

Use of electric discharge as a source of UV radiation, ozone and hydrogen dioxide

A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, V. A. Kop'ev, I. A. Kossyi, V. P. Silakov, M. I. Taktakishvili, N. M. Tarasova, S. M. Temchin
General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yu. V. Zadiraka
Splits Technologies Ltd., Edinburgh, England

N. Christofi
Napier University, Edinburgh, England

Yu. N. Kozlov
Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yu. B. Pak
Dae Won Paptin Foam Co., Ltd., Kwanjukur, Korea

Presented are results of investigations of multispark electric discharge in water excited along multielectrode metal-dielectric systems with gas supply into the inter-electrode gaps. The intensity distribution of discharge radiation in the region covering the biologically active soft UV ($190 \lesssim \lambda \lesssim 430$ nm) has been determined and the absolute number of quanta in this wavelength interval has been measured. The potentiality of the slipping surface discharge in water for its disinfection is analyzed. The energy expenditure for water cleansing is estimated to be as low as $\sim 10^{-4}$ kW·h/l.

УДК 533.9

Взаимодействие микрокапель катодного материала с плазмой вакуумной дуги

М. П. Луковникова
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

П. Зимрот
Fraunhofer Institute of Materials and Beam Technology, Dresden, Germany

Построена модель взаимодействия микрокапли катодного материала плазмой вакуумной дуги, учитывающая различные механизмы ускорения и испарения капель и использующая модель разлета токонесущей плазмы. Проанализировано изменение температуры, скорости и размера микрокапли в процессе ее движения внутри плазменной струи. Определены характерные временные и пространственные масштабы процессов испарения и ускорения микрокапли.

Вакуумная дуга широко используется в последние десятилетия, в частности, для нанесения тонких пленок различного назначения. Основная проблема при этом — присутствие в плазменной струе микрокапель катодного мате-

риала, которые нарушают однородность наносимого покрытия. Существует множество конструктивных решений [1–4], позволяющих уменьшить или отделить микрокапельную фракцию. Однако эти методики связаны зачастую с существенным ухудшением эффективности процесса нанесения покрытия. Разработка более эффективных методик [5] ограничена недостаточно четким пониманием динамики катодных процессов в целом и динамики микрокапельной фракции в плазменной струе. Цель данной работы — исследование взаимодействия одиночной микрокапли с плазмой вакуумной дуги для определения факторов, влияющих на скорость, температуру и размер частиц в плазменной струе.

Обзор экспериментальных данных и теоретических работ

В литературе представлено множество работ, описывающих и анализирующих экспериментальные данные [2, 6–10]. Рассмотрим некоторые из них.

Микрокапли представляют собой существенную фракцию плазменного потока, переносящую до нескольких десятков общей массы материала (до 30–40 %) [10]. Размер капель зависит от тока, продолжительности разряда и катодного материала. Так, для кадмиевого катода имеются капли более 100 мкм, для катода из молибдена их размер не превышает 20 мкм. Мини-

мальный размер не ограничен, наблюдались капли размером даже 100 \AA [9]. Максимум числового распределения для индия, галлия [10] приходится на частицы меньше 1 мкм (более 60 % всех частиц), частицы размером 1–3 мкм представляют 35 % общей массы, более крупные представлены единицами процентов [10]. Максимум углового распределения падает на углы в 20–30 град к поверхности катода [7]. Микрочастицы покидают поверхность в расплавленном состоянии, что хорошо видно на снимках катода.

После столкновения с подложкой частицы имеют форму сплюснутого диска [7], что свидетельствует о сохранении жидкой фазы в процессе движения в потоке плазмы.

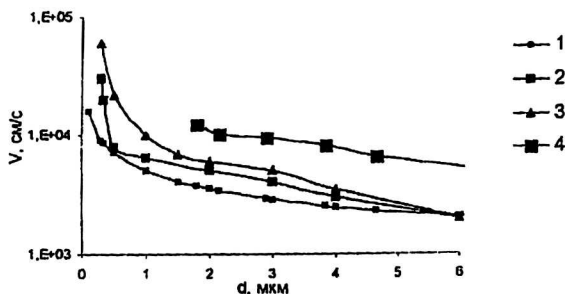
Микрокапли, представляющие собой изолированное тело в плазме, могут нести достаточно большой отрицательный заряд — до $40^4 e$.

Наблюдаемые скорости микрокапель представляют огромный диапазон — от 100 до 10^5 см/с, причем обнаружена зависимость скорости капли V от ее диаметра d . Так, Утсуми [6] нашел эмпирическую зависимость для относительно крупных частиц, больших 1 мкм (для ртути): $V = 50\sqrt{d}$.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость скорости капли V от ее диаметра d для разных катодных материалов.

Рис. 1. Зависимость скорости капель от их остаточного размера:

- 1 — эмпирическая зависимость Утсуми; 2 — капиллярный катод In [8]; 3 — игольчатый катод In [8]; 4 — медный катод [7]



В работе [10] отмечено, что для мелких частиц существует более сильная, чем в формуле Утсуми, зависимость от диаметра. Несмотря на обилие экспериментального материала, до сих пор не существует надежного объяснения механизмов эмиссии и ускорения микрокапель. Неясно, в частности, чем определяются наблюдаемые на большом расстоянии от катода параметры капель (температура, размер, скорость) — только лишь эмиссионными процессами, или же капля подвержена дополнительному воздействию плазмы. Неизвестна также скорость, с которой капли покидают кратер. В литературе [5, 10, 11] представлены некоторые аналитические оценки основных параметров микрокапель.

В работе [10], например, дается оценка максимальной скорости капли исходя из предположения, что ее ускорение происходит вследствие давления облака пара, образовавшегося в процессе взрывной электронной эмиссии. Давление металлического пара рассматривается в нестационарном случае для капли, расположенной на границе облака металлического пара, при этом давление последнего считается постоянным в течение всего времени воздействия на каплю. Оценивается время воздействия, при этом давление считается постоянным. Авторы полагают, что для капель диаметром меньше 1 мкм необходимо искать дополнительные механизмы ускорения, в качестве которого рассматривается давление потока ионов. Концентрация плазмы и скорость ионов авторами [10] варьируется как неизвестный параметр. Кроме того, делается оценка ускорения заряженной микрокапли в прикатодном бесстолкновительном слое, которое оказывается незначительным.

В работе [5] аналитически решается уравнение движения капли при ее движении в области объемного заряда вблизи подложки. Делается вывод о том, что существуют две компоненты микрокапель: быстрые (разных размеров) и медленные (мелкие) микрокапли. Первая фракция, по мнению автора, рождается в области катодного пятна.

В работе [11] дается оценка ускорения микрокапель под действием давления ионного потока за время их пролета над поверхностью катода в зависимости от различных параметров: плотности тока, размера капель, их начальной скорости. Все оценки здесь получены для изотермической плазменной струи.

В целом в литературе приводятся пять возможных механизмов ускорения капель:

- давление облака металлического пара;
- динамическое давление ионного потока;
- электростатическое ускорение в электрическом поле плазмы;
- электростатическое ускорение в прикатодном бесстолкновительном слое;
- разрыв “перешейка” капли в момент отрыва.

Последние три механизма, по оценкам [10], довольно малы.

В представленной работе учитываются только два первых механизма ускорения, причем профиль плазменной струи считается известным (из модели стационарного разлета токонесящей плазмы в вакуум [12]), что позволяет провести более адекватный анализ явления в целом.

Описание модели

Основные предположения модели

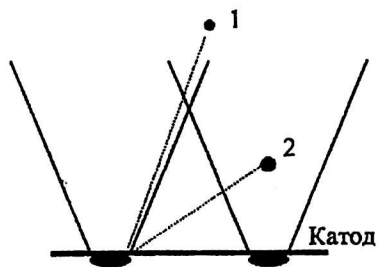
Рассматривая возможные сценарии взаимодействия микрокапли с плазменной струей, можно сделать два предположения.

Первое предположение выражается в том, что микрокапля движется в плазменной микроструе того кратера, где капля возникла. Если учесть, что в ядре катодного пятна очень высокая температура, микрокапли, скорее всего, очень быстро испаряются, если попадают в центральные области, или же движутся на периферии — струи с небольшими скоростями, примерно равными начальным.

Второе предположение использует представление, что катодное пятно состоит из нескольких субпятен или микропятен, делящих между собой ток разряда. Тогда одновременно существует несколько кратеров, на периферии которых рождаются микрокапли. При этом последняя, покинувшая область кратера, может попасть в область действия другой микроструи (рис. 2), вернуться обратно на катод либо же продолжить свое движение. Если микрокапля попадает в “чужую” струю, близко к ядру катодного пятна, то она быстро испаряется. Чем дальше точка входа частицы, тем меньше ее испарение.

Рис. 2. Катодные пятна:

1, 2 — разные микрокапли из одного пятна



Очевидно, на подложках регистрируется именно та часть микрокапель, которая ускорилась в “чужой” струе. Итак, при построении модели, описывающей динамику микрочастиц в прикатодной плазме, приняты следующие предположения:

микрокапли покидают катод в расплавленном состоянии, имеют сферическую форму;

микрокапли, родившиеся во время микровыступа на поверхности катода, могут попасть в область действия другой микроструи и ускориться до наблюдаемых значений;

все процессы рассматриваем в стационарном случае, предполагая, что в этом случае описывается некое усредненное по времени поведение частицы.

Механизмы ускорения

При описании динамического давления ионного потока введена поправка C_d , описывающая условия столкновения (обтекания) ионов с каплей. Поправка C_d может быть принята равной 1 (столкновение ионов с каплей) или же рассматриваться как функция длины свободного пробега обтекания плазменного потоком капли (как для мелких капель в газе)

$$C_d = \frac{24}{\text{Re}} \left\{ 1 + \frac{\lambda}{D} (A + B \exp(-C \frac{D}{\lambda})) \right\}^{-1}.$$

Коэффициенты A, B, C зависят от условий обтекания, материала частицы, ее фазового состояния. Для расчетов приняты коэффициенты для жидкой сферической капли в сверхзвуковом потоке [13]. В этом случае $C_d = 0,1-0,8$ и зависит от размера капли и плотности потока плазмы. При математическом описании силы сопротивления учитываем, что коэффициент сопротивления зависит не только от коэффициента Рейнольдса для процесса обтекания Re_p , но и от числа Маха M для плазменного потока. Кроме того, учтена поправка, учитывающая достаточно низкую плотность плазмы вне прикладной области. Эти способы описания взаимодействия капли с потоком плазмы представляют два крайних случая, и мы используем оба варианта.

Ускоряющая сила, связанная с газодинамическим давлением плазменного облака, в представленной модели определяется через разность давлений плазмы на длине, равной диаметру частицы.

Для импульса частицы $p_p = mV_p$ мы имеем:

$$\frac{dp_p}{dt} = C_d \frac{\rho A}{8} / V_{\text{ион}} - V_p / (V_{\text{ион}} - V_p) + \frac{dm}{dt} V_p - Ad \frac{dP}{dr}. \quad (1)$$

Здесь $\rho, P, V_{\text{ион}}$ — плотность и давление плазмы, скорость ионного потока, известные из [12] как функции расстояния r от катодного пятна;

$$A = 4\pi d^2 \text{ — площадь поверхности капли;}$$

$$m = \pi \rho d^3 / 6 \text{ — масса капли.}$$

Член $\frac{dm}{dt} V_p$ в уравнении введен как компенсация реактивной силы, возникающей при уменьшении массы частицы.

Механизмы испарения

Масса капли уменьшается в процессе испарения и растет в процессе накопления массы ионов плазмы, попавших на ее поверхность.

$$\frac{dm_p}{dt} = -WA + m_i n V_{\text{ион}} A. \quad (2)$$

Здесь W — поток пара. Мы принимаем, что испарение происходит в свободномолекулярном режиме, т. е. $W = \text{const } P_s(T) / \sqrt{T_p}$.

Свободномолекулярный режим испарения имеет место, когда диаметр частицы меньше длины свободного пробега $d < \lambda$. Это соотношение для условий плотной прикатодной плазмы вакуумно-дугового разряда выполняется только для достаточно маленьких частиц ($d < 1-3$ мк) или на расстояниях больше 100 мк. Для крупных частиц необходимо использовать теорию Максвелла-Ленгмюра.

Нагрев капли описывается уравнением

$$\frac{dQ}{dt} = \left\{ E_{\text{ион}} n V_{\text{ион}} + n v_{T_e} \varepsilon_{T_e} e(-e\varphi_p / kT_e) \right\} A - \frac{dm_p}{dt} E_{ev} - \varepsilon \sigma T_p^4 A. \quad (3)$$

Здесь Q — тепловая энергия капли;

$E_{\text{ион}}$ — кинетическая энергия ионов, определяемая по модели [12];

E_{ev} — энергия испарения;

φ_p — “плавающий потенциал” капли;

v_{Te} и ε_e — тепловая скорость и энергия плазменных электронов, соответственно.

Изменение температуры капли здесь записано в форме изменения ее тепловой энергии. Таким образом, можно избежать проблем, связанных с возможным переходом капли в другое фазовое состояние (остывание). Эта проблема выражается в том, что при затвердевании температура капли не меняется, в то время как ее энергия уменьшается.

Рост энергии капли Q происходит за счет нагрева плазменными электронами и энергии, принесенной ионами. Остывание происходит вследствие испарения и излучения.

Неоднозначность определения энергии Q капли по ее температуре преодолевается, если использовать ее энтальпию $H_p = Q/m_p$ вместо энергии. Вместо неоднозначной функции $H(T_p)$ мы используем зависимость $T_p(H)$, которую для различных катодных материалов можно взять из [14].

Электрический потенциал капли, или “плавающий потенциал”, рассчитывается по температуре электронов и кинетической энергии ионов плазмы

$$\varphi_p = (T_e / 2e) \ln(V_{\text{ион}}^2 \pi m_e / 2T_e).$$

В этой формуле все параметры плазмы считаются известными и рассчитываются по модели, рассмотренной в работе [12].

Система уравнений (1)–(3) решена методом Рунге—Кутты четвертого порядка точности.

Проведены расчеты для различных катодных материалов, при этом для каждого материала катода необходимо задать плотность материала капель, атомную массу материала и его теплофизические свойства: температуру кипения и затвердевания, скрытые теплоты плавления и затвердевания, зависимость теплоемкости от температуры, зависимость вакуумной дуги для данного катодного материала.

Параметрами задачи являются: начальный размер частицы, расстояние до катодного пятна r_0 (точка входа), начальная температура капель и плотность плазменного потока на входной границе плазменной струи N_0 (что эквивалентно заданию тока микроструи $I_0 = eN_0(V_e - V_i)\pi r_0^2$).

Результаты расчета

Ускорение

На рис. 3, а представлена скорость частицы в зависимости от расстояния от пятна. Видно, что основное ускорение микрокапли происходит на расстояниях меньше 100 мкм, причем за время, меньшее 1 мкс. Анализ сил показывает, что градиент газового давления оказывается сравнимым с динамическим давлением ионного потока только на очень близких к катоду расстояниях. Преобладающей силой является давление ионного потока. Поскольку концентрация ионов в плазме падает очень быстро, примерно обратно пропорционально квадрату расстояния, а скорость ионов растет лишь в несколько раз, то и величина силы оказывается наиболее значительной на близких расстояниях от катода в области экстремально высоких плотностей плазмы.

Испарение

На рис. 3, б виден характер изменения массы частицы с расстоянием. Очевидно, что микрокапля теряет большую часть своей массы также на расстояниях, меньших 100 мкм.

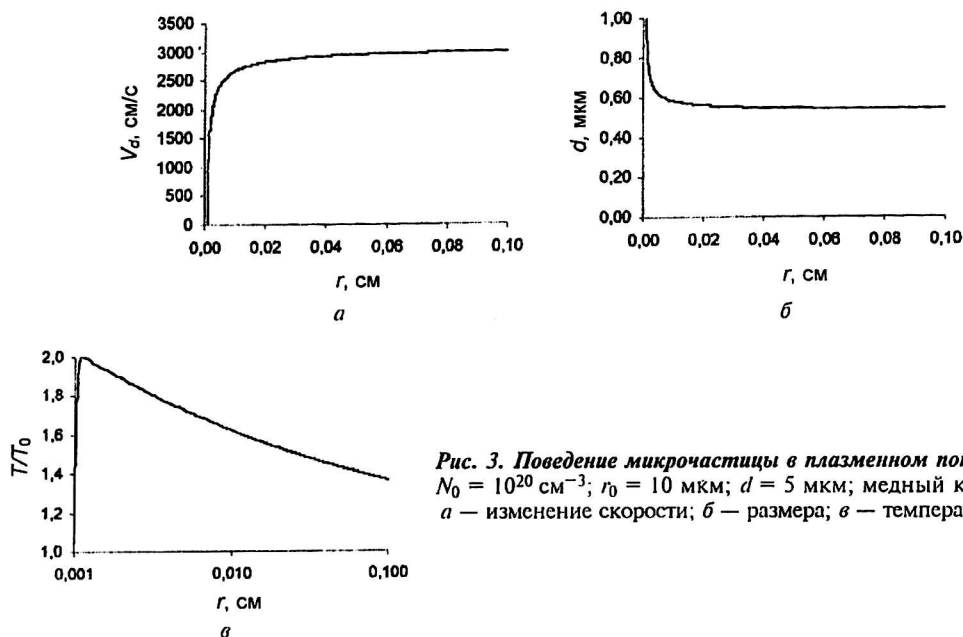


Рис. 3. Поведение микрочастицы в плазменном потоке: $N_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $r_0 = 10 \text{ мкм}$; $d = 5 \text{ мкм}$; медный катод: а — изменение скорости; б — размера; в — температуры

Интенсивность испарения зависит от массы частицы. Частицы, имеющие начальный диаметр меньше 1 мкм, практически моментально в течение 10^{-1} – 10^{-2} мкс испаряются, пройдя расстояние $(1-10 r^*$, где r^* — радиус основания микроструи — 1–10 мкм) от точки входа в струю. Испарение частиц размером более 20 мкм незначительно (относительно первоначальной массы). Интенсивность испарения также зависит от точки входа в плазменную струю. Чем дальше эта точка, тем меньше ускорение и испарение. Например, для $r_0 = 50 r^*$ микрокапля имеет предельную скорость лишь 200–700 см/с.

Частицы, имеющие начальный диаметр 1–10 мкм, испытывают существенное частичное испарение (до размеров 0,1 мкм и меньше) и существенное ускорение до значений 2000–4000 см/с и выше. Температура материала капли быстро увеличивается в 2–3 раза, затем происходит ее медленное остывание (см. рис. 3, в).

Зависимость скорости от диаметра капли

Найденная Утсуми эмпирическая зависимость скорости капли от ее диаметра может быть легко объяснена аналитически.

Сила F , действующая на каплю, может быть определена через закон сохранения импульса для частицы, если считать что ее масса не меняется.

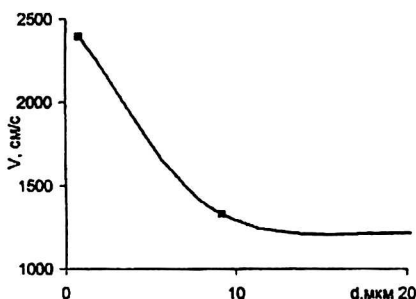
$$F = \frac{d}{dt} (m_d V) = m_d \frac{dV}{dt} = V_{\text{ион}} \frac{dm_{\text{пл}}}{dt}.$$

Здесь $m_{\text{пл}}$ — масса ионов плазмы, попавших на каплю за время dt , определяемая потоком массы на каплю: $\frac{dm_{\text{пл}}}{dt} M_{\text{ион}} n V_{\text{ион}} A$. Изменение кинетической энергии капли составляет $\Delta E = \int_0^{\infty} F dr = m V^2 / 2$. Подставляя сюда вы-

ражение для силы F , получим конечную скорость капли $V^2 = \text{const} \frac{1}{r_0 d}$.

Обнаруженная в [10] более сильная зависимость скорости от диаметра для мелких капель может быть связана с испарением частицы и возникающей при этом реактивной силой. Действительно, расчеты показали, что с уменьшением диаметра частицы скорость капли испытывает существенный рост. В результате для итоговых значений диаметра получается зависимость, представленная на рис. 4. Характер зависимости косвенно указывает на то, что преобладает именно динамическое давление ионов, поскольку сила давления плазмы на единицу массы капли от d не зависит.

Рис. 4. Зависимость предельной скорости микрокапли T_i от ее остаточного размера



Проведенный численный эксперимент показывает, что описанные в работе [5] “фракции” могут рождаться в одном месте. Однако часть частиц (см. рис. 2) попадает в область действия несущей микроструи на гораздо больших расстояниях от катода (см. рис. 2, частица 1), а поэтому подвергается меньшему ускорению. Другая же часть (см. рис. 2, частица 2) основное испарение испытывает в несущей струе, где она и получает существенное дополнительное ускорение.

Выводы

1. Получены температура, скорость и размер микрокапель в плазменной струе.
2. В рамках построенной модели, которая является наиболее полной из всех представленных в литературе, показано, что основной ускоряющей силой для микрокапель катодного материала является давление ионного потока. Данная сила обеспечивает наблюдаемые на макроскопических расстояниях скорости частиц. Нет необходимости привлекать дополнительные механизмы для объяснения ускорения частицы.
3. Испарение частиц в процессе движения в плазменном потоке объясняет наблюдаемую в эксперименте зависимость скорости от диаметра капли, а также особенности формирования “фракций” катодных микрокапель.

4. Получено, что основное ускорение и испарение капель происходит в интервале времени меньше 1 мкс, что сравнимо со временем жизни микропятна. Это указывает также на то, что использованная в задаче “стационарная” постановка вполне оправдана.

Л и т е р а т у р а

1. Witke T., Siemroth P.// IEEE Trans. Plasma Sci. 1999. V. 27. № 4. P. 1039—1044.
2. Keidar M., Beilis I. I., Aharonov R. et al./J. Phys. D.: Appl. Phys. 1977. V. 30. P. 2972—2978.
3. Witke T., Siemroth P., Schultrich B.//Surface and coating technology. 2000. V. 126. № 1. P. 81—88.
4. Ryabchykov, Stepanov I. B., Shulerov I. A. et al.//Proc. of 1st Intern. congress. on radiation physics, high current electronics, and modification of materials. — Tomsk, Russia. 2000. V. 3. P.319—320.
5. Schanin P. M., Koval N. N., Kozyrev A. V. et al.//Proc. of 1st Intern. congress. on radiation physics, high current electronics, and modification of materials. — Tomsk, Russia. 2000. V. 3. P. 438—441.
6. Utsumi T., English J. H.//J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 1. P. 126—131.
7. Daalder J. E.//J. Phys. D.: Appl. Phys. 1976. V. 9. № 11. P. 2379—2395.
8. Stepanov I. B., Ryabchykov, Shaposhnikov P. A., Kurdyukov D. M.//Proc. of 1st Intern. congress. on radiation physics, high current electronics, and modification of materials. — Tomsk, Russia. 2000. V. 3. P. 198—203.
9. Tuma D. T., Chtn C. I., Davies D. K.//J. Phys. D.: Appl. Phys. 1977. V. 10. № 3821. P. 1977—1985.
10. Popov S. A., Proskurovsky D. I., Batrakov A. V.//Proc. of 1st Intern. congress. on radiation physics, high current electronics, and modification of materials. — Tomsk, Russia. 2000. V. 1. P. 81—85.
11. Voxman R. L., Goldsmith S.//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 1. P. 151—157.
12. Криноберг И. А., Луковникова М. П., Паперный В. Л.//ЖЭТФ, 1990. Т. 97. № 3. С. 806—820.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособие. Т. VI. Гидродинамика. — М.: Наука, 1986.
14. Таблицы термодинамических величин: Справочник/Под ред. И. К. Глушко — М.: Наука, 1981.

Interaction between vacuum arc plasma and microdroplets

M. P. Lukovnikova

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

P. Siemroth

Fraunhofer Institute of Materials and Beam Technology, Dresden, Germany

The model of interaction between vacuum arc plasma and a microdroplet has been constructed, which takes into account the model of expansion of the current-carrying plasma jet and uses different mechanisms of droplet acceleration and evaporation. The change of a temperature, a velocity and a size of droplet in a plasma flow has been analyzed. The typical temporal and space parameters of acceleration and evaporation processes have been determined.