

02;04;12

Определение заселенности электронного состояния $A^3\Sigma_u$ молекулы азота в плазме тлеющего разряда

© Б.Т. Байсова, С.Л. Долганева, В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, И.А. Тихомиров

Омский государственный университет,
644077 Омск, Россия

(Поступило в Редакцию 14 июня 2000 г. В окончательной редакции 10 ноября 2000 г.)

Сообщаются результаты по определению населенности электронного состояния $A^3\Sigma_u$ молекулы N_2 в газовом разряде относительно простым спектроскопическим методом. Предлагаемый метод может быть использован не только в чистом N_2 , но и в газовых смесях, содержащих азот. Определены населенности метастабильного и неравновесного $B^3\Pi_g$ состояний молекулы азота. Установлено, что преобладающим механизмом заселения состояния $B^3\Pi_g$ является электронный удар.

В последнее время низкотемпературная плазма нашла широкое применение в химической технологии и технологии обработки материалов. Особенностью плазмохимических способов синтеза веществ является то, что в качестве реагентов, определяющих эффективность этих процессов, выступают долгоживущие возбужденные состояния атомов и молекул. Например, при синтезе пленок нитрида алюминия на различных подложках энергетический порог реакции снижается, если атомы алюминия или молекулы азота находятся в возбужденных состояниях. Одним из способов снижения порога реакции является возбуждение электронных уровней молекул азота в плазме тлеющего разряда. Молекулярный азот имеет метастабильное состояние $A^3\Sigma_u$ с энергией возбуждения 6.7 eV и временем жизни 1 s [1].

Целью работы является определение абсолютной заселенности состояния $A^3\Sigma_u$, молекулярного азота и выявление основных механизмов его возбуждения.

Исследуемый тлеющий разряд возбуждался между алюминиевыми электродами в кварцевой трубке диаметром 25 mm. Длина разрядного промежутка 32 cm. Питание разряда осуществлялось от источника постоянного тока, который обеспечивал ток разряда до 150 mA. Наблюдался разряд в атмосфере азота при давлении от 0.3 до 1 mm Hg.

Излучение, выходящее через боковую поверхность трубки, с помощью системы конденсоров фокусировалось в узкий пучок длиной 6–8 mm и направлялось на щель спектрографа СТЭ-1 с решеткой 300 lines/mm и стеклянной призмой при ширине щели 8 μ m. Система позволяла регистрировать спектр излучения в диапазоне длин волн 4500–9000 Å. Дисперсия в области длин волн 5500 Å составляла ~ 9.4 Å/mm. Для получения абсолютных интенсивностей молекулярных полос была проведена калибровка системы по эталонной лампе Си-6-200. Населенность состояния $B^3\Pi_g$ молекулярного азота определялась по интенсивности электронно-колебательных полос секвенции $\Delta v = 4$ первой положительной системы азота (переход $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$) [2]. При этом в качестве интенсивности электронно-колебательного перехода использовалась

площадь $S_{v',v''}$ под кривой $S(x)$, описывающей изменение наблюдаемого почернения соответствующей полосы вдоль координат спектрального прибора. Основными процессами возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ являются ион-электронная рекомбинация: $N_2^+ + e + e \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + e$ и электронный удар: $N_2(X) + e \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + e$.

С целью выявления механизма заселения состояния $B^3\Pi_g$ были проведены измерения зависимостей интенсивности полос первой положительной системы от тока разряда 50–150 mA при различных давлениях азота. На рис. 1 приведена зависимость интенсивности полосы ($\lambda = 5959.0$ Å) первой положительной системы азота при одном и том же значении давления газа (0.5 Torr), но при разных значениях разрядного тока (50–150 A). Как видно, с увеличением тока разряда интенсивность полосы растет, что обусловлено увеличением концентрации электронов [3]. Это увеличение может происходить как вследствие увеличения частоты рекомбинационных процессов, так и увеличения частоты электрон-молекулярных столкновений, приводящих к возбуждению $B^3\Pi_g$ -состояния молекулярного азота.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полосы ($\lambda = 5959.0$ Å) первой положительной системы азота от давления (0.3–1 Torr) при одном и том же

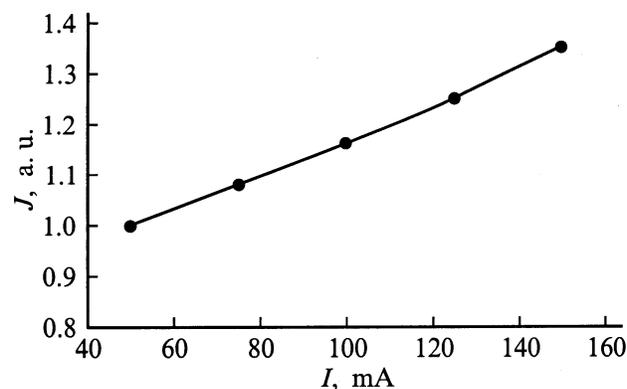


Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы ($\lambda = 5959.0$ Å) первой положительной системы азота от значения разрядного тока при значении давления 0.5 Torr.

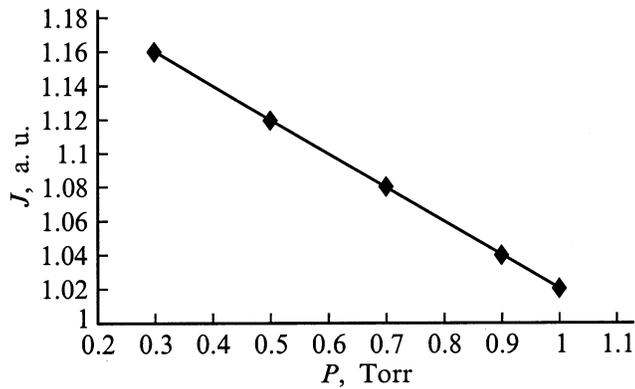


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы ($\lambda = 5959.0 \text{ \AA}$) первой положительной системы азота от значения давления при токе разряда 100 мА.

значении разрядного тока (100 мА). Другие полосы системы ведут себя аналогичным образом. С увеличением давления интенсивность полосы резко падает. Уменьшение интенсивности полос при повышении давления газа обусловлено падением T_e из-за уменьшения длины свободного пробега электронов и повышения числа актов ступенчатой ионизации и колебательного возбуждения молекул, что ведет к уменьшению средней энергии электронов [3]. Вследствие этого снижается эффективность возбуждения состояния $B^3\Pi_g$, в то время как частота ион-рекомбинационных процессов (при неизменности плотности зарядов в плазме) не изменяется. Исходя из приведенных соображений следует, что процесс возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ прямым электронным ударом является преобладающим.

Расчет заселенности колебательных уровней по интенсивности полос излучения проводился по формуле [4]

$$N_{v'} = \frac{\frac{d\lambda}{dx} K(\lambda, T_k) S_{v'v''}}{lh\nu_{v'v''} A_{v'v''}}, \quad (1)$$

где $\frac{d\lambda}{dx}$ — обратная дисперсия, определяемая по спектрограмме; l — длина регистрируемой части положительного столба разряда; $K(\lambda, T_k)$ — калибровочный коэффициент; $A_{v'v''}$ — вероятность перехода.

Суммируя полученные значения заселенностей отдельных колебательных уровней, получим заселенность электронного состояния $B^3\Pi_g$ молекулярного азота.

Для получения абсолютной заселенности состояния $B^3\Pi_g$ необходимо учесть распределение молекул вдоль радиуса разрядной трубки. Поскольку основным механизмом возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ является электронный удар, то радиальное распределение молекул будет в точности совпадать с радиальным распределением электронов. Распределение электронов вдоль радиуса цилиндрической трубки определяется выражением [5]

$$N(r) = C J_0 \left(2.405 \frac{r}{r_0} \right), \quad (2)$$

где r_0 — радиус разрядной трубки; C — постоянная, определяемая из граничных условий; J_0 — функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

По интегральным заселенностям, учитывая бesselовское распределение (2) концентраций электронов по радиусу трубки, были получены значения заселенности состояния $B^3\Pi_g$ (на оси разряда) в зависимости от условий возбуждения тлеющего разряда (рис. 3, а и 4, а). Полученные значения плотности состояния $B^3\Pi_g$ могут быть использованы для определения заселенности состояния $A^3\Sigma_u$.

Энергетически возможные процессы заселения и де-возбуждения этого состояния в тлеющем разряде приведены в таблице. Вклад процесса (4) в заселение состояния $A^3\Sigma_u$ мал вследствие малости коэффициента скорости процесса и малой плотности частиц в основном состоянии ($\sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$).

Основной поток заселения состояния $A^3\Sigma_u$ в разряде обусловлен прямым возбуждением молекул электронным ударом (1) и дезактивацией состояния $B^3\Pi_g$ в результате радиационных переходов (2) и тушения его молекулами азота (3). Процессы возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ с участием метастабильных молекул (5) и тушения

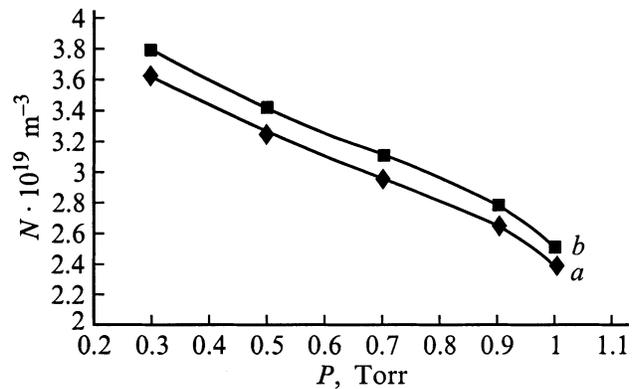


Рис. 3. Зависимости заселенностей состояний $A^3\Sigma_u$ (b) и $B^3\Pi_g$ (a) азота от давления при токе разряда 100 мА.

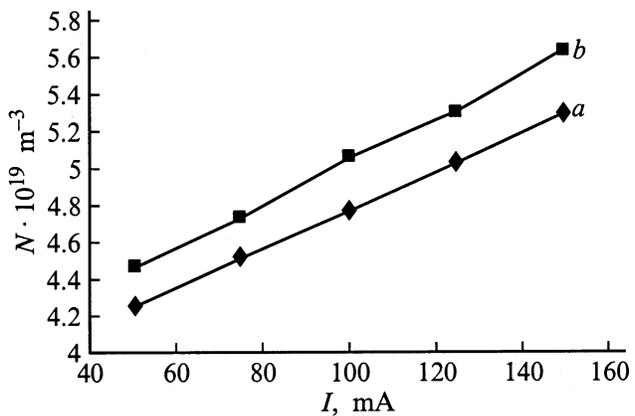


Рис. 4. Зависимости заселенностей состояний $A^3\Sigma_u$ (b) и $B^3\Pi_g$ (a) азота от разрядного тока при давлении 0.5 Torr.

Основные процессы заселения и девозбуждения состояния $A^3\Sigma_u$ в разряде [6]

№ процесса	Процесс	Коэффициент скорости процесса, $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
1	$N_2(X, v') + e \rightarrow N_2(A, v) + e$	$0.1 - 2.3 \cdot 10^{-11}$
2	$N_2(B, v') \rightarrow N_2(A, v) + hv(1^+)$	$1 - 2 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$
3	$N_2(B, v') + N_2(X, v'') \rightarrow N_2(A, v) + N_2(X, v'')$	$1.3 - 7 \cdot 10^{-11}$
4	$N_2(X, v') + N_2(X, v') \rightarrow N_2(A, v) + N_2(X, v' - \Delta v)$	$< 10^{-16}$
5	$N_2(A, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(B, v') + N_2(X, v' - \Delta v)$	$\sim 10^{-10}$
6	$N_2(A, v) \rightarrow N_2(X, \dots)$	$\left(\frac{815}{p(T\theta)}\right) \left(\frac{T_r}{300}\right)^{3/2} \text{s}^{-1}$

его молекулами азота не являются детально обратными. Тем не менее они практически уравнивают друг друга. Дезактивация состояния $A^3\Sigma_u$ происходит на стенке (6), и скорость этого процесса обусловлена плотностью диффузионного потока метастабилей.

Концентрация метастабилей оценивалась из уравнения баланса

$$D_m \Delta N_m = AN_B + k_{1.1} N_0 n_e, \quad (3)$$

где D_m — коэффициент диффузии метастабилей ($\sim 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [7], N_m — заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u$, N_B — заселенность состояния $B^3\Pi_g$, $k_{1.1}$ — коэффициент скорости процесса возбуждения молекул электронным ударом, N_0 — заселенность состояния $X^1\Sigma_g$, A — вероятность радиационного перехода $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$, n_e — концентрация электронов.

На рис. 3, б и 4, б представлены зависимости полученных значений заселенности состояния $A^3\Sigma_u$ на оси разрядной трубки от условий возбуждения тлеющего разряда. Как видно из результатов, заселенность состояния $A^3\Sigma_u$ растет с ростом силы тока и уменьшением давления. Это свидетельствует в пользу заселения состояния $A^3\Sigma_u$ прямым возбуждением молекул основного состояния электронным ударом, а также девозбуждением состояния $B^3\Pi_g$.

Список литературы

- [1] Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982. 231 с.
- [2] Пирс Р., Рейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: ИЛ, 1949. 238 с.
- [3] Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. М.: Наука, 1971. 543 с.
- [4] Полак Л.С., Словецкий Д.И., Соколов А.С. // Опт. и спектр. 1979. Т. 32. Вып. 3. С. 472–480.
- [5] Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 416 с.
- [6] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
- [7] Физические величины Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.