

Влияние давления на рекомбинацию атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме кислорода

Н. В. Холодкова, И. В. Холодков

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

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы процессы гибели атомов кислорода на поверхности алюминия в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в кислороде при давлении газа 50–400 Па и токе разряда 5–100 мА. Изучена морфология поверхности рассматриваемого образца алюминия.

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация, атом, кислород, поверхность, алюминий.

УДК 537.525 + 539.19

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные возможности низкотемпературной плазмы как среды для проведения химических реакций служат основой новых перспективных технологий. Особое внимание уделяется исследованию разряда пониженного давления в химически активных газах (кислород, хлор, хлороводород и их смеси) [1–2]. Оптимизация технологических режимов невозможна без информации о механизме и кинетике процессов, протекающих не только в объеме плазмы, но и на ограничивающих ее поверхностях.

Удобной мерой скорости гетерогенных процессов и активности исследуемой поверхности является вероятность гетерогенной рекомбинации, определяемая как отношение количества атомов, прореагировавших на поверхности, к общему количеству столкновений атомов с последней. Кинетические исследования показывают, что реакции гетерогенной рекомбинации в условиях низкотемпературной плазмы чаще всего имеют первый кинетический порядок и протекают в соответствии с механизмом рекомбинации Или-Ридила.

Исследования гетерогенной рекомбинации атомов как одного из простейших каталитических процессов достаточно широко представлены в научных публикациях [3]. В то же время следует отметить, что изучение кинетики гетерогенной рекомбинации обычно ограничивается областью послесвечения, что возможно для практического использования получаемых результатов, так как при этом не учитываются дополнительные активационные процессы, имеющие место при нахождении материала непосредственно в области плазмы.

В связи с этим цель данного исследования – определение влияния внешних параметров плазмы кислорода на величину вероятности гетерогенной рекомбинации атомов последнего на по-

верхности алюминия, помещенного непосредственно в зону плазмы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в проточной системе на установке, описанной в работе [4]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Давление в системе изменялось от 50 до 400 Па при токе разряда 5–100 мА. Вероятность гетерогенной гибели атомов кислорода γ на поверхности алюминия в плазме кислорода определялась при измерении относительной концентрации атомов кислорода методом электронного парамагнитного резонанса согласно методике, подробно описанной в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки возможного влияния морфологических изменений в структуре поверхности, обусловленных потоком рекомбинирующих атомов, на процесс гетерогенной гибели проводилось исследование тонкой пленки алюминия на атомно-силовом микроскопе Solver 47 Pro. Для этого на специально подготовленное очищенное стекло размером (5×10) мм напылялась пленка алюминия методом вакуум-термического испарения, которая в дальнейшем помещалась в реактор и обрабатывалась в плазме кислорода при разных условиях (время, ток разряда, давление). Результаты измерений представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 приведены распределения по высоте точек поверхности пленки алюминия на участке размером (1,5×1,5) мкм до и после обработки в течение 5 и 30 часов.

Поверхность исходного образца пленки алюминия являлась структурой, состоящей из отдельных частиц алюминия. Средняя шероховатость данной поверхности составляла 3 нм (рис. 1, 2). Как следует из рис. 1, в исходном образце и после 5-часовой обработки максимальная разница в высоте частиц на поверхности не пре-

восходит 25 нм, в то время как после обработки в течение 30 часов наблюдается некоторый подъем распределения в области с разницей высот от 17 до 30 нм, что, по-видимому, связано с незначительными окислительными процессами.

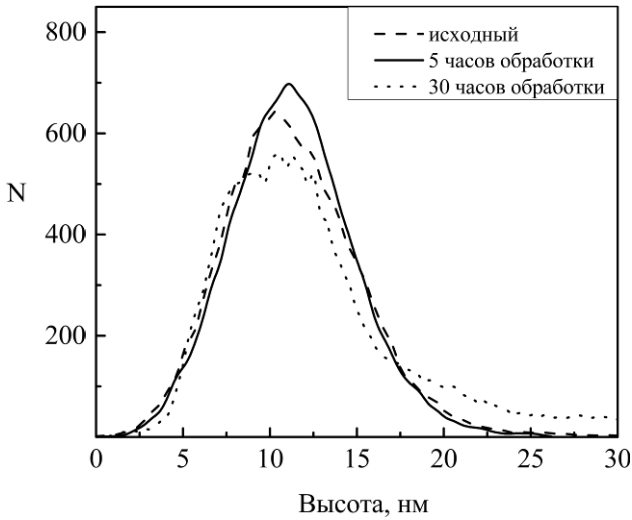


Рис. 1. Распределение точек поверхности пленки алюминия по высоте до (1) и после обработки в плазме кислорода ($P = 50$ Па, $i_p = 30-60$ мА) в течение 5 (2) и 30 часов (3).

Следует отметить, что в результате обработки в структуре поверхности образца существенных деформационных изменений не наблюдается (рис. 2) в отличие от пленок олова, прошедших обработку в подобных условиях [6–7]. При сравнительном анализе полученных изображений (рис. 2) можно сделать вывод о том, что происходит незначительное увеличение размеров частиц на поверхности пленки. В то же время максимум функции распределения точек поверхности по высоте сохраняет свое положение, что позволяет считать структуру поверхности в целом неизменной в течение всего эксперимента.

На рис. 3–5 представлены полученные зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия от давления. Анализ данных показал, что при малых значениях тока разряда (рис. 3) вероятность гетерогенной гибели не зависит от давления и составляет порядка $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ во всем исследованном диапазоне. При увеличении тока разряда (рис. 4) зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации от давления принимает экстремальный характер. При токах разряда от 30 до 80 мА экстремум наблюдается в области давлений от 50 до 100 Па, которой соответствуют значения γ порядка $4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$. При увеличении тока разряда до 100 мА (рис. 5) максимум смещается в сторону больших давлений и наблюдается при 150 Па. При давлении 400 Па влияние тока разряда на величину γ не наблюдается и вероятность гетерогенной гибели составляет порядка $3 \cdot 10^{-3}$.

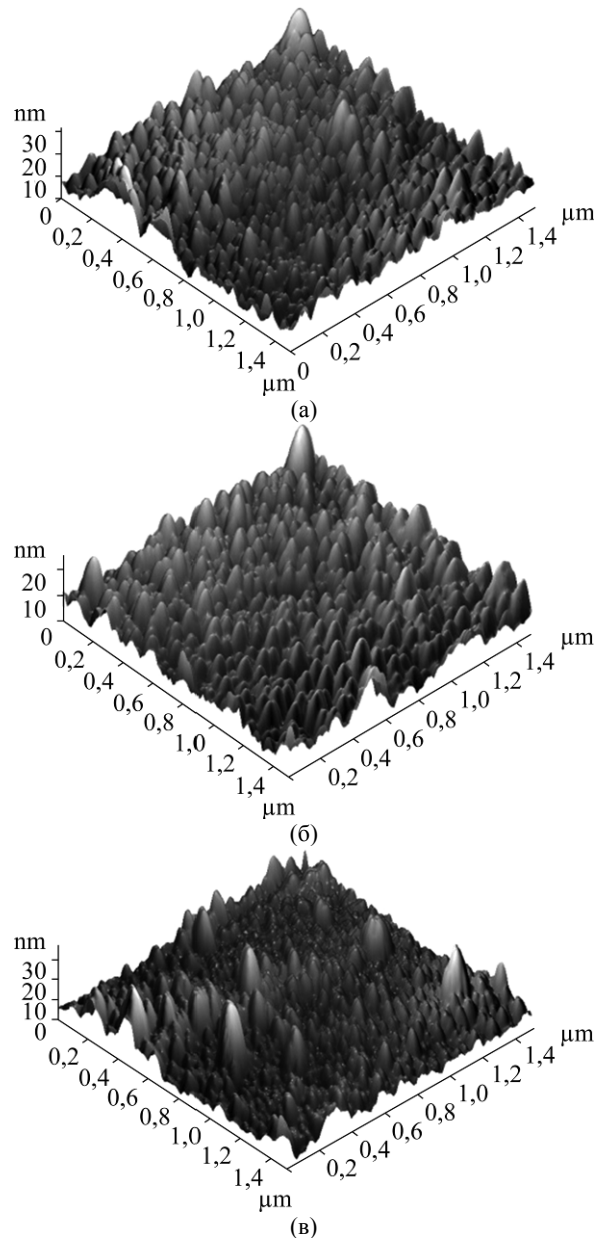


Рис. 2. АСМ изображения пленки алюминия до (а) и после обработки в плазме кислорода ($P = 50$ Па, $i_p = 30-60$ мА) в течение 5 (б) и 30 часов (в).

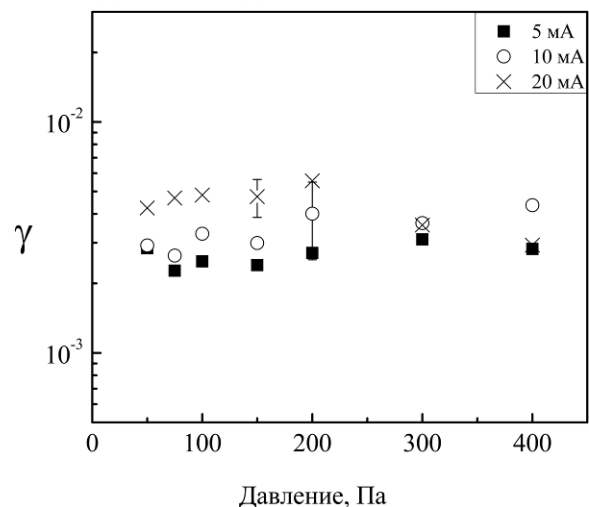


Рис. 3. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 5, 10, 20$ мА).

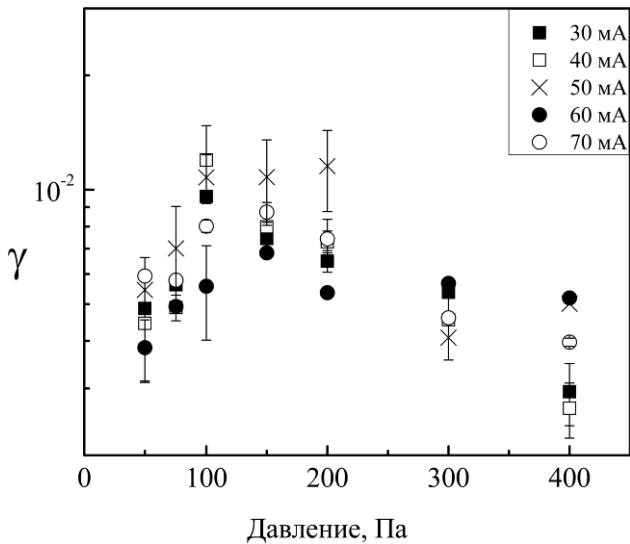


Рис. 4. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 30, 40, 50, 60, 70$ мА).

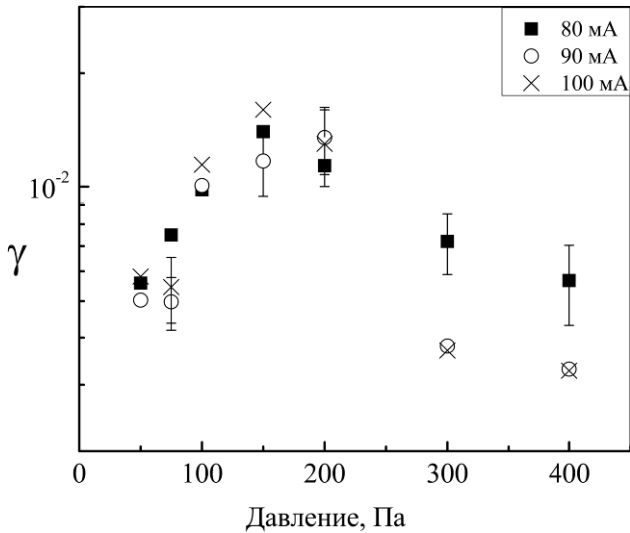


Рис. 5. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 80, 90, 100$ мА).

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

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Кувалдина Е.В. Кинетика топографических и кинетических изменений на поверхности полипропилена под действием активного кислорода. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2012, **55**(2), 59–63.
- Кислюк М.У. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода, кислорода и азота на поверхности металлов. *Химическая физика*. 1989, **8**(1), 59–72.
- Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Abramov A.V. Heterogeneous Recombination of $O(^3P)$ Atoms on the Surface of Aluminum in Air Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 107–110.
- Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Kol'tsov R.M. Probabilities of the Heterogeneous Recombination of Oxygen Atoms in O_2 -Ar Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(4), 293–296.
- Шикова Т.Г., Холодков И.В., Таланов Е.Н. Исследование характеристик пленок оксида олова, полученных термическим окислением металлических пленок. *Физика и химия обработки материалов*. 2011, **6**, 88–92.
- Шикова Т.Г., Холодков И.В., Джабаи К.А. Свойства пленок оксида олова, полученных окислением тонких металлических пленок в неравновесной плазме. *Материалы VI Межд. симпозиума по теоретической прикладной плазмохимии*. Иваново: ИГХТУ, 2011, 290–293.

Поступила 28.06.13

После доработки 14.03.14

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 oxygen at gas pressures of 50–400 Pa and discharge currents of 5–100 mA. The morphology of the aluminum surface is investigated.

Keywords: heterogeneous recombination, atom, oxygen, surface, aluminum.