

А.И. Максимов

ПЛАЗМОХИМИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Иваново

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И. Максимов

ПЛАЗМОХИМИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 66.01: 537.525

Максимов А.И. Плазмохимия неравновесных процессов: учеб. пособие /А.И. Максимов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.- 114 с.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с курсом лекций такого же названия, читаемым студентам ВХК РАН в рамках специализации «Нелинейные процессы в химической технологии и химическая синергетика». Пособие содержит три главных раздела: основы физики неравновесной газоразрядной плазмы, химическая активация в неравновесной плазме и важнейшие химические процессы, реализуемые в неравновесной плазме. Наиболее подробно рассмотрены процессы плазменного модифицирования полимеров.

Издание может быть полезно студентам ВХК РАН, а также студентам других специальностей, аспирантам и научным сотрудникам

Табл. 11. Ил. 85. Библиогр. 2 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, А.М.Колкер (Институт химии растворов РАН);

доктор химических наук, А.В. Агафонов (Институт химии растворов РАН)

© Максимов А.И.

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	3
Введение	5
I. Элементы физики неравновесной плазмы.....	5
1.1. Квазинейтральность и разделение зарядов.....	5
1.2. Дебаевский радиус экранирования.....	6
1.3. Плавающий потенциал.....	9
1.4. Электрический зонд в плазме.....	9
II. Неравновесная газоразрядная плазма.....	11
2.1. Общие сведения.....	11
2.2. Зависимость свойств плазмы от её плотности. Замечания о роли нелинейных эффектов.....	14
III. Способы возбуждения газоразрядной плазмы. Разряды низкого давления.....	16
3.1. Стационарный тлеющий разряд постоянного тока.....	16
3.2. Периодические разряды.....	19
3.2.1. Низкие и промежуточные частоты.....	19
3.2.2. Высокие частоты.....	20
3.3. Свойства плазмы разряда постоянного тока некоторых молекулярных газов.....	23
IV. Химическая активация газа в неравновесной плазме пониженного давления.....	32
4.1. Общие сведения.....	32
4.2. Скорости генерации химически активных частиц в плазме низкого давления и их концентрации.....	44
V. Некоторые объёмные реакции, инициируемые в неравновесной плазме тлеющего разряда низкого давления.....	55
5.1. Синтез аммиака из азота и водорода.....	56
5.2. Синтез озона из кислорода и воздуха.....	57
VI. Гетерогенные процессы в плазме низкого давления. Получение плёнок.....	60
6.1. Особенности плёнок, получаемых в плазме низкого давления.....	60
6.2. Плёнки органических материалов.....	62
6.3. Плёнки неорганических материалов.....	62
6.4. Получение полупроницаемых мембран.....	63
6.5. Плазмохимическое модифицирование поверхностей различных материалов.....	64
VII. Кинетика взаимодействия плазмы с полимерами.....	64

7.1. Устойчивость полимеров в плазме и их химическая структура.....	65
7.2. Кинетические гравиметрические кривые.....	68
7.3. Кинетика накопления газообразных продуктов.....	74
7.4. Накопление функциональных групп и макрорадикалов.....	75
7.5. Зависимость скорости плазмолиза от параметров разряда.....	76
7.6. Накопление радикалов, сшивок и двойных связей в полимерах под действием неравновесной плазмы.....	79
7.7. Температурная зависимость скорости плазмолиза.....	83
7.8. Тепловые эффекты плазмолиза полимеров. Влияние инициируемых нагревом фазовых переходов на кинетику плазмо - окислительной деструкции.....	96
7.9. Инициируемые плазмой фазовые переходы в ВМС.....	102
7.10. Определение глубины проникновения атомарного кислорода в полимерные материалы в процессе плазменной окислительной деструкции.....	107
7.11. Исследование синергетических эффектов одновременного действия на полимер атомарного кислорода и УФ – излучения.....	108
7.12. Вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на полимерах	111
Заключение.....	114
Список литературы	114

Введение

Все плазмохимические системы, строго говоря, являются системами неравновесными. Однако существуют две группы плазмохимических процессов, существенно различающихся по характеру неравновесности и по возможностям использования для их описания термодинамического подхода. Газоразрядная плазма, создаваемая при атмосферном или более высоком давлении такими разрядами, как дуговой, высокочастотный и сверхвысокочастотный, характеризуется сравнительно высокой температурой газа, превышающей 5000К. При этом средняя энергия электронов более высока, чем средняя энергия нейтральной компоненты плазмы. Однако этот разрыв средних энергий относительно невелик. Во всяком случае, они имеют один порядок величины. Совершенно иная ситуация имеет место в плазме низкого давления (обычно меньше ~100торр). В такой плазме средняя энергия электронов превышает среднюю энергию тяжёлых частиц на один - два порядка величины. Это резко меняет роль электронных соударений в инициировании плазмохимических реакций. Можно сказать, что неравновесная плазмохимия низкого давления это плазмохимия электронного газа. Его свойства жестко определяют все свойства плазмы и характеристики инициируемых ею процессов. Термодинамический подход здесь непригоден в принципе. Следовательно, нужно использовать подход, основанный на физической кинетике.

I. Элементы физики неравновесной плазмы

1.1. Квазинейтральность и разделение зарядов

Плазмой называют квазинейтральную систему, содержащую свободные положительные и отрицательные заряды. Квазинейтральность означает нейтральность в среднем в достаточно больших объемах и за достаточно большие промежутки времени, в пределах которых проявляется квазинейтральность. Определяются пространственные и временные масштабы разделения зарядов.

Пусть в результате разделения зарядов в плазме возник объемный заряд ρ_0 . При отсутствии генерации и гибели зарядов условие сохранения заряда имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = 0; \quad (1.1)$$

здесь j – плотность тока.

С достаточной точностью можно допустить, что ток переносится только электронами, подвижность которых значительно превышает подвижность ионов:

$$j = -env. \quad (1.2)$$

Движение электронов определяется их ускорением в поле объемного заряда E :

$$m \frac{dv}{dr} = -eE. \quad (1.3)$$

Объединив (1.1), (1.2) и (1.3), получим:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{ne^2}{m} \operatorname{div} E. \quad (1.4)$$

Так как в соответствии с уравнением Максвелла $\operatorname{div} E = 4\pi\rho$, из (1.4) имеем:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{4\pi e^2 n}{m} \rho. \quad (1.5)$$

Обозначим:

$$\frac{4\pi e^2 n}{m} = \omega_0^2. \quad (1.6)$$

При этом (1.5) приобретает вид:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \rho. \quad (1.7)$$

Отсюда:

$$\rho = \rho_0 \exp(i\omega_0 t). \quad (1.8)$$

Таким образом, уравнение (1.5) описывает гармонические колебания плотности объемного заряда с частотой ω_0 . Это одна из важнейших характеристик плазмы – лэнгмюровская (плазменная) частота. Колебания плотности объемного заряда, описываемые выражениями (1.5), (1.8), называются электростатическими или лэнгмюровскими. В среднем, за много периодов лэнгмюровских колебаний плазма ведет себя как квазинейтральная среда. Таким образом, временной масштаб разделения зарядов есть период плазменных колебаний:

$$T_0 \approx \frac{1}{\omega_0}. \quad (1.9)$$

Разделение зарядов может быть существенным только за интервал времени малый по сравнению с T_0 .

За пространственный масштаб разделения зарядов можно принять расстояние, которое заряд проходит в своем тепловом движении за время $1/\omega_0$:

$$d \approx \frac{\langle v \rangle}{\omega_0}. \quad (1.10)$$

1.2. Дебаевский радиус экранирования

Запишем одномерное уравнение Пуассона для плазмы без отрицательных ионов:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi e(n_+ - n_e); \quad (1.11)$$

здесь n_+, n_e – концентрации положительных ионов и электронов.

В квазинейтральной плазме уравнение Пуассона обращается в нуль. Однако, на малых расстояниях и за малые времена это не так. Рассмотрим эффект, который будет сопровождать задание потенциала V_0 в точке $x = 0$ плазмы с характерным размером R и невозмущенной плотностью зарядов n_0 . Потенциал V_0 может иметь ограничивающая плазму непроводящая стенка или помещенный в плазму зонд. Наконец, этот потенциал может создаваться отдельной заряженной частицей.

Считая распределение электронов по энергиям максвелловским с температурой T_e , заменим переменные в (1.11), введя безразмерные величины:

$$\theta = \frac{eV}{kT_e}, \eta_+ = \frac{n_+}{n_0}, \eta_e = \frac{n_e}{n_0}, \lambda_D^2 = \frac{kT_e}{4\pi e^2 n_0}. \quad (1.12)$$

Это позволяет записать уравнение (1.11) в безразмерном виде:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} = \eta_+ - \eta_e. \quad (1.13)$$

Так как масса ионов значительно превышает массу электронов, в первом приближении можно считать, что плотность ионов повсюду одинакова, т.е. $\eta_+ = 1$. В то же время распределение электронов в поле V больцмановское, т.е. $n_e = n_0 \exp(-eV/kT_e)$, $\eta_e = \exp(-\theta)$. В результате из (1.13) получим:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} = 1 - \exp(-\theta). \quad (1.14)$$

При малых θ $\exp(-\theta) \approx 1 - \theta$ и:

$$-\frac{d^2\theta}{d\left(\frac{x}{\lambda_D}\right)^2} \cong \theta. \quad (1.15)$$

Решение уравнения (1.15) дает:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right). \quad (1.16)$$

Следовательно, при малых возмущениях, вносимых в плазму извне, потенциал экранируется на расстоянии порядка λ_D , где λ_D – дебаевский радиус экранирования.

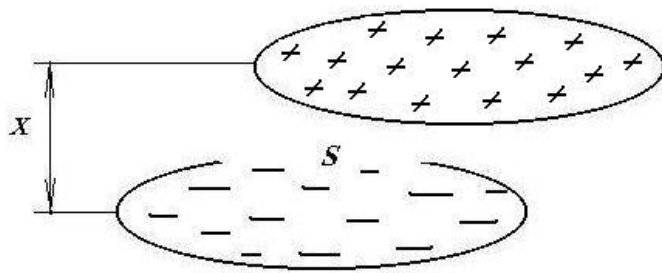


Рис.1.1. Эффекты разделения зарядов в плазме

Пусть в плоском слое плазмы толщиной x и площадью S все частицы одного знака (например, электроны) сместились на одну из ограничивающих этот слой плоскостей (рис.1.1). При этом образуется плоский конденсатор емкостью

$C = S/4\pi x$, с зарядом $Q = Sen_e x$ и разность потенциалов между обкладками равна:

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{en_e Sx}{S/4\pi x} = 4\pi en_e x^2.$$

Энергия, которую должны иметь электроны, чтобы преодолеть такую разность потенциалов, равна $4\pi e^2 n_e x^2$. При средней энергии электронов kT_e

для величины x получим выражение $\sqrt{\frac{kT_e}{4\pi e^2 n_e}}$, точно совпадающее с

выражением (1.12), для дебаевского радиуса экранирования. Наконец, такой же результат можно получить из соотношения (1.10) после подстановки выражения для лэнгмюровской частоты.

Из вышеизложенного материала следует, что в плазме при достаточно большой концентрации заряженных частиц дебаевский радиус экранирования будет меньше размеров сосуда, занимаемого зоной плазмы. Это значит, что диффузия электронов и ионов к ограничивающим плазму стенкам не может протекать независимо. Они слишком тесно связаны между собой силами электростатического взаимодействия, так что диффундируют вместе. Такая диффузия называется амбиполярной (двуполярной). Так как электроны в плазме обладают большей энергией, чем ионы и кроме того они более подвижны, они будут «убегать» от положительных ионов и тянуть их за собой силами электростатического взаимодействия. Эффективный коэффициент такой диффузии будет иметь значение среднее между коэффициентами свободной диффузии электронов и положительных ионов. Это коэффициент амбиполярной диффузии D_a .¹

¹ Об амбиполярной диффузии см. А.И. Максимов Элементарные процессы и физико-химическая кинетика Учебное пособие Иваново 2008

1.3. «Плавающий» потенциал

Рассмотрим любую плоскую непроводящую стенку, граничащую с плазмой. В стационарном состоянии потоки положительных и отрицательных зарядов на такую стенку одинаковы. В то же время подвижность электронов, а в неравновесной плазме и их энергия, значительно выше соответствующих характеристик положительных ионов. Поэтому равенство их потоков может быть достигнуто только при наличии вблизи поверхности тормозящего электроны поля. Стенка заряжается до отрицательного «плавающего» потенциала. Очевидно, что величина «плавающего» потенциала должна быть связана со средней энергией электронов (kT_e при максвелловском распределении). Если бы между плазмой и двойным слоем была резкая граница, в выражении «плавающего» потенциала вошла бы и средняя энергия положительных ионов, определяющая их поток из плазмы к слою. Однако наличие переходной зоны между двойным слоем и плазмой с ускоряющим ионы полем $E \approx \frac{kT_e}{2e}$ приводит к тому, что «плавающий» потенциал не зависит от энергии ионов и определяется лишь средней энергией электронов и отношением масс ионов и электронов M/m .

$$\frac{eU_f}{kT_e} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi m}{2 M} \right). \quad (1.17)$$

1.4. Электрический зонд в плазме

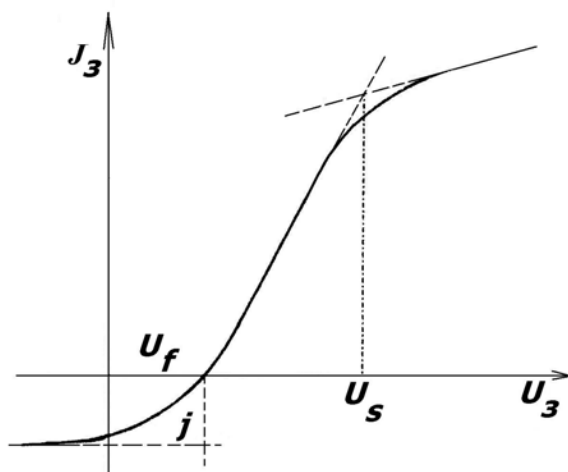


Рис. 1.2. Вольтамперная характеристика электрического зонда

Электрический зонд представляет собой небольшой электрод (например, тонкую проволочку), погруженный в плазму. Внешний источник питания позволяет изменять потенциал зонда относительно плазмы. Ток, текущий на зонд при этих условиях, зависит от энергетических характеристик электронов плазмы и поэтому содержит информацию о них.