

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ПЛАНАРНОМ МАГНЕТРОНЕ С МЕТАЛЛОГИДРИДНЫМ КАТОДОМ

*В.В.Бобков,
В.Н.Бориско,
Е.В.Клочко,
М.В.Лотоцкий,
Д.Л.Рябчиков*

*Харьковский Государственный универси-
тет, 310108, Харьков, пр. Курчатова, 31.
Институт проблем машиностроения
НАН Украины, 310046, Харьков,
ул. Дм. Пожарского, 2/10.*

Приведены результаты масс-спектрометрических исследований нейтральной компоненты плазмы в магнетронном разряде с металлогидридным катодом в автостабилизированном по давлению режиме. Показано,

что применение металлогидридного катода приводит к интенсификации плазмо-химических реакций с участием водорода в объеме разряда.

Достоинством систем газового питания с металлогидридными элементами является компактность и безопасность хранения водорода наряду с возможностью создания газопотока изотопов водорода высокой чистоты в функциональное пространство рабочей камеры.

Появившиеся в последнее время геттерные сплавы Zr-V и Zr-V-Fe при комнатной температуре обладают равновесными давлениями, не превышающими 1-10 Па, при улучшенной динамике сорбции-десорбции [1], поэтому использование металлогидридов на основе Zr-V сплавов в системах газового питания различных плазменных и других электро-физических устройств (ионные и нейтронные источники, ускорители плазмы, водородные лазеры и др.) позволяет совместить в одном компактном элементе функции геттера и генератора водорода [2].

Дальнейшие исследования водородогеттерных Zr-V сплавов показали высокую каталитическую активность их гидридных фаз в реакциях, связанных с переносом водорода [3-6]. Это вероятно вызвано тем, что процесс гидрирования сопровождается диссоциацией сорбированных молекул водорода и высокой подвижностью атомарного водорода как на поверхности, так и в объеме сплава. Указанной особенностью гидридов (Zr-V-Fe) H_x , по-видимому, можно объяснить наблюдаемое снижение потенциала ионизации десорбированных изотопов водорода на 0.3-0.5 эВ, обусловленное рекомбинацией атомов водорода на поверхности металлогидрида с последующей десорбцией колебательно-возбужденных молекул [5, 6].

Таким образом, использование уникального сочетания водородосорбционных и эмиссионных свойств данных материалов позволяет снизить энергозатраты на процессы получения атомов и ионов водорода и тем самым открывает новые возможности в повышении газовой и энергетической эффективности электро-физических устройств.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия газового разряда с металлогидридом.

Исследования проводились на установке, собранной на базе стандартной технологической системы ВУП-5М, которая была оснащена масс-спектрометром МХ 7304А. Водоохлаждаемый катод из нержавеющей стали диаметром 40 мм находился под отрицательным потенциалом 240 – 370 В и был покрыт слоем порошка гидридообразующего материала с размером зерен 20 – 50 мкм. Последний представлял собой насыщенный водородом сплав

$Zr_{55}V_{40}Fe_5 + 3\% B_2O_3$ [7], смешанный с теплопроводящим, не образующим устойчивых гидридов наполнителем (медный порошок в количестве 40 масс.%) Заземленный анод цилиндрической формы из нержавеющей стали диаметром 60 мм, срез которого находился на высоте 10 мм над плоскостью катода. Магнитная система располагалась под катодом и создавала азимутально-симметричное поле арочной конфигурации напряженностью $H = 0.03$ Тл.

Магнетронный разряд зажигался в среде водорода. Давление водорода в разрядной камере изменялось в пределах от 70 до 133 Па. Ток разряда варьировался от 50 до 300 мА.

В ходе экспериментов проводились измерения тока (I) и напряжения (U) разряда. Параллельно снимался массовый спектр газа в камере. Оценка давления водорода в камере производилась по высоте пика со значением $m/e = 2$, с использованием предварительно полученной градуировочной кривой.

Эксперименты проводились по следующей методике. В предварительно откаченную камеру с помощью системы напуска подавался водород до давления $P = 93$ Па и зажигался разряд. После этого отключался напуск водорода и перекрывался вакуумный клапан, соединяющий камеру с системой откачки.

Для данного режима характерна высокая стабильность горения разряда в исследованном диапазоне внешних параметров, на протяжении всего времени эксперимента. Увеличение тока разряда, путем повышения вводимой в разряд мощности, приводило к росту давления водорода в камере, а уменьшение тока – к снижению давления рабочего газа. При этом устанавливался стационарный режим горения разряда при новых значениях разрядного тока и соответствующего ему давления водорода в камере. Таким образом, управляя только током разряда магнетрона, можно осуществлять стационарный режим горения последнего при давлении водорода в разрядной камере значительно отличающегося от давления, при котором происходило зажигание. Обнаруженный режим горения магнетронного разряда, управление которым осуществляется только током разряда, в дальнейшем будем называть автостабилизированным по давлению.

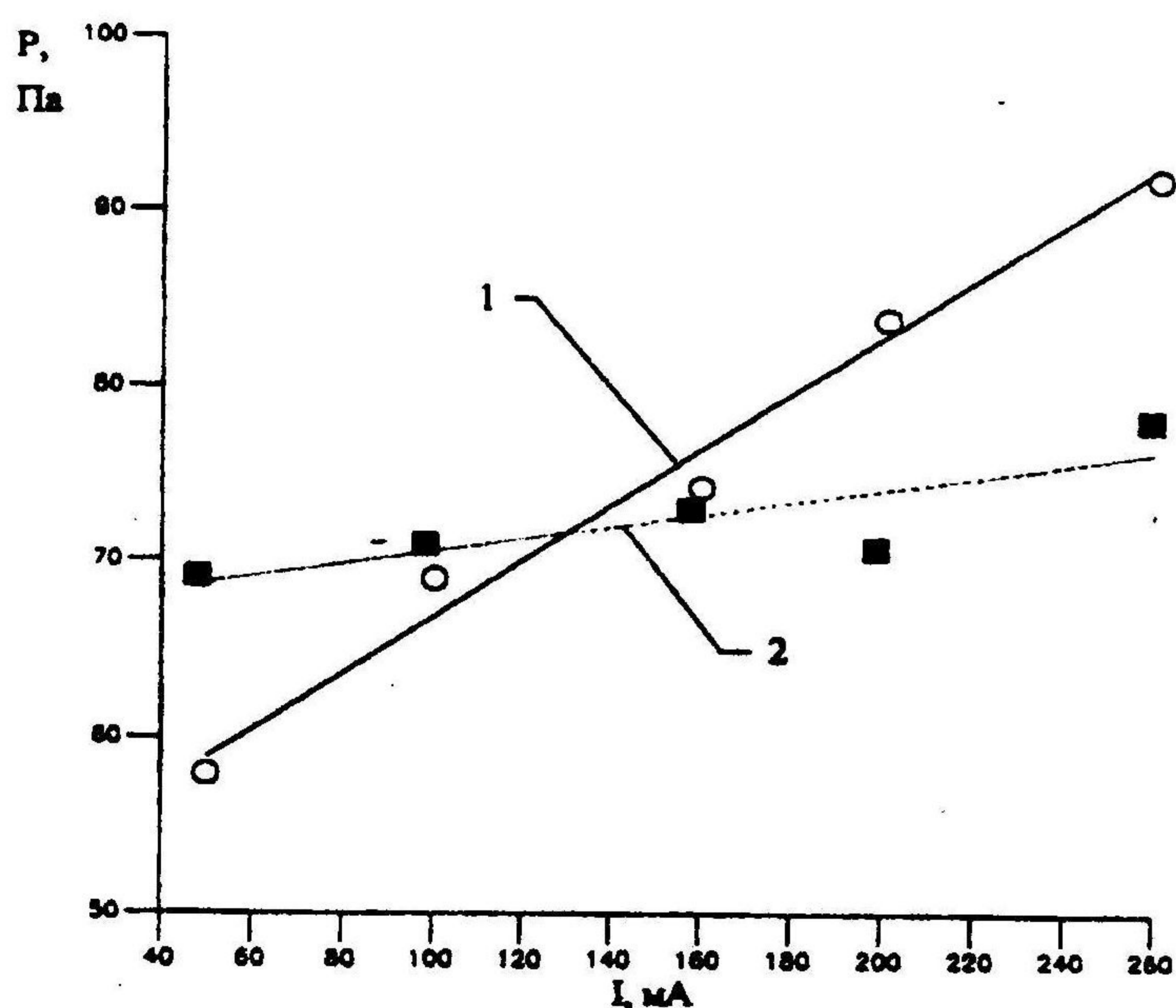


Рис. 1. Зависимость установившегося давления водорода (P) от тока разряда (I): 1 - Катод из гидроксида сплава $Zr_{55}V_{40}Fe_5 + 3\% B_2O_3$. 2 - Катод из нержавеющей стали.

В условиях автостабилизированного по давлению режима горения магнетронного разряда давление рабочего газа (P) имеет линейную зависимость от разрядного тока (I), которая представлена на рис. 1. Такую функциональную связь между током разряда и давлением рабочего газа можно объяснить следующими причинами.

Характерной особенностью разрядов магнетронной геометрии является локализация плотной плазмы вблизи поверхности катода [8]. Это приводит к интенсивной бомбардировке катода ионами и быстрыми атомами водорода. Если в данной области расположен гидридообразующий сплав, то он при этих условиях будет интенсивно насыщаться водородом с образованием гидридов [9].

Этот процесс носит неравновесный характер, т.е. насыщение водородом имеет место даже при давлениях ниже равновесного давления диссоциации соответствующего гидрида. С другой стороны, разогрев катода под действием интенсивной бомбардировки частицами приводит к интенсификации десорбции водорода из металлгидрида и соответствующему повышению давления в камере. В результате устанавливается динамическое равновесие между конкурирующими процессами сорбции и десорбции водорода.

Предложенный механизм согласуется с результатами работы [9], согласно которым взаимодействие гидридообразующих материалов с водородной плазмой приводит к одновременному образованию двух водородосодержащих фаз: богатого водородом гидрида и обедненного водородом твердого раствора на основе исходного сплава. Кроме того, данный механизм позволяет интерпретировать наблюдаемую в ходе эксперимента немонотонную зависимость изменения давления в разрядной камере от времени после снятия напряжения питания магнетрона.

В первые 15-20 минут после выключения магнетрона давление в разрядной камере падало до 30 – 40 Па, а затем наблюдалось его медленное возрастание, до величины 100 – 130 Па (в течение нескольких часов). Как показали контрольные масс-спектрометрические измерения, натекание атмосферы не превышало 0.3 Па/мин и не могло обеспечить наблюдаемую скорость возрастания давления в камере.

После выключения питания магнетрона начинается процесс релаксации металлгидрида к состоянию термодинамического равновесия, который характеризуется не только уменьшением его температуры, но и установлением равновесного давления водорода над его поверхностью. Используемый гидридообразующий геттерный Zr-V-Fe сплав при комнатной температуре имеет низкое равновесное давление водорода над образцом, а поскольку давление в камере значительно выше равновесного, то на начальном этапе релаксации преобладает поглощение водорода сплавом. С другой стороны, вероятно, существующая гидридная фаза со сверхравновесной концентрацией водорода при релаксации образца начинает разлагаться, выделяя водород. Скорость второго процесса медленнее по сравнению с первым, поэтому по мере насыщения водородом первой фазы начальное понижение давления в камере сменяется его ростом.

Поскольку поверхность металлгидрида обладает высокой каталитической активностью [3-6], то наличие металлгидридного катода может привести к существенному изменению состава компонентов плазмы газового разряда. С целью исследования этих изменений снимался масс-спектр газовой среды в разрядной камере.

Типичные масс-спектры нейтральной компоненты плазмы при токе разряда $I = 100$ мА, снятые при напуске водорода из баллона в отсутствие металлгидридного образца (1) и в среде водорода, контактирующего с металлгидридным образцом (2) приведены на рис. 2.

Сопоставление этих спектров показывает, что значения относительных интенсивностей пиков водородных ионов (H^+ , H_2^+ , H_3^+) в обоих случаях остаются близкими, а в составе примесных компонентов наблюдаются существенные отличия. Амплитуда пиков с $m/e = 12-17$ и $m/e = 26-29$ в присутствии металлгидридного образца увеличиваются в несколько раз. Одновременно ток ионов O_2^+ ($m/e = 32$) значительно уменьшается, а для ионов H_2O^+ ($m/e = 18$) изменения интенсивности незначительные.

С целью выяснения влияния химических реакций с образованием радикалов ОН, протекающих на поверхности металлгидрида, на состав газа были проведены контрольные масс-спектрометрические измерения. При термодесорбции водорода из металлгидрида ($T = 700-800$ К) в условиях безмасляной откачки относительные интенсивности примес-

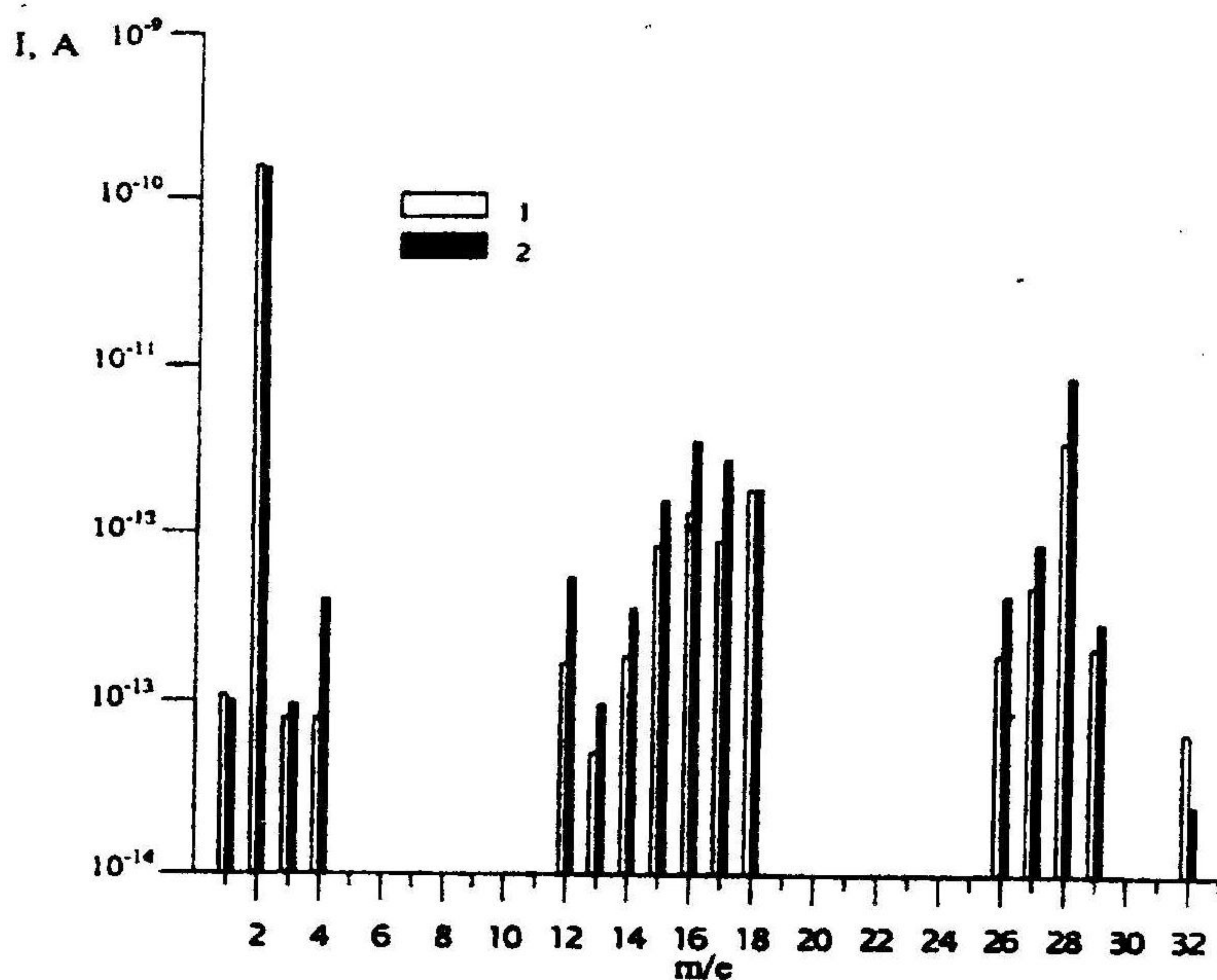


Рис.2. Масс-спектры нейтральной компоненты плазмы при токе разряда 100 мА: 1 - Катод из нержавеющей стали. 2 - Катод из гидрида сплава $Zr_{55}V_{40}Fe_5+3\%B_2O_3$.

водорода (P_i^0) от тока разряда (I), которые представлены на рис.3.

По характеру полученных зависимостей (рис.3) видно, что примесные компоненты могут быть разделены следующим образом.

К первой группе относятся компоненты с массовыми числами $m/e = 12-16$, $26-29$, часть из которых представлена на рис. 3. Они представляют собой главным образом радикалы углеводородных соединений. Особенностью этой группы является немонотонная зависимость отношений P_i/P_i^0 от тока разряда с широким максимумом в районе $I = 100$ мА. При дальнейшем увеличении тока разряда величина P_i/P_i^0 стремится к единице, что означает приближение концентраций данных примесных компонент к значениям, характерным для баллонного водорода.

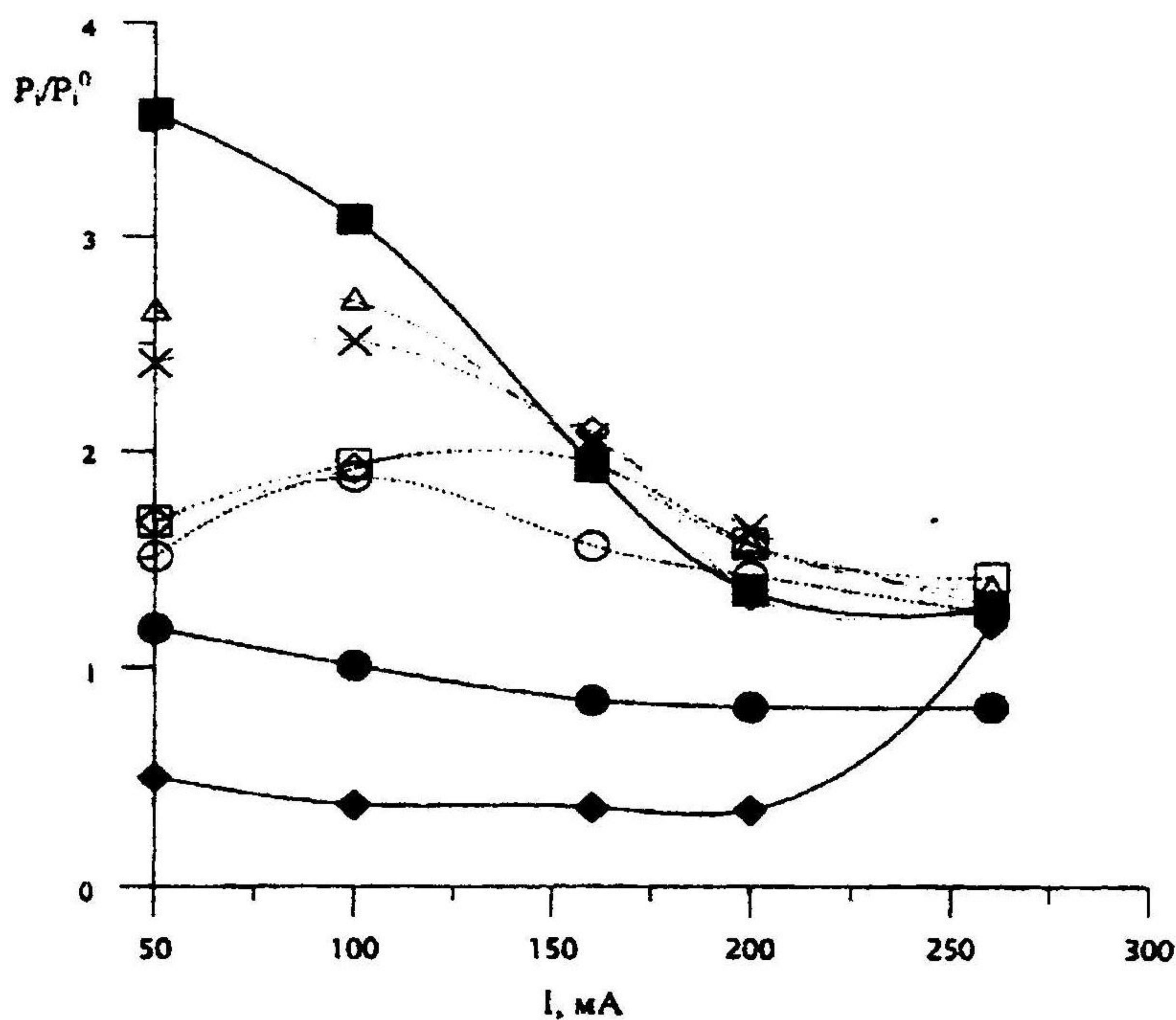


Рис.3. Зависимости отношения P_i/P_i^0 от тока разряда (I):
 \diamond - $m/e = 13$ (CH^+). \blacksquare - $m/e = 17$ (OH^+).
 \square - $m/e = 14$ (N^+, CH_2^+). \bullet - $m/e = 18$ (H_2O).
 \circ - $m/e = 15$ (CH_3). \times - $m/e = 28$ ($N_2^+, CO^+, C_2H_4^+$).
 Δ - $m/e = 16$ (O^+, CH_4^+). \blacklozenge - $m/e = 32$ (O_2^+).

ных компонентов соответствующих 17,18 а.е.м., незначительно изменяются по сравнению с разрядом при напуске водорода без металлогидридного образца.

Таким образом, изменения в масс-спектрах нейтральной компоненты разряда при наличии металлогидридного катода обусловлены элементарными процессами, протекающими в плазме разряда.

С целью определения области параметров разряда, при которых наблюдаются значительные изменения химического состава, из масс-спектрометрических данных были построены зависимости отношений парциальных давлений компонент газовой фазы в присутствии металлогидридного образца (P_i) к аналогичным значениям при напуске

Для компонент с массовыми числами 17, 18 и 32, соответствующим радикалу ОН, молекуле Н₂О и молекулярному кислороду О₂, характерно монотонное изменение P_i/P_i^0 по мере роста тока разряда, причем для относительной концентрации радикала ОН (и в меньшей мере для Н₂О) данная зависимость является убывающей, а в случае молекулярного кислорода — возрастающей при $I > 200$ мА. Так же, как и для компонентов первой группы, по мере увеличения тока разряда наблюдается тенденция приближения P_i/P_i^0 к единице. В присутствии металлотирида парциальное давление ОН примерно во столько же раз выше, во сколько парциальное давление О₂ ниже соответствующих значений для водорода, напускаемого из баллона. Однако отношение P_i/P_i^0 для паров воды во всем диапазоне токов разряда остается близким к единице. Это можно связать с интенсификацией процессов образования ОН из свободного кислорода и водорода в присутствии металлотирида.

Наблюдаемые эффекты обусловлены интенсификацией плазмо-химических процессов, протекающих как на поверхности металлотирида, так и в прикатодной области газового разряда. Ранее авторами [10] было показано, что термодесорбция водорода из металлотирида сопровождается эмиссией колебательно-возбужденных молекул Н₂ в количествах, заметно превышающих равновесные, поэтому наличие таких частиц стимулирует различные плазмо-химические реакции с участием водорода в объеме разряда и приводит к изменению компонентного состава газовой фазы. Однако по мере увеличения разрядного тока и связанного с ним увеличения давления рабочего газа возрастает скорость V-T и R-T релаксации возбужденных молекулярных частиц, в результате чего реакции, инициируемые возбужденными частицами, ингибируются и компонентный состав газовой фазы приближается к составу, характерному для разряда в среде баллонного водорода при отсутствии металлотирида.

В результате проведенных исследований обнаружен автостабилизированный по давлению режим горения магнетронного разряда с металлотиридным катодом. Особенностью этого режима является линейная зависимость давления водорода от единственного внешнего параметра — тока разряда. Для данного режима характерна высокая стабильность горения разряда в исследованном диапазоне параметров (по току разряда от 50 до 300 мА и соответствующего ему изменению давления водорода от 70 до 133 Па).

Применение металлотиридного катода приводит к интенсификации плазмохимических реакций с участием водорода в объеме разряда. При этом наблюдаются существенные изменения химического состава нейтральной компоненты плазмы разряда в широком диапазоне значений разрядного тока 50–200 мА. Дальнейшее увеличение разрядного тока ($I > 200$ мА) приводит к исчезновению данных изменений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.А. Яртись, І.Ю.Завалій, М.В.Лотоцький, І.І.Булик, П.Б.Новосад, Ю.Ф.Шмалько. Сплави на основі Zr-V-Fe – ефективні поглиначі водню. – Фіз.-хім. механіка матеріалів, 1991, т. 27, № 2, с. 26-35.
- [2] Ю.Ф.Шмалько, В.В.Соловей, М.В.Лотоцький, Е.В.Ключко. Металлотиридно-вакуумные технологии для физико-энергетических систем. – ВАНТ. Сер. Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент), 1994, вып. 1/27/ , с. 13-19.
- [3] А.Н.Подгорный, В.В.Соловей, Ю.Ф.Шмалько, М.В.Лотоцький, А.М.Прогни-мак, С.Е.Питулько, С.Б.Валуйская. Активирование водорода в системах водород – гидрид интерметаллида. – ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1987, вып. 1, с. 68-72.

- [4] С.А.Галчанская, В.В.Дорохов, Н.Ф.Лазарев, М.В.Лотоцкий, В.В.Соловей, Ю.Ф.Шмалько. Исследование процесса “активирования” водорода металлгидридами. I. Масс-спектрографический анализ плазмы тлеющего разряда. – ВАНТ. Сер. Ядерная техника и технология, 1989, вып.1, с. 55-58.
- [5] С.Б.Валуйская, М.В.Лотоцкий, Л.П.Скрипаль, В.В.Соловей, Ю.Ф.Шмалько. Исследование процесса “активирования” водорода металлгидридами. II. Масс-спектрометрическое определение потенциала и сечения ионизации водорода. – Там же, с. 58-61.
- [6] Yu.F.Shmal'ko, Ye.V.Klochko and M.V.Lototsky. Influence of isotopic effect on the shift of the ionization potentials of hydrogen desorbed from metal hydride surface. – Int. J. Hydrogen Energy, 1996, vol.21, No. 11/12, p.1057-1059.
- [7] V.A.Yartys', I.Yu.Zavaliy, M.V.Lototsky, A.B.Ryabov and Yu.F.Shmal'ko. Oxygen-, boron- and nitrogen-containing zirconium-vanadium alloys as hydrogen getters with enhanced properties. – Z. Phys. Chem. , 1994, Bd. 183, s.485-489.
- [8] Б.С.Данилин, В.К.Сырчин. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982.- 72 с.
- [9] В.Н.Вербецкий, М.В.Лотоцкий, С.В.Митрохин, К.Н.Семенов. Взаимодействие интерметаллических соединений с водородом в плазме тлеющего разряда. – Вестник Московского университета, сер. 2, химия, 1983, т.24, № 4, с.414-418.
- [10] Yu.F.Shmal'ko, V.V.Solovey, M.V.Lototsky and Ye.V.Klochko. Mass spectrometry determination of vibrationally excited states of molecules of hydrogen desorbed from the surface of metal hydrides. – Int. J. Hydrogen Energy, 1995, vol.20, No. 5, p.357-360.