

6. Байков А. Ю., Гулин М. А., Долгов А. Н. и др. Научная сессия МИФИ-2004// Сб. науч. тр. 2004. Т. 4. С. 58.
7. Аверкиев В. В., Кушакевич Ю. П., Лыскович А. Б. и др.// Журнал прикладной спектроскопии. 1988. Т. 49. С. 136.
8. Ляпидевский В. К., Салахутдинов Г. Х., Самойлова Л. Б.: Препринт 008-90. — М.: МИФИ, 1990.
9. Долгов А. Н., Савелов А. С., Салахутдинов Г. Х.: Препринт 006-2007. — М.: МИФИ, 2007.
10. Кириченко Н. Н., Ляпидевский В. К., Пережогин В. Б. и др.// ПТЭ. 1992. № 3. С. 206.
11. Горбунов А. А., Гулин М. А., Долгов А. Н. и др.// Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. С. 320.
12. Гулин М. А., Долгов А. Н., Николаев О. В. и др.// Физика плазмы. 1990. Т. 16. Вып. 6. С. 1024.
13. Анциферов П. С., Вихрев В. В., Иванов В. В. и др.// Там же. Вып. 8. С. 1018.
14. Горбунов А. А., Гулин М. А., Долгов А. Н. и др.// Письма в ЖЭТФ. 1989. Вып. 7. С. 355.
15. Вихрев В. В., Иванов В. В., Кошелев К. Н.// Физика плазмы. 1982. Т. 8. С. 1211.
16. Горбунов А. А., Гулин М. А., Долгов А. Н. и др.: Препринт 023-88. — М.: МИФИ, 1988.
17. Веретенников В. А., Долгов А. Н., Исаков А. И. и др.// Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. С. 1041.
18. Pages L., Berte E., Joffre H., Sklavenitis L.// Atomic Data. 1972. V. 4. P. 1.

Статья поступила в редакцию 6 марта 2008 г.

Application of a spectrometer complex of equipment for x-ray diagnostics of plasma of pulse installations

A. N. Dolgov, A. S. Savelov, G. Kh. Salakhutdinov
Moscow Engineering Physics Institute, Russia

The complex of equipment for measurement of a spectrum of pulse x-ray radiation of the plasma, developed on the basis of a method of grey filters is presented. The basic results of measurements received at research of x-ray radiation of plasma of micropinch discharge of the category are resulted.

УДК 537.525

Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора

А. И. Максимов, А. В. Хлюстова, М. С. Хорев
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

Различные комбинации системы плазма—раствор приводят к появлению динамической границы, что сопровождается рядом процессов, один из которых — неравновесное испарение под действием ионной бомбардировки. Экспериментальные данные интенсивности спектральных линий щелочных металлов и скорости массопереноса позволили провести корреляцию между излучением разряда и неравновесным потоком раствора, что дало возможность предположить механизм переноса растворенных веществ из раствора в зону плазмы.

Введение

Способы комбинирования системы плазма—раствор могут быть различными. Наиболее простым и в то же время показательным считается способ, когда раствор электролита выступает в качестве катода, т. е. на него замыкается ток. Появляется граница раздела фаз плазма—раствор. Эта граница является динамической и сопровождается протеканием процессов, которые необходимы для устойчивого горения разряда. К одним из таких процессов относят перенос компонентов раствора в зону плазмы. Этот процесс аналогичен процессу катодного распыления в системе класси-

ческого тлеющего разряда. Данный процесс можно назвать неравновесным испарением раствора под действием ионной бомбардировки. Неравновесное испарение оказывает влияние как на химию, так и на физику системы плазма—раствор, а именно на состав плазмы и излучение разряда. В работе [1] собраны обобщенные данные спектральных характеристик тлеющего разряда с одним или двумя жидкими электродами. Авторы работы [2] впервые представили кинетические кривые изменения массы электролитного катода под действием тлеющего разряда атмосферного давления. Они показали, что скорость массопереноса меняется в зависимости от дозы обработки.

Анализ литературных данных [1, 3] показал, что излучение тлеющего разряда и процессы массопереноса рассматриваются отдельно друг от друга, однако мы полагаем, что существует взаимосвязь между ними.

Перед нами была поставлена задача: найти корреляцию между интенсивностью спектральных линий атома щелочного металла, водный раствор соли которого используется в качестве электролитного катода, и потоком раствора, распыляемого под действием ионной бомбардировки. В качестве системы плазма—раствор был использован тлеющий разряд атмосферного давления с жидким электролитным катодом.

Экспериментальная часть

Схема лабораторной установки для измерений интенсивностей спектральных линий атомов металлов представлена на рис. 1. Интенсивность спектральных линий регистрировали с помощью монохроматора УМ 2 с призмой в качестве диспергирующего элемента. Расстояние от источника излучения (разряда) до входной щели монохроматора составляло 75 мм. Входная и выходная щели имели ширину 4 и 1 мм, соответственно. Излучение за выходной щелью монохроматора регистрировалось фотоэлементом Ф 23. Сигнал излучения, пропорциональный напряжению, после усиления регистрировался вольтметром.

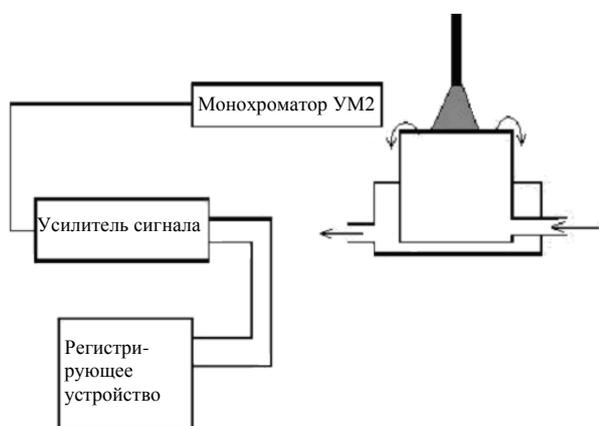


Рис. 1. Принципиальная схема установки для спектральных исследований с циркуляцией раствора:
← — движение раствора в ячейке; ▲ — вид разряда
схематично

В экспериментах использовалась ячейка циркуляционного типа, позволяющая исключить изменение межэлектродного расстояния за счет испарения раствора в процессе горения разряда. Потенциальный электрод — анод располагался над поверхностью электролитного катода на расстоянии 1,5—2 мм, а заземляющий электрод — катод погружали в раствор. Металлические электроды

были выполнены из медной проволоки диаметром 2 мм. В качестве электролитных катодов использовали растворы LiCl, NaCl, CaCl₂ с концентрациями 0,01—0,1 моль/л. Ток разряда менялся в диапазоне 15—75 мА. Интенсивности спектральных линий Li ($\lambda = 670$ нм), Na ($\lambda = 588—589$ нм) и Ca ($\lambda = 657,2$ нм, триплет) измерялись в зависимости от тока разряда, концентрации растворенной соли и начальной pH-раствора.

Процессы переноса компонентов раствора при неравновесном его испарении под действием разряда изучались гравиметрическим методом с использованием установки, представленной в работе [2]. Суть метода сводилась к непрерывному взвешиванию ячейки с раствором в процессе горения разряда, а после его выключения — к взаимодействию с использованием электронных весов iK 300. Поверхность раствора обдувалась потоком воздуха для того, чтобы испаряемый раствор не конденсировался на стенках ячейки. Вклад естественного испарения раствора определялся по измерениям изменения массы раствора до включения разряда и после его выключения. В качестве жидких катодов использовали раствор NaCl с концентрациями 0,05 и 0,09 моль/л. Варьировались также значения начальной pH-раствора. Ток разряда менялся в диапазоне 5—70 мА.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости спектральных линий атомов Li, Na, Ca от тока разряда при одинаковых условиях: начальной pH-раствора, концентрации растворенной соли и межэлектродном расстоянии.

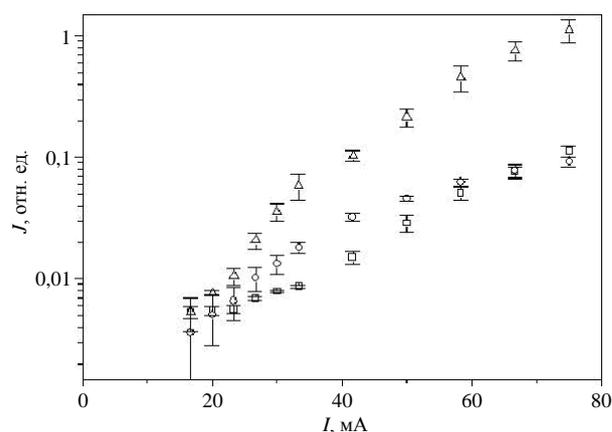


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральной линии атомов металлов от тока разряда при концентрации растворенной соли 0,09 моль/л:
□ — Li, $\lambda = 670$ нм; ○ — Na, $\lambda = 588—589$ нм;
△ — Ca, $\lambda = 657,2$ нм (триплет)

Из данных рис. 2 видно, что существует некоторое пороговое значение тока разряда, при кото-

ром в зоне плазмы появляется излучение атома металлов. Значение порогового тока зависит от природы растворенного катиона и меняется в пределах 8—12 мА, эти данные хорошо согласуются с ранее полученными результатами [3].

В ходе экспериментов установлено, что интенсивность спектральных линий атомов металлов растет в процессе горения разряда. В некоторых случаях значение интенсивности увеличивалось в два—пять раз. Анализ раствора после воздействия разряда показал, что кислотность раствора увеличилась (рН-раствора уменьшилось с 7 до 2,3 ед.).

Экспериментальные данные показали, что значение начальной кислотности раствора также оказывает влияние на интенсивность спектральных линий (рис. 3, а). Следует отметить, что подкисление раствора не приводит к резкому возрастанию интенсивности спектральной линии атома металла, как это наблюдалось в работе [4], а переход к щелочным растворам не приводит к спаду интенсивности спектральной линии атома металла до нуля.

Гравиметрические эксперименты измерений массопереноса показали, что скорость неравновесно распыляемого потока $v = \frac{d(\Delta m)}{dt}$ меняется в

процессе горения разряда и зависит от значения начальной кислотности раствора при прочих одинаковых условиях (ток разряда, межэлектродное расстояние, концентрация растворенной соли) (см. рис. 3, б). В более кислой среде начальная скорость неравновесного массопереноса при зажигании разряда меньше, чем в нейтральном растворе. В процессе горения разряда скорость массопереноса в кислом растворе растет, и к моменту выключения разряда она может превышать в два раза скорость неравновесного массопереноса нейтрального раствора. На наш взгляд, это может быть связано с механизмом переноса.

Сопоставление экспериментальных данных зависимости интенсивности спектральной линии атома металла от тока и вычисленные значения скоростей неравновесного потока при разных значениях тока разряда позволили провести корреляцию между интенсивностью спектральной линии Na и скоростью неравновесного потока из раствора под действием тлеющего разряда (рис. 4). Данные на рис. 4 показывают наличие трех областей: I, II, III. Область малых токов разряда I (до порогового значения тока разряда) характеризуется очень низкой интенсивностью спектральной линии натрия. Интенсивность практически отсутствует, а скорость потока имеет небольшой рост.

Область средних токов II (от 15 до 30 мА) характеризуется появлением излучений атома растворенного металла. Скорость неравновесного по-

тока постоянна во всем диапазоне токов данной области.

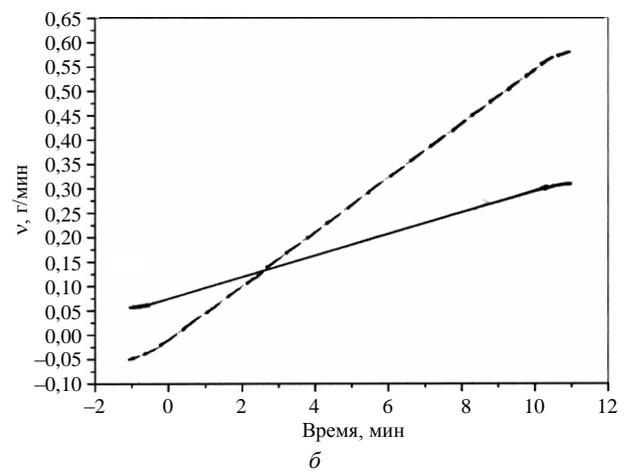
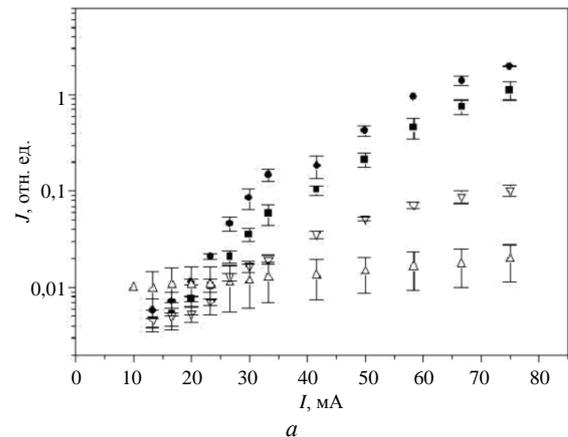


Рис. 3. Влияние начальной кислотности раствора электролитного катода:

а — на интенсивность спектральных линий атомов металлов (Na, $\lambda = 588\text{—}589$ нм; Ca, $\lambda = 657,2$ нм) при разных токах разряда а:

■ — Ca, pH = 7; ● — Ca, pH = 0,98; □ — Na, pH = 7; ○ — Na, pH = 0,94;

б — на кинетические кривые скорости массопереноса, ток разряда 70 мА, раствор NaCl конц. 0,1 моль/л: — pH = 7; - - - - - pH = 1

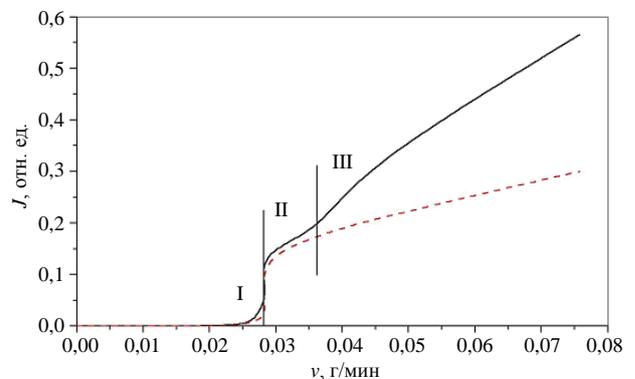


Рис. 4. Корреляция между интенсивностью линии атома Na и неравновесно испаряемым потоком.

Раствор NaCl, ток разряда 5—50 мА:

— концентрация растворенной соли 0,09 моль/л; - - - - - концентрация 0,05 моль/л

Третья область больших токов III характеризуется увеличением интенсивности спектральной линии и скорости массопереноса — неравновесно-го потока.

Представленные экспериментальные данные позволили предположить гипотезу о механизме неравновесного переноса компонентов раствора в зону плазмы. Следует отметить, что раствор электролита в нашей системе является катодом, и переносу в газовую фазу положительно заряженных ионов металла препятствует поле вблизи поверхности катода. Стоит отметить, что энергия возбуждения атомов щелочных металлов составляет всего 1—2 эВ, а это значит, что появление излучения атомов в плазме является подтверждением начала процесса переноса, который имеет пороговый характер.

Будем полагать, что растворенное вещество переносится из раствора в зону плазмы при условии, что ток разряда превышает некоторую пороговую величину. Растворенное вещество появляется как молекула соли или нейтральный продукт ее диссоциации. В растворе хлориды щелочных металлов существуют в виде ионов: катионов, анионов и ионных пар. Следовательно предполагается, что растворенное вещество переносится в виде ионной пары внутри водного кластера. Принимая во внимание вышеупомянутое, сформулируем вопрос следующим образом: каков механизм неравновесного испарения — кластерный или молекулярный?

Предполагаем также, что существует аналогия между неравновесным испарением раствора и MALDI-процессом, который инициируется лазерным излучением [5]. Действие последнего на органическую матрицу с распределенными в ней большими биомолекулами приводит к молекулярному испарению при низкой плотности лазерного излучения. Однако при энергии, превышающей пороговую величину, происходит испарение в виде кластеров органической матрицы, содержащих биомолекулы.

В случае неравновесного испарения раствора растворитель можно рассматривать как матрицу, в ней распределены ионные пары растворенного вещества. При низкой энергии потока испарение происходит в молекулярной форме (область малых токов разряда). При таких условиях нелетучее растворенное вещество не переносится в газовую фазу (см. рис. 4, область I). Такое испарение похоже на обычное квазиравновесное испарение. Возможно, перенос молекул растворителя в газовую фазу происходит в форме отдельных молекул и малых кластеров — димеров и тримеров.

При высокой энергетической плотности основным механизмом испарения является кластерный

механизм (см. рис. 4, область III). Уменьшение энергетических затрат на перенос одной молекулы воды в процессе горения разряда можно объяснить разрывом водородных связей. Возможно, что отдельные области в объеме раствора образуют предкластеры. Эти области имеют высокую степень разрыва водородных связей. Цепочка Н-связей существует внутри каждой области и отсутствует между ними.

Таким образом, перенос таких областей в газовую фазу становится более выгодным, чем перенос отдельной молекулы. Эти отдельные области — кластеры содержат ионные пары растворенного вещества, которые рекомбинируют в молекулу в процессе движения кластера в газовой фазе. Данное предположение можно объяснить высоким колебательным возбуждением молекул растворенного вещества, содержащегося в водном кластере.

В случае молекулы с ионной связью потенциальные кривые ионного и ковалентного состояний пересекаются в области высоких колебательных чисел. Переход между этими состояниями становится возможным. Переход к ковалентному состоянию дает диссоциацию молекулы с образованием нейтральных атомов [6]. Если молекула растворенного вещества в водном кластере получает не только колебательное, но и электронное возбуждение, то диссоциация приводит к образованию возбужденного атома металла и невозбужденного атома галогена. Как результат этого процесса, наблюдается резонансное излучение в тонком слое у поверхности раствора [7].

Заключение

Корреляция между интенсивностями излучения атомов щелочных металлов и скоростью неравновесно испаряемого потока показала три области, отвечающие разным режимам неравновесного испарения без переноса и с переносом растворенного вещества. Это позволило предположить разные механизмы неравновесного испарения: молекулярный механизм — перенос только молекул растворителя в газовую фазу — работающий в области малых токов разряда; кластерный механизм неравновесного испарения работает в области больших токов, когда с молекулами растворителя в газовую фазу переносятся молекулы растворенного вещества.

Литература

1. Maximov A. I., Khlustova A. V. // Surf. Coat. Tech. 2007. № 201. P. 8782.
2. Хлюстова А. В., Дыдыкин М. Г., Максимов А. И., Поляков М. С. // ЭОМ. 2007. № 5. С. 48.
3. Максимов А. И., Тутов В. А., Хлюстова А. В. // ХВЭ. 2004. № 38. С. 227.

4. Cserfalvi T., Mezei P., Arpai P.// J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. № 12. P. 2184.

5. Тальрозе В. Л., Джейкоб Р. Д., Барлингем А. Л., Болдуин М. А.// ХФ. 2002. № 4. С. 6.

6. Бучаченко П. Ю.// УХ. 1994. № 12. С. 1031.

7. Хлюстова А. В., Максимов А. И., Сафиуллина Е. М.// ЭОМ. № 4. С. 79.

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2008 г.

The study of correlation between radiation of the glow discharge and sputtered solution components flow

A. I. Maximov, A. V. Khlyustova, M. S. Khorev
Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia

The various combinations of plasma-solution system lead to dynamic interface appearance. It is accompanied some processes one of them is non-equilibrium evaporation under ion bombardment action. Experimental data of alkali metal spectral lines intensities and rate of mass transfer allow to made correlation between discharge radiation and non-equilibrium flow of solution. It was assumed mechanism of dissolved substances transfer from solution into plasma zone.

УДК 533.9:537.52

Метод диагностики плазмы высокочастотного индукционного разряда

Р. Н. Гайнуллин, А. П. Кирпичников

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

Предложен комплексный метод контактной диагностики низкотемпературной плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда, позволяющий восстановить основные электромагнитные и тепловые параметры ВЧИ-разряда конечной длины по измеренным значениям амплитуды продольной компоненты магнитного поля в разряде.

Введение

В последние годы возрос интерес к процессам и технологиям, использующим высокочастотный индукционный нагрев плазмы. Высокая энергетика плазменных процессов дает возможность проводить реакции, неосуществимые при обычных условиях с применением рядовых технологий. Ввиду отсутствия необходимости использования внутренних электродов для получения высокочастотной плазмы она может быть получена особо чистой, не загрязненной продуктами их разрушения. Это позволяет активно использовать ее при проведении различных плазмохимических реакций, для получения особо чистых материалов и покрытий с уникальными физическими и химическими свойствами.

Для эффективного управления процессами, использующими принцип высокочастотного индукционного нагрева газа и их оптимизации, необходимо иметь достоверную информацию о структуре ВЧ-разряда, о распределении в нем основных

электромагнитных и тепловых параметров. Несмотря на то, что существует уже достаточно большое количество оборудования для диагностики низкотемпературной плазмы и методов расчета основных параметров ВЧИ-разряда, в большинстве своем они требуют использования громоздкого дорогостоящего оборудования или больших временных затрат для получения необходимой информации. Поэтому с этой точки зрения привлекателен метод расчета основных параметров разряда исходя из измеренных значений одной из компонент квазистационарного электромагнитного поля и решения системы уравнений Максвелла, описывающей электродинамику внутри индуктора ВЧ-плазмотрона с последующим выходом на тепловые параметры плазмы.

В данной работе предлагается комплексный метод определения электромагнитных и тепловых параметров ВЧ-разряда, горящего в коротком индукторе по измеренным значениям продольной осевой составляющей магнитного поля.