

УДК 621.785.532

ВЕРОЯТНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБПРОЦЕССОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

И.М. ПАСТУХ, Г.Н. СОКОЛОВА

*Хмельницкий национальный университет
Институтская, 11, Хмельницкий, 29016, Украина*

Поступила в редакцию 15 июня 2015

Приведены аналитические выражения для расчета вероятностных характеристик наиболее весомых субпроцессов при азотировании в тлеющем разряде, полученные на основе результатов обработки экспериментальных данных.

Ключевые слова: тлеющий разряд, субпроцессы, вероятность.

Введение

Модификация поверхности металлов с применением технологий, использующих для интенсификации процесса электрический разряд в газовой среде низкого давления, позволяет реализовать концепцию управляемости результатами обработки в зависимости от требований предстоящей эксплуатации. Однако на практике параметры модификации в тлеющем разряде (АТР) выбираются в основном, руководствуясь экспериментальной базой данных, полученных путем технологических проб, возможно даже оптимизированных по тем или иным критериям, однако мало приспособленной к автоматизированному проектированию параметров процесса и прогнозированию заданных конечных показателей модификации. Кроме того, метод технологических проб сравнительно дорогой, особенно в тех случаях, когда нужно оптимизировать режим обработки деталей, имеющих сложную форму, локальные исключения поверхности. Учитывая указанные недостатки традиционных методов, предложена модель [1], в которой главными факторами формирования падающего на деталь (катод) потока (ПП) являются элементарные субпроцессы в области катодного падения (ОКП) электрического разряда в газе (ЭРГ). Модель следует квалифицировать как мультипроцессную, то есть такую, в которой учитывается достаточно обширный круг субпроцессов в ОКП. Исследование более тонкого механизма АТР на основе подобной модели открывает путь к практическому использованию его дополнительных потенциальных возможностей.

Вероятность субпроцессов в ОКП характеризуется сечением, которое рассчитывается с помощью аналитических зависимостей. Несмотря на наличие в литературе значительного объема экспериментальных данных по этим характеристикам [2–9], в большинстве случаев они за небольшим исключением непригодны для применения в аналитических моделях. В некоторых случаях приведены формулы, однако они слишком сложны по методологии расчета или не всегда адекватно отображают экспериментальный материал, упрощенные же уравнения неточно учитывают индивидуальные особенности поведения отдельных компонентов газовой среды. Например, потенциал ионизации аргона больше, чем у азота, но сечение с ростом энергии увеличивается более стремительно и достигает больших значений в максимуме, а в универсальных зависимостях эти субпроцессы развивались бы параллельно [9].

Целью настоящей работы является обработка экспериментальных данных и получение аналитических зависимостей для расчета важнейшего показателя вероятности субпроцессов – сечения.

Методика исследований

Имеющиеся экспериментальные данные [2–9], представленные, как правило, в виде графиков обрабатывались по условию минимизации суммы квадратов отклонений значений сечений, приведенных в источниках, от результатов расчета по предполагаемым аналитическим зависимостям. При этом контролировалось корреляционное отношение. Далее расчетные значения выборочно сопоставлялись в реальном диапазоне аргументов с контрольными значениями в литературных источниках. При этом с позиций практического применения полученных зависимостей ориентировались на модификацию поверхности металлов, в частности – азотирование в тлеющем разряде.

Результаты исследований

1. *Ударная ионизация.* Экспериментальные данные зависимости сечения ударной ионизации $\sigma_{иу}$ (м^2) от энергетических характеристик активных частиц (в области типичных для АТР значений) [3, с. 60; 8, с. 201] могут быть отобраны в виде

$$\sigma_{иу} = a \cdot 10^{-26} (V - V_I) \cdot \exp\left(-b \left(\frac{V - V_I}{10^6}\right)^c\right),$$

где V – скорость электрона, м/с; V_I – скорость электрона, соответствующая потенциалу ионизации; для компонентов газовой среды, реально применяемых в АТР, она имеет значения: молекулярный азот – $V_I = 2,343 \cdot 10^6$ м/с, аргон – $V_I = 2,358 \cdot 10^6$ м/с, молекулярный водород – $V_I = 2,327 \cdot 10^6$ м/с, атомарный азот – $V_I = 2,259 \cdot 10^6$ м/с, атомарный водород – $V_I = 2,187 \cdot 10^6$ м/с; a , b , c – числовые коэффициенты, значения которых приведены в табл. 1 (единицы измерения, согласующие размерность результата, для компактности не приводятся).

Таблица 1. Коэффициенты для расчета сечения ударной ионизации

Компонент	Источник, пределы энергии	Уравнение	a	b	c
Азот молекулярный N_2	[8, с. 201], $\epsilon \leq 1150$ eV	Точное	1,692	0,185	1,082
		Упрощенное	1,95	0,2	1,1
Аргон атомарный Ar	[8, с. 201], $\epsilon \leq 1200$ eV	Точное	7,999	1,164	0,519
		Упрощенное	6,6	1	0,555
Азот молекулярный N_2	[3, с. 60], $\epsilon \leq 200$ eV	Точное	1,471	0,085	1,498
		Упрощенное	1,5	0,085	1,5
Аргон атомарный Ar	[3, с. 60], $\epsilon \leq 200$ eV	Точное	4,065	0,477	0,83
		Упрощенное	4	0,5	0,8
Водород молекулярный H_2	[3, с. 60], $\epsilon \leq 200$ eV	Точное	1,142	0,409	0,972
		Упрощенное	1,2	0,4	1
Водород молекулярный H_2	[3, с. 60], $\epsilon \leq 750$ eV	Точное	1,988	0,877	0,644
		Упрощенное	2	0,85	0,667
Азот молекулярный N_2	[3, с. 60], $\epsilon \leq 750$ eV	Точное	1,799	0,245	0,976
		Упрощенное	2	0,25	1
Азот атомарный N	[9, с. 181], $\epsilon \leq 270$ eV	Точное	0,77301	34	10
Водород атомарный H	[9, с. 181], $\epsilon \leq 270$ eV	Точное	0,8787	9,3	2,5

Сечение ударной ионизации атомарных компонентов может быть рассчитано с учетом методики, изложенной в [9], по формуле: $\sigma_{иу} = a \cdot 10^{-20} \left(\frac{V^2 - V_I^2}{V^2}\right)^{1,5} \cdot \frac{b}{(V^2 - V_I^2)/V_I^2 + c}$.

2. *Ступенчатая ионизация.* Сечение ступенчатой ионизации (м^2) [3, с. 67] определяется по формуле: $\sigma_{ис} = a_c \cdot 10^{-20} (2,843 \cdot 10^{-12} \cdot V^2 - b_c)$, где a_c , b_c – числовые коэффициенты, значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты для расчета сечения ступенчатой ионизации

Компонент	a_c	b_c
Аргон Ar	0,2	11,5
Водород H_2	0,076	8,7
Азот N_2	0,085	6,2

3. *Рекомбинация.* Отмечается [2–4, 6, 9], что при концентрации частиц в газовой среде $n < 10^{13} \text{ см}^3$ преобладают процессы радиационной рекомбинации, при больших концентрациях порядка $n > 10^{17} \text{ см}^3$ основной становится ударная рекомбинация. Диссоциативная рекомбинация играет существенную роль в низкотемпературной молекулярной плазме. Фоторекомбинация имеет значение, если отсутствуют другие двухчастичные процессы, при малой концентрации электронов, не способствующей более-менее заметной тройной рекомбинации. Для определения типа рекомбинационных явлений рассмотрим состояние ионизированной газовой среды с параметрами, характерными для АТР. При давлении $p = 1$ торр и температуре $T = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773 \text{ }^\circ\text{K}$ концентрация частиц в газе определится по формуле $n = 9,658 \cdot 10^{18} p/T = 1,25 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Плотность электронного тока на анодной границе ОКП: $j_{ec} = q_e n_{e\delta} V_{se\delta}$, где q_e – заряд электрона, $q_e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ А}\cdot\text{с}$; $n_{e\delta}$ – концентрация электронов на анодной границе ОКП; $V_{se\delta}$ – скорость дрейфа электронов под воздействием поля на анодной границе ОКП.

Максимальная плотность тока в экспериментах с реальным АТР составляла $j_{ec} = 140 \text{ А/м}^2$, номинальные же значения плотности тока в типичных процессах модификации находятся в пределах $j_{ec} = 10 - 20 \text{ А/м}^2$.

Подвижность электронов на анодной границе ОКП: $\mu_{e\delta} = q_e / m_e \bar{V}_e C_p p \sigma_{vce}$, где m_e – масса электрона, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$; \bar{V}_e – средняя скорость электрона на анодной границе ОКП, где энергия электронов стабилизируется и соответствует их энергии в положительном столбе $\epsilon_{пс} = 1-2 \text{ эВ}$ [3, с. 359], а средняя скорость имеет значение порядка $\bar{V}_e = 0,839 \cdot 10^6 \text{ м/с}$; C_p – константа концентрации компонента, при постоянной Больцмана $k = 1,381 \cdot 10^{23} \text{ Дж/к}$ и типичной температуре газовой среды $T = 773 \text{ К}$ константа концентрации компонента $C_p = 9,368 \cdot 10^{19} \text{ с}^2/\text{кг}\cdot\text{м}^2$, σ_{vce} – сечение столкновений электронов с частицами газа, в газовой среде с преобладанием молекулярного азота $\sigma_{vce} = 11,32 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Таким образом, подвижность электронов при выбранных условиях $\mu_{e\delta} = 209,8 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Напряженность поля в положительном столбе $E_{пс} \approx -1,5 \text{ В/см} = 100-150 \text{ В/м}$ [7]; приняв напряженность поля на анодной границе ОКП равной $E(\delta) = 100 \text{ В/м}$, скорость дрейфа электронов в поле $V_{se\delta} = \mu_{e\delta} E(\delta) = 2,098 \cdot 10^4 \text{ м/с}$. Тогда концентрация электронов на границе ОКП при плотности тока $j_{ec} = 10-20 \text{ А/м}^2$: $n_e = j_{ec\delta} / q_e V_{se\delta} = (0,0297-0,0595) \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$, а степень ионизации $\alpha = (2,38-4,76) \cdot 10^{-7}$. Неуравновешенной газоразрядной плазмой считается слабоионизованный газ при степени ионизации $\alpha = 10^{-8}-10^{-6}$ [2, с. 72]. Обычная температура электронов при этом порядка 1 эВ, что соответствует принятым выше условиям, со значительным отрывом температуры электронов от температуры газа. При столь низкой степени ионизации основной вид рекомбинации – ударная, так как для фоторекомбинации, когда столкновения должны происходить с периодом не меньше времени гашения возбуждения или для тройной рекомбинации условий нет.

4. *Ударная рекомбинация.* Справочные материалы, касающиеся ударной рекомбинации, используют в качестве основного показателя коэффициент ударной рекомбинации β . Примененная в этой работе методика базируется на однотипном показателе, характеризующем вероятность тех или других субпроцессов – их сечения. Для перехода от коэффициента ударной рекомбинации к сечению учтем, что изменение количества электронов в слое в результате ударной рекомбинации dz_{ep} может определяться как через сечение, так и через коэффициент рекомбинации, исходя из того, что скорость изменения количества электронов в

результате рекомбинации составляет: $\frac{dn_{ep}}{dt} = -\beta n_e n_+$, где n_e , n_+ – соответственно

концентрации электронов и положительных ионов: $dz_{ep} = -n_+ n_e (\bar{V}_e)^2 \sigma_{yp} s \cdot dt = -\beta n_+ n_e V_{se} s \cdot dt$, σ_{yp} – сечение ударной рекомбинации (м^2); s – единичная площадь основы объема, в котором проходит рекомбинация.

Таким образом, сечение ударной рекомбинации может определяться через ее коэффициент $\sigma_{yp} = \beta / \bar{V}_e$.

Известны справочные материалы [5, с. 270], в которых оперируют не коэффициентом ударной рекомбинации, а его отношением к концентрации электронов как функцией энергии электронов $K_{\beta ne} = \beta/n_e$ ($\text{м}^6/\text{с}$).

Обработка материалов из упомянутых источников дает следующие уравнения для определения отношения коэффициента ударной рекомбинации к концентрации электронов (следует применять точные значения коэффициентов):

$$\begin{aligned} & \text{– для азота: } K_{\beta ne} = 10^{-33} \left(0,5 - 0,49442973 \left(V \cdot 10^{-6} - 0,174 \right)^{0,01528712} \right); \\ & \text{– для аргона: } K_{\beta ne} = 10^{-33} \left(0,5 - 0,494152632 \left(V \cdot 10^{-6} - 0,174 \right)^{0,01502406} \right). \end{aligned}$$

5. *Рекомбинация атомарных ионов.* В плазме умеренной и низкой плотности превалирует двухчастичная рекомбинация [9, с. 123], для которой в соответствии с приведенной там же методикой рассчитывается скорость диэлектронной рекомбинации ($\text{м}^3/\text{с}$):

$$x_d = 10^{-19} \cdot A_d \cdot \left(\frac{124,454}{T_e} \right)^{1,5} \cdot \exp \left(-\frac{124,454}{T} \cdot b_d \right) = \bar{V}_e \sigma_{\text{др}},$$

где A_d , b_d – коэффициенты, которые для атомарного азота соответственно равны 20 и 0,19, для атомарного водорода – 36,7 и 0,72 [9, с. 238–239]; T_e – температура электронов в энергетических единицах измерения (эВ): $T_e = 2,8428 \cdot 10^{-12} (\bar{V}_e)^2$, $\sigma_{\text{др}}$ – сечение диэлектронной рекомбинации, м^2 .

Расчеты показывают, что в диапазоне реально возможных при АТР скоростей электронов $(2\text{--}6) \cdot 10^6$ м/с сечение диэлектронной рекомбинации атомарных ионов на 6–12 порядков меньше сечений ионизации этих же компонентов, потому для упрощения эти элементарные процессы допустимо не учитывать.

6. *Диссоциативная рекомбинация.* Диссоциативная рекомбинация характерна, в первую очередь, для молекулярного азота и проходит по схеме $e + M^+ = A + A$ (M^+ – положительный молекулярный ион, A – компонент в атомарном состоянии). Коэффициент диссоциативной рекомбинации слабо уменьшается с ростом энергии электронов, поэтому можно принять его при энергии электронов $\varepsilon = 1$ эВ равным $\beta_{\text{др}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ $\text{м}^3/\text{с}$ [2, с. 152]. Тогда при скорости электронов в диапазоне $(0,5931\text{--}5) \cdot 10^6$ м/с, что соответствует их энергии 1–70 эВ, сечение диссоциативной рекомбинации $\sigma_{\text{др}} = (2,7\text{--}0,32) \cdot 10^{-25}$ м^2 , которое, таким образом, на 5 порядков меньше сечения ударной ионизации. Это дополнение допускает в первом приближении не учитывать диссоциативную рекомбинацию как составляющую баланса заряженных частиц, однако в последующем при более точных расчетах подобное упрощение желательно не применять.

7. *Диссоциация молекул электронным ударом.* Сечение диссоциации электронным ударом (м^2) в зависимости от скорости электрона на основе экспериментальных данных [3, с. 76] моделируется уравнениями: для молекулярного азота N_2 , точная формула:

$$\sigma_{\text{деу}} = 1,8325 \cdot 10^{-20} \left(V \cdot 10^{-6} - 1,7574 \right)^3 \cdot \exp \left(-1,1068 \left(V \cdot 10^{-6} - 1,7574 \right) \right);$$

$$\text{– упрощенная формула: } \sigma_{\text{деу}} = 1,85 \cdot 10^{-20} \left(V \cdot 10^{-6} - 1,7574 \right)^3 \cdot \exp \left(-1,1 \left(V \cdot 10^{-6} - 1,7574 \right) \right);$$

– для молекулярного водорода, точная зависимость:

$$\sigma_{\text{деу}} = 2,0436 \cdot 10^{-20} \left(V \cdot 10^{-6} - 1,6776 \right) \cdot \exp \left(-0,9272 \left(V \cdot 10^{-6} - 1,6776 \right)^{1,32998} \right);$$

упрощенная формула:

$$\sigma_{\text{деу}} = 2,15 \cdot 10^{-20} \left(V \cdot 10^{-6} - 1,6776 \right) \cdot \exp \left(-0,9 \left(V \cdot 10^{-6} - 1,6776 \right)^{1,35} \right).$$

8. *Резонансная перезарядка.* Сечение резонансной перезарядки может определяться по формуле [3, с. 49]:

$$\sigma_{pn} = \pi a^2 \frac{I_H}{I} \ln^2 \left(\frac{100V_0}{V_+} \sqrt{\frac{I_H}{I}} \right), \quad (1)$$

где V_0 – скорость электрона на первой боровский орбите, $V_0 = 2,19 \cdot 10^6$ м/с; πa^2 – площадь первой боровской орбиты, $\pi a^2 = 0,88 \cdot 10^{-20}$ м²; I_H – потенциал ионизации атомарного водорода, $I_H = 13,6$ эВ; I – потенциал ионизации компонента (для атомарного аргона – 15,8 эВ, для атомарного азота – 14,5 эВ, для молекулярного азота – 15,6 эВ, для молекулярного водорода – 15,4 эВ); V_+ – скорость иона, которая определяется через его энергию $V_+ = K_{VE}(\varepsilon)^{0,5}$ при числовом коэффициенте K_{VE} в м/с: для аргона – $2,195 \cdot 10^3$, для молекулярного азота – $2,622 \cdot 10^3$, для атомарного азота – $3,708 \cdot 10^3$, для молекулярного водорода – $9,78 \cdot 10^3$ и для атомарного водорода – $13,83 \cdot 10^3$.

В указанном источнике отмечается, что расчет по формуле (1) может давать относительно большое отклонение от действительных значений сечения (порядка 50 %). В [6, с. 219] приведены несколько другие значения, которые при энергиях порядка до 10 эВ отличаются от рассчитанных по формуле (1) примерно в такой же мере. Сведение данных из разных источников, в том числе – использование значений асимптот [3, с. 47] в качестве базовых точек привязки зависимостей, приводит к формуле общего вида, по которой с учетом коэффициентов, приведенных в табл. 3, определяется сечение резонансной перезарядки ионов на собственных атомах или молекулах соответственно в м²: $\sigma_{pn} = a_{pn} V_+^{-b_{pn}} \cdot 10^{-20}$.

9. *Упругие столкновения электронов с частицами газа.* Сечение упругих столкновений (рассеивание электронов нейтральными атомами) на основе материалов, которые приведены в [3, 8], зависит от сорта газа и скорости электронов. Характер зависимостей почти для всех газов имеет вид функции с относительно узким, но стремительным экстремумом, который в дальнейшем переходит в участок незначительного влияния энергии электрона вплоть до потенциала ионизации.

Таблица 3. Коэффициенты для определения сечения резонансной перезарядки

Компонент газовой среды	Точное уравнение		Упрощенная зависимость	
	a_{pn}	b_{pn}	a_{pn}	b_{pn}
Аргон атомарный Ar	190,3891	0,1769	190	0,18
Водород атомарный H	384,5755	0,2314	395	0,24
Азот атомарный N	210,1672	0,1827	200	0,18
Азот молекулярный N ₂	213,9094	0,1868	215	0,19
Водород молекулярный H ₂	272,5858	0,2124	255	0,21

Аналитически эти зависимости имеют вид (сечение определяется в м²):

$$- \text{ для молекулярного азота: } \sigma_{ceN_2} = \left(6 + 38 \cdot (\bar{V}_e \cdot 10^{-6} - 0,08) \cdot \exp(-0,95 \bar{V}_e \cdot 10^{-6}) \right) \cdot 10^{-20},$$

$$- \text{ для аргона: } \sigma_{ceAr} = \left(4 + 11,845 \cdot \bar{V}_e \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-0,093(\bar{V}_e \cdot 10^{-6})^{2,293}) \right) \cdot 10^{-20},$$

- для молекулярного водорода:

$$\sigma_{ceH_2} = \left(4,528 + 11,056 \cdot (\bar{V}_e \cdot 10^{-6} + 0,6) \cdot \exp(-0,105(\bar{V}_e \cdot 10^{-6} + 0,6)^{3,621}) \right) \cdot 10^{-20}.$$

Для сложных газовых сред оперируют приведенным сечением упругих столкновений:

$$\sigma_{vce} = \sum_1^i K_{pWi} \cdot \sigma_{ceWi}, \quad \text{где } \sigma_{ceWi} - \text{ сечение упругих столкновений электрона с частицами}$$

произвольного компонента; K_{pWi} – коэффициент объемной доли компонента в газовой среде; i – количество компонентов в газовой среде.

Относительно других субпроцессов следует отметить, что неупругие столкновения ионов с атомами и молекулами, которые приводили бы к их возбуждению и ионизации, сколь-нибудь существенной роли не играют, поскольку для этого ион должен иметь скорость порядка скорости электрона на первой орбите ($\sim 10^6$ м/с). Но подобные значения скорости соответствуют энергии в несколько десятков–сотен килоэлектронвольт, что в исследуемых технологиях невозможно. Кроме того, известно, что электрону пройти область неупругих

потерь значительно проще, поскольку сечение возбуждения по порядку величин $\sim 10^{-21}$ м² – намного меньше сечения упругих столкновений ($\sim 10^{-19}$ м²). Столкновения типа электрон-электрон, электрон-ион в зависимости от температуры и других условий более-менее заметны при степени ионизации 10^{-4} – 10^{-2} . При реальной отмеченной выше степени ионизации столкновения заряженных частиц существенной роли также не играют. Для образования негативных ионов необходимо иметь в газовой среде кислород, что уже по самому принципу технологического процесса АТР недопустимо, чем и объясняется наличие устройств удаления кислорода и влаги в системе подготовки газовой смеси.

Заключение

Проведенный анализ позволяет определить весомость каждого из субпроцессов, характерных для азотирования в тлеющем разряде, и, таким образом, сформировать модель управляемости модификацией поверхности металлов с учетом, прежде всего, условий и требований предстоящей эксплуатации.

Полученные аналитические выражения в первую очередь могут быть применены в программном обеспечении систем управления процессом азотирования, причем – с обеспечением возможности оптимизации технологических режимов.

На основе представленного материала в инженерной и научной практике рассчитываются критерии, характеризующие формирование фазовой структуры поверхностных слоев металлов, модифицированных азотированием в тлеющем разряде.

PROBABILISTIC CHARACTERISTICS OF SUBPROCESSES IN A GLOW DISCHARGE

I.M. PASTUKH, G.N. SOKOLOVA

Abstract

As a result of analyzing experimental data, analytical expressions were developed for calculating the probabilistic characteristics of the most tangible subprocesses during nitriding in a glow discharge.

Keywords: glow discharge, subprocess, probability.

Список литературы

1. *Пастух И.М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. Харьков, 2006.
2. *Райзер Ю.П.* Основы современной физики газоразрядных процессов. М., 1980.
3. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М., 1987.
4. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М., 1982.
5. *Смирнов Б.М.* Ионы и возбужденные атомы в плазме. М., 1974.
6. *Смирнов Б.М.* Введение в физику плазмы. М., 1982.
7. *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизированного газа. М., 1978.
8. *Мирдель Г.* Электрофизика. М., 1972.
9. *Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А.* Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М., 1979.