

Развитие метода плазменной электронной спектроскопии для детектирования сложных химических соединений

© С. Zhou, J. Yao, А.А. Кудрявцев, А.И. Сайфутдинов, С. Yuan

School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China
E-mail: akud53@mail.ru, akud53@hit.edu.cn

Поступило в Редакцию 15 мая 2023 г.

В окончательной редакции 24 августа 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

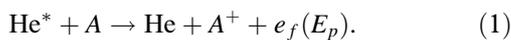
Продемонстрировано расширение возможностей метода плазменной электронной спектроскопии для анализа сложных химических соединений и их фрагментов. Поскольку энергии регистрируемых пеннинговских электронов различны для разных химических соединений, важным преимуществом используемого метода является возможность одновременной (за одно измерение) регистрации различных примесей. Разработанный микроплазменный детектор может служить прототипом газоанализатора, основанного на нелокальной плазме отрицательного свечения короткого тлеющего разряда в гелии.

Ключевые слова: метод плазменной электронной спектроскопии, функция распределения электронов по энергиям, анализ газов, диагностика плазмы.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.24.56875.122A

Применение метода плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС) для детектирования примесей в буферном гелии является одним из возможных путей решения проблемы разработки миниатюрных и простых в техническом исполнении газоанализаторов (см., например, работу [1] и ссылки в ней).

Метод ПЛЭС основан на регистрации селективных групп быстрых электронов e_f , образуемых в реакциях пеннинговской ионизации примесей A метастабильными атомами (или молекулами) гелия He^* :



Энергетические спектры электронов, рождающихся в реакциях (1), представляют собой узкие пики вблизи энергии их появления $E_p = E^* - E_i$ на функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) [2].

Поскольку потенциалы ионизации E_i любого атома или молекулы хорошо известны и различаются для разных веществ, измеряя энергии пеннинговских электронов E_p и используя известный потенциал возбуждения E^* триплетного (19.82 eV) и синглетного (20.6 eV) метастабильных атомов гелия, можно идентифицировать атом или молекулу A неизвестных примесей по их потенциалу ионизации $E_i = E^* - E_p$ [eV] (качественный анализ). По абсолютным измерениям и/или калибровке сигналов от этих пиков можно найти плотности примесей A (количественный анализ).

Концентрацию метастабильных атомов гелия можно определить по соответствующим пикам от реакции пеннинговской ионизации между двумя метастабильными атомами гелия $He(2^3S_1)$ и от сверхупругих столкновений метастабильных атомов $He(2^3S_1)$ с медленными электронами.

К настоящему времени возможность детектирования примесей методом ПЛЭС была продемонстрирована

для примесей различных атомов и молекул, включая инертные газы (Ar, Kr, Xe), металлы (Pt), молекулы N_2 , O_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 и NH_3 .

В настоящей работе продемонстрированы дальнейшие возможности использования метода плазменной электронной спектроскопии для обнаружения и идентификации сложных химических соединений и их компонентов.

Эксперименты проводились в миниатюрных разрядных трубках с вольфрамовыми электродами радиусом 1.5 mm. Для измерений использовался дополнительный электрод (стеночный зонд) из молибденовой проволоки диаметром 0.3 mm в форме кольца радиусом 1.5 mm, который располагался посередине между электродами. Межэлектродный зазор L варьировался от 1 до 4 mm в зависимости от давления газа. При проведении эксперимента осуществлялась слабая прокачка с помощью непрерывной откачки и напуска газа из баллона через игольчатый натекагель.

Как и ранее в [1], измерения проводились в коротком (без положительного столба) тлеющем разряде. Для его зажигания использовался регулируемый источник постоянного тока (0–1500 V), а для защиты цепи и управления изменением разрядного тока использовалось переменное балластное сопротивление 10^3 – $10^5 \Omega$.

Для измерения ФРЭЭ и спектров пеннинговских электронов использовался метод зондов Ленгмюра по второй производной тока по потенциалу зонда V (см., например, [3]). Как и в [1], в настоящей работе для измерения ФРЭЭ использовалась коммерческая зондовая система фирмы „Импеданс“ [4] с возможностью автоматической очистки зондовой поверхности ионным током. Диапазон регулирования частоты генерируемого сигнала мог варьироваться от 1 до 100 Hz, а диапазон регулирования длительности генерируемого сигнала составлял 1–8 ms. Сигнал накапливался, затем уже выда-

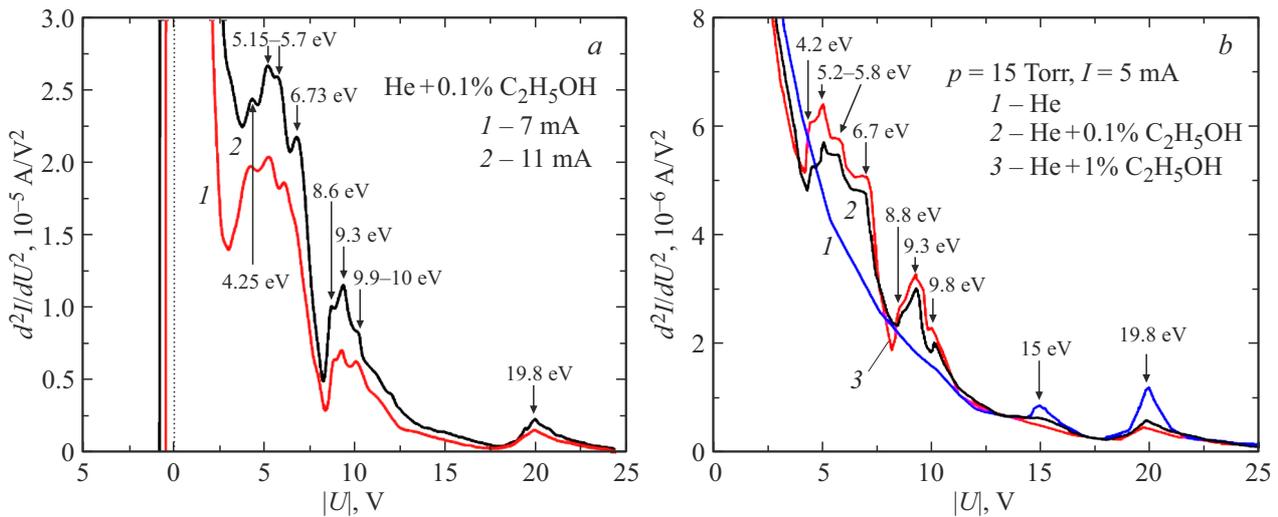


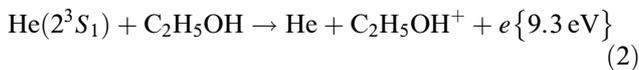
Рис. 1. Результаты измерений для смеси He + 0.1% C₂H₅OH при давлении $p = 4$ Торр и различных токах разряда (а), а также для чистого He (1) и смесей He + 0.1% C₂H₅OH (2) и He + 1% C₂H₅OH (3) при давлении $p = 15$ Торр и токе разряда 5 мА (б).

валось усредненное значение зондовой вольт-амперной характеристики в течение $\sim 2-5$ с. Амплитуда „пилы“ подаваемого зондового смещения составляла ± 30 В.

Типичные результаты измерений второй производной по потенциалу зонда в гелии с небольшими примесями сложных химических соединений представлены на рисунках. На ФРЭЭ появляются максимумы при характерных энергиях, соответствующих пеннинговской ионизации (1) атомарных и молекулярных примесей метастабильными атомами гелия.

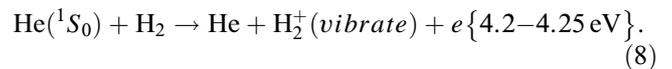
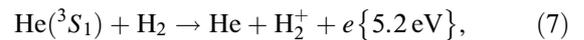
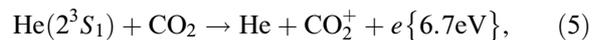
На рис. 1 представлены результаты измерений в плазме разряда газовой смеси гелия с небольшой примесью спирта (He + 0.1% C₂H₅OH и He + 1% C₂H₅OH) при различных давлениях и разрядных токах.

На первый взгляд следует ожидать только пики от реакций ионизации Пеннинга между двумя метастабильными атомами гелия при энергии 14.5 eV и от сверхупругих столкновений медленных электронов с метастабильными атомами гелия при энергии 19.8 eV, а также от пеннинговской ионизации (1) молекул спирта метастабильными атомами гелия



с пиком при 9.3 eV.

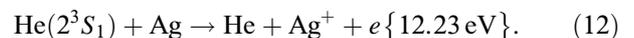
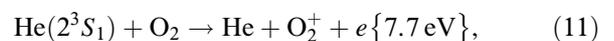
Однако в результате плазмохимических реакций в разряде многоатомные молекулы с большой молекулярной массой могут образовывать различные вторичные продукты. В результате наблюдаются различные пики характеристических электронов, полученные при столкновении возбужденного атома гелия с различными радикалами — продуктами расщепления спирта:



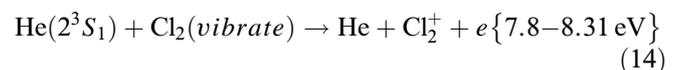
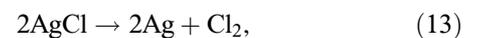
На следующем этапе аналогичным образом были проведены исследования для кристаллов нитрата серебра (AgNO₃) (рис. 2, а). Наблюдаются пики в области 19.8–20.6 eV от столкновений метастабильных атомов гелия с медленными электронами. Кроме того, наблюдаются пики в областях 6.8–7.7 и 12.23–12.92 eV. Они обусловлены разложением нитрата серебра



и последующей пеннинговской ионизацией летучих паров продуктов распада нитрата серебра в буферном гелии



Необходимо отметить, что пик при 12.23 eV действительно соответствует ионизации атомов серебра. Это подтверждается и следующим экспериментом с микропорошком кристаллов хлорида серебра (AgCl). Так, на рис. 2, б представлены результаты измерений в плазме отрицательного свечения в гелии с кристаллами AgCl. Помимо пиков в области 19.8–20.6 eV наблюдаются пики при 12.23 eV и в области 7.8–8.31 eV. Эти пики обусловлены разложением хлорида серебра



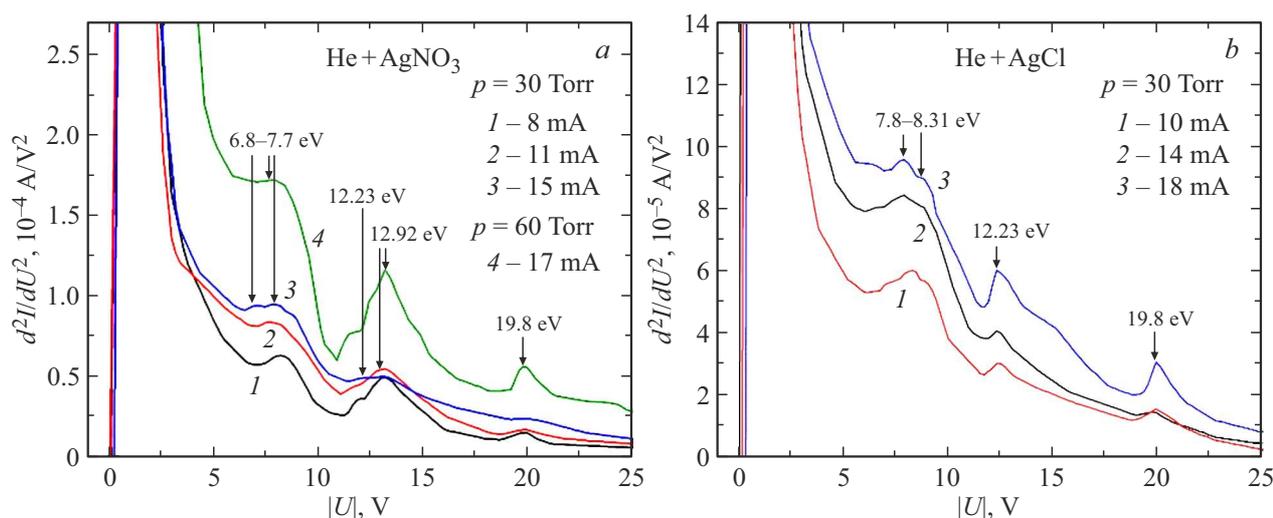


Рис. 2. Результаты измерений для смеси гелия с микропорошком нитрата серебра (AgNO_3) при $p = 30$ Torr (межэлектродный зазор $L = 3$ mm), $p = 60$ Torr ($L = 2$ mm) и различных разрядных токах (a) и для смеси гелия с микропорошком хлорида серебра при $p = 30$ Torr ($L = 3$ mm) и различных разрядных токах (b).

и последующей пеннинговской ионизацией примесей серебра и хлора в буферном гелии.

Таким образом, в работе продемонстрировано расширение возможностей метода ПЛЭС для определения малых примесей сложных химических соединений на примере спирта, а также нитрата и хлорида серебра. Представленные результаты расширяют номенклатуру определяемых веществ и позволяют регистрировать как газы, так и летучие пары кристаллов солей в нелокальной плазме короткого тлеющего разряда в результате их катодного распыления и разложения на составляющие.

Поскольку потенциалы ионизации разных примесей отличаются друг от друга, метод ПЛЭС может одновременно обнаруживать несколько примесей в одном измерении.

Отличительной особенностью методики является использование довольно простой схемы регистрации электрического тока от вспомогательного дополнительного электрода-зонда при сканировании задерживающего электрического потенциала. Поэтому данный метод будет очень полезен при создании малогабаритных газоанализаторов с простой системой вакуумной откачки на базе миниатюрного вакуумного насоса.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (проект № 12175050).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Zhou, J.F. Yao, A.I. Saifutdinov, A.A. Kudryavtsev, C.X. Yuan, Z.X. Zhou, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **30** (11), 117001 (2021). DOI: 10.1088/1361-6595/ac3054
- [2] К. Зигбан, УФН, **138** (2), 223 (1982). DOI: 10.3367/UFNr.0138.198210c.0223 [K. Siegbahn, Nobel Lecture (December 18, 1981). <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/siegbahn-lecture-1.pdf>].
- [3] V.A. Godyak, V.I. Demidov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (5), 233001 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/23/233001
- [4] *Impedans Langmuir Probe Measurement System, Exploitation Manual* [Электронный ресурс]. <https://www.impedans.com/langmuir-probe>