

Кинетическая эмиссионная спектроскопия плазмы барьерного разряда во влажном аргоне

Козлов К.В.

Целью задачи является проведение анализа радиационной кинетики плазмы барьерного разряда во влажном аргоне, который включает в себя:

а) регистрацию спектра излучения (эмиссионного спектра) разряда в диапазоне длин волн 300-800 нм, идентификацию наблюдаемых сигналов (линий и полос) и выбор спектральных индикаторов для проведения кинетических измерений;

б) получение кинетических кривых для выбранных спектральных индикаторов методом кросс-корреляционной спектроскопии и первичную обработку экспериментальных данных (определение эффективных времён жизни излучающих частиц);

в) проведение оценок величин констант скоростей процессов тушения электронно- возбуждённых излучающих частиц и атомов аргона в метастабильных электронно-возбуждённых состояниях молекулами воды.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Многие современные технологии основаны на использовании низкотемпературной слабоионизованной плазмы газовых разрядов. В качестве примеров можно отметить плазменные технологии травления и нанесения тонких пленок в микроэлектронике, модификацию поверхностей тканей и полимерных материалов, технологии дезодорации воздуха и очистки дымовых газов. Особенно привлекательными для практических приложений являются генераторы низкотемпературной химически активной плазмы, использующие в качестве плазмообразующей среды благородные газы, поскольку в газовых разрядах их химическая инертность сочетается с высокой энергией электронов, инициирующих химические превращения реагентов. Среди благородных газов самым распространенным (и, следовательно, дешевым) является аргон, что обуславливает его преимущественное использование в качестве плазмообразующего газа.

Барьерным называется электрический разряд в газе между двумя электродами, к которым приложено переменное напряжение, если хотя бы один из этих электродов покрыт диэлектриком. Барьерный разряд уже давно зарекомендовал себя как один из наиболее эффективных генераторов неравновесной низкотемпературной плазмы атмосферного давления, и в последние годы спектр его технологических приложений неуклонно расширяется. В большинстве газов и газовых смесей барьерный разряд состоит из множества отдельных искр, называемых микроразрядами, равномерно распределенных по поверхности электродов. Малые размеры и длительность этих микроразрядов позволяет рассматривать их в качестве не зависящих друг от друга миниатюрных плазмохимических реакторов.

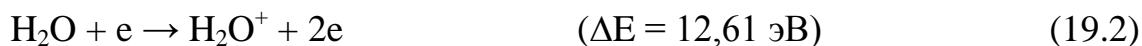
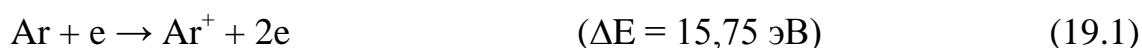
1. Элементарные процессы в низкотемпературной плазме газовых разрядов.

Специфические особенности плазмохимических реакций, протекающих в газовых разрядах, обусловлены тем, что в отличие от традиционных химических процессов они проводятся в системах, открытых в термодинамическом смысле: для получения плазмы необходимы внешние источники электрической энергии, и часть ее расходуется на осуществление (инициирование) химических превращений. Это же объясняет и существенную неравновесность, наблюдаемую и используемую в большинстве плазмохимических процессов. В плазме характерные времена различных химических и физических процессов сближаются, и поэтому, как правило, их нельзя рассматривать независимо, как это делается в классической химической кинетике. Химическая активность низкотемпературной плазмы во многом определяется механизмом передачи энергии от электрического поля на внутренние степени свободы тяжелых частиц: молекул, атомов и ионов. Главную роль в указанном процессе играют электроны, средняя энергия которых может достигать нескольких электрон-вольт, что существенно превышает средний уровень энергии тяжелых частиц, соответствующий температуре рабочего газа. Поэтому важнейшими параметрами рассматриваемой системы, определяющими ее химическую активность, следует считать характеристики электронной компоненты плазмы, а именно: электронную плотность и функцию распределения электронов по энергиям. Эти характеристики определяют, например, скорость образования атомов и радикалов и, соответственно, скорость образования конечных продуктов

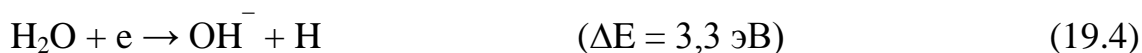
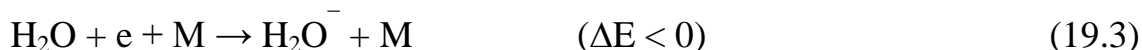
плазмохимических синтезов. С другой стороны, функция распределения электронов по энергии зависит от напряженности электрического поля в плазме и от каналов потерь энергии электронами в столкновениях с тяжелыми частицами, которые, в свою очередь, определяются химическим составом плазмы.

Из обширного списка элементарных реакций (процессов), протекающих в газовых разрядах во влажном аргоне, можно выделить несколько сравнительно небольших групп, в основном определяющих динамику изменения электрических свойств плазмы, наблюдаемую экспериментально радиационную кинетику и эффективность синтеза конечных химических продуктов. Поскольку, как указывалось выше, все химические превращения в слабоионизованной низкотемпературной плазме инициируется электронной компонентой, в первую группу реакций следует включить элементарные процессы с участием электронов.

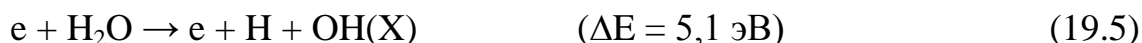
а) Ионизация:



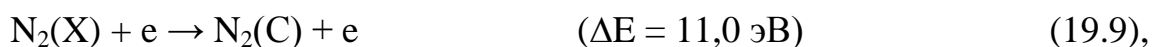
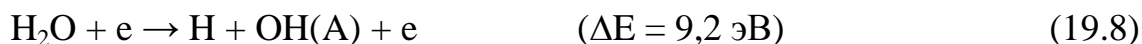
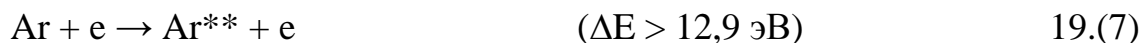
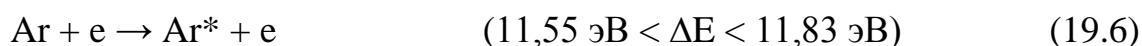
б) Прилипание и диссоциативное прилипание:



в) Диссоциация молекул прямым электронным ударом:



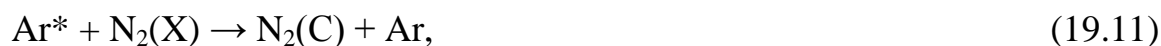
г) Образование молекул, атомов и радикалов в электронно-возбужденных состояниях:



где Ar^* – метастабильные электронно-возбуждённые состояния атома аргона, Ar^{**} – электронно-возбуждённые излучающие состояния, обозначения $\text{OH}(\text{X})$, $\text{OH}(\text{A})$, $\text{N}_2(\text{X})$, $\text{N}_2(\text{C})$ здесь и далее используется для состояний

ОН($X^2\Pi$), ОН($A^2\Sigma^+$), $N_2(X^3\Sigma^+_{u,1})$, $N_2(C^3\Pi_u)$, соответственно. Процесс возбуждения молекулярного азота прямым электронным ударом (19.9) включён в список реакций, протекающих в плазме разряда во влажном аргоне, по следующей причине. Азот всегда присутствует в баллонах с аргонем в качестве примеси и, даже если его концентрация не превышает единиц ppm, в эмиссионном спектре разряда проявляются полосы, соответствующие излучению молекул $N_2(C)$. Совокупность этих полос в специальной литературе называется второй положительной системой азота.

Во вторую группу входят элементарные процессы с участием электронейтральных тяжелых частиц (атомов и молекул в электронно-возбуждённых состояниях, являющихся продуктами реакций (19.5 – 19.9)), например



По мере накопления в разрядной зоне радикалы $H\cdot$ и $OH\cdot$ могут взаимодействовать между собой:



Таким образом, конечными устойчивыми продуктами рассматриваемого плазмохимического процесса (разложение воды в плазме газовых разрядов во влажном аргоне) являются молекулы H_2 , O_2 , H_2O_2 . При этом его практическая ценность заключается не в возможности синтеза указанных химических соединений, а в эффективной генерации промежуточного продукта – радикалов гидроксила $OH\cdot$, наличие которых в плазме разряда позволяет использовать её для модификации поверхностей различных материалов или для разрушения вредных микробиологических объектов, таких как вирусы и бактерии.

2. Излучение газовых разрядов во влажном аргоне.

Типичный пример эмиссионного спектра газового разряда во влажном аргоне представлен на рис.19.1. Этот спектр состоит из линий аргона ($690\text{nm} < \lambda < 780\text{ nm}$), полос излучения радикала ОН(А) ($300\text{nm} < \lambda < 330\text{ nm}$) и полос второй положительной системы азота ($330\text{nm} < \lambda < 390\text{ nm}$),

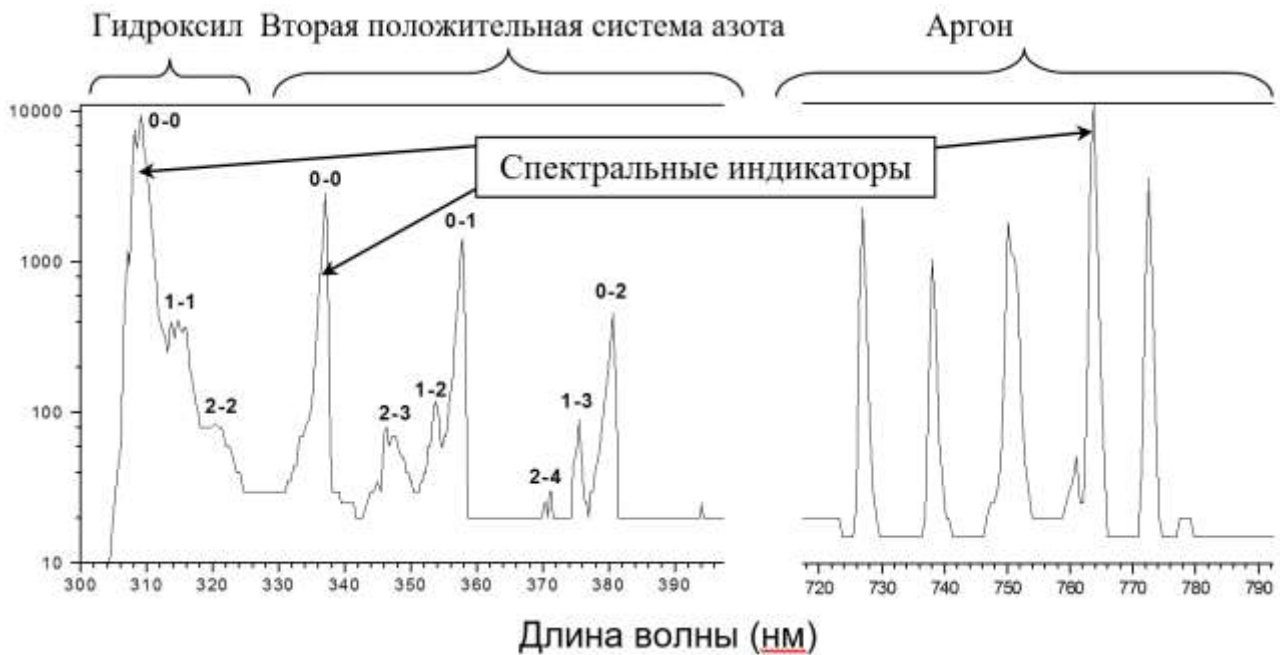


Рис. 19.1. Фрагменты спектра барьерного разряда во влажном аргоне ($[H_2O]=220$ ppm).

что указывает на протекание в плазме разряда следующих трёх групп элементарных процессов (излучательных переходов):

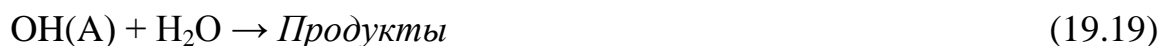


Номера колебательных уровней двухатомных молекул ($v-v'$) для процессов (19.16, 19.17) указаны на левом фрагменте спектра над соответствующими пиками. Спектральное разрешение монохроматора (около 0,5 нм для спектра на рис.19.1) не позволяет различать пики отдельных вращательных переходов, которые, сливаясь, образуют вращательные канты полос.

Для простейшего анализа радиационной кинетики плазмы разряда во влажном аргоне из трёх перечисленных выше групп наблюдаемых сигналов (19.16, 19.17, 19.18) достаточно выбрать по одному сигналу из каждой группы, используя в качестве критерия отбора величину интенсивности излучения. Пример такого выбора спектральных индикаторов показан на рис.19.1.

3. Анализ радиационной кинетики плазмы барьерного разряда во влажном аргоне.

Для описания радиационной кинетики плазмы разряда во влажном аргоне кроме перечисленных выше процессов генерации излучающих частиц (19.7-19.11) и собственно процессов излучения (19.16-19.18) необходимо учесть процессы их тушения молекулами воды:



В записи реакций (19.19-19.21) список продуктов не конкретизирован, поскольку, как это часто бывает в задачах радиационной кинетики, процессы тушения идут параллельно по нескольким различным каналам и состав продуктов этих реакций никак не влияет на кинетику излучающих частиц, которая, собственно, и является предметом анализа.

Таким образом, с учётом элементарных процессов (19.7-19.11) и (19.16-19.21) кинетические уравнения для выбранных спектральных индикаторов записываются в виде:

$$d[\text{OH(A)}]/dt = k_8 n_e [\text{H}_2\text{O}] + k_{10} [\text{H}_2\text{O}][\text{Ar}^*] - k_{16} [\text{OH(A)}] - k_{19} [\text{OH(A)}][\text{H}_2\text{O}] \quad (19.22)$$

$$d[\text{N}_2(\text{C})]/dt = k_9 n_e [\text{N}_2(\text{X})] + k_{11} [\text{N}_2(\text{X})][\text{Ar}^*] - k_{17} [\text{N}_2(\text{C})] - k_{20} [\text{N}_2(\text{C})][\text{H}_2\text{O}] \quad (19.23)$$

$$d[\text{Ar}^{**}]/dt = k_7 n_e [\text{Ar}] - k_{18} [\text{Ar}^{**}] - k_{21} [\text{Ar}^{**}][\text{H}_2\text{O}] \quad (19.24),$$

где $n_e = n_e(r,t)$ локальная концентрация электронов в плазме, а квадратными скобками обозначены локальные концентрации соответствующих атомов и молекул.

Константы скоростей элементарных процессов с участием электронов (k_7, k_8, k_9) сильно зависят от величины локальной напряжённости электрического поля, которое в плазме барьерного разряда существенно не однородно и не стационарно. Поэтому для тех участков кинетических кривых, на которых первые члены в правых частях дифференциальных уравнений (19.22-19.24) вносят значительный вклад, анализ радиационной кинетики представляет собой весьма нетривиальную задачу. Ситуация сильно упрощается на заключительной стадии развития микроразряда, когда электроны покидают разрядный промежуток, дрейфуя к аноду и осаждаюсь на его поверхности. В этом случае наблюдаемая радиационная кинетика определяется только

процессами излучения и тушения, и решения уравнений (19.22-19.24) легко получить в аналитическом виде.

В качестве примера рассмотрим анализ радиационной кинетики для спектрального индикатора $\text{OH}(A)$ ($\lambda = 309\text{нм}$) в барьерном разряде во влажном аргоне ($[\text{H}_2\text{O}] = 370 \text{ ppm}$). Соответствующая экспериментальная кинетическая кривая приведена на рис.19.2.

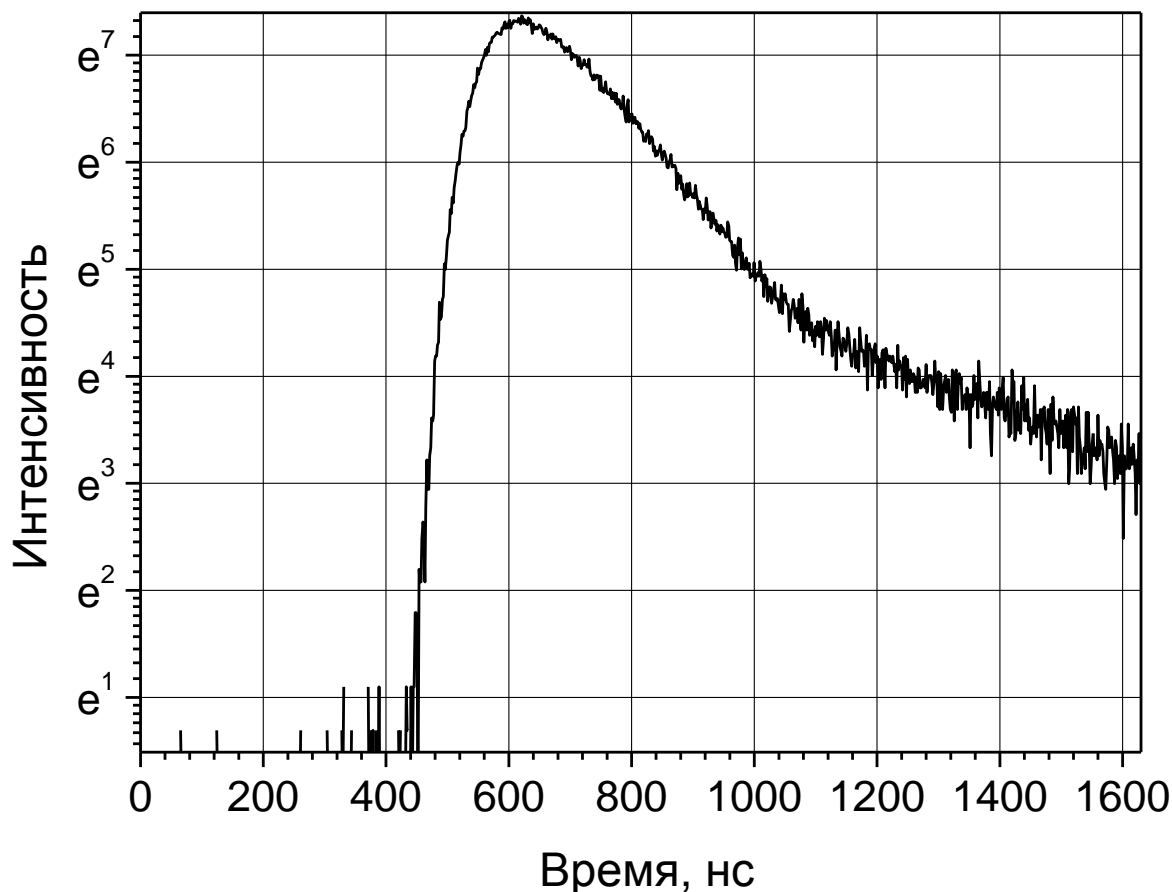


Рис. 19.2. Пример кинетической кривой для спектрального индикатора $\text{OH}(A)$ ($\lambda = 309\text{нм}$) в барьерном разряде во влажном аргоне ($[\text{H}_2\text{O}] = 370 \text{ ppm}$).

На начальном участке кинетической кривой (450-630 нс) скорость генерации радикалов $\text{OH}(A)$ по реакции (8) превышает скорость их расходования, затем электроны постепенно покидают зону разряда и концентрация излучающих частиц и, соответственно, интенсивность излучения начинают снижаться. Для диапазонов (800-1000 нс) и (1200-1600 нс) наблюдаются экспоненциальные спады интенсивности, которые на графике зависимости $I(t)$, представленном в полулогарифмических координатах, выглядят как прямолинейные участки кривой.

Для первого линейного участка описание радиационной кинетики можно получить, если в правой части общего уравнения (19.22) пренебречь первыми

двумя членами, то есть не учитывать процессы генерации радикалов $\text{OH}(\text{A})$. Тогда

$$d[\text{OH}(\text{A})]/dt = -k_{16}[\text{OH}(\text{A})] - k_{19}[\text{OH}(\text{A})][\text{H}_2\text{O}] \quad (19.25),$$

и, учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{OH}(\text{A})]$, решение уравнения (19.25) можно записать в виде:

$$[\text{OH}(\text{A})](t) = [\text{OH}(\text{A})]_{t=t_1} \exp\{-(t-t_1)/\tau_{\text{эфф}}\} \quad (19.26),$$

где t_1 – момент начала первого экспоненциального спада, $\tau_{\text{эфф}} = 1/(k_{16}+k_{19}[\text{H}_2\text{O}])$ – эффективное время жизни радикалов $\text{OH}(\text{A})$. Если концентрация молекул тушителя (в рассматриваемом примере – молекул воды) мала и скорость процесса тушения значительно меньше скорости излучения, то эффективное время жизни излучающих частиц фактически определяется величиной их радиационного времени жизни $\tau_{\text{рад}} = 1/k_{16}$.

Таким образом, по углу наклона первого линейного участка кинетической кривой, показанной на рис.19.2, легко определить величину эффективного времени жизни радикалов $\text{OH}(\text{A})$. Тогда из соотношения

$$1/\tau_{\text{эфф}} = 1/\tau_{\text{рад}} + k_{19}[\text{H}_2\text{O}] \quad (19.27)$$

можно оценить величину константы скорости тушения радикалов $\text{OH}(\text{A})$ молекулами воды k_{19} , если известно их радиационное время жизни и влажность аргона.

Второй линейный участок кинетической кривой на рис.19.2 имеет более пологий спад, что свидетельствует о наличии дополнительного канала образования излучающих частиц. Этим каналом является реакция (19.10), и учёт её в кинетическом уравнении даёт

$$d[\text{OH}(\text{A})]/dt = k_{10}[\text{H}_2\text{O}][\text{Ar}^*] - k_{16}[\text{OH}(\text{A})] - k_{19}[\text{OH}(\text{A})][\text{H}_2\text{O}] \quad (19.28)$$

Подстановка экспериментально наблюдаемой зависимости

$$[\text{OH}(\text{A})](t) = [\text{OH}(\text{A})]_{t=t_2} \exp\{-(t-t_2)/\tau_{\text{экс}}\} \quad (19.29),$$

(где t_2 – момент начала второго экспоненциального спада, а $\tau_{\text{экс}}$ – эффективное время жизни радикалов $\text{OH}(\text{A})$, определённое по углу наклона второго линейного участка на кинетической кривой на рис.2), в уравнение (28) позволяет получить выражение для зависимости концентрации атомов аргона в метастабильных электронно-возбуждённых состояниях (Ar^*) от времени:

$$[\text{Ar}^*](t) = [\text{Ar}^*]_{t=t_2} \exp\{-(t-t_2)/\tau_{\text{экс}}\} \quad (19.30)$$

Таким образом, определяемый из экспериментальных данных параметр $\tau_{\text{эксп}}$ для второго линейного участка кинетической кривой фактически характеризует эффективное время жизни атомов Ar^* . Экспоненциальное убывание концентрации атомов аргона в метастабильных электронно-возбуждённых состояниях происходит в результате процессов их тушения молекулами воды:



Сопоставление решения кинетического уравнения для реакции (19.31) с выражением (30) позволяет связать константу скорости этого процесса с экспериментально определяемым параметром $\tau_{\text{эксп}}$: $1/\tau_{\text{эксп}} = k_{31}[\text{H}_2\text{O}]$.

Анализ радиационной кинетики спектральных индикаторов $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)_{v=0}$ ($\lambda = 337\text{нм}$) и Ar^{**} ($\lambda = 763,5\text{ нм}$) проводится аналогичным образом. Из наклонов первых линейных участков соответствующих кинетических кривых, построенных в полулогарифмических координатах, определяются эффективные времена жизни молекул $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)_{v=0}$ и атомов Ar^{**} , а затем проводятся оценки констант скоростей их тушения молекулами воды k_{20} и k_{21} . Необходимые для этих оценок значения радиационных времён жизни для выбранных спектральных индикаторов надёжно определены экспериментально и приведены в справочной литературе (см. табл.19.1).

Таблица 19.1. Радиационные времена жизни спектральных индикаторов.

Спектральный индикатор	$\text{N}_2(\text{C})$	$\text{OH}(\text{A})$	Ar^{**}
λ (нм)	337,1	309	763,5
$\tau_{\text{рад}}$ (нс)	40	700	29

На кинетической кривой для $\text{N}_2(\text{C})$ может наблюдаться второй линейный участок, как и в рассмотренном примере кинетической кривой для $\text{OH}(\text{A})$. Причиной появления этого участка является доминирование процесса (19.11) в наблюдаемой радиационной кинетике, и угол наклона прямой на графике определяет эффективное время жизни атомов аргона в метастабильных электронно-возбуждённых состояниях Ar^* . Из этой величины легко получить оценку константы скорости тушения Ar^* молекулами воды k_{31} , которая должна согласовываться с результатом, полученным из измерений и анализа кинетической кривой для $\text{OH}(\text{A})$.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Энергетический баланс в слабоионизованной низкотемпературной плазме газовых разрядов определяется поступлением энергии от источника электропитания и её расходом на: (а) химические превращения веществ; (б) излучение плазмы; (в) нагрев. Каковы механизмы передачи энергии по каналам (а,б,в)? Какие частицы (атомы, молекулы, электроны, ионы) и какие элементарные процессы обеспечивают действие этих механизмов?

2. Почему слабоионизованную низкотемпературную плазму газовых разрядов в англоязычной литературе часто называют «холодной плазмой» (cold plasma)?

3. Какова роль электронов в кинетике элементарных процессов в «холодной» плазме? Почему именно электроны, а не положительные или отрицательные ионы, обеспечивают её высокую химическую активность?

4. Каким образом по форме пиков на экспериментально полученном эмиссионном спектре можно отличить (а) излучение атомов; (б) излучение двухатомных молекул; (в) излучение многоатомных молекул.

5. Зависит ли эмиссионный спектр плазмы барьерного разряда от выбора точки в разрядном промежутке, для которой этот спектр регистрируется (например, в центре разрядного промежутка, или вблизи одного из электродов)? Почему?

6. Концентрации каких компонентов плазмы барьерного разряда во влажном аргоне можно считать (а) однородными; (б) стационарными?

7. Константы скоростей каких элементарных процессов в плазме барьерного разряда зависят от пространственных координат и от времени? Почему?

8. Зависит ли общий вид кинетической кривой для выбранного спектрального индикатора в плазме барьерного разряда во влажном аргоне от положения точки в разрядном промежутке, в которой эта кривая измеряется (например, в центре разрядного промежутка, или вблизи одного из электродов)? Почему? Что общего может быть у двух кинетических кривых, измеренных в разных точках разрядного промежутка?

9. Может ли определенное из экспериментальных данных эффективное время жизни каких-либо излучающих частиц оказаться больше их радиационного времени жизни? Почему?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Для исследования радиационной кинетики плазмы барьерного разряда методом кросс-корреляционной спектроскопии используется экспериментальная установка, блок-схема которой приведена на рис. 19.3.

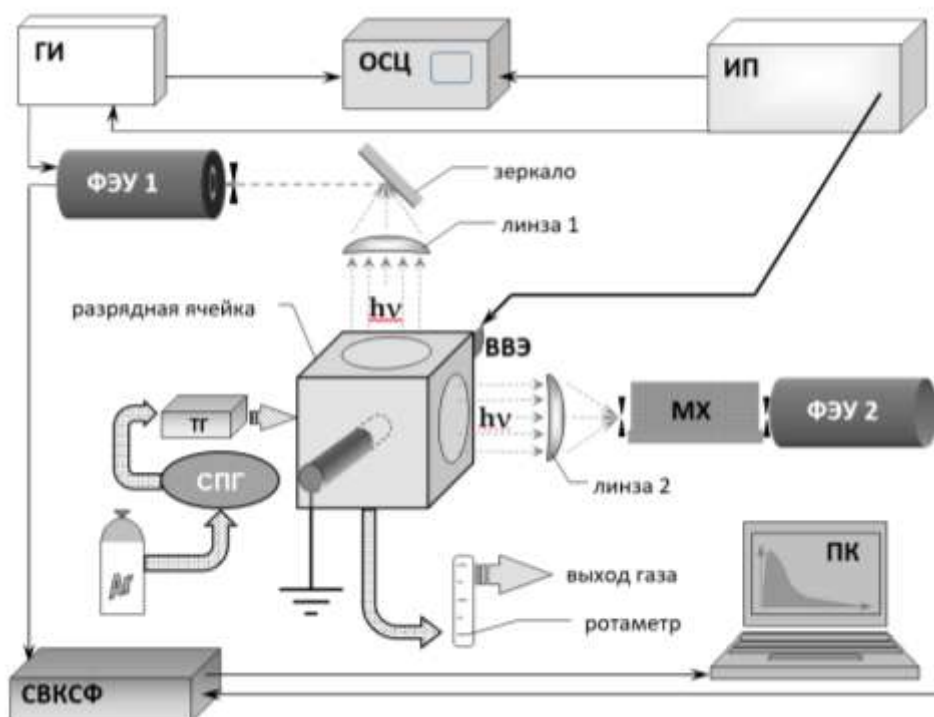


Рис. 19.3. Схема экспериментального комплекса.

Обозначения: ГИ – генератор импульсов Г6-31; ОСЦ – осциллограф RIGOL DS1052E; ИП – источник питания; ФЭУ 1 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ 136; ФЭУ 2 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ 106; ВВЭ – высоковольтный электрод; МХ – монохроматор МДР-2; ТГ – термометр «ИВА-6Б»; СПГ – система подачи газа; СВКСФ – система время-коррелированного счета фотонов «ФЛУОР-99»; ПК – персональный компьютер.

Эта установка включает в себя четыре системы: электрическую, газовую, оптическую, систему регистрации и обработки данных, краткое описание которых приведено ниже. В центре рис.19.3 схематично изображена разрядная ячейка, изготовленная из дюралюминия в форме куба, в каждой из боковых

граней которого проделаны сквозные отверстия. В этих отверстиях на гранях установлены 3 пары разъемов (2 - для установки электродов, 2-для подвода и отвода газа, 2 - для крепления кварцевых окон), обеспечивающих герметичность ячейки. Разъемы для установки электродов изготовлены из диэлектрического материала (оргстекло) и обеспечивают надежную электрическую изоляцию электродов. Электроды выполнены из дюралюминия и покрыты стеклом.

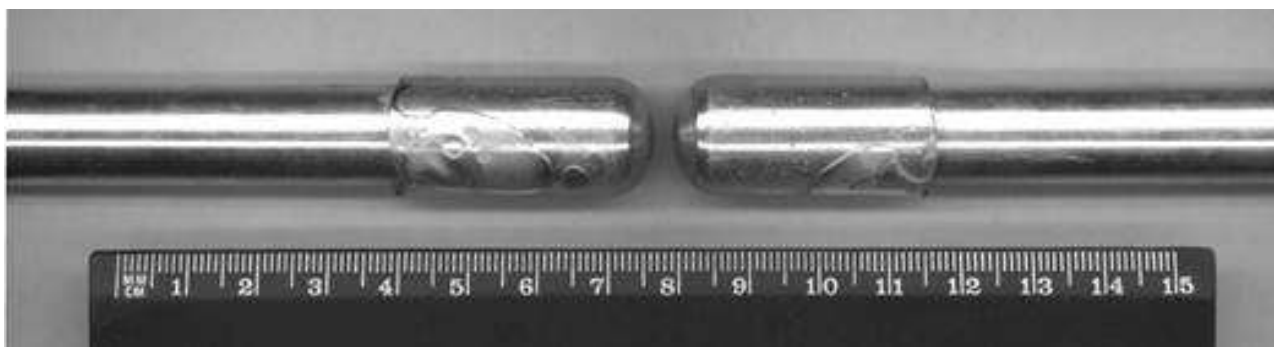


Рис.19.4. Конфигурация электродов.

Размеры и форма электродов (рис.19.4) позволяет путём регулировки амплитуды напряжения питания поддерживать горение барьерного разряда в таком режиме, когда за полупериод приложенного напряжения возникает только один микрозаряд, и все микрозаряды появляются практически в одном и том же месте. Конструкция ячейки обеспечивает соосную установку электродов и допускает варьирование величины разрядного промежутка в диапазоне 0,1-12,0 мм. Для регистрации излучения разряда в ячейке установлены кварцевые окна, пропускающие излучение с длиной волны $\lambda \geq 210$ нм.

Подвижный электрод разрядной ячейки заземлён (рис.19.3), на второй (высоковольтный) электрод подаётся синусоидальное переменное напряжение от специального источника питания, который позволяет варьировать частоту (650 Гц – 14,5 кГц) и амплитуду (0 – 10 кВ) генерируемого сигнала.

Газовая система включает в себя баллон с аргоном, редуктор, буферную ёмкость с манометром и двумя игольчатыми вентилями, барботёр с бай-пасом и двумя вентилями точной регулировки потока, термогигрометр, установленный непосредственно перед входом газа в разрядную ячейку, и ротаметр на выходе из ячейки (рис.19.3). Эта система обеспечивает непрерывную подачу аргона заданной влажности (относительную влажность

можно варьировать в диапазоне 0,5 – 50%) в разрядную ячейку со скоростью 20 – 100 л/час.

Основная идея метода кросс-корреляционной спектроскопии заключается в измерении корреляционной функции двух световых сигналов $f(t)$ и $g(t)$, поступающая на детекторы от одного источника. При этом один из детекторов (измерительный) должен работать в режиме счета единичных фотонов, а второй (синхронизирующий или “триггерный”) должен регистрировать изменение формы детектируемого светового импульса и обеспечивать надежную временную привязку к некоторому моменту периодически повторяющегося сигнала. При этом необходимым условием принципиальной применимости метода является многократная повторяемость и хорошая статистическая воспроизводимость исследуемых процессов.

По функциональному назначению и аппаратному расположению оптическая система может быть представлена в виде двух относительно независимых подсистем (рис. 19.3). Первая подсистема предназначена для временной синхронизации и состоит из ФЭУ-1, работающего в аналоговом режиме (импульс тока, снимаемый с этого устройства, пропорционален яркости излучения, попадающего на фотокатод), и вертикальной оптической щели с рабочей шириной 0.1 – 0.4 мм, крепящейся непосредственно на лицевом фланце ФЭУ-1. Вторая подсистема предназначена для регистрации спектрально разрешенного излучения разряда и состоит из вертикальной входной щели монохроматора, самого монохроматора, его вертикальной выходной щели и ФЭУ-2, работающего в режиме счета единичных фотонов.

Для регистрации и первичной обработки результатов спектроскопических измерений используется система время-коррелированного счета фотонов “Флуор-99”. Принцип работы этой системы состоит в измерении формы световых импульсов от исследуемого объекта в режиме время-коррелированного счета фотонов, то есть при условии, что вероятность регистрации фотонов для каждого момента времени пропорциональна интенсивности свечения объекта. Процесс измерения происходит следующим образом. Исследуемый объект генерирует периодически повторяющиеся световые импульсы, которые детектируются обоими фотодетекторами (ФЭУ-1 и ФЭУ-2, см. рис.19.3). Сигнал с ФЭУ-1 служит старт-импульсом, а с ФЭУ-2 – стоп-импульсом. Модуль время-амплитудного преобразования (ВАП) трансформирует интервалы времени между старт- и стоп сигналами в

амплитуду напряжения на измерительной ёмкости. Кодирование выходных сигналов с ВАПа осуществляется аналого-цифровым преобразователем, и в выделенном массиве памяти компьютера по адресу, соответствующему измеренному интервалу времени, добавляется единица. Одновременно на единицу увеличивается значение счётчика корреляций. При отсутствии в диапазоне измерения стоп-импульса (корреляции нет) ВАП формирует сигнал конца диапазона, который запускает очередной цикл измерений. Циклы повторяются многократно, а начало и конец процесса накопления данных измерений задаются соответствующими командами с управляющего компьютера.

Для контроля за потоками выходных сигналов система снабжена двумя цифровыми индикаторами, расположенными на лицевой панели прибора и отображающими интенсивности (число отсчётов в секунду) старт- или стоп-сигналов (верхний индикатор, переключение тумблером), а также коррелированных сигналов (нижний индикатор).

В систему регистрации и обработки данных «Флуор-99» встроена дополнительная подсистема, состоящая из генератора прямоугольных импульсов напряжения ГИ с регулируемой длительностью и варьированной временной задержкой относительно синхронизирующего сигнала, поступающего от источника питания ИП (рис.19.3), и устройства блокировки старт-импульсов ФЭУ-1. Эта подсистема даёт возможность дополнительной селекции регистрируемых сигналов по полярности напряжения питания. Сигналы с низковольтной цепи источника питания и с генератора импульсов одновременно выводятся на экран осциллографа, что позволяет визуально контролировать выбор участка синусоиды напряжения, для которого необходимо проводить измерения.

2. Подготовка к проведению эксперимента

Запуск и настройка экспериментальной установки осуществляется в следующем порядке:

1. Включение кинетического спектрометра «Флуор-99», подача с него на оба ФЭУ высоковольтного питания (1,75 кВ на ФЭУ-1 и 2,0 кВ на ФЭУ-2, тумблеры расположены на лицевой панели прибора справа). ФЭУ должны прогреться не менее 60 минут в затемненном режиме до момента начала измерений.

2. Включение генератора импульсов Г6-31.
3. Включение осциллографа RIGOL DS1052E.
4. Включение термогигрометра «ИВА-6Б».
5. Порядок запуска и регулировки системы подачи газа.

Сначала нужно открыть вентиль баллона с аргоном, затем редуктор, входной и выходной вентили на буферной ёмкости. При этом необходимо следить за показаниями манометра, чтобы избыточное давление в буферной ёмкости не превышало 0,5 бар (половина шкалы манометра). При запуске системы вентиль газовой магистрали на барботёр должен быть закрыт, и весь газовый поток должен проходить через бай-пасс. Регулировка скорости потока осуществляется вентилями газовой магистрали и контролируется по показаниям ротаметра. Калибровка шкалы ротаметра: $V(\text{л/час}) = 0,8X + 20$, где X – показания шкалы. Оптимальный диапазон скоростей потока газа для проведения экспериментов с влажным аргоном: 20-40 л/час. Регулировка влажности аргона осуществляется вентилями газовых магистралей барботёра и бай-пасса. Измерение температуры и влажности газа проводится в непрерывном режиме термогигрометром «ИВА-6Б». На лицевой панели этого прибора имеется кнопка «РЕЖИМ», при нажатии на которую происходит переключение индикатора на вывод значений относительной влажности, температуры, абсолютной влажности в г/м^3 , точки росы. После завершения регулировки необходимо продувать систему в течение 10-20 минут, чтобы убедиться в стабильности её работы (постоянстве влажности и скорости потока).

6. Включение электропитания и поджиг разряда.

Включение источника питания осуществляется переводом тумблера «ВКЛ» в верхнее положение. Должна загореться красная лампочка на лицевой панели прибора. При этом тумблер «Нагрузка» должен находиться в нижнем положении (выключен) и напряжение на высоковольтный электрод подаваться не будет. В таком режиме работы низковольтный сигнал, генерируемый источником питания, поступает на осциллограф, что позволяет установить желаемое значение частоты напряжения питания. Для этого необходимо ручкой «Амплитуда» повысить амплитуду напряжения так, чтобы на экране осциллографа появилась синусоида, ручкой «Частота» отрегулировать частоту, значение которой указывается на экране осциллографа, затем снова понизить

амплитуду до нуля. Наиболее удобным диапазоном частот для работы с барьерным разрядом во влажном аргоне является диапазон 2-5 кГц. После установки выбранного значения частоты можно включить тумблер «Нагрузка» начать повышать амплитуду напряжения ручкой «Амплитуда». Поджиг разряда осуществляется плавным подъемом напряжения на электродах разрядной ячейки. Появление разряда можно наблюдать как визуально, так и по показаниям счетчиков световых импульсов на лицевой панели спектрометра «Флуор-99». После того, как разряд загорелся, амплитуду напряжения целесообразно немного (на 10-20%) понизить, чтобы добиться лучшей локализации микрозарядов в пространстве.

3. Регистрация эмиссионного спектра.

Монохроматор МДР-2 снабжён тремя различными репликами (дифракционными решётками), предназначенными для измерений в ультрафиолетовом, видимом и инфра-красном диапазонах спектра. Для регистрации эмиссионного спектра плазмы барьерного разряда во влажном аргоне и проведения измерений кинетических кривых удобно воспользоваться репликой для видимого диапазона (600 штрихов на мм). Сигналы УФ-диапазона будут проявляться на спектре во втором порядке дифракционной решётки, то есть с удвоенной длиной волны (например, максимум полосы радикала ОН(А) будет регистрироваться при $\lambda=618$ нм).

Регистрация спектра осуществляется следующим образом. На шкале монохроматора устанавливается необходимое значение, а величина соответствующей частоты регистрации стоповых сигналов, пропорциональная интенсивности излучения, периодически появляется на верхнем цифровом индикаторе кинетического спектрометра «Флуор-99». Соотношения между показаниями шкалы монохроматора X и длиной волны выделяемого монохроматором излучения λ (в первом порядке дифракционной решётки) даются формулами:

$$\lambda = 1,088X + 391,3; \quad X = (\lambda - 391,3)/1,088 \quad (19.32)$$

Регистрацию спектра необходимо провести для диапазона длин волн 600-800нм, что соответствует диапазону шкалы монохроматора 240-440 с шагом в одно деление шкалы.

Прежде чем приступать к регистрации эмиссионного спектра, необходимо выбрать определённый участок в зоне разряда путём перемещения

фокусирующей линзы 2 (рис.19.3) и отрегулировать ширину оптических щелей на входе и выходе монохроматора. Ширину щелей можно варьировать в диапазоне 5-30 мкм, учитывая, что максимальное спектральное разрешение достигается при одинаковой ширине входной и выходной щели, а максимальное значение измеряемой частоты стоповых импульсов не должно превышать 100 000. Максимальное значение интенсивности в спектре влажного аргона достигается, как правило, либо для сигнала гидроксила ($\lambda = 309$ нм), либо для одной из трёх линий аргона (696 нм, 751 нм, 763,5 нм). Во время проведения измерений спектра ни положения фокусирующей линзы, ни ширины оптических щелей монохроматора изменять нельзя!

4. Измерение кинетических кривых для выбранных спектральных индикаторов.

Прежде чем приступать к измерениям кинетических кривых, необходимо отрегулировать режимы работы первой оптической подсистемы и дополнительной подсистемы селектора полярности (рис.19.3). Указанная регулировка проводится в следующем порядке.

1. С помощью кнопок и регуляторов на лицевой панели генератора импульсов ГИ установить значения временной задержки и длительности импульсов. Длительность импульсов не должна превышать величину полупериода напряжения питания (контроль по экрану осциллографа). Регулировку временной задержки нужно проводить, следя не только за положением импульса на экране осциллографа, но и за показаниями индикатора частоты стоп-сигналов на лицевой панели кинетического спектрометра «Флуор-99». Лучший выбор временной задержки соответствует максимальному значению частоты стоп-сигналов.

2. Необходимо выбрать определённый участок в зоне разряда путём перемещения фокусирующей линзы 1 (рис.19.3) и отрегулировать ширину оптической щели на ФЭУ-1 так, чтобы интенсивность регистрируемых стоп-сигналов примерно равнялась значению выбранной частоты напряжения питания. Целью этой регулировки является обеспечение устойчивой и надёжной синхронизации при проведении измерений методом кросс-корреляционной спектроскопии.

Измерение кинетических кривых осуществляется в автоматическом режиме с помощью программы REGISTER, управляющей работой системы

время-коррелированного счёта фотонов. Переход в режим измерения, накопление данных и запись результатов осуществляются в следующем порядке.

3. Установить на шкале монохроматора значение, соответствующее длине волны выбранного спектрального индикатора (расчёт по формуле (32)).

4. Загрузить программу REGISTER.

5. В основном меню программы выбрать пункт «ВАП», открыть окно установки параметров и установить значение шкалы ВАП: **2 микросекунды**. Закрывать окно установки параметров.

6. Запустить тестовый процесс измерения командой «ПУСК» в меню программы.

7. Провести регулировку ширины щелей монохроматора так, чтобы отношение частоты стартовых импульсов к частоте корреляций (индикаторы расположены на экране компьютера) было не меньше 10.

8. Остановить процесс накопления данных измерений командой «СТОП» в меню программы.

9. Обнулить ячейки памяти хранения данных измерений командой «Очистить» в основном меню программы.

10. Запустить процесс измерения командой «ПУСК» в меню программы. Накопление данных можно продолжать сколько угодно долго. Критерием его завершения может служить либо фиксированное время измерений, либо достижение определённого уровня интенсивности на максимуме измеряемой кинетической кривой.

11. Завершить процесс накопления данных измерений командой «СТОП» в меню программы.

12. Записать результаты измерений в файл на жёстком диске компьютера командой «Сохранить» в основном меню программы.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Запись эмиссионного спектра плазмы барьерного разряда во влажном аргоне осуществляется в форме таблицы с двумя столбцами (показания шкалы монохроматора – значения интенсивности излучения). Указанную таблицу удобно сразу заполнять в электронной форме при помощи какого-либо

графического редактора (ORIGIN, EXCEL и т.п.). После заполнения этой таблицы экспериментальными данными к ней нужно добавить ещё один столбец (длина волны в нм) и занести в него значения, рассчитанные по формуле (19.32). Окончательные результаты нужно представить в виде графика зависимости интенсивности излучения от длины волны. Целесообразно строить этот график (эмиссионный спектр) в полулогарифмических координатах, что позволит различить слабые сигналы на фоне сильных. Отнесение пиков на полученном спектре можно провести, воспользовавшись примером, приведённым на рис.19.1.

Запись кинетических кривых осуществляется программой REGISTER в виде текстовых файлов, содержащих две колонки по 1024 значения в каждой. В первой колонке приводятся значения времени, рассчитанные программой в соответствии с выбранной шкалой ВАП, а во второй колонке – число корреляций, накопленных за весь период измерений. Эти файлы необходимо импортировать графическим редактором и построить графики зависимостей интенсивности излучения от времени в полулогарифмических координатах. Затем на полученных графиках нужно выделить линейные участки спада и по углам их наклона определить эффективные времена жизни излучающих частиц, аналогично тому, как это описано в приведённом выше примере анализа кинетической кривой, показанной на рис.19.2. Для первых (наиболее крутых) участков, вывести формулы, связывающие константы скорости тушения излучающих частиц молекулами воды с их эффективными и радиационными временами их жизни (аналоги формулы (19.27)), и, воспользовавшись данными табл.19.1, получить количественные оценки этих констант. Если на экспериментальных кинетических кривых для $\text{OH}(A)$ и $\text{N}_2(C)$ будут наблюдаться и вторые (более пологие) участки, необходимо аналогичным образом оценить величину константу скорости тушения молекулами воды атомов Ar^* (19.31).

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт о проведении работы должен содержать:

- а) формулировку целей работы;
- б) краткое описание условий проведения эксперимента (значения температуры, влажности, скорости протока газа, величины разрядного промежутка, частоты и амплитуды напряжения питания, и т.д.);

в) экспериментально полученный эмиссионный спектр разряда, представленный в виде графика в полулогарифмических координатах, с указанием отнесения пиков;

г) три экспериментально полученные кинетические кривые для выбранных спектральных индикаторов, представленные в виде графиков в полулогарифмических координатах;

д) кинетические уравнения, описывающие линейные участки спада на полученных кинетических кривых, и их решения;

е) полученные из экспериментальных данных величины эффективных времён жизни трёх выбранных спектральных индикаторов;

ж) формулы для количественной оценки (вычисления из экспериментальных данных) констант скоростей тушения выбранных спектральных индикаторов и атомов аргона в метастабильных электронно-возбуждённых состояниях молекулами воды;

з) значения констант, полученных по этим формулам.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Ю.А. Химия низкотемпературной плазмы. В книге: «Энциклопедия низкотемпературной плазмы, том 3». М., Наука, 2000, с. 286 –292.
2. Eliasson B., Kogelschatz U. Non-equilibrium volume plasma chemical processing. IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, v.19, No. 6, p. 1063-1077.
3. Wagner H.-E., Brandenburg R., Kozlov K.V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J.F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. Vacuum, 2003, v.71, p.417-436.
4. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD Team (2015). *NIST Atomic Spectra Database* (version 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.