

СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ СВЧ-РАЗРЯДА

Ю. А. Лебедев, И. В. Солдатова, О. И. Холодкевич

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

Методы оптической эмиссионной спектроскопии (400—900 нм) и реабсорбции использованы для диагностики водородной СВЧ-плазмы с малыми добавками CH_4 , Ag, Xe, N_2 и воздуха при полном давлении 0,5—5 торр. Полная поглощенная плазмой мощность 1—55 Вт. Зависимость изменения интенсивностей излучения водородных линий от типа газовой добавки может быть связана с изменением условий баланса заряженных частиц. Показано влияние предварительной обработки поверхности разрядной трубки на концентрации возбужденных частиц плазмы. Обсуждаются ограничения метода актинометрии.

Разряду в водороде и его смесях с небольшими (порядка нескольких процентов) добавками углеводорода уделяется большое внимание. Это связано с широким использованием водородной плазмы для обработки поверхностей различных материалов, а также возможностями применения водородной плазмы в смесях с углеводородами для получения алмазных и алмазоподобных покрытий. СВЧ-разряды получили широкое распространение для решения этих задач.

Несмотря на то, что имеется довольно много работ, посвященных исследованию как водородной, так и углеродсодержащей водородной плазмы [1—7], механизм и кинетика процессов травления и образования алмазных и алмазоподобных пленок не выяснены. Это обусловлено тем, что такая плазма характеризуется многообразием протекающих в ней физико-химических процессов и сложностью состава. До настоящего момента нет достоверных экспериментальных данных по ионному и радикальному составу плазмы, не проведено детальных исследований концентраций возбужденных частиц, в том числе метастабильных и резонансных, чья роль в подобных разрядах может быть велика. Остается открытым вопрос о концентрации атомарного водорода — основной активной частицы в разрядах в водороде и его смесях с малыми добавками углеводородов.

Цель настоящей работы — исследование активных возбужденных частиц плазмы в разрядах в смесях водорода с CH_4 , влияния добавок Ag , N_2 и воздуха на спектральный состав плазмы; выяснение роли атомов водорода в метастабильных и резонансных состояниях в процессах ступенчатого возбуждения и ионизации, а в связи с этим — возможности применения метода актинометрии [5—7] для определения концентрации атомарного водорода.

Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой приведена в работе [8]. Диапазон исследуемых давлений 0,5—5,0 торр, поглощенная плазмой мощность варьировалась в пределах 1—55 Вт. Плазма создавалась в кварцевой трубке диаметром 20 мм, пересекающей призматический резонатор переменной длины. Поглощенная плазмой мощность измерялась калориметрическим методом. Температура стенки разрядной трубки поддерживалась близкой к комнатной [8]. В качестве источника СВЧ-энергии использовались генераторы для диатермии ("Луч-58-1", частота 2,45 ГГц), отличающиеся схемой питания магнетрона. В одном генераторе применялась стандартная схема импульсного питания с удвоением напряжения, а в другом — стабилизированный источник анодного напряжения. Было показано, что в исследованном диапазоне условий состав спектрального излучения и интенсивности регистрируемых линий не зависят от типа генератора при одинаковой поглощенной мощности.

Исследования спектрального состава излучения СВЧ-плазмы в диапазоне длин волн 400—900 нм в водороде и смесях, содержащих CH_4 , Ag , N_2 , воздух проводились методом эмиссионной спектроскопии с помощью монохроматора МДР-4. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-79. Концентрация атомов водорода в метастабильных и резонансных $2s$, $2p$ состояниях определялась методом реабсорбции с плоским зеркалом за разрядной трубкой [9].

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности линии излучения атома Ag с длиной волны $\lambda = 6965 \text{ \AA}$ от поглощенной плазмой мощности и давления газа в СВЧ-разряде в смеси $\text{H}_2 + 2 \text{ об. \% CH}_4 + 2 \text{ об. \% Ag}$. Интенсивность падает с ростом давления и линейно растет с увеличением мощности. Подобные зависимости характерны для всех линий атома Ag , соответствующих переходам $4p \rightarrow 4s$. В рассматриваемом диапазоне условий разряда поглощенная мощность увеличивается в 10 раз, а отношение интенсивностей при максимальной и минимальной мощностях на одном давлении I_{\max}/I_{\min} на длине волны $\lambda = 6965 \text{ \AA}$ — в пять раз. Возможно, это связано с увеличением объема плазмы при увеличении мощности.

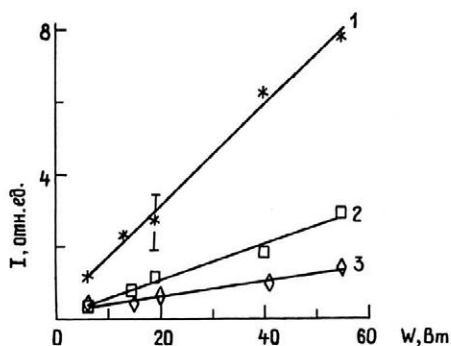


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения линии атома Ag $\lambda = 6965 \text{ \AA}$ от поглощенной плазмой мощности и давления газа в СВЧ-разряде в смеси $\text{H}_2 + 2 \text{ об. \% CH}_4 + 2 \text{ об. \% Ag}$; 1 — $P = 0,6$ торр; 2 — $P = 2,0$ торр; 3 — $P = 4,0$ торр

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности полосы излучения молекулярного водорода на длине волны $\lambda = 7524 \text{ \AA}$ в аналогичном разряде. Практически все водородные полосы, излучаемые в исследуемом диапазоне условий разряда и соответствующие переходам ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$, ${}^1\Pi_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$,

$3\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Sigma_u^+$, $3\Pi_g \rightarrow 3\Pi_u$, $3\Pi_u \rightarrow 3\Sigma_g^+$, от поглощенной плазмой мощности и давления газа зависят аналогично линиям атома Ag, соответствующим переходам $4p \rightarrow 4s$.

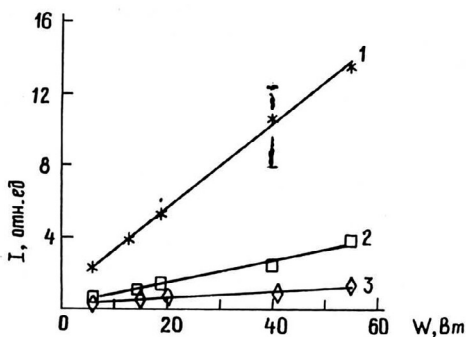


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения полосы поглощения молекулярного водорода $\lambda = 7524 \text{ \AA}$ от поглощенной плазмой мощности и давления газа в СВЧ-разряде в смеси $\text{H}_2 + 2 \text{ об. \% CH}_4 + 2 \text{ об. \% Ag}$; 1 — $P = 0,6$ торр; 2 — $P = 2,0$ торр; 3 — $P = 4,0$ торр

При давлениях $P = 0,5 - 5,0$ торр и поглощенных плазмой мощностях $W = 0,5 - 55$ Вт были проведены измерения концентраций атомов Ag в метастабильных и резонансных $4s$ -состояниях по линиям излучения 6965 \AA , 7383 \AA , 7724 \AA и 7503 \AA (состояния соответственно $4s^3p_2$, $4s^3p_1$, $4s^3p_0$ и $4s^1p_1$). Эти измерения показали, что концентрация любого из $4s$ -состояний не превышает 10^8 см^{-3} , что в исследуемом диапазоне условий разряда определяется ограничением чувствительности снизу метода реабсорбции с зеркалом за разрядной трубкой. Как показали дальнейшие оценки, при таких абсолютных значениях концентраций атомов Ag в $4s$ -состояниях возбуждение $4p$ -состояний атома Ag может идти только при прямом электронном ударе из основного состояния. Поскольку для полос излучения молекулярного водорода наблюдаются аналогичные зависимости, следует предположить, что возбуждение молекулярного водорода в исследуемом диапазоне идет при прямом электронном ударе.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивностей излучения атома водорода $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ и $H\delta$ серии Бальмера от поглощенной плазмой мощности при $P = 2,0$ торр. Аналогичные зависимости получены и для других давлений в диапазоне $P = 0,5 - 5,0$ торр. Зависимости от мощности, а значит, от концентрации электронов N_e приближаются к квадратичным (имеются данные о том, что интенсивности линий пропорциональны N_e^2 , которая, в свою очередь, пропорциональна удельному энерговкладу [10]). Это позволяет говорить о ступенчатых процессах при возбуждении линий атома водорода серии Бальмера. Такой характер зависимостей является косвенным подтверждением того, что возбуждение линий серии Бальмера при диссоциации H_2 при прямом электронном ударе не существенно.

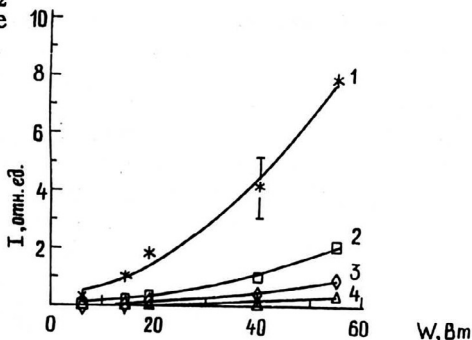


Рис. 3. Зависимость интенсивностей излучения линий атома водорода $H\alpha$ (1), $H\beta$ (2), $H\gamma$ (3) и $H\delta$ (4) от поглощенной плазмой мощности при $P = 2,0$ торр в СВЧ-разряде в смеси $\text{H}_2 + 2 \text{ об. \% CH}_4 + 2 \text{ об. \% Ag}$

Аналогичным образом характеризуются и зависимости полос излучения радикала C_2 от поглощенной мощности и давления. В качестве примера для этого радикала представлены подобные зависимости для $\lambda_{C_2} = 5165 \text{ \AA}$.

На рис. 4 приведены зависимости произведения концентраций атома водорода в метастабильных и резонансных $2s, 2p$ -состояниях на длину разряда l от поглощенной плазмой мощности и давления газа (отметим, что l может зависеть от W). Из рисунка видно, что абсолютные значения концентрации $[H \{2s, 2p\}]$ порядка 10^{11} см^{-3} и незначительно увеличиваются с ростом поглощенной плазмой мощности и уменьшением давления газа. Как показывают оценки [11, 12], при таких значениях $[H \{2s, 2p\}]$ возбуждение исследуемых линий серии Бальмера атома H идет ступенчатым путем через метастабильное $2^2s_{1/2}$ и резонансные $2^2p_{3/2}$ и $2^2p_{1/2}$ состояния. Кроме того, образование иона H^+ также должно идти ступенчатым путем через $2s, 2p$ -состояния.

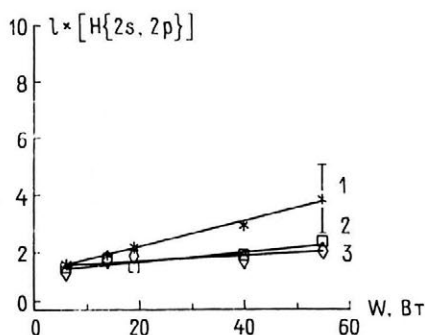


Рис. 4 Зависимость произведения концентрации атомов водорода в метастабильных и резонансных $2s, 2p$ -состояниях на длину разряда от поглощенной плазмой мощности и давления газа:

1 — $P = 0,6$ торр; 2 — $P = 2,0$ торр; 3 — $P = 4,0$ торр

Таким образом, в исследуемом диапазоне условий разряда в плазме в смеси $H_2 + 2 \text{ об. \% } CH_4 + 2 \text{ об. \% } Ar$ возбуждение аргоновых линий идет при прямом электронном ударе, а линий атома водорода — ступенчатым путем через метастабильные и резонансные $2s, 2p$ -состояния. Этот вывод показывает, что применение метода актинометрии в его классическом варианте для определения концентрации атомарного водорода требует обоснования в каждом случае [1—7].

В настоящей работе проведено исследование зависимости интенсивностей излучаемых линий от состояния поверхности разрядной трубки. Запись спектров в СВЧ-разряде в смеси $H_2 + 2 \text{ об. \% } CH_4 + 2 \text{ об. \% } Ar$ осуществлялась в трубке, как предварительно (в течение часа) обработанной в разряде в чистом водороде, так и в трубке без предварительной обработки.

Как показали эти исследования, очень чувствительными к состоянию поверхности разрядной трубки являются линии излучения атома водорода серии Бальмера, интенсивность которых возрастала до 10 раз в разряде с обработанной в чистом водороде поверхностью разрядной трубки по сравнению с интенсивностями в разряде без предварительной обработки. Остальные линии и полосы излучения ($Ar, H_2, C_2, CH, CH^+, C$) не чувствительны к состоянию поверхности разрядной трубки. Их интенсивность практически не изменялась при переходе от разряда с предварительной обработкой к разряду без предварительной обработки разрядной трубки. Эти результаты являются подтверждением определяющего влияния процессов на стенках разрядной трубки на состав водородной плазмы. Роль температурных эффектов была исследована в работе [5].

Зависимости наиболее чувствительных к газовым добавкам интенсивностей излучения линий атома водорода $H_{\alpha}, H_{\beta}, H_{\gamma}, H_{\delta}$ в разрядах в чистом H_2 и его смесях с CH_4, Ar , а также с He при одинаковом энерговкладе приведены на рис. 5.

Оказалось, что добавка метана к водороду уменьшает интенсивности линий излучения атома водорода серии Бальмера, а добавка Ag и N₂ (на рисунке не показано) — не изменяет их. Добавка воздуха к водороду или смеси водорода с метаном увеличивает интенсивности излучения атомарных линий, а также концентрации атомов водорода в метастабильных и резонансных 2s, 2p-состояниях.

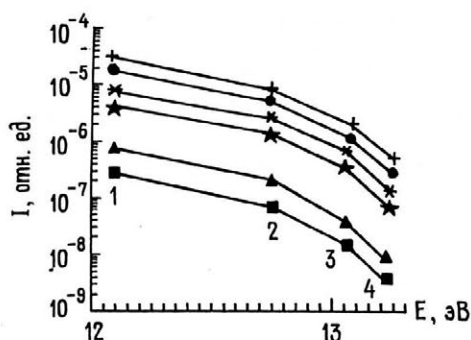


Рис. 5. Влияние добавок CH₄, Ag, Xe и воздуха на интенсивность излучения линий атома водорода H α (1), H β (2), H γ (3) и H δ (4) при P = 2,0 торр, W = 6 Вт; ● — разряд в H₂; + — разряд в H₂ + воздух; ★ — разряд в H₂ + 2 об. % CH₄ + 2 об. % Ag; * — разряд в H₂ + 2 об. % CH₄ + 2 об. % Ag + воздух; ■ — разряд в H₂ + CH₄ + Ag + 30 об. % Xe; ▲ — разряд в H₂ + CH₄ + Ag + 10 об. % Xe

Влияние добавок на спектры излучения может быть качественно интерпретировано из следующих представлений.

Излучение плазмы зависит от параметров электронной компоненты плазмы и, в частности, от энергетического распределения электронов. Последнее связано с напряженностью электрического поля, которая, в свою очередь, в стационарном случае определяется балансом процессов рождения и гибели заряженных частиц. В рассматриваемых условиях основным каналом гибели заряженных частиц является амбиполярная диффузия, а ионизация в H₂ идет прямым путем при электронном ударе [12]. Введение в водород CH₄, имеющего меньший потенциал ионизации, облегчает этот процесс и ведет к снижению электрического поля в плазме. Поэтому уменьшаются коэффициенты скоростей процессов при электронном ударе, в том числе и диссоциации молекулярного водорода через электронно-возбужденные состояния. Это должно вести к снижению интенсивности излучения атомарных линий, что и наблюдается в эксперименте. Этот результат не согласуется с данными [13], где наблюдался обратный эффект. Возможная причина таких отличий заключена в разных принципах сравнения: в наших условиях поддерживалась одинаковая поглощенная мощность, а в работе [13], по-видимому, — падающая мощность.

Введение добавок с высокими потенциалами ионизации (N₂, Ag) не изменяет условий баланса заряженных частиц и излучательных характеристик плазмы. Особый случай представляет примесь воздуха. Возрастание интенсивности может быть связано с влиянием прилипания электронов к кислороду и появлению дополнительного канала гибели электронов, что приводит к увеличению напряженности поля и росту интенсивности излучения атомарных линий.

Для проверки этого предположения исследовались спектры излучения плазмы при добавлении Xe, имеющего потенциал ионизации, близкий к потенциалу ионизации кислорода, но не дающего отрицательных ионов. Судя по тенденции спектров с добавлением 30 и 10 об. % Xe увеличения интенсивности излучения линий в смеси с 2 об. % Xe не должно наблюдаться. Это подтверждают сделанные предположения о механизме влияния добавок на излучение плазмы.

Литература

1. Лукьянова А. В., Рахимов А. Т., Суетин Н. В. // Тр. Физ.-технол. ин-та РАН, 1993.
2. Matsumoto O., Katagiri T. // Thin Solid Films. 1987. V. 146. P. 283—289.
3. Hayashi F., Uyama H. and Matsumoto O. // Ibid. 1990. V. 189. P. 313—319.

4. Лебедев Ю. А., Солдатова И. В., Холодкевич О. И. VII конференция по физике газового разряда // Тез. докл. Самара. 1994. Ч. 11. С. 207—208.
5. L. St-Onge and Moisan M. // Plasma Chem. and plasma processing. 1994. V. 14. № 2. P. 87—116.
6. Laimer J. and Matsumoto O. // Ibid. P. 117—130.
7. Rouseau A., Ganier A., Gousset G. and Leprince P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. P. 1—11.
8. Герасимов Ю. А., Грачева Т. А., Лебедев Ю. А. // ХВЭ. 1983. Т. 17. № 3. С. 270.
9. Harrison J. A. // Proc. Phys. Soc. 1959. V. 12. P. 841.
10. Полак Л. С., Сиярев Г. Б., Словецкий Д. И. и др. // Низкотемпературная плазма. Т. 3: Химия плазмы. — Новосибирск: Наука, СО РАН, 1991, гл. 5, 328 с.
11. Иванов Ю. А., Рытова Н. М., Солдатова И. В., Тимакин В. Н., Эпштейн И. Л. // ХВЭ. 1988. Т. 22. № 1. С. 152.
12. Иванов Ю. А., Рытова Н. М., Солдатова И. В., Тимакин В. Н., Эпштейн И. Л.: В сб. / Под ред. Л. С. Полака: Плазмохимия-90. Ч. 1. — М., 1990. С. 81.
13. Gomes-Alexandre C., Sanches O., Castro A. et. al. // J. Appl. Phys. 1993. V. 76. P. 3752.

Работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 93-03-18077).

Работа доложена на Международной конференции “Микроволновая плазма и ее применения”.

SPECTROSCOPY OF METHANE-CONTAINING HYDROGEN MICROWAVE PLASMA

Yu. A. Lebedev, I. V. Soldatova, O. I. Kholodkevich

Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

The optical emission spectroscopy (400—900 nm) and self-absorption method have been used for diagnostics of hydrogen microwave plasma with small admixtures of CH₄, Ar, Xe, N₂, and air at total pressures ranged between 0,5 and 5 torr. The total plasma absorbed powers were 1—55 W. The observed variations in the intensities of atomic hydrogen emission with the kind of admixture can be related with the changing in the conditions of the charge particles balance. The influence of discharge tube surface pretreatment was shown on the concentrations of excited particles. Limitations of actinometry method have been discussed.