

УДК 537.527.9

## ИЗЛУЧЕНИЕ ЦИАНА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ АЗОТА, ВОЗДУХА И СМЕСИ $N_2-CH_4$ ИМПУЛЬСНЫМИ РАЗРЯДАМИ В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2012 г. М. В. Ерофеев, М. И. Ломаев, Д. А. Сорокин, В. Ф. Тарасенко

Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, 643055 Томск, Россия

E-mail: michael@loi.hcei.tsc.ru

Поступила в редакцию 17.03.2011 г.

В диапазоне давлений 0.01–3 атм исследованы спектральные и амплитудно-временные характеристики излучения азота, воздуха и смеси  $N_2-CH_4$  при возбуждении наносекундными и микросекундными высоковольтными разрядами в неоднородном электрическом поле. При импульсном и импульсно-периодическом режимах разряда зарегистрированы полосы излучения фиолетовой системы циана, переход  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ , сравнимые по интенсивности с полосами  $(2^+)$ -системы азота. Показано, что в импульсном режиме наибольшая интенсивность фиолетовой системы циана регистрируется в смеси  $N_2-CH_4$ . Показано, что в импульсно-периодическом разряде в азоте с малым содержанием углеродсодержащей примеси при контрагировании разряда эффективность образования и излучения фиолетовой системы циана существенно увеличивается. Подтверждено, что добавки к азоту кислорода приводят к подавлению излучения фиолетовой системы молекул циана.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно большое число публикаций, посвященных исследованиям излучения воздуха, азота и его смесей с углеводородами в условиях различных типов разрядов, причем эти исследования продолжаются и в настоящее время (см. [1–7] и ссылки в этих работах). Известно, что наибольшую интенсивность в эмиссионном спектре азота имеют полосы  $(2^+)$ -системы (переход  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$ ), а в спектре смеси азота с углеводородами присутствует ряд интенсивных полос фиолетовой системы молекулы циана, переход  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ . Возбуждение состояния  $C^3\Pi$  молекулы  $N_2$  осуществляется преимущественно в столкновениях электронов с молекулами  $N_2$ , находящимися в основном состоянии. Согласно [6, 7], при возбуждении барьерным разрядом смеси  $N_2-CH_4$  атмосферного давления состояние  $B^2\Sigma^+$  молекулы CN заселяется в реакциях  $N + CH \rightarrow CN(A, B) + H$  и  $C + N + M \rightarrow CN(A, B) + M$ , доминирующих во время разряда и в послесвечении соответственно. Также было показано, что даже в чистом азоте имеется интенсивное излучение молекул CN благодаря образованию C и CH из веществ, осажденных на внутреннюю поверхность разрядной камеры, изготовленной из диэлектрика, после проведения предварительных экспериментов в смеси  $N_2-CH_4$ .

Влияние поверхностных примесей из продуктов реакций разложения углеводородов на образование и излучение CN исследовалось в работах [8, 9]. Например, в [8] при использовании графитовых электродов в разряде в постоянном электрическом поле в азоте при давлении 0.75 Торр наблюдалась большая степень возбуждения состояния  $B^2\Sigma^+$  молекулы циана в результате экзотермических реакций ассоциации метастабильных атомов азота с атомами углерода поверхности графита. В [9] эксперименты проводились в высокочастотном разряде в смеси ацетилена, азота и гелия. Было показано, что часть радикалов циана образуются в реакциях, протекающих в полимерных образованиях на стенках разрядной камеры, вследствие разрыва карбоновых связей.

В последнее время увеличился интерес к объемным наносекундным разрядам в газах при повышенном давлении. Особенностью таких разрядов является то, что предьонизация разрядного промежутка осуществляется за счет генерации убегающих электронов и рентгеновского излучения в неоднородном электрическом поле [10, 11]. Высокие величины приведенной напряженности электрического поля  $E/p$ , а также повышенные давления, характерные для данных разрядов, могут обеспечить наработку атомов азота и углерода, а также радикалов CN в плазме разряда, что может привести к эффективному образованию возбужденных молекул циана и соответственно интенсивному свечению на их переходах. Исследования излучения циана в плазме импульсных и импульсно-периодических высоковольтных разрядов при повышенных давлениях (1 атм и более) с неоднородным электрическим полем до настоящего времени не проводилось. Кроме того, азот часто используется в современных газоразрядных

Параметры генераторов, использовавшихся в экспериментах

Основные характеристики генератора	Название генератора		
	РАДАН-220	FPG-10	ИМИ
$U_{\max}$ , кВ	220	14	6
$f$ , Гц	1	1–1000	1–3570
$\tau_{\text{фронт}}$ , нс	0.5	0.2	100
$\tau_{1/2}$ , нс	2	1	1000

$U_{\max}$  – максимальное напряжение,  $f$  – частота следования импульсов напряжения,  $\tau_{\text{фронт}}$  – длительность фронта импульса напряжения,  $\tau_{1/2}$  – длительность импульса напряжения на полувысоте.

устройствах и технологических процессах, содержащих углерод, и, принимая во внимание тот факт, что даже в азоте особой чистоты содержится от 0.0003 до 0.001% углеродсодержащих соединений, необходимо иметь в виду возможность образования циана и принимать соответствующие меры предосторожности.

Целью настоящей работы было исследование амплитудно-временных, энергетических и спектральных характеристик излучения плазмы импульсного и импульсно-периодического разряда в неоднородном электрическом поле в азоте, воздухе и смеси азота с метаном при повышенных давлениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ

При проведении экспериментов были использованы три высоковольтных генератора: РАДАН-220, FPG-10 и ИМИ, имеющие различные амплитудно-временные параметры импульсов напряжения (таблица). Генератор РАДАН-220 с волновым сопротивлением 20 Ом формировал на разрядном промежутке импульс напряжения с амплитудой ~220 кВ и длительностью на полувысоте ~2 нс на согласованной нагрузке при фронте импульса напряжения ~0.5 нс. Высоковольтный однополярный короткоимпульсный генератор FPG-10 имел длительность импульса напряжения на полувысоте 1.2 нс с амплитудой 14 кВ. Амплитуда импульса напряжения микросекундного генератора ИМИ составляла 6 кВ при длительности на полувысоте 1 мкс.

Внутренний диаметр газоразрядной камеры, конструкция которой подробно описана в [12], равнялся 36 мм. В качестве электродов использовались плоский анод и катод с малым радиусом кривизны, что обеспечивало усиление поля у катода, который был выполнен в виде трубки диаметром ~6 мм из стальной фольги толщиной 50 мкм. Плоский латунный анод соединялся с корпусом камеры

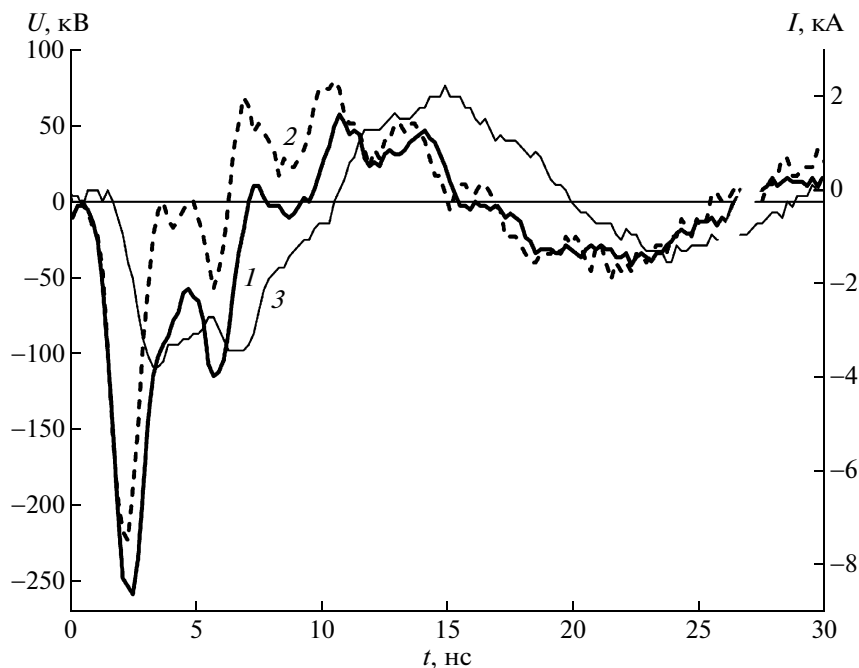
через токовый шунт из малогабаритных ЧИП-резисторов. Расстояние между катодом и анодом составляло 14.5 мм в случае использования генератора РАДАН-220 и 8 мм при использовании генераторов FPG-10 и ИМИ. Импульс напряжения регистрировался с помощью емкостного делителя напряжения, установленного в конце передающей линии генератора.

Спектры излучения регистрировались с помощью спектрометров EPP2000C-25 (StellarNet-Inc.) и HR4000 (Ocean Optics B.V.). Их спектральное разрешение составляло соответственно ~2.5 и ~0.2 нм. Временные характеристики излучения в отдельных спектральных диапазонах определялись с помощью фотоэлектронного умножителя EM19781B, установленного на монохроматоре VM-502 (Acton Research Corp.). Фотоэлемент коаксиальный ФЭК-22СПУ с известной в абсолютных единицах спектральной чувствительностью в области 200–600 нм с временным разрешением ~0.5 нс использовался для регистрации временного хода интенсивности излучения во всей области спектральной чувствительности приемника. Время нарастания переходной характеристики использовавшегося осциллографа TDS-3054 составляло ~0.7 нс (полоса пропускания 500 МГц). Энергетические и мощностные характеристики излучения определялись на основе спектрального распределения энергии излучения и временного хода мощности излучения, регистрируемых с помощью спектрометра EPP2000C-25 и фотоприемника ФЭК-22СПУ, по методике, описанной в [13]. Свечение разряда фотографировалось цифровым фотоаппаратом Sony A100. В экспериментах использовался азот особой чистоты второго сорта с объемной долей суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на  $\text{CH}_4$  не более 0.001%.

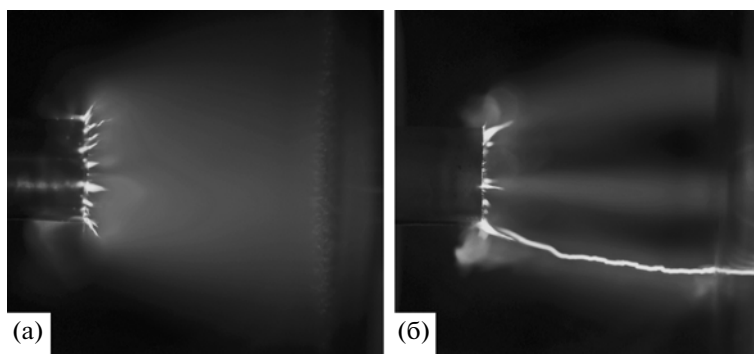
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Спектры излучения $\text{N}_2$ и смеси $\text{N}_2\text{--CH}_4$ , возбуждаемых импульсным разрядом в неоднородном электрическом поле*

Для исследования излучения в воздухе, азоте, а также его смеси с метаном при повышенных давлениях (0.5–3 атм) при низких частотах повторения использовался высоковольтный наносекундный импульсный генератор РАДАН-220, работавший с частотой повторения импульсов 1 Гц. На рис. 1 представлены типичные осциллограммы импульса напряжения и тока в чистом  $\text{N}_2$  и в смеси  $\text{N}_2\text{--CH}_4$  с содержанием метана не более 1–2% при давлениях  $p = 1.2$  атм. Видно, что пробой в смеси  $\text{N}_2\text{--CH}_4$  происходит при более низком напряжении.



**Рис. 1.** Осциллограммы импульсов напряжения  $U$  в азоте (1), смеси  $N_2 + CH_4$  при содержании метана 2% (2) и тока разряда в азоте  $I$  (3) при рабочих давлениях  $p = 1.2$  атм.



**Рис. 2.** Фотография разряда в смеси  $N_2 + CH_4$  при давлениях  $p = 0.5$ (а) и 3 атм (б). Частота следования импульсов  $f = 1$  Гц, генератор РАДАН-220.

Информация о внешнем виде разряда, спектре и динамике излучения плазмы разряда в азоте в широком (от долей атм до 12 атм) диапазоне давлений азота приведена в [5]. Добавка метана в азот увеличивает инкремент развития неустойчивости. Так, в отличие от чистого азота, в котором контрагирование наступало при давлении 4–5 атм, добавка 2 Торр метана в азот при полном давлении смеси 1 атм приводила к появлению в ряде выстрелов визуально наблюдаемых неоднородностей на фоне диффузных токовых струй. С ростом давления смеси до 1.5 атм вероятность контрагирования составляла уже более 50%. На рис. 2 приведены фотографии однородного (а) и контрагированного (б) разрядов в смеси азота с метаном.

Добавка метана в азот вызывала изменение спектра излучения. Помимо полос  $(2^+)$ -системы азота в спектре разряда наблюдалось излучение фиолетовой системы циана, переход  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ , сравнимое по интенсивности с полосами переходов  $(2^+)$ -системы азота. Максимальное значение интенсивности достигалось при давлении смеси  $\sim 2$  атм. Излучение циана отчетливо наблюдалось в двух сериях с квантами при длинах волн  $\lambda = 421.6$  и  $388.3$  нм. Излучение серии с квантом при  $\lambda = 359.0$  нм циана накладывалось с излучением полос  $(2^+)$ -системы азота. На рис. 3 представлен обзорный спектр в  $N_2$  и смеси  $N_2-CH_4$  при давлении 2 атм.

В области излучения наиболее интенсивной серии циана с квантом при длине волны  $\lambda = 388.3$  нм был снят детальный спектр (рис. 4а) на спектро-

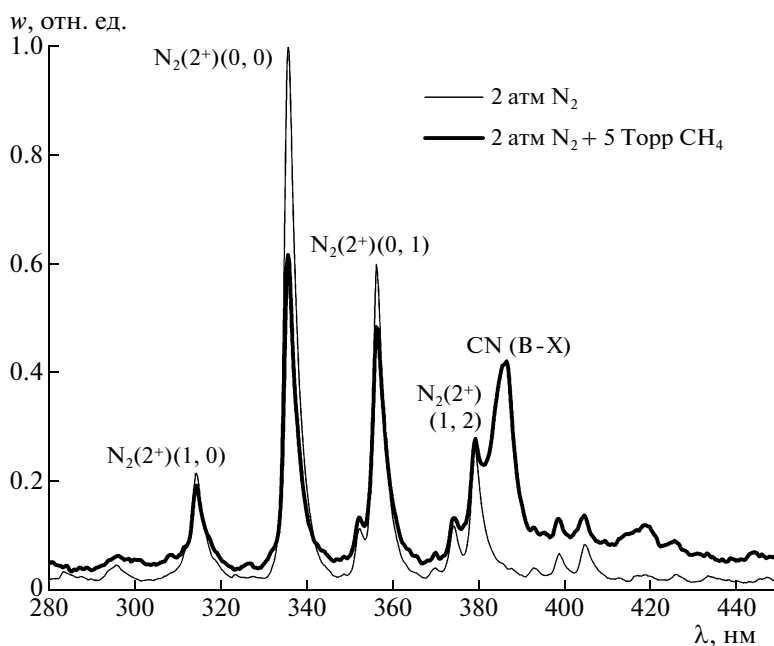


Рис. 3. Обзорный спектр в  $N_2$  и смеси  $N_2-CH_4$  при давлении  $p = 2$  атм.

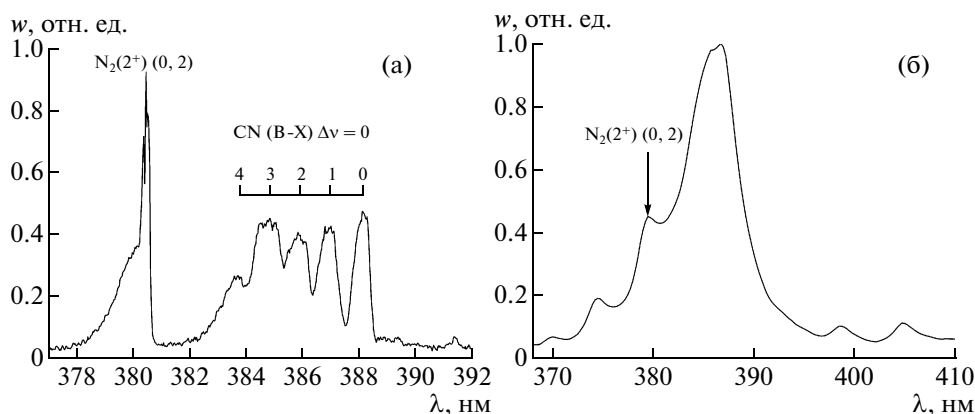


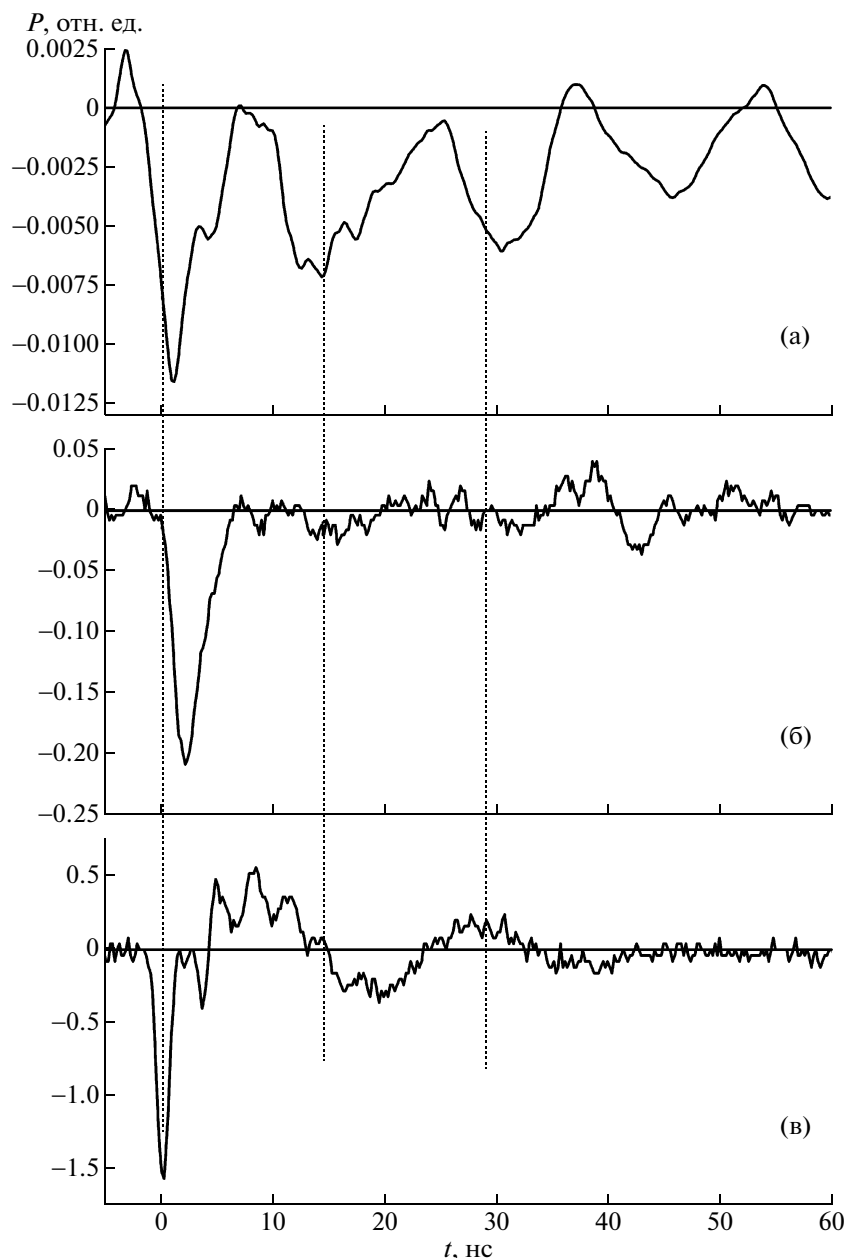
Рис 4. Детальный спектр серии циана с кантом при длине волн  $\lambda = 388.3$  нм в смеси  $N_2 + CH_4$  при давлении  $p = 1$  атм и содержании  $CH_4$  2% при возбуждении генератором РАДАН-220 с частотой следования импульсов  $f = 1$  Гц: а) – первые 5 выстрелов; б) – после 150 выстрелов.

метре Ocean Optics. На нем хорошо различимы полосы переходов без изменения колебательного квантового числа  $\Delta v = 0$  с пиковыми длинами волн полос: 388.3 (0–0), 387.1 (1–1), 386.1 нм (2–2) и 385.4 нм (3–3).

При проведении экспериментов была выявлена зависимость интенсивности свечения циана от количества произведенных выстрелов. По мере наработки газовой смеси интенсивность излучения фиолетовой системы циана увеличивалась и выходила на максимальный уровень через 150–200 выстрелов (рис. 4б). Можно предположить, что с течением времени концентрация молекул циана достигала максимального значения. Молекулы циана, согласно [6, 7,

14], могут образовываться в различных плазмохимических реакциях с участием молекулярного или атомарного азота, а также продуктов разложения метана или других углеродсодержащих веществ.

Временной ход мощности излучения, регистрируемый ФЭУ, для полос азота 337.1 нм и циана 388.3 нм и импульс напряжения представлены на рис. 5. Основным отличием временного хода импульсов излучения является наличие осцилляций мощности полосы циана 388.3 нм, модулированной вводимой в плазму разряда мощностью возбуждения. В то же время длительность излучения полосы азота 337.1 нм на полувысоте не превышает  $\sim 10$  нс. Это является следствием различия



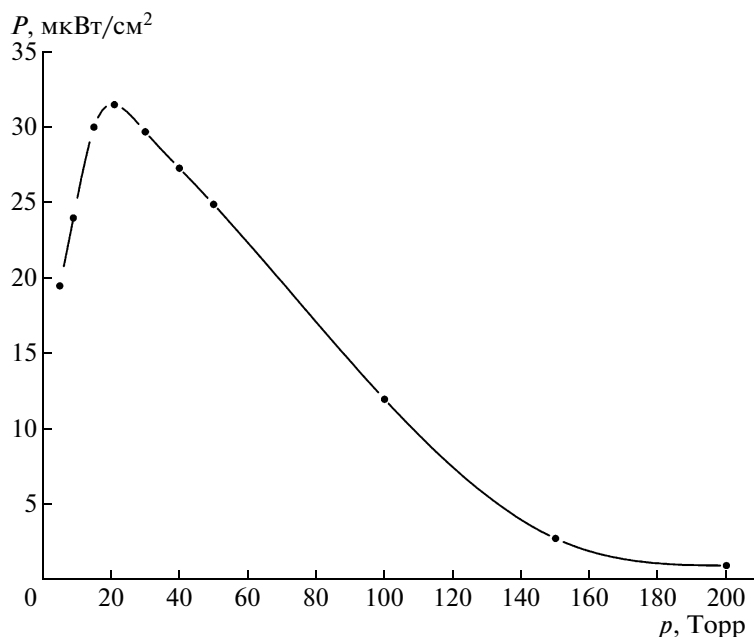
**Рис. 5.** Осциллограммы импульсов излучения на полосах циана CN ( $B-X$ ),  $\lambda = 388.3$  нм (а),  $N_2(2^+)$ ,  $\lambda = 337.1$  нм (б) и импульс с емкостного делителя напряжения (в) при возбуждении смеси  $N_2 + CH_4$  при давлении 1 атм и содержании  $CH_4$  2% генератором РАДАН-220.

энергии возбуждения верхних уровней  $E_B$  данных переходов:  $E_B$  уровня  $C^3\Pi$  молекулы азота и уровня  $B^3\Sigma^+$  молекулы циана составляют соответственно 11.03 и 3.20 эВ [15].

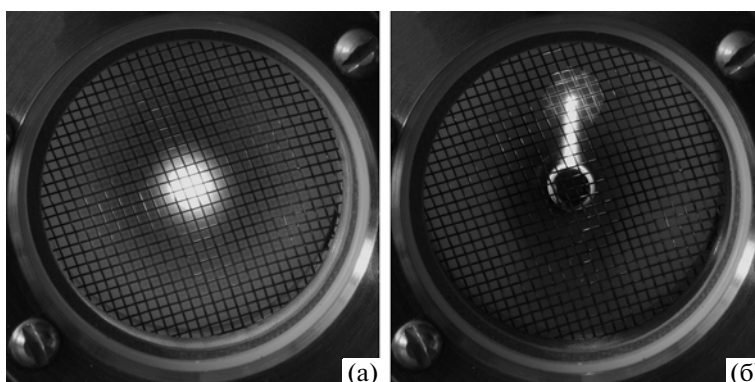
Излучение полос фиолетовой системы циана наблюдалось не только в смеси азота с метаном, но и в азоте при наличии паров масла или масляной пленки на поверхности электродов. При разряде в воздухе излучение полос циана не регистрировалось.

#### *Возбуждение разряда в $N_2$ в импульсно-периодическом режиме*

Для исследования свечения плазмы разряда, образованной при возбуждении в импульсно-периодическом режиме при частотах повторения импульсов напряжения 100–3500 Гц, использовались генераторы FPG-10 и ИМИ. В случае возбуждения генератором FPG-10 на частоте 1 кГц и напряжении  $\sim 14$  кВ разряд зажигался при давлении 210 Торр и представлял собой слабое свечение вокруг катода – коронный разряд. С умень-



**Рис. 6.** Зависимость плотности мощности излучения ( $2^+$ )-системы от давления азота при возбуждении генератором FPG-10 с напряжением  $U \sim 14$  кВ и частотой  $f = 1000$  Гц.



**Рис. 7.** Фотография разряда в  $N_2$  при давлении 15 (а) и 150 Торр (б) при возбуждении генератором микросекундных импульсов ИМИ. Частота  $f = 3570$  Гц.

шением давления разряд приобретал более однородную форму, при давлении менее 120 Торр замыкался на сетку, а при давлениях ниже 20 Торр наблюдалось диффузное свечение всего объема. Зависимость плотности мощности излучения от частоты повторения импульсов имеет линейный характер, максимум достигался на частоте 1 кГц при давлении 21 Торр и составлял 32 мкВт/см<sup>2</sup> (рис. 6). При давлениях до 25 Торр в спектре разряда преобладало излучение ( $2^+$ )-системы азота, а полосы, относящиеся к излучению иона  $N_2^+$  и молекулы CN, имели слабую интенсивность. При увеличении давления азота интенсивность полосы иона  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ),  $\lambda = 391.4$  нм уменьша-

лась, а интенсивность фиолетовой системы циана увеличивалась.

При возбуждении разряда в  $N_2$  генератором микросекундных импульсов ИМИ при давлениях ниже 15 Торр разряд представлял собой диффузное свечение (рис. 7а), диаметр которого с увеличением частоты повторения импульсов увеличивался. При давлениях выше 15 Торр разряд приобретает форму диффузного канала (рис. 7б), диаметр которого уменьшается с увеличением частоты повторения импульсов и/или давления азота. При давлении азота 340 Торр разряд переходит в корону, причем с увеличением частоты повторения импульсов с 625 до 3570 Гц граница давления перехода разряда в коронный сдвигается в область

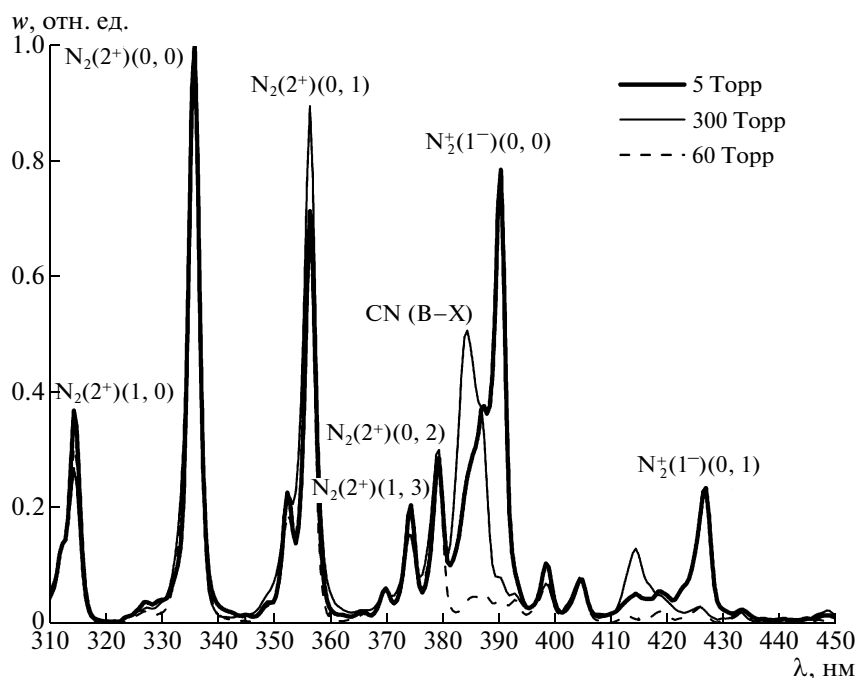


Рис. 8. Спектры излучения разряда в азоте при различных давлениях. Частота повторения импульсов напряжения  $f = 1500$  Гц.

более высоких давлений и при частоте 3570 Гц составляет 480 Торр.

Мощность излучения с ростом частоты повторения импульсов напряжения линейно возрастает, а пробивное напряжение уменьшается благодаря остаточной ионизации рабочей смеси в разрядном промежутке.

В спектрах излучения преобладают полосы, относящиеся к  $(2^+)$ -системе азота, а также полосы  $(1^-)$ -системы молекулы  $N_2^+$ , которые, как правило, имеют максимум в области низких давлений (5–15 Торр) на частотах повторения импульсов напряжения  $f = 1500$  Гц. Интенсивность излучения серии циана с кантом при длине волны  $\lambda = 388.3$  нм увеличивается с ростом давления (рис. 8). При зажигании разряда в воздухе независимо от давления полосы молекул  $N_2^+$  и CN отсутствовали из-за тушения на молекулах кислорода [6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментального исследования излучательных характеристик азота, воздуха и смеси азота с метаном при повышенном давлении (до 3 атм), возбуждаемых импульсным и импульсно-периодическим разрядами с неоднородным электрическим полем. Показано, что в смеси  $N_2$ – $CH_4$  в спектральном диапазоне 380–390 нм присутствуют полосы

излучения фиолетовой системы циана, сравнимые по интенсивности с полосами  $(2^+)$ -системы азота. В импульсно-периодическом режиме излучение фиолетовой системы циана также появлялось и в азоте высокой чистоты при формировании диффузного канала. Предполагается, что молекулы CN образовывались путем взаимодействия азота с небольшими примесями различных газов, которые содержат углерод. Также на образование CN влияют пары масла и масляные пленки в разрядной камере. При разряде в воздухе полосы излучения фиолетовой системы CN ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) отсутствовали при данной системе регистрации, в том числе и в импульсно-периодическом режиме. Причина – тушение молекул CN ( $B$ ) кислородом. Однако молекулы CN в основном состоянии могут присутствовать в продуктах разряда и в смесях, содержащих кислород. Это обстоятельство надо учитывать при создании технологий с применением диффузных разрядов в азоте и его смесях с другими газами, а также в воздухе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wulf O.R., Melvin E.H. // Phys. Rev. 1939. V. 55. № 8. P. 687.
2. Iwai T., Savadatti M.I., Broida H.P. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3861.
3. Catherinot A., Sy A. // Phys. Rev. 1979. V. 20. № 4. P. 1511.

4. Machala Z., Janda M., Hensel K., Jedlovsky I., Lestinska L., Foltin V., Martisovits V., Morvova M. // J. Mol. Spectr. 2007. V. 243. P. 194.
5. Ломаев М.И., Рыбка Д.В., Сорокин Д.А., Тарасенко В.Ф., Кривоногова К.Ю. // Опт. и спектр. 2009. Т. 107. № 1. С. 37.
6. Dilecce G., Ambrico P.F., Scarduelli G., Tosi P., De Benedictis S. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18.
7. Dilecce G., Ambrico P.F., De Benedictis S. // J. Phys. 2008. V. 133. P. 012018.
8. Kutasi K., Donko Z., Mohai M., Nemes L., Marosi G. // Vacuum. 2003. V. 68. P. 311.
9. Durrant S.F., Rangel E.C., de Moraes M.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1901.
10. Алексеев С.Б., Губанов В.П., Костыря И.Д., Орловский В.М., Тарасенко В.Ф. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 11. С. 1007.
11. Baksh E. Kh., Burachenko A.G., Kostyrya I.D., Lomaev M.I., Rybka D.V., Shulepov M.A., Tarasenko V.F. // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 185201.
12. Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф. // Квант. электрон. 2008. Т. 38. № 4. С. 401.
13. Ломаев М.И., Рыбка Д.В. // ПТЭ. 2006. № 3. С. 111.
14. Abdelli-Messaci S., Kerdja T., Bendib A., Malek S. // J. Phys. D. 2002. V. 35. P. 2772.
15. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.