V.18. p.1091.
6. Григорьян Г.М., Кочетов И.В. // Физика плазмы. 2013. Т.39. с.475.
7. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. // Химия плазмы. 1977. Вып.4. с.61. М., Атомиздат.
8. Лисицын В.Н., Проворов А.С., Чеботаев В.П. // Оптика и спектроскопия. 1970. Т.29. с.119.
9. Sadeghi N., Pebay-Peyroula J.C. // Le Journal De Physique. 1974. V.35. p.353.
10. Barbet A., Sadeghi N. and Pebay-Peyroula J. C. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1975. V.8. p.1776.
11. Sakurai T., Kubota T., Takahara Y., Inoue Y. and Hori H. // Japan. J. Appl. Phys 1999. V.38. L.590.
12. Macko P., Sadeghi N. // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. V.13. p.303.
13. Claire N., Mazouffre S., Rebont C. and Doveil F. // Physics of Plasmas. 2012. V.19. p.032108.
14. Фриш С.Э. // Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970.
15. Dyatko N.A., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, v. 41, 055

STUDY OF RADIAL DISTRIBUTION OF CONCENTRATIONS OF ARGON METASTABLE ATOMS IN A GLOW DISCHARGE. DETERMINATION OF REFLECT COEFFICIENT

G.M. Grigorian, N.A. Dyatko*, I.V. Kochetov*

Saint Petersburg State University, 198504, Saint Petersburg, Peterhof, st. Ulyanovsk 3,

* Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, 142190, Moscow, Troitsk, st. Pushkovih, possession 12

E-mail: galina_grigorian@yahoo.com

E-mail: dyatko@triniti.ru

Abstract

The measurements of the radial profiles of $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ metastable atom density in dc glow discharge in argon were carried out. Discharge tubes with clean glass inner surface and with surface covered by carbonitride or carbon film were used. Measured profiles were compared with those calculated, and the reflection coefficient of $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ atoms was estimated.

Keywords: low-temperature plasma, metastable atoms, glow discharge, the reflectance

**ЖАЛЫНСЫЗ РАЗРЯДАҒЫ АРГОННЫҢ МЕТАТАҰРАҚТЫ АТОМДАР
КОНЦЕНТРАЦИЯСЫНЫҢ РАДИАЛДЫ ТАРАЛУЫН ЗЕРТТЕУ.
ШАҒЫЛУ КОЭФФИЦИЕНТТІН АНЫҚТАУ**

Г.М. Григорьян, Н.А. Дятко*, И.В. Кочетов*

Санкт-Петербург мемлекеттік университеті, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф к. Ульяновск к., 3

*Инновация және термоядролық зерттеулер үшін Троицк институты,

142190, Мәскеу, Троицк, Пушкиных қ., иелену 12

E-mail: galina_grigorian@yahoo.com

E-mail: dyatko@triniti.ru

Аннотация

Тұрақты токтың разрядында метатұрақты тығыздықты атомдардың аргонда $Ar(^3P_2)$ радиальді профильдерінің өлшеулері жүргізілді. Көміртекті және карбонитридті қабықшамен қапталған беттімен және таза шынылы ішкі беттік қабаты бар газразрядты түтікше қолданылды. Басқаларымен салыстырылған өлшенген профильдер бағаланады және $Ar(^3P_2)$ шағылу коэффициенттері есептелінеді.

Түйінді сөздер: төмен температуралы плазма, метастабильных атомдары, разрядты, көрініс