

ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ  
ТЕХНИКА

УДК 533.9.082

СТЕНД ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ  
ЛОКАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПЛАЗМЫ  
ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДА

© 2022 г. С. В. Синцов<sup>a,b,\*</sup>, Е. И. Преображенский<sup>a,b</sup>, Р. А. Корнев<sup>c</sup>,  
А. В. Водопьянов<sup>a,b</sup>, Д. А. Мансфельд<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт прикладной физики РАН

Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

<sup>b</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Россия, 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

<sup>c</sup> Институт химии высокочистых веществ РАН

Россия, 603951, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

\*e-mail: sins@ipfran.ru

Поступила в редакцию 16.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Описан экспериментальный стенд для исследования локальных параметров химически активной плазмы индукционного разряда, поддерживаемой при низком давлении. С учетом ограничений, обусловленных особенностями работы с химически агрессивными средами, предложен способ изменения пространственно локализованных плазменных параметров разряда с помощью “быстрых” электрических зондов. Рассмотрены способы повышения точности зондовых методов и сглаживания экспериментальных вольт-амперных характеристик.

DOI: 10.31857/S0032816222030053

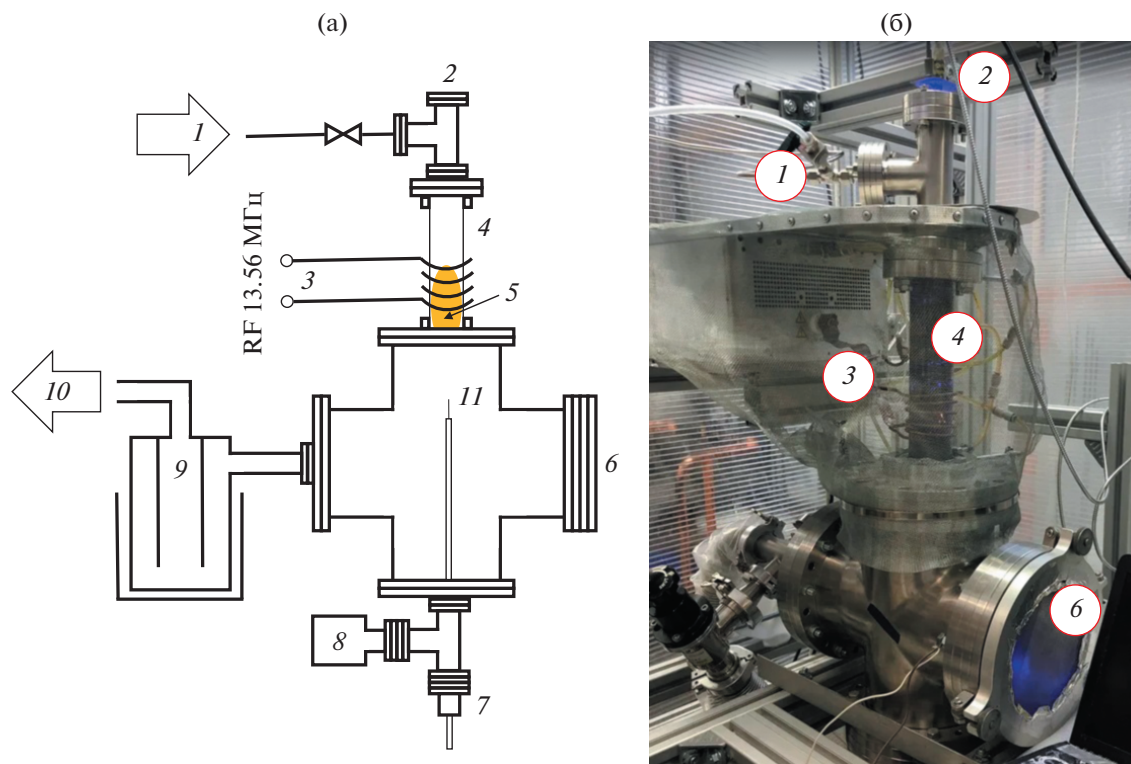
ВВЕДЕНИЕ

Изучение параметров и свойств химически активной низкотемпературной плазмы является важной прикладной задачей. Среди широкого спектра летучих соединений, обладающих сильными окислительно-восстановительными свойствами, особый интерес представляют соединения фтора и хлора, которые активно используются при получении высокочистых веществ методами плазменного разложения [1–3]. Соединения фтора нашли применение в задачах изотопного обогащения, что обусловлено его природной моноизотопностью [4–9]. При разложении летучих галогенидов в низкотемпературной плазме возможно высокоэффективное выделение целевого продукта в твердой фазе в виде порошка или пленок [7, 8].

Контактные и бесконтактные диагностические методы позволяют получить информацию о температурных характеристиках и концентрациях компонент плазмы [10–17], а также о функции распределения электронов по энергиям (ф.р.э.э.) [10]. Эти данные могут быть использованы при моделировании неравновесных плазмохимических процессов в многокомпонентной среде с целью изучения протекающих реакций и способов влияния на них [18, 19]. Обеспечение селективно-

го энергетического вклада в каналы реакций, приводящих к выделению целевого продукта, позволит повысить эффективность и конверсию проводимых процессов разложения галогенидов.

Применение большинства стандартных диагностических методов определения плазменных параметров ограничено ввиду ряда особенностей химически активных сред. В первую очередь речь идет о контактных методах исследования с помощью электрических зондов [20–22]. Осаждение твердой фазы в ходе разложения летучих галогенидов приводит к загрязнению поверхности электрических зондов, что непосредственно оказывает влияние на получаемые значения параметров плазмы. Сильные окислительно-восстановительные свойства галогенов могут привести к эрозии контактирующих с плазмой зондов. Применение бесконтактных методов диагностики параметров химически активной плазмы также имеет ряд ограничений. Например, регистрация эмиссионных спектров газового разряда может быть затруднена или ее результаты искажены вследствие загрязнения поверхности наблюдательных окон продуктами разложения галогенидов. Диагностика параметров плазмы путем микроволнового зондирования с целью определения



**Рис. 1.** Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки. 1 – ввод плазмообразующего газа; 2 – кварцевое окно; 3 – высокочастотный генератор с индуктивной связью с нагрузкой; 4 – кварцевая трубка; 5 – плазма индукционного разряда; 6 – окно быстрого доступа в вакуумную камеру; 7 – подвижный вакуумный ввод; 8 – датчик давления в газоразрядной камере; 9 – азотная ловушка; 10 – форвакуумная откачка газа; 11 – электрический зонд.

набега фазы, приобретаемого излучением при прохождении области газового разряда, является одним из основных методов измерения электронной плотности в таких разрядах [9, 23]. Однако такой способ позволяет определить лишь среднее значение электронной плотности вдоль хода луча, тогда как при построении теоретической модели требуется знание пространственного распределения плазменных параметров, которое можно получить, например, методами электрических зондов [19]. Также метод сверхвысокочастотной интерферометрии применим для исследования свойств плазмы, поддерживаемой при низком давлении, когда вследствие низкой частоты электрон-нейтральных столкновений можно пренебречь поглощением зондирующего излучения [23].

В данной работе описана экспериментальная лабораторная установка для исследования свойств химически активной плазмы индукционного разряда, обсуждаются особенности построения отдельных функциональных узлов, обусловленные работой с химически агрессивной газовой средой при высокой температуре. Описаны диагностические методики, используемые для измерения плазменных параметров химически активной плазмы, в том числе метод “быстрого” электрического зонда [24–26].

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

На рис. 1 представлены схема и фотография экспериментальной установки. Стенд построен на четырехпроходном кресте со стандартными вакуумными входами CF 160. На верхнем фланце креста расположена кварцевая трубка 4 диаметром 50 мм, герметично состыкованная со специальным фланцем стандарта CF 160. Для создания плазмы индукционного разряда внутри этой кварцевой трубки использован коммерческий генератор Cesar RF Power (3), работающий с частотой 13.56 МГц.

Максимальная выходная мощность генератора составляла 600 Вт с возможностью регулировки с шагом 1 Вт. С помощью подстройки емкости в высокочастотном контуре обеспечивалось согласование с нулевой отраженной мощностью. Индуктор, представляющий собой водоохлаждаемую медную катушку, был намотан на кварцевую трубку.

Верхняя часть кварцевой трубки герметично состыкована с тройником со стандартными вакуумными входами CF 40. Через один вход этого тройника осуществлялась подача плазмообразующего газа 1, а на другом – установлено кварце-

вое окно 2 для регистрации оптических эмиссионных спектров. Такое удаленное размещение наблюдательного окна от области поддержания разряда позволило существенно снизить скорость его загрязнения продуктами плазмохимического синтеза.

В качестве плазмообразующего газа на данном стенде могут быть использованы смеси  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  с летучими соединениями фторидов ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{MoF}_6$  и др.) в различных стехиометрических соотношениях. Для регулировки потоков компонент плазмообразующей смеси используются электронные регуляторы массового расхода газа РРГ-10 фирмы “Элточприбор” с максимальным потоком до  $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ , откалиброванным по  $\text{N}_2$ . Минимальный поток удавалось задавать на уровне  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Процесс разложения летучих фторидов проводился в плазме индукционного разряда, поддерживаемой при низком давлении.

Все соединения функциональных компонент стенда были выполнены по стандартам  $\text{CF}$  и  $\text{KF}$  с натеканием не более  $10^{-6}$  Торр · л/с. Откачка газа осуществлялась с помощью масляного форвакуумного насоса Value VRD 65 (10) с максимальной производительностью до  $65 \text{ м}^3/\text{ч}$  (при атмосферном давлении). В ходе экспериментов давление в газоразрядной камере с помощью регулировки скорости откачки насоса изменялось в диапазоне от  $10^{-2}$  до 3 Торр. Давление измерялось с помощью специализированного широкодиапазонного датчика Micro-Ion ATM (8), расположенного в нижней части камеры. Для защиты форвакуумного насоса от эрозийного воздействия химически агрессивной среды в канал откачки была установлена проточная азотная ловушка 9 – герметичный резервуар, погруженный в жидкий азот. При температурах, близких к точке кипения жидкого азота, большинство летучих галогенидов конденсируется, а некоторые кристаллизуются. В результате содержание химически активных соединений фтора в откачиваемом отработавшем плазмообразующем газе снижается в несколько раз.

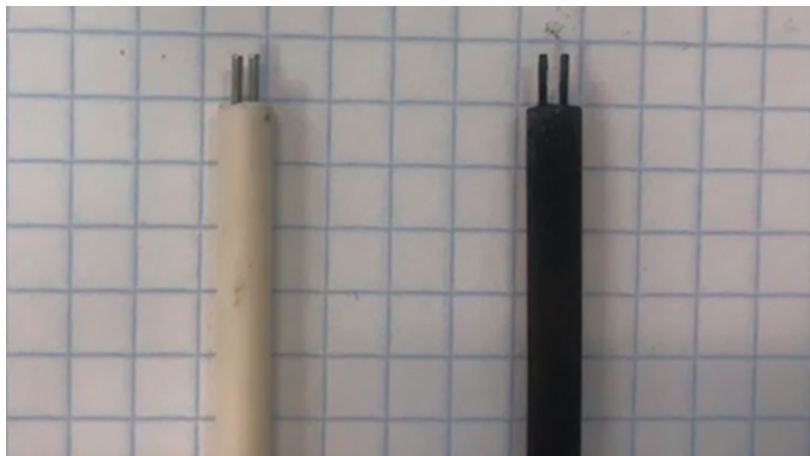
К нижней части креста через тройник со стандартными фланцевыми входами  $\text{CF}$  40 присоединен вакуумный подвижный ввод 7, который можно перемещать в камере и вдоль оси кварцевой трубки 4. На конце подвижного ввода закреплен электрический зонд 11, измерительная часть которого вводится в область поддержания разряда. Установка и юстировка положения зонда осуществляются через окно быстрого доступа 6. Подключение электрического зонда выполнено на вакуумном фланцевом разъеме стандарта DV 9. С помощью реализованных систем ввода и крепления зонда его можно перемещать как в продольном, так и в радиальном направлении, что позволяет исследовать пространственное распределение плазменных параметров разряда.

## СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПЛАЗМЫ

Основным преимуществом зондовых методов измерения плазменных параметров является локальность проводимых измерений [19, 20, 24–26]. Во многих технологических приложениях газового разряда распределение плазменных параметров не является пространственно однородным, что обусловлено как неоднородностью распределения внешнего электромагнитного поля, поддерживающего разряд, так и наличием границы плазмы. При моделировании процессов, протекающих в газовых разрядах, значения концентрации и температуры электронов играют определяющую роль [18, 19]. В неравновесной плазме знание пространственно локализованной ф.р.э.э. позволяет повысить точность решения балансных уравнений с целью определения доминирующих каналов плазмохимических реакций, что является ключевой задачей [19].

С учетом ограничений, обусловленных особенностями работы с химически активной плазмой, в реализованном экспериментальном стенде была апробирована “быстрая” зондовая диагностика плазменных параметров [24–26]. Техника “быстрых” электрических зондов нашла применение в импульсных газовых разрядах, где время существования плазмы ограничено временем ее распада и по порядку величины составляет сотни микросекунд [26]. На электрический зонд подается сигнал, период которого меньше характерного времени изменения плазменных параметров, а величина амплитуды напряжения достаточна для обеспечения насыщения получаемой вольт-амперной характеристики (в.а.х.). В данной работе использование метода “быстрых” электрических зондов связано с минимизацией времени снятия в.а.х.: чем меньше времени зонд находится в активной зоне разряда, тем меньше он загрязняется продуктами плазмохимического синтеза.

В данной работе в качестве опорного сигнала, подаваемого на зонд, была использована бытовая электросеть с напряжением 220 В и частотой 50 Гц. Для измерений электрический зонд вводился в плазму на время порядка 1 с, достаточное, чтобы получить несколько десятков периодов сигнала. После этого зонд сразу выводился из активной зоны. Экспериментально было показано, что в таком режиме измерений примерно за 50 итераций электрический зонд загрязнялся, что приводило к искажению получаемых по в.а.х. значений плазменных параметров на величину, превышающую ошибку измерений. Каждые 30 итераций поверхность зонда механически очищалась (рис. 2). Также на зонд подавалось напряжение, в несколько раз превышающее характерное значение



**Рис. 2.** Фотография двойного электрического зонда Ленгмюра: слева — новый зонд, справа — после серии измерений, поверхность зонда загрязнена продуктами плазмохимического синтеза.

насыщения в.а.х., что приводило к разогреву области контакта металлических частей с плазмой и снижало скорость загрязнения поверхности зонда.

В данной работе были апробированы измерения с помощью двойного и одиночного электрических зондов Ленгмюра. Вольт-амперная характеристика двойного зонда позволяет оценить температуру и плотность электронов в разряде. Одиночный зонд был использован для верификации значений температур и плотностей зарядов, а также для определения формы пространственно локализованной ф.р.э.э. [25]. Электрический зонд представляет собой молибденовую проволоку (толщиной 0.3 мм), часть длины которой изолирована керамической оболочкой (см. рис. 2). Оголенная часть проволоки, контактирующая с плазмой, принимает на себя электронный и ионный токи, определяющие форму в.а.х.

На рис. 3а представлена схема подключения двойного электрического зонда Ленгмюра. С помощью автотрансформатора, запитываемого от бытовой электросети, можно регулировать амплитуду напряжения сигнала, подаваемого на зонд. Далее подключается трансформатор, обеспечивающий гальваническую развязку в цепи. Зная напряжение во всей цепи и величину падения напряжения на известной нагрузке, можно вычислить зависимость напряжения на зонде от тока.

Схема подключения одиночного зонда, представленная на рис. 3б, не изолирована от корпуса установки, в отличие от схемы подключения двойного зонда. Катушка индуктора в этих экспериментах была сдвинута максимально вниз вдоль кварцевой трубки для обеспечения контакта плазмы с заземленным нижним металлическим фланцем, что позволяло замкнуть ток с одиночного зонда через разряд. Также в данной схеме была выполнена гальваническая развязка от бы-

товой электросети для исключения попадания фазы на корпус установки при неправильном подключении. Измеряя разность потенциалов между зондом и “землей”, а также падение напряжения на известной нагрузке, можно восстановить в.а.х.

Для измерения напряжений в описанных схемах был использован цифровой запоминающий осциллограф АКИП 75444В с полосой пропускания до 200 МГц и максимальной частотой дискретизации до 1 ГГц. Зондовая диагностика проводилась в присутствии сильного внешнего электромагнитного поля с частотой 13.56 МГц, что приводило к сильным шумовым наводкам на элементы цепи. Для выделения полезного сигнала был использован стандартный цифровой высокочастотный фильтр.

Для каждого режима поддержания разряда, определяемого величиной вводимой высокочастотной мощности от генератора, соотношением компонент плазмообразующей смеси и давлением в газоразрядной камере, из обработки полученных в.а.х. двойного и одиночного зондов определялись концентрация и температура электронов, а также ф.р.э.э. [10]. Благодаря “быстрому” зондированию для каждого режима было получено несколько десятков осциллограмм, что позволяло провести надежное интегральное усреднение в.а.х., а следовательно, повысить точность определяемых плазменных параметров (рис. 4). В итоге погрешность определения электронной температуры не превысила 10% от измеренных значений, а электронной концентрации — 30%. Температура электронов в зависимости от режима поддержания разряда изменялась в диапазоне 3–14 эВ, а электронная плотность — в диапазоне  $6 \cdot 10^{10}$ – $4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>.

Отдельной задачей было усреднение в.а.х. одиночного зонда, поскольку восстановление из ее

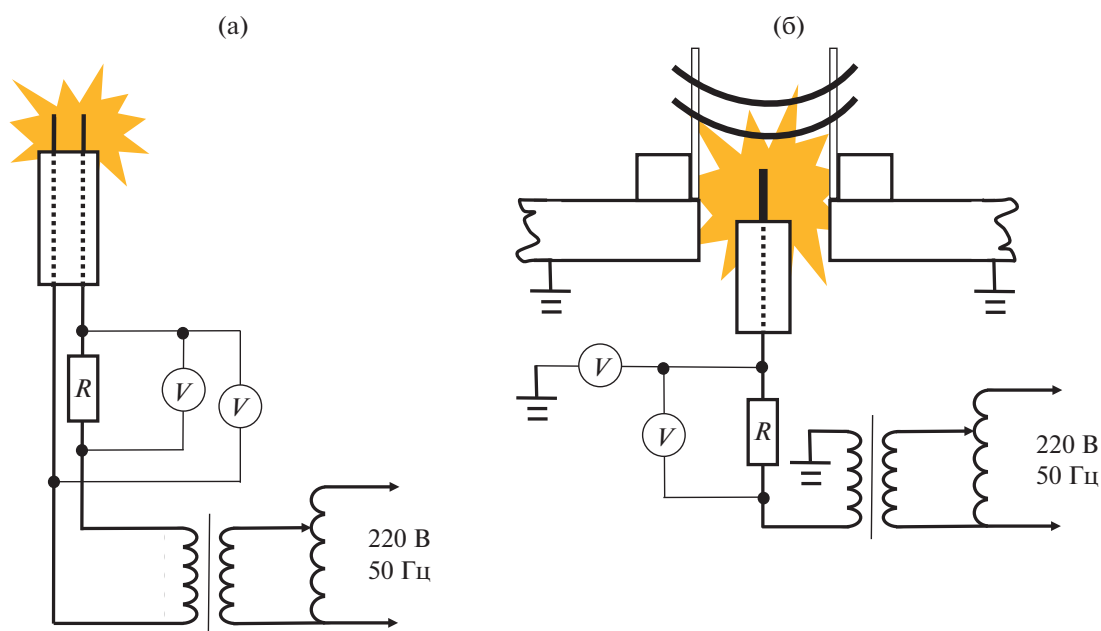


Рис. 3. Схемы подключения двойного (а) и одиночного (б) электрических зондов Ленгмюра.

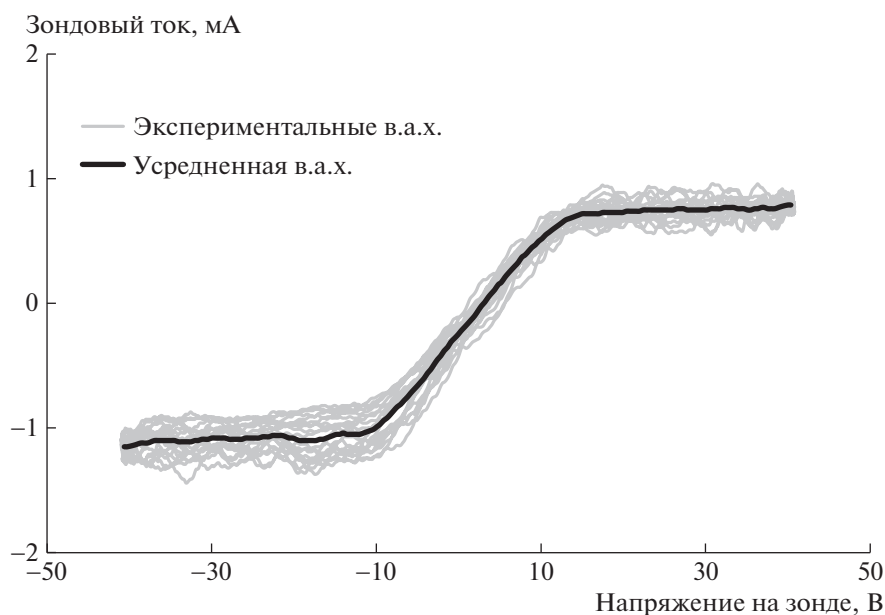
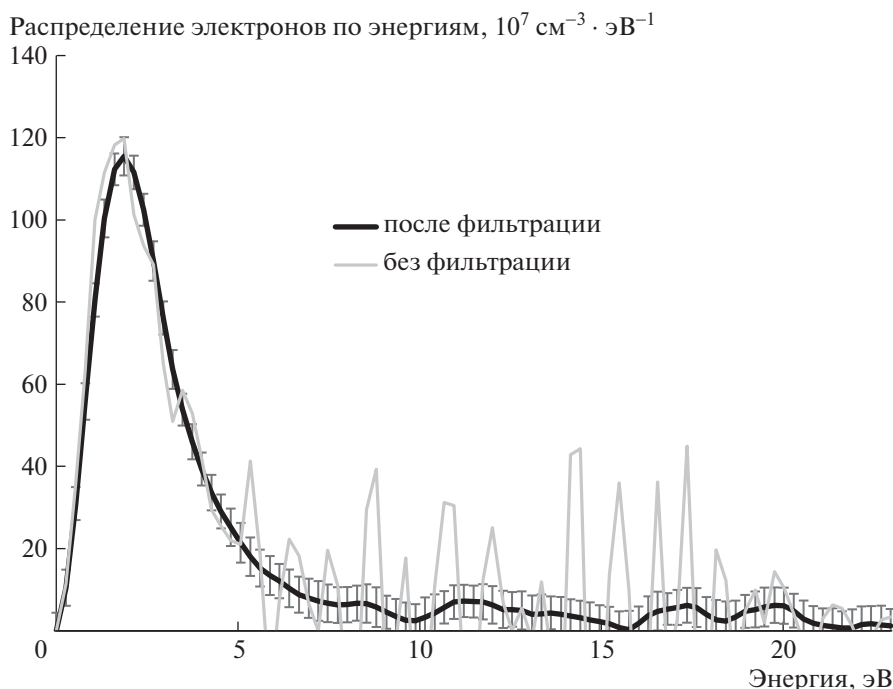


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики двойного электрического зонда Ленгмюра. Мощность, введенная в плазму, равна 500 Вт, поток газовой смеси  $\text{H}_2:\text{Ar}:\text{BF}_3 = 6:2:1$ , давление в камере 1 Торр. Серым цветом показаны 34 экспериментальные в.а.х.; черным — усредненная в.а.х.

формы ф.р.э.э. подразумевает вычисление второй производной из функции зависимости напряжения от тока. Усреднение нескольких десятков наложенных друг на друга в.а.х. приводит к появлению небольших флуктуаций (см. рис. 4), двойное дифференцирование которых обуславливает появление ложных пиков на ф.р.э.э. (рис. 5).

Усредненные в.а.х. одиночного зонда дополнительно сглаживались фильтром Савицкого–Голея для удаления шумов [27]. Действие такого фильтра заключается в построении аппроксимирующего полинома методом наименьших квадратов для точек в пределах заранее заданной щели. Такая фильтрация не изменяет величину



**Рис. 5.** Функция распределения электронов по энергиям. Мощность, введенная в плазму, равна 500 Вт, поток газовой смеси  $\text{H}_2:\text{Ar}:\text{BF}_3 = 6:2:1$ , давление в камере 1 Торр.

площади, форму и высоты “нормальных” пиков, однако вносит значительные искажения при обработке участков с резкими перепадами амплитуды сигнала. Это дает преимущество перед усредняющими методами, которые лучше подавляют шумы, но хуже сохраняют свойства сигнала. Далее сглаженная в.а.х. дважды дифференцировалась численными методами. При этом первая производная также повторно сглаживалась методом Савицкого–Голея для уменьшения погрешности дифференцирования. Такое количество сглаживаний обеспечивало наилучшее удаление случайных шумов, явно проявляемых при взятии второй производной. На каждом этапе численного дифференцирования стандартным способом высчитывался доверительный интервал [27], что позволило в итоге определить его и для формы ф.р.э.э.

На рис. 5 представлены ф.р.э.э., рассчитанные по типичной в.а.х. одиночного зонда без сглаживания и с примененным фильтром. Можно видеть, что экспериментальная ф.р.э.э., дающая при двойном дифференцировании множество ложных пиков, хорошо усредняется примененным способом фильтрации. Для обработанных в.а.х. было показано, что максимум ф.р.э.э. хорошо согласуется с величиной электронной температуры, а площадь под кривой — с концентрацией электронов, полученной с помощью двойного зонда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны основные функциональные элементы экспериментальной установки, построенной для исследования параметров плазмы индукционного разряда, поддерживаемой при низком давлении в присутствии химически агрессивных летучих соединений. На стенде реализована контактная зондовая диагностика, позволяющая надежно определять пространственное распределение в разряде температуры и плотности электронов, а также функции распределения электронов по энергиям.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
2. Словецкий Д.И. // Химия плазмы. Сб. статей. Вып. 1 / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974. С. 114.
3. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. // Химия плазмы. Сб. статей. Вып. 5 / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1978. С. 64.
4. McDonald H.O., Stephenson J.B. // Chemical Vapor Deposition of Group IVB, VB, and VIB Elements: A Literature Review US Department of Interior. Wash-

- ington: Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1979. P. 5.  
<https://archive.org/details/chemicalvaporde00mc-do/page/n7/mode/2up>
5. *Shabarova L.V., Sennikov P.G., Kornev R.A., Plekhovich A.D., Kutysin A.M.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 6. P. 482.  
<https://doi.org/10.1134/S0018143919060146>
  6. *Vodopyanov A.V., Golubev S.V., Mansfeld D.A., Sennikov P.G., Drozdov Y.N.* // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 063503.  
<https://doi.org/10.1063/1.3599618>
  7. *Sennikov P.G., Kornev R.A., Shishkin A.I.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. V. 37. № 4. P. 997.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-017-9821-y>
  8. *Kornev R.A., Sennikov P.G., Shabarova L.V., Shishkin A.I., Drozdova T.A., Sintsov S.V.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 3. P. 246.  
<https://doi.org/10.1134/S001814391903010X>
  9. *Kornev R.A., Sennikov P.G., Sintsov S.V., Vodopyanov A.V.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. V. 37. № 6. P. 1655.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-017-9846-2>
  10. *Godyak V.A., Demidov V.I.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. Issue 26. P. 233001.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/23/233001>
  11. *Akatsuka H.* // Advances in Phys. X. 2019. V. 4. P. 1592707.  
<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1592707>
  12. *Isola L.M., Gómez B.J., Guerra V.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010 V. 43(1). P. 015202.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/1/015202>
  13. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Изд-во Физматлит, 2006.
  14. *Sintsov S., Vodopyanov A., Mansfeld D.* // AIP Advances. 2019. V. 9. Issue 10. P. 1.  
<https://doi.org/10.1063/1.5115326>
  15. *Sintsov S., Tabata K., Mansfeld D., Vodopyanov A., Komurasaki K.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. V. 53. Issue 30. P. 1.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab8999>
  16. *Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A.* // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 2020. V. 40. Paper 101197.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101197>
  17. *Sintsov S.V., Vodopyanov A.V., Viktorov M.E., Morozkin M.V., Glyavin M.Yu.* // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2020. V. 41. Issue 6. P. 711.  
<https://doi.org/10.1007/s10762-020-00694-2>
  18. *Bogaerts A., De Bie C., Eckert M., Georgieva V., Martens T., Neyts E., Tinck S.* // Pure and Applied Chemistry. 2010. V. 82. Issue 6. P. 1283.  
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-09-20>
  19. *Kruger C.H., Owano T., Gordon M., Laux C.* // Pure and Applied Chemistry. 1992. V. 64. Issue 5. P. 607.  
<https://doi.org/10.1007/BF01023912>
  20. *Xu K.G., Doyle S.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2016. V. 34. № 5. P. 513.  
<https://doi.org/10.1116/1.4959565>
  21. *Евдокимов К.Е., Кошицев М.Е., Чжилэй С., Пичугин В.Ф.* // ПТЭ. 2016. № 6. С. 44.  
<https://doi.org/10.7868/S0032816216050062>
  22. *Khattak H.K., Buanucci P.B., Slepков A.D.* // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2019. V. 116(10). P. 201818350.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1818350116>
  23. *Vodopyanov A., Mansfeld D., Sintsov S., Viktorov M.* // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1400. P. 077022.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/7/077022>
  24. *Lobbia R.B., Gallimore A.D.* // Review of Scientific Instruments. 2010. V. 81. Issue 7. P. 073503.  
<https://doi.org/10.1063/1.3455201>
  25. *Solomatin R.Y., Grashin S.A.* // Problems of Atomic Science and Technology. Series Thermonuclear Fusion. 2017. V. 40. Issue 2. P. 55.  
<https://doi.org/10.21517/0202-3822-2017-40-2-55-60>
  26. *Andruczyk D., Tarrant R.N., James B.W., Bilek M.M.M., Warr G.B.* // Plasma Sources Science and Technology. 2006. V. 15. Issue 3. P. 533.  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/15/3/032>
  27. *Hargittai S.* // Computers in Cardiology. 2005. V. 32. P. 763.  
<https://doi.org/10.1109/CIC.2005.1588216>