

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

П.Г. Крышталь, Б.М. Широков
НИЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

Проведена оценка степени диссоциации молекулярного водорода по измеренному отношению интенсивности линии H_{α} атомарного водорода и интегральной интенсивности линий фуллеровой α -системы в высокочастотном разряде низкого давления с пространственно неоднородным распределением электрического поля. Полученные значения степени диссоциации характеризуют область поглощения высокочастотной мощности (скин-слой) в данном разряде.

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимические технологии могут эффективно развиваться только при наличии достаточно простых методов диагностики, позволяющих проводить оперативные измерения основных параметров плазмы. Одним из наиболее важных параметров молекулярной плазмы является степень диссоциации рабочего газа. Степень диссоциации молекулярного водорода можно определить, измеряя концентрацию атомов водорода. В настоящее время известно несколько методов измерения концентрации атомов водорода: метод лазерно-индуцированной флуоресценции на линии H_{α} ($\lambda=656,3$ нм) [1, 2], метод резонансно-усиленной многофотонной ионизации [3], масс-спектроскопические методы [4], метод электронного парамагнитного резонанса [5], адсорбционные измерения на линии H_{α} [6] и т.д. Однако данные методы предполагают использование сложного спектрометрического оборудования и изготовление специальных диагностических секций установок, что практически исключает применение этих методов в реальном плазмохимическом эксперименте. Среди других методов определения концентрации атомарного водорода отметим достаточно простой актинометрический метод [7], основанный на добавлении в разрядную среду химически инертного газа (аргон или криптон) с известными спектроскопическими данными. Тем не менее, успешное применение данного метода в разрядах низкого давления требует дополнительной информации о заселённости метастабильных состояний актинометра и степени ионизации газовой смеси.

В настоящей работе проведено определение степени диссоциации молекулярного водорода из отношения интенсивности линии H_{α} атомарного водорода и интегральной интенсивности линий фуллеровой α (d^3Pu , $v' \rightarrow a^3 \sum_q^+$, v'' ; $v' = v'' = 0, 1, 2, 3$) – системы в импульсно-периодическом высокочастотном (ВЧ) разряде низкого давления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальная установка состоит из модернизированного ВЧ-генератора ВЧИ-63/0,44, работающего на частоте $f = 0,833 \cdot 10^3$ Гц; разрядной камеры; системы откачки, обеспечивающей давление остаточных газов в камере $1 \cdot 10^{-3}$ Торр., и системы напуска газов. Разрядная камера расположена вертикально и представляет собой трубу из кварцевого стекла диаметром 150 мм, высотой 600 мм, которую охватывает цилиндрический индуктор, состоящий из 7 витков с внутренним диаметром 160 мм и длиной 180 мм. Внутри кварцевой трубы размещена цилиндрическая медная щелевая камера с внутренним диаметром 100 мм и длиной 490 мм. Металлическая камера и индуктор охлаждаются проточной водой. Водород подаётся в камеру аксиально, расход составлял 40 л/ч при давлении газа 80 Па.

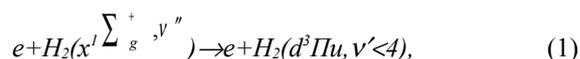
ВЧ-генератор работал в импульсно-периодическом режиме с выходной мощностью до 60 кВт, при длительности импульса $\tau_i = 4,5 \cdot 10^{-3}$ с и частоте следования импульсов 150 Гц. Мощность, вкладываемая в разряд, регулировалась изменением связи между колебательными контурами генератора. Поглощённая в разряде мощность определялась с помощью калориметрических измерений энергии поглощённой стенкой медной камеры. Данные измерения дают возможность определить как среднюю, так и импульсную мощность, поглощенную в плазме.

При индукционном способе возбуждения ВЧ-разряда электрическое поле в разряде есть сумма продольного поля E_z , обусловленного ВЧ-напряжением, приложенным к выводам индуктора и азимутального поля E_{φ} , обусловленного изменяющимся во времени магнитным потоком [8, 9]. Наличие медной щелевой камеры, длина которой в 3 раза больше длины индуктора, полностью экранирует продольную компоненту электрического поля [10, 11], и в исследуемом разряде реализуется чисто индукционный способ зажигания и поддержания ВЧ-разряда. Напряжённость азимутального электрического поля максимальна возле стенки камеры и спадает до нуля на оси разрядной камеры. Типичные значения напряжённости электрического поля находятся в пределах 3...5 В/см.

В центральной части металлической камеры, находящейся между 3- и 4-м витками индуктора, две ее секции были развёрнуты таким образом, чтобы образовать продольную щель шириной 2 мм, позволяющую проводить спектроскопические измерения. Излучение плазмы разряда, отбираемое через эту щель, при помощи оптической системы из 2-х линз фокусировалось в плоскость входной щели монохроматора МДР-23 с дифракционной решёткой 1200 штр/мм. Ширина входной и выходной щелей монохроматора устанавливались равной 20 мкм. В качестве приёмника излучения использовался ФЭУ-84. Сигнал ФЭУ после усиления регистрировался либо осциллографом С8-17, либо записывался на потенциометре КСП-4 при проведении усреднённых по времени измерений. Наличие узкой щели на боковой поверхности камеры приводит к тому, что оптическая система собирает излучение плазмы преимущественно из периферийной зоны разряда. Характерный линейный размер выделенного объёма плазмы вдоль луча зрения оптической системы оценивается равным 1 см. Данная конструктивная особенность разрядной камеры не даёт возможности провести прямую экспериментальную проверку наличия или отсутствия самопоглощения спектральных линий в плазме разряда.

3. МЕТОД ДИАГНОСТИКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Степень диссоциации молекулярного водорода определяется из отношения интенсивности линии H_{α} атомарного водорода и интегральной интенсивности линий фулферовой $\alpha H_2(d^3Pu)$ ($d^3Pu, v' \rightarrow \alpha^3 \Sigma_g^+, v''$; $v' = v'' = 0, 1, 2, 3$)-системы [12]. В условиях ВЧ-разряда низкого давления основным каналом заселения $H_2(d^3Pu)$ является реакция



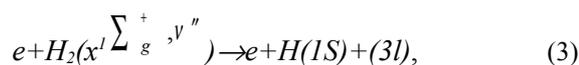
что даёт возможность представить интегральную интенсивность линий этой системы в виде:

$$I_{H_2} = const \cdot n_e \cdot n_{H_2} \cdot \langle \sigma_{H_2} \cdot \epsilon_e \rangle, \quad (2)$$

где n_e и n_{H_2} – концентрации электронов и молекулярного водорода соответственно, а $\langle \sigma_{H_2} \cdot \epsilon_e \rangle$ – константа скорости возбуждения состояния $H_2(d^3Pu)$. Каскадное заселение $H_2(d^3Pu)$ в условиях исследуемого разряда считаем несущественным. Радиационный распад состояния $H_2(d^3Pu)$ возможен только в состоянии $H_2(\alpha^3 \Sigma_g^+)$ [13], поэтому, используя при расчёте константы скорости реакции (1) набор сечений из [14], мы обеспечиваем равенство константы скорости заселения состояния $H_2(d^3Pu)$ и константы скорости возбуждения данной α -системы Фулфера.

Полагая, что атомы водорода в состоянии H^* ($n = 3$) образуются как в результате прямого возбу-

ждения электронным ударом из основного состояния атома водорода, так и в результате диссоциативного распада молекулы H_2 :



интенсивности линии H_{α} можно представить в виде

$$I_{H_{\alpha}} = const (n_e \cdot n_{H_2} \langle \sigma_{H_2}^{disc} \cdot \epsilon_e \rangle + n_e \cdot n_{H^*} \langle \sigma_{H_{\alpha}}^{прям} \cdot \epsilon_e \rangle), \quad (4)$$

где n_{H^*} – концентрация атомов водорода в основном состоянии; $\langle \sigma_{H_2}^{disc} \cdot \epsilon_e \rangle$ и $\langle \sigma_{H_{\alpha}}^{прям} \cdot \epsilon_e \rangle$ – константы скоростей диссоциативного и прямого возбуждения линии H_{α} электронным ударом. В этом случае константа скорости возбуждения линии H_{α} получается умножением константы скорости возбуждения состояния H^* ($n = 3$) на $A_{ki}/\Sigma A_{kj}$, где A_{ki} – вероятность спонтанного перехода между уровнями k и i .

Разделив (4) на (2), получаем рабочую формулу для определения степени диссоциации водорода:

$$\frac{I_{H_{\alpha}}}{I_{H_2}} = \frac{\langle \sigma_{H_{\alpha}}^{прям} \cdot \epsilon_e \rangle}{\langle \sigma_{H_2} \cdot \epsilon_e \rangle} + \frac{2Kd}{1 - Kd} \cdot \frac{\langle \sigma_{H_{\alpha}}^{прям} \cdot \epsilon_e \rangle}{\langle \sigma_{H_2} \cdot \epsilon_e \rangle}, \quad (5)$$

где $Kd = n_{H^*}/2$ – определяемая степень диссоциации; $n_{H_2}^0$ – начальная концентрация молекул H_2 .

Значения констант скорости реакций (1) и (3) определялись из соотношения

$$\langle \sigma \cdot \epsilon \rangle = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \int_0^{\infty} \sigma(\epsilon) \cdot \epsilon \cdot f(\epsilon) \cdot d\epsilon, \quad (6)$$

где m и ϵ – масса и энергия электрона; $\sigma(\epsilon)$ – сечение процесса; а $f(\epsilon)$ – функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). В пространственно однородном ВЧ-поле при разряде в водороде ФРЭЭ определяется величиной приведенного электрического поля E_s/N , где $E_s = 0,707 \frac{E \cdot v}{(v^2 + \omega^2)^{1/2}}$ – эффективное электрическое поле; E и ω – амплитудная и круговая частота ВЧ-поля; v – частота столкновений электрона с молекулами; N – концентрация молекул. В этом случае ФРЭЭ и соответствующие константы скорости получают из численного решения уравнения Больцмана для электронов с использованием двухчленного приближения при разложении ФРЭЭ в ряд по сферическим гармоникам [15].

Исследуемый индукционный ВЧ-разряд характеризуется пространственно неоднородным распределением электрического поля. Оценки радиального распределения напряжённости электрического поля, проведенные согласно [16], показывают, что в исследуемом разряде при концентрации электронов $n_e \leq 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ напряжённость электрического поля изменяется линейно с радиусом, а при более высоких значениях n_e – зависимость $E(r)$ нелинейная. В этом случае наиболее существенные изменения электрического поля происходят на глубине скин-слоя δ , которая в исследуемом диапазоне вкладыва-

емых в плазму мощностей ($P = 15 \dots 27$ кВт) близкая к $\delta \approx 1$ см.

Пространственная неоднородность электронного поля считается малой при выполнении условия $a \gg \lambda$, где a – характерный размер неоднородности, определяемый $a = E^2 r / \frac{dE^2(r)}{dr}$, [17]

где λ – длина свободного пробега электрона.

В этом случае ФРЭЭ в каждой точке определяется локальным значением приведенного электрического поля в данной точке. В [18] показано, что приближение локального электрического поля выполняется при градиенте приведенного электрического поля меньше 400 Гд/см. Данное значение существенно превышает возможные градиенты E_0/N в нашем разряде.

Радиальный профиль газовой температуры $T_r(r)$ при ВЧ-разряде в металлической разрезной камере измерить сложно, однако известно, что в разряде такого типа T_r имеет минимальное значение возле стенки камеры и растёт с уменьшением ее радиуса. Так, расчёты, выполненные в [19], показали, что при изменении радиуса камеры от R до $r = 0,8R$ (где R – радиус разрядной камеры) T_r возрастает примерно в 3 раза.

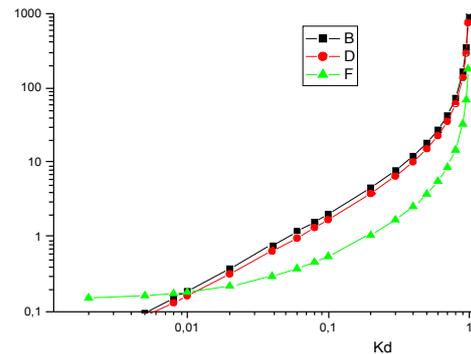
Таким образом, в одной и той же области разряда уменьшение напряжённости электрического поля сопровождается увеличением газовой температуры, что в условиях изобарического нагрева газа приводит к тому, что, несмотря на изменение E в e раз, изменение параметра E_0/N в области скин-слоя незначительно, и мы можем ввести среднее приведенное электрическое поле для этой области. Данное обстоятельство даёт возможность использовать для вычисления ФРЭЭ, а следовательно, и искомым констант скорости программы численного решения в уравнении Больцмана для пространственно-однородного электрического поля. Константа скорости прямого возбуждения линии H_α из основного состояния атомов водорода рассчитывалась согласно [20], при этом ФРЭЭ предполагалась максвелловской.

Рассчитанные зависимости степени диссоциации молекулярного водорода от отношения интенсивности линии H_α к интегральной интенсивности линии α -системы Фулфера ($d^3\Pi u, v' \rightarrow a^3 \Sigma_g^+, v''$; $v' = v'' = 0, 1, 2, 3$) для электронных температур $T_e = 1,6; 2,0; 5,0$ эВ приведены на рисунке. Отношение интенсивностей линии H_α и линий α -системы Фулфера может быть существенно искажено самопоглощением линии H_α . Прозрачность плазмы на заданной длине волны определяется значением оптической глубины плазмы \overline{KR} , определённой соотношением [21]

$$\overline{KR} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{4\pi \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\lambda_{pq}^4}{c \Delta \lambda_{pq}} \cdot \frac{q_p}{q_g} \cdot A_{pq} \cdot n_q \cdot \mu \cdot R, \quad (7)$$

где K – коэффициент поглощения, R – характерный размер плазменного объёма, из которого принима-

ется излучение; A_{pq} – вероятность спонтанного перехода $p \rightarrow q$; λ_{pq} – длина волны перехода; n_q – плотность заселённости нижнего состояния перехода; g_i – статистические веса; c – скорость света; μ – геометрический фактор, равный 1,2 для разряда цилиндрической формы и $\Delta \lambda_{pq}$ – полуширина эллиптического профиля линии. Полагая $\Delta \lambda_{pq} = 0,02$ нм, а $R = 1$ см, для линии H_α получаем $\overline{KR} \leq 1 \cdot 10^{-2}$ при $n_q \leq 1 \cdot 10$ см⁻³, т.е. при концентрации атомов водорода в состоянии $H^*(n=2)$ меньшей $1 \cdot 10^{10}$ см⁻³ самопоглощением можно пренебречь.



Рассчитанные зависимости степени диссоциации молекулярного водорода для температуры электронов B – 1,6 эВ; D – 2,0 эВ; F – 5,0 эВ

Авторы работы [2] измерили плотность заселённости возбуждённого состояния атомов водорода $H^*(n=2)$ методом лазерной флуоресцентной спектроскопии на линии H_α . Параметры плазмы в [2]: концентрация электронов $n_e = 5 \cdot 10^{11}$ см⁻³, температура электронов $T_e = 1,57$ эВ и концентрация молекулярного водорода $n_{H_2} = 9,8 \cdot 10^{13}$ см⁻³ достаточно близки к параметрам нашего разряда $n_e \approx 5 \cdot 10^{12}$ см⁻³, $T_e = 1,6 \dots 2,0$ эВ. Измеренная концентрация атомов водорода в состоянии $H^*(n=2)$ составляла $4,6 \cdot 10^7$ см⁻³, что даёт возможность полагать, что условие $n_{H^*(n=2)} \leq 1 \cdot 10^{10}$ см⁻³ в нашем ВЧ-разряде выполняется. Экспериментально установлено, что интенсивность излучения линии H_α растёт с увеличением вкладываемой в плазму мощности.

Измерения проводились при давлении водорода 80 Па. ВЧ-мощность, поглощенная в плазме, изменялась в пределах $P = 15 \dots 27$ кВт. Спектр водорода снимался перпендикулярно оси камеры в диапазоне длин волн 600...650 нм. Идентификация спектра проводилась при помощи таблиц [22]. Газовая температура определялась по относительной интенсивности линий вращательной структуры α -системы Фулфера ($d^3\Pi u, v' \rightarrow a^3 \Sigma_g^+, v''$; $v' = v'' = 0$) с временным разрешением $1 \cdot 10^{-4}$ с.

Типичные значения $T_r = 1900 \dots 2000$ К. Температура электронов измерялась двойным зондом и из-

менялась в пределах $T_e=1,6...2,0$ эВ. Измеренному значению температуры электронов соответствует средняя энергия электронов $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}KT_e$, для которой и определяли значение параметра E_e/N . Для полученного значения E_e/N рассчитывали константы скоростей реакций (1) и (3). В диапазоне значений приведенного электронного поля ($45 \leq E_e/N \leq 70$ Td) вычисленные значения характеристической энергии электронов отличаются от измеренных значений T_e не более чем на 8%, т.е. ФРЭЭ в нашем разряде близка к максвелловской. Степень диссоциации молекулярного водорода при давлении 80 Па в исследованном диапазоне вкладываемых в плазму мощностей достигает 75%.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность оценки степени диссоциации молекулярного водорода в ВЧ индукционном разряде низкого давления с пространственно-неоднородным распределением электрического поля. Отметим простоту и достаточно высокую чувствительность метода особенно в области низких электронных температур. Полученные значения степени диссоциации характеризуют область поглощения ВЧ-мощности (скин-слой) в данном разряде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В. Гутарев, А.Г. Дикий, П.Г. Крышталь и др. Локальные измерения плотности атомов водорода в стеллараторе Ураган-2 // *Физика плазмы*. 1984, т. 10, № 3, с. 635–637.
2. N.P.S. Nightingale, A.J.T. Holmes, N.J. Forrest et al. Spectroscopic measurements of neutral hydrogen level population in a multipole H⁻ source // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1986, v. 19, p. 1707–1722.
3. F.G. Celli, J.E. Butler. Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment // *Applied Physics Letters*. 1989, v. 54, N 11, p. 1031–1033.
4. W.L. Hsu. Mole fractions of H, CH₃ and other species during filament-assisted diamond growth // *Applied Physics Letters*. 1991, v. 59, N 12, p. 1427–1429.
5. B.J. Wood, J.S. Mills and H. Wise. Energy accommodation in exothermic heterogeneous catalytic reactions // *Journal Physics Chemistry*. 1963, v. 67, p. 1462–1465.
6. D.K. Otorbaev, A.J. M. Buuron, N.T. Guerassimov et al. Spectroscopic measurement of atomic hydrogen level populations and hydrogen dissociation degree in expanding cascaded arc plasmas // *Journal of Applied Physics*. 1994, v. 76, N 8, p. 4499–4510.
7. Н.А. Дятко, Д.А. Кашко, А.Ф. Паль и др. Актинометрический метод контроля концентрации атомарного водорода в тлеющем разряде // *Физика плазмы*. 1998, т. 24, № 12, с. 1114–1123.
8. J.E. Allen and S.E. Segre. The Electric Field in Single-Turn and Multi-Sector Coils // *Nuovo Cimento*. 1961, v. 21, N 6, p. 980–987.
9. K. Chandrakar and von Engel. The Starting mechanism of the first stage of the ring discharge // *Proceedings of the Royal Society*. Ser. A. 1965, N 1398, v. 284, p. 442–454.
10. S. Kubota. Study of Breakdown of by Purely Azimuthal Electric Fields // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1962, v. 17, p. 1314–1315.
11. B.B. Henriksen, D.R. Keefer and M.H. Clarkson. Electromagnetic Field in Electrodeless Discharge // *Journal of Applied Physics*. 1971, v. 42, N 13, p. 5460–5464.
12. Ю.В. Злобина, В.М. Шибков, Л.В. Шибкова. Нагрев газа и диссоциация в импульсном разряде в водороде // *Физика плазмы*. 1998, т. 24, № 7, с. 667–671.
13. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of diatomic Molecules // *D. van Nostrand Company*. INC, 1966, p. 658.
14. G.R. Möhlmann and F.J. De Heer. Emission cross sections of the H₂(3p³Pu→2S³Σ_g⁺) transition for electron impact on H₂ // *Chemical Physics Letters*. 1976, v. 43, N 2, p. 240–244.
15. W.L. Morgan and B.M. Penetrante. ELENDIF: A time dependent Boltzman Solver for Partially Ionized Plasmas // *Computer Physics Communications*. 1990, v. 58, p. 127–152.
16. P.N. Barnes. The electric field in an inductively coupled low-power-density discharge with cylindrical coils // *Plasma Sources Science and Technology*. 1997, v. 6, p. 435–436.
17. О.А. Малкин. *Импульсный ток и релаксация в газе*. М.: «Атомиздат», 1974, 280 с.
18. T.J. Moratz and L.C. Pitchford. Model Calculations of electron Transport in Non-Uniform Fields // *Bulletin of the American Physical Society*. 1985, v. 30, N 2, p. 143.
19. J. Mostaghimi, P. Proulx and M.J. Boulos. A two-temperature model of the inductively coupled plasma // *Journal of Applied Physics*. 1987, v. 61, N 5, p. 1753–1760.
20. R.K. Janev, W.D. Langer, K. Evans and D.E. Post. *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*. Berlin: Springer, 1987, 321 p.
21. Z. Qing, D.K. Otorbaev, G.J.H. Brussaard et al. Diagnostics of the magnetized low-pressure Hydrogen plasma jet: Molecular regime // *Journal of Applied Physics*. 1996, v. 80, N 3, p. 1312–1324.
22. H.M. Crosswhite. *The Hydrogen Molecule Wave-length Tables of Gerhard Heinrich Dieke*, p. E6 – E8.

ОЦІНКА СТУПЕНЯ ДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ У ІМПУЛЬСНО-ПЕРІОДИЧНОМУ ВИСОКОЧАСТОТНОМУ РОЗРЯДІ НИЗЬКОГО ТИСКУ

П.Г. Кришталь, Б.М. Широков

Проведена оцінка ступеня дисоціації молекулярного водороду по зміряному відношенню інтенсивності лінії $H\alpha$ атомарного водороду і інтегральної інтенсивності ліній фулфєрової α -системи в високочастотному розряді низького тиску з просторово неоднородним розподілом електричного поля. Отримані значення ступеня дисоціації характеризують область поглинання високочастотної потужності (скин-шар) в даному розряді.

**ESTIMATE OF A DEGREE OF DISSOCIATION OF MOLECULAR HYDROGENIUM
IN A PULSEWISE - PERIODIC HIGH-FREQUENCY DISCHARGE OF LOW PRESSURE**

P.G. Kryshstal, B.M. Shirokov

The estimate of a degree of dissociation of molecular hydrogenium under the measured ratio of intensity of a line $H\alpha$ of an atomic hydrogen and integral intensity of lines fulcher α -system in high-frequency discharge of low pressure with spatially nonuniform distribution of electric field is conducted. The obtained values of a degree of dissociation characterize area of absorption of high-frequency power (skin - layer) in this discharge.