

УДК 539.196.2

Н.В. Холодкова, И.В. Холодков

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Приводится анализ данных литературы и представлены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, азота и водорода на поверхностях разной природы, которые могут быть полезны при численном моделировании процессов в условиях неравновесной плазмы пониженного давления.



Холодков Игорь Владимирович –

к.ф.-м.н., доцент кафедры технологии приборов и материалов электронной техники ИГХТУ.

E-mail: kholodkov@isuct.ru

Область научных интересов: физика и химия неравновесной плазмы, процессы взаимодействия плазмы с поверхностью



Холодкова Наталья Витальевна –

к.х.н., доцент кафедры технологии приборов и материалов электронной техники ИГХТУ.

E-mail: kholodkova@isuct.ru

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация, атом, кислород, азот, водород

Уникальные возможности низкотемпературной плазмы, как среды для проведения химических реакций, широко используются в различных областях современной науки и техники: травлении и поверхностной модификации различных неорганических и полимерных материалов [1,2], прогнозировании процессов под воздействием УФ-облучения или потока активных частиц, что является отражением условий низко лежащих околоземных орбит [3] и т.д.

Большая концентрация химически активных частиц в сочетании с низкой температурой газа, характерные для плазмы низкого давления, делают ее использование весьма перспективным. Выбор и оценка параметров работы плазмохимических реакторов требует учета многих факторов, зависящих как от процессов генерации активных частиц в газовой фазе, так и от взаимодействия обрабатываемого материала и материала реактора

с разными компонентами плазмы. Важную роль в проведении плазмохимических процессов играют атомы, образующиеся в результате диссоциации плазмообразующих газов.

Характер взаимодействия атомов с поверхностью материалов, количественной характеристикой которого является вероятность гетерогенной рекомбинации (γ), а также теплообмен в системе газ – твердое тело зависят от множества факторов, в частности, от природы (вида материала) и структуры поверхности, степени разреженности и ионизации газа, его природы, температуры системы и т.д.

Необходимо различать процесс рекомбинации, характеризующий удаление атомов из газовой фазы за счет поверхностной рекомбинации и процесс гетерогенной гибели, описывающий расходование атомов в результате всех возможных взаимодействий с поверхностью. В большин-

* Обзрная статья

стве экспериментальных работ исследуют суммарную гибель атомов, полагая, что гетерогенная рекомбинация является основным каналом процесса, так как другие процессы (адсорбции, поверхностные реакции атомов и их растворение в твердом теле) стремятся к насыщению и их вклад при длительных экспозициях незначителен.

Гетерогенная рекомбинация атомов газа на поверхности твердого тела – катализатора может рассматриваться как процесс, состоящий из трех этапов:

1. Адсорбции, которая, в свою очередь, делится на:

- физическую (атом удерживается на поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса),
- хемосорбцию (связь между атомом и поверхностью имеет химическую природу (потенциал Леннарда-Джонса)).

При очень высоких температурах, нехарактерных для протекания физической адсорбции, каталитическая рекомбинация может происходить только через хемосорбцию.

2. Рекомбинации. Следует учитывать два типа рекомбинации:

- механизм Лангмюра-Хиншельвуда (два адсорбированных атома, находясь по соседству, соединяются, образуя молекулу),
- механизм Или-Ридила (адсорбированный атом взаимодействует непосредственно с частицей, входящей на поверхность из газовой фазы).

3. Десорбции прорекомбинированной молекулы с поверхности, освобождение вакансии для нового адсорбированного атома.

При низких температурах (до 200°C) из-за высокой степени покрытия поверхности адсорбированными атомами преобладает механизм Лангмюра-Хиншельвуда. При более высоких температурах доля заполненных вакансий резко уменьшается и реализуется механизм Или-Ридила. Кроме того, в большинстве экспериментов, каталитическая рекомбинация является реакцией первого порядка, что также подтверждает, что в протекании реакции доминирует механизм Или-Ридила.

Исследование кинетики протекания процесса гетерогенной рекомбинации позволяет определить коэффициент скорости этого процесса, что, в свою очередь, является единственно возможным экспериментальным способом нахождения величин вероятности гетерогенной гибели.

Существующие экспериментальные методы определения коэффициента скорости процесса гетерогенной рекомбинации весьма разнообразны. Простейшим является метод Смита, который уже давно стал классическим и заключается в пропускании атомов, образуемых в высоковольтном га-

зовом разряде, в достаточно длинную диффузионную трубку, где часть внутренней поверхности покрыта исследуемым материалом. Некоторая часть атомов теряется на покрытых стенках, остальная выделяет теплоту рекомбинации на небольшой пробе, покрытой катализатором. Метод Смита позволяет определять коэффициент рекомбинации из наклона прямой линии полулогарифмической зависимости отношения разогревов $\Delta T/\Delta T_0$ пробы от расстояния до разрядной трубки. Так как регистрируемый сигнал определяется состоянием поверхности катализатора и является интегральной величиной, данный метод обладает большой погрешностью и не позволяет исследовать отдельные стадии процесса рекомбинации.

Более универсальными являются методики, требующие дополнительных измерений, обычно концентрации реагирующих частиц. К ним относят видоизмененные методы на базе метода Смита, методы, основанные на реакции хемилюминесценции, волюмометрический метод, а также спектральные методы (эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭПР-спектроскопия) и другие.

В частности, совмещение манометрического метода с методом Смита создало большое количество калориметрических методов (КМ). В работах [4-6] к системе присоединяют два манометра Вреде-Хартека (диафрагма Вреде) с манометрами Пирани. Атомы, проходя через диафрагму Вреде, ширина которой меньше длины свободного пробега, рекомбинируют на ее стенках. Давление в объеме до диафрагмы Вреде создается атомами и молекулами газа, в объеме за диафрагмой присутствует только молекулярный газ. Объемы соединяются с двойным манометром Мак-Леода или Пирани, с помощью которого проводится измерение давлений. Однако применение диафрагмы Вреде для определения концентрации атомов приводит к большим погрешностям.

Использование волюмометрического метода (ВМ) позволяет определять не только коэффициенты рекомбинации, но и выделять отдельные стадии процесса. Данный метод основан на измерении скорости падения давления газа в замкнутом сосуде при поглощении генерируемых атомов в результате их адсорбции и реакции на исследуемой поверхности.

Метод хемилюминесцентного титрования позволяет следить за концентрацией химически активных частиц – атомов и радикалов. Часто изучение реакций атомов и радикалов проводят так. Активные частицы получают в электроразрядной трубке, а затем «вытягивают» из зоны разряда по длинной стеклянной трубе, присоединен-

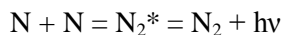
ной одним концом к разрядной трубке, а другим – к насосу. Например, при разряде в кислороде получают атомы кислорода. Сбоку к трубе припаяны вводы, через них можно подавать вещество, реакцию которого с активными частицами (в данном случае атомами кислорода) исследуют. Чем быстрее идет эта реакция, тем резче снижается концентрация атомов кислорода вдоль трубы.

По хемилюминесценции с большой точностью удается определить концентрацию атомов как функцию расстояния от места введения реагента. Для этого через дополнительные вводы, расположенные один за другим вдоль трубы, подают окись азота. Взаимодействие окиси азота с атомами кислорода дает молекулы двуокиси азота:

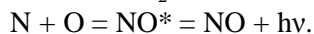
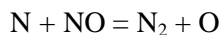


Энергия, выделяющаяся в реакции, достаточна для возбуждения электронных уровней NO_2 . Возбужденная двуокись азота обнаруживается по характерному желто-зеленому свечению; его интенсивность пропорциональна концентрации атомов кислорода в месте введения NO . Это позволяет проследить за тем, как меняется концентрация кислорода вдоль трубы.

Окисью азота можно титровать и атомы азота; при этом соломенно-желтое свечение реакции



заменяется синей хемилюминесценцией возбужденной молекулы окиси азота, появляющейся в результате следующих реакций, протекающих одна за другой



В то же время, следует отметить, что рассмотренные методы не позволяют исследовать влияние на величину вероятности гетерогенной рекомбинации всех возможных активационных механизмов, так как в данном случае поверхность, на которой протекает процесс рекомбинации, находится вне зоны плазмы, т.е. в зоне послесвечения (табл. 1-3).

Таблица 1

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов N в зоне послесвечения

Table 1. The probabilities of heterogeneous recombination of N atoms in a flow afterglow zone

Материал	$T_{\text{поверхности}}, \text{K}$	Условия	γ	Источник
Стекло				
Кварц		ЭПР смесь $\text{H}_2 + \text{N}_2$, 66-400 Па, 20-100 мА	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	[7]
	295	ЭПР, 66-533 Па, 10-80 мА	$(0,4-14) \cdot 10^{-5}$	[7]
Кварц + H_2O		ЭПР	$(1,6-2,0) \cdot 10^{-5}$	[8]

Кварц + NaCl		ЭПР	$5,1 \cdot 10^{-5}$	
Пирекс	300	КМ, 13,3 Па	$(3-9) \cdot 10^{-6}$	[9]
		ХМЛ, 13,3 – 1600 Па	$(1,4-3,0) \cdot 10^{-6}$	[10]
Стекло молибденовое	293	ХМЛ, 145-465 Па	$(0,7-1,3) \cdot 10^{-4}$	[10]
Металлы				
Ag	293	КМ, 10 Па	$6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	[11]
	293	ХМЛ	$(1,5-10) \cdot 10^{-3}$	
Al		ЭС, 0,1 Па	$(4,0-9,0) \cdot 10^{-2}$	[10]
Cu	293	ХМЛ	$(2,5-15) \cdot 10^{-3}$	[11]
		КМ, 10 Па	$5 \cdot 10^{-2}$	
Fe	293	ХМЛ	$4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	[11]
Ni	293	ХМЛ, 145-465 Па	$(1,3-4,3) \cdot 10^{-3}$	[10]
	293	КМ, 10 Па	$3 \cdot 10^{-5}$	[11]
Mo	293	ХМЛ, 187-480 Па	$(1,9-2,3) \cdot 10^{-3}$	[10]
Pd	293	ХМЛ	$6 \cdot 10^{-5}$	[11]
Pt	293	ХМЛ	0,4–1,0	[11]
Ti	293	ХМЛ, 200-480 Па	$(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$	[10]
Оксиды				
CuO	293	КМ, 13,3-660 Па	$(1,4-20) \cdot 10^{-3}$	[10]
TiO ₂	293	ХМЛ, 480 Па	0,05	[10]
		КМ, 640 Па	0,18	

Таблица 2

Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов Н в зоне послесвечения

Table 2. The probabilities of heterogeneous recombination of H atoms in a flow afterglow zone

Материал	$T_{\text{поверхности}}, \text{K}$	Условия	γ	Источник
Стекло				
Кварц	295-465	ЭПР, 100-400 Па, 10-120 мА	$(1,5-13,5) \cdot 10^{-5}$	[12, 13]
	293	ЭПР смесь $\text{H}_2 + \text{N}_2$, 66-400 Па, 20-100 мА	$4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$	[7]
	300	ЭПР, смесь $\text{H}_2 + \text{Ar}$, 50-400 Па, 5-100 мА	$(0,8-2,2) \cdot 10^{-5}$	[13]
Кварц + H_2O		ЭПР	$(1,14-2,0) \cdot 10^{-5}$	[8]
Кварц с алмазоподобным покрытием	298	ЭПР	$(5,5-1,0) \cdot 10^{-5}$	[14]
Стекло молибденовое	298	ЭПР, 200 Па	$6,8 \cdot 10^{-5}$	[12]
	298	ЭПР, покрытие Ф-10 (фоторопласт)	$1,42 \cdot 10^{-5}$	[14]