

В.А. ЖОВТЯНСЬКИЙ,¹ О.В. АНІСІМОВА²¹ Інститут газу НАН України

(Вул. Дегтярівська, 39, Київ 03113; e-mail: zhovt@ukr.net)

² НТУУ "Київський політехнічний інститут"

(Пр. Перемоги, 37, Київ 03056)

КІНЕТИКА ПЛАЗМОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ АТОМІВ АЗОТУ В ЖЕВРІЮЧОМУ РОЗРЯДІ В СУМІШІ АЗОТ–АРГОН

УДК 537.525

Розглянуто задачу визначення вмісту атомарного азоту як активної компоненти, відповідальної за ефективність технологій модифікації поверхні металів у плазмі стаціонарного жевріючого розряду (ЖР) низького тиску в суміші азот–аргон, широко застосовуваних у цих технологіях. Баланс концентрації атомів азоту включає їхню генерацію дисоціацією прямим електронним ударом молекулярного азоту та взаємодією останнього з аргоном у метастабільних станах і втрати у дифузійних процесах з подальшою гетерогенною рекомбінацією на катоді ЖР. Вплив складу суміші на продукування атомарного азоту визначався розрахунковим шляхом, а параметри плазми – експериментально, зондовим методом. Функція розподілу електронів за енергіями визначалась чисельним інтегруванням рівняння Больцмана, записаного в двоچленному наближенні для суміші молекулярного азоту й аргону.

Ключові слова: жевріючий розряд, плазмохімічні реакції, дифузійні процеси, рівняння Больцмана, зондова діагностика, атомарний азот.

1. Вступ

Одним із методів поліпшення властивостей конструкційних матеріалів є хіміко-термічна обробка (ХТО) їхньої поверхні, зокрема – азотування, яке забезпечує підвищення твердості, зносостійкості, межі утоми й корозійної стійкості [1]. Технологічно воно полягає в насиченні поверхневого шару металевих виробів азотом. У випадку традиційного азотування вироби нагріваються в печах в атмосфері аміаку при температурі 500–600 °С; при цьому аміак частково дисоціює на атомарні водень і азот. Останній адсорбується поверхнею металу й дифундує в кристалічну ґратку, послідовно утворюючи певні азотисті фази в глибині металу. Вони, власне, і забезпечують особливі властивості модифікованої поверхні металу.

Плазмові методи азотування передбачають взаємодію з поверхнею металів атомарних частинок азоту, що одержуються у низькотемпературній плазмі заданого складу [2]. З точки зору загальних методів ХТО плазма в цьому випадку є технологічною насичуючою атмосферою, що впливає на поверхню оброблюваного металу. Для її формування може використовуватись, зокрема, аномальний жевріючий розряд (ЖР) у розрідженій атмосфері азоту (або його суміші з іншими газами, переважно – з аргоном). Однією з переваг такого розряду є максимальна рівномірність технологічної дії на поверхню виробу, що обробляється, навіть, якщо вона має складну геометричну форму з ввігнутими ділянками. Це досягається завдяки використанню виробів у режимі катода; в умовах аномального ЖР – на відміну від нормального – катодна пляма повністю покриває їхню поверхню. В цій плямі

© В.А. ЖОВТЯНСЬКИЙ, О.В. АНІСІМОВА, 2014

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 12

1155

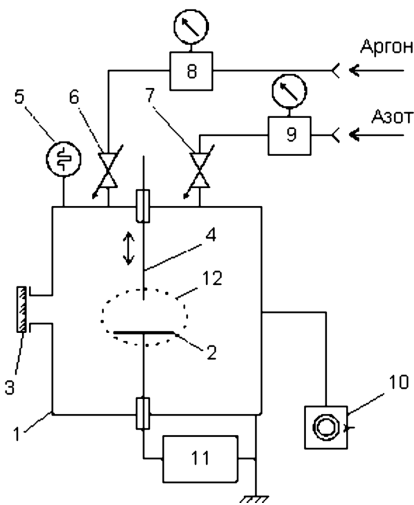


Рис. 1. Схема установки для азотування в жевріючому розряді: 1 – вакуумна камера; 2 – предметний столик (катод); 3 – спостережне вікно; 4 – зонд; 5 – манометричний перетворювач ПМТ-6-3; 6, 7 – дозувальні вентилі; 8, 9 – регулятори тиску; 10 – насос форвакуумний; 11 – блок живлення розряду; 12 – робоча зона розряду

формується катодний шар з високим падінням потенціалу між плазмою ЖР й поверхнею виробу [3]. Крім того, що цей потенціал є джерелом утворення власне плазми, він забезпечує також підтримання двох важливих технологічних функцій за рахунок значного прискорення іонів у напрямку катода-виробу. Це, по-перше, ефективне очищення поверхні іонами, що її бомбардують (воно здійснюється як попередній до азотування етап у розрідженій атмосфері аргону). По-друге – нагрівання виробів до температури $T_k = 810\text{--}820\text{ K}$, що є важливим для оптимального процесу азотування в їхньому приповерхневому об'ємі.

В останні роки основну роль в дифузійному насиченні поверхні металу азотом відводять атомарному азоту – зокрема, в метастабільному стані [3, 4]. Саме тому ми досліджуємо плазмоутворюючі суміші азоту з домішкою аргону, який сприяє ефективній генерації атомів азоту [5]. В попередніх роботах [6, 7] було оцінено умови, які забезпечують максимальну ефективність процесу азотування з точки зору оптимізації процентного співвідношення компонент суміші. В даній роботі виконана подальша деталізація плазмохімічних реакцій утворення атомарного азоту та враховані його дифузійні втрати у загальному балансі процесу.

2. Об'єкт досліджень

2.1. Феноменологія процесу азотування

Аналіз процесів, відповідальних за формування технологічної атмосфери в процесі азотування, здійснюється в цій роботі з урахуванням особливостей функціонування технологічної установки [2] і частково ґрунтується на отриманих у ній експериментальних результатах. Вона включає вакуумну камеру діаметром 50 см і такої самої висоти, у центрі об'єму якої розташовано молибденовий предметний столик діаметром 4 см; на ньому розміщуються зразки, що обробляються, – загалом вони є катодом (рис. 1). Температура столика вимірюється вмонтованою термопарою (хромель–алюмель). Анодом є корпус вакуумної камери. Концентрація електронів N_e і напруженість електричного поля E визначаються рухомим уздовж радіуса камери подвійним зондом (остання з них – компенсаційним методом). Азотування проводиться в суміші азот–аргон з тим чи іншим співвідношенням компонент при тиску 150 Па та швидкості прокачування суміші $q = 1,5\text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{с}$. Температура предметного столика (і, відповідно, зразків) підтримується в робочому інтервалі $T_k = 810\text{--}820\text{ K}$ джоулевим енерговиділенням розряду на рівні 60 Вт.

Власне видима область ЖР зосереджена в шарі поблизу катода; максимум концентрації електронів знаходиться на відстані 2,5 см від його поверхні. Далі величина N_e поступово зменшується, тому вважаємо, що основний внесок у генерацію атомарного азоту дає саме ця область, яку розглядаємо як робочу зону для забезпечення технологічного процесу азотування.

Оскільки основна роль у дифузійному насиченні поверхні металу азотом належить атомам азоту, зокрема – в метастабільному стані [4], то кінцева продуктивність технологічного процесу азотування повинна визначатися, в першу чергу, концентрацією атомарного азоту N_N . У ЖР низького тиску значну роль в дисоціації газу, так само як і в його іонізації та збудженні, відіграють процеси прямого електронного удару, швидкість яких визначається параметрами розряду, насамперед – напруженістю поля E та концентрацією електронів N_e . Для визначення цих параметрів можуть бути застосовані методи гідродинамічного моделювання, які дають хороші результати з точки зору

визначення вольт-амперних характеристик ЖР [8, 9]; вони дозволяють, зокрема, адекватно урахувати температурну неоднорідність розряду вздовж радіуса, зумовлену відносно високою температурою катода T_k [10]. У роботі [11] в рамках цього підходу отримані залежності E та N_e від просторової координати в умовах, характерних для нашого експерименту. Проте ці дослідження обмежуються чистими газами, для яких відомі коефіцієнти Таунсенда – в нашому ж випадку дослідження принципово стосується суміші газів.

2.2. Структура ЖР

Гідродинамічна модель не в змозі також адекватно описати фізичні процеси в прикатодній області розряду в цілому, яка включає як власне катодний шар, так і зону негативного світіння (НС) [12 (гл. 6)]. Це зумовлюється так званими нелокальними ефектами внаслідок того, що електрони в катодному шарі набирають високу енергію та ефективно здійснюють іонізацію навіть у зоні НС, що не відповідає гідродинамічній моделі.

Необхідно урахувати також, що досліджуваний ЖР у сферичній моделі в зовнішній його по відношенню до робочої зони частині обмежується фарадеевим темним простором, з яким безпосередньо контактує анод [12 (с. 346)]. Тому, якщо навіть йдеться про позитивний стовп у сферичному ЖР, як у роботах [8, 9], то лише формально як про область, яка забезпечує замикання розрядного струму на анод за межами зони НС. З фізичної ж точки зору необхідності у виникненні позитивного стовпа не виникає, оскільки його роль у звичайних розрядах, які підтримуються у відносно довгих циліндричних трубках, полягає в компенсації втрат заряджених частинок на стінках трубки за рахунок іонізації плазموутворюючої сполуки на рівні, достатньому для забезпечення проходження розрядного струму.

У наших умовах також, як показано в роботі [9], дифузійний електронний струм на анод є значно меншим, ніж дрейфовий. Це істотно, оскільки в іншому випадку мало б місце обернення знака електричного поля в міжелектродному проміжку [12 (гл. 6)] і зондові вимірювання взагалі б не мали особливого сенсу в пропонованій постановці задачі.

Отже тут, як і раніше в роботах [6, 7], для визначення концентрації N_N використовуються сере-

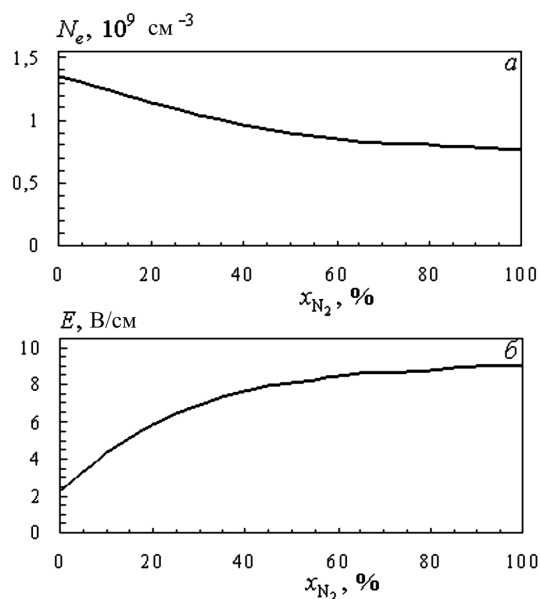


Рис. 2. Середня концентрація електронів N_e (а) і максимальна напруженість електричного поля E (б) в робочій зоні ЖР в залежності від вмісту азоту x_{N_2} в плазموутворюючій суміші азот-аргон

дні для робочої зони 12 (див. рис. 1) значення E і N_e , які відтворені на рис. 2 у функції від вмісту азоту $x_{N_2} = N_{N_2}/N_g$ у технологічній атмосфері за результатами зондових вимірювань (де N_{N_2} – концентрація молекулярного азоту, N_g – сумарна концентрація нейтральних компонент).

2.3. Реакції утворення атомів азоту

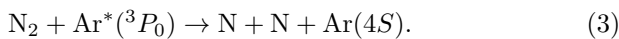
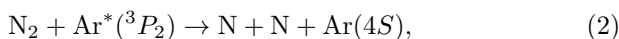
У цитованих роботах єдиним процесом утворення атомарного азоту вважалась реакція дисоціації N_2 електронним ударом:



Концентрація N_N визначалась з рівняння балансу, а швидкісна константа дисоціації в ньому – за функцією розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) залежно від значення поля E . Власне, домішування до азоту інертного газу зумовлює зміну ФРЕЕ таким чином, що частина електронів з енергіями ~ 10 еВ, достатніми для ініціювання реакції (1), значно зростає [13 (с. 77)]. У цьому полягає основний ефект додавання аргону до азоту при формуванні технологічних атмосфер.

Проте крім дисоціації прямим електронним ударом помітний внесок у генерацію атомарного азо-

ту можуть вносити й інші механізми, кінцева роль яких у цьому процесі є неочевидною. Зокрема, значну імовірність в суміші азот-аргон має взаємодія аргону в метастабільному стані з молекулярним азотом [14], що формує додаткове джерело утворення атомарного азоту – аналог ефекту Пенінга для дисоціації. В даній роботі досліджується, зокрема, роль цього механізму в формуванні технологічної атмосфери. Він зводиться до впливу аргону в метастабільних станах $\text{Ar}^*(^3P_2)$ і $(^3P_0)$ з енергіями збудження $\Delta\varepsilon_1 = 11,55$ eV і $\Delta\varepsilon_2 = 11,72$ eV, відповідно, в реакціях:



За основний процес утворення самого ж метастабільного аргону приймається збудження електронним ударом



а серед каналів його втрат розглядаються прокачування робочого газу, гасіння Ar^* власними атомами, молекулярним азотом чи в зіткненнях з електронами, а також унаслідок дифузійних процесів на поверхні катода.

Необхідно наголосити характерну особливість структури збуджених станів конфігурації $3p^54s$ атома аргону, яка полягає у близькості між собою метастабільних 3P_2 і 3P_0 та резонансних 3P_1 і 1P_1 рівнів, які розташовані в енергетичній структурі атома в послідовності $^3P_2 - ^3P_1 - ^3P_0 - ^1P_1$ через енергетичний інтервал $\sim 0,1$ eV [14]. Вважається, що ця близькість дозволяє в умовах ЖР легко приводити до переходів з метастабільних станів атомів до резонансних внаслідок зіткнень з електронами. Це може зумовлювати або швидке дезбудження метастабільних рівнів внаслідок переходу на один з резонансних з подальшим його випромінюванням, або ж – в умовах самопоглинання резонансного випромінювання – диктувати поведінку резонансних рівнів, у свою чергу, близькою до метастабільних [15 (с. 194)]. Можна показати, користуючись даними [16 (с. 221)], що в умовах ЖР цієї роботи коефіцієнт самопоглинання резонансних ліній атома аргону 106,7 і 104,8 нм дорівнює $\kappa_0 \sim 5 \cdot 10^3$ cm^{-1} , а відтак, імовірності їхнього висвічування [17, 18]:

$$A_{21}^* = 2A_{21}/\tau_0 \approx 2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}, \quad (5)$$

де $\tau_0 = \kappa_0 L$ – оптична товщина плазми, A_{21} – імовірність резонансних переходів. Як результат, характерний час спустошення резонансних рівнів у процесах випромінювання становить $\sim 0,5 \cdot 10^{-4}$ с. Швидкість цього процесу є доволі високою і, в принципі, вона могла б бути дуже істотною, якби цей процес не гальмувався попереднім етапом електронного збудження атома з метастабільного стану до резонансного, частота якого ω_{ik} становить [19 (с. 12)]:

$$\omega_{ik} = N_e \sigma_{ik} \left(\frac{kT_e}{m_e} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\Delta E_{ik}}{kT_e} \right), \quad (6)$$

де σ_{ik} – середнє значення перерізу збудження, k – стала Больцмана, T_e – температура електронів, а m_e – їхня маса. Процес можливий, якщо кінетична енергія електрона перевищує енергію збудження ΔE_{ik} ; зважаючи, що в умовах ЖР $kT_e \sim 1$ eV, а різниця енергій між резонансними та метастабільними рівнями ΔE_{ik} всього $\sim 0,1$ eV, то вплив експоненціального множника тут є незначним. Для кількісної оцінки достатньо обмежитись літературними даними для константи швидкості цього процесу, яка дорівнює для аргону $\sim 10^{-7}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ [14 (с. 51)], а відповідно, при $N_e \sim 10^9$ cm^{-3} характерна частота – $\omega_{ik} \sim 10^2$ c^{-1} . Ця величина, зрештою, визначає і невисоку швидкість всього процесу дезбудження метастабільних рівнів через резонансні.

За даними [14 (с. 62, 65)] швидкісні константи гасіння Ar^* молекулярним азотом на чотири порядки більші, ніж швидкісні константи гасіння власними атомами. Розрахунок свідчить, що в умовах експерименту при вмісті азоту $x_{\text{N}_2} \geq 5\%$ серед усіх факторів, що призводять до дезактивації Ar^* , переважає гасіння молекулярним азотом, характерний час якого становить:

$$\tau_{\text{Ar}^*\text{N}_2} = (K_{\text{Ar}^*\text{N}_2} N_g x_{\text{N}_2})^{-1}, \quad (7)$$

де $K_{\text{Ar}^*\text{N}_2}$ – швидкісна константа гасіння. Значення останньої становлять, відповідно, $5,9 \cdot 10^{-11}$ і $2,6 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ для $\text{Ar}^*(^3P_2)$ і $\text{Ar}^*(^3P_0)$; приймаючи також для переходу від кімнатної температури до T_k залежність $K_{\text{N}_2} \sim \sqrt{T}$, отримаємо при $x_{\text{N}_2} = 0,05$ остаточні значення для обох метастабільних рівнів аргону: $\tau_{\text{Ar}^*(^3P_2)\text{N}_2} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ с і $\tau_{\text{Ar}^*(^3P_0)\text{N}_2} = 5,7 \cdot 10^{-5}$ с. Сумарний внесок інших факторів становить менше відсотка.

Таким чином, рівняння балансу для кожного із метастабільних рівнів Ar^* можна записати як

$$r_{Ar^*} N_e N_{Ar} = K_{Ar^* N_2} N_{N_2} N_{Ar^*}, \quad (8)$$

де N_{Ar^*} і r_{Ar^*} – концентрація та швидкісна константа збудження відповідного рівня Ar^* , N_{Ar} – концентрація аргону.

Швидкості генерації атомарного азоту в результаті реакцій з метастабільним аргонном і електронного удару, визначаються як, відповідно:

$$S_{N_{Ar^*}} = 2\eta K_{Ar^* N_2} N_{N_2} N_{Ar^*} = 2\eta r_{Ar^*} N_e N_{Ar}, \quad (9)$$

де η – імовірність дисоціації при гасінні Ar^* , r_d – швидкісна константа дисоціації прямим електронним ударом.

Остаточну рівняння балансу для концентрації атомів азоту N_N набуває вигляду

$$2r_d N_e N_{N_2} + 2\eta_1 r_{Ar^* (^3P_2)} N_e N_{Ar} + 2\eta_2 r_{Ar^* (^3P_0)} N_e N_{Ar} = \frac{N_N}{\tau}, \quad (10)$$

де τ – середній час перебування атомарного азоту в розряді. Отже, концентрацію атомарного азоту можна визначити зі співвідношення

$$N_N = 2\tau N_e N_g \times (r_d x_{N_2} + \eta_1 r_{Ar^* (^3P_2)} x_{Ar} + \eta_2 r_{Ar^* (^3P_0)} x_{Ar}), \quad (11)$$

де $x_{Ar} = N_{Ar}/N_g$ – вміст аргону.

2.4. Функція розподілу за енергіями електронів

Швидкісні константи r_d , $r_{Ar^* (^3P_2)}$, $r_{Ar^* (^3P_0)}$ визначаються за ФРЕЕ як

$$r_d = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma_d(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (12)$$

$$r_{Ar^* (^3P_2)} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma_{Ar^* (^3P_2)}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (13)$$

$$r_{Ar^* (^3P_0)} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma_{Ar^* (^3P_0)}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (14)$$

де e – елементарний заряд, ε – енергія електрона, σ_d , $\sigma_{Ar^* (^3P_2)}$, $\sigma_{Ar^* (^3P_0)}$ – перерізи зіткнень відповідних процесів, $f_0(\varepsilon)$ – ФРЕЕ, нормована умовою

$\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} f_0(\varepsilon) d\varepsilon = 1$. Остання знаходиться чисельним інтегруванням рівняння Больцмана, записаного в двочленному наближенні:

$$\frac{1}{N_e N_g} \left(\frac{m_e}{2e}\right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial(N_e f_0)}{\partial t} - \frac{1}{3} \left(\frac{E}{N_g}\right)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon}{x_{N_2} \sigma_{N_2 T} + (1 - x_{N_2}) \sigma_{Ar T}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[2 \left(\frac{m_e}{M_{N_2}} x_{N_2} \sigma_{N_2 T} + \frac{m_e}{M_{Ar}} (1 - x_{N_2}) \sigma_{Ar T} \right) \times \varepsilon^2 \left(f_0 + T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \right] = S_{eN} + A, \quad (15)$$

де M_{N_2} , M_{Ar} , $\sigma_{N_2 T}$, $\sigma_{Ar T}$ – маси молекул азоту і аргону та відповідні транспортні перерізи, T – температура газу. Інтеграл непружних зіткнень з атомами й молекулами газу визначається як

$$S_{eN} = \sum_j x_j [(\varepsilon + \varepsilon_j) \sigma_j(\varepsilon + \varepsilon_j) \times f_0(\varepsilon + \varepsilon_j) - \varepsilon \sigma_j(\varepsilon) f_0(\varepsilon)],$$

де σ_j – перерізи збудження електронних та коливальних рівнів азоту, електронних рівнів аргону, а також дисоціації азоту, ε_j – енергії переходів, x_j – вміст відповідних компонент. Іонізаційний член $A = \sum_j A_j$ складається з двох частин, що відповідають іонізації аргону та азоту, які записуються у вигляді [7]:

$$A_j = x_j \left(\int_{2\varepsilon + \varepsilon_i}^\infty \varepsilon' f_0(\varepsilon') \sigma_i(\varepsilon', \varepsilon) d\varepsilon' + \int_{\varepsilon + \varepsilon_i}^{2\varepsilon + \varepsilon_i} \varepsilon' f_0(\varepsilon') \sigma_i(\varepsilon', \varepsilon' - \varepsilon_i - \varepsilon) d\varepsilon' - \varepsilon f_0(\varepsilon) \sigma_i(\varepsilon) \right).$$

Тут уведений диференціальний переріз іонізації електронним ударом:

$$\sigma_i(\varepsilon, \varepsilon') = \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{1}{\arctan\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{2\varepsilon_i}\right)} \frac{\sigma_i(\varepsilon)}{1 + (\varepsilon'/\varepsilon_i)^2},$$

де ε_i і σ_i – енергія і переріз іонізації відповідної компоненти.

2.5. Дифузія атомів азоту

У даній роботі враховується те, що втрати атомарного азоту з робочої зони можуть відбуватися як у результаті прокачування, так і внаслідок його дифузії на катод (виріб) з наступною гетерогенною

Порівняльний перелік елементарних атомних і молекулярних процесів, врахованих при визначенні ФРЕЕ в цій роботі та попередніх публікаціях [6, 7], і посилання на їхні перерізи

№ з/п	Процес	Порогова енергія, еВ	Максимальний переріз (см ²), джерело	
			Ця робота	Роботи [6,7]
1	$N_2 + e \rightarrow N_2 + e$	–	$3,3 \cdot 10^{-15}$ [22]	$3,3 \cdot 10^{-15}$ [22]
2	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + e$	6,7	$2,6 \cdot 10^{-17}$ [23]	$2,6 \cdot 10^{-17}$ [23]
3	$N_2 + e \rightarrow N_2(a^1\Pi_g) + e$	8,55	$3,8 \cdot 10^{-17}$ [24]	$3,8 \cdot 10^{-17}$ [24]
4	$N_2 + e \rightarrow N_2(v)$, $v = 1, \dots, 10$	1,5	$5,6 \cdot 10^{-16}$ [25]	$5,6 \cdot 10^{-16}$ [25]
5	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + e + e$	15,6	$1,95 \cdot 10^{-16}$ [26]	$1,95 \cdot 10^{-16}$ [26]
6	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	9,76	$1,72 \cdot 10^{-16}$ [27]	$1,72 \cdot 10^{-16}$ [27]
7	$Ar + e \rightarrow Ar + e$	–	$1,45 \cdot 10^{-15}$ [28]	$1,45 \cdot 10^{-15}$ [28]
8	$Ar + e \rightarrow Ar(4s) + e$	11,6	–	$4,3 \cdot 10^{-17}$ [30]
9	$Ar + e \rightarrow Ar(^3P_2) + e$	11,55	$5,0 \cdot 10^{-18}$ [29]	–
10	$Ar + e \rightarrow Ar(^3P_1) + e$	11,62	$7,7 \cdot 10^{-18}$ [29]	–
11	$Ar + e \rightarrow Ar(^3P_0) + e$	11,72	$1,0 \cdot 10^{-18}$ [29]	–
12	$Ar + e \rightarrow Ar(^1P_1) + e$	11,83	$3,18 \cdot 10^{-17}$ [29]	–
13	$Ar + e \rightarrow Ar^+ + e + e$	15,8	$2,86 \cdot 10^{-16}$ [29]	$2,53 \cdot 10^{-16}$ [31]

рекомбінацією. Характерний час τ цих втрат визначається із співвідношення

$$\tau^{-1} = \tau_v^{-1} + \tau_d^{-1}, \quad (16)$$

де $\tau_v = 0,025$ с – характерний час прокачування, що відповідає експерименту [6, 7], а характерний час дифузійних втрат

$$\tau_d = \frac{\Lambda^2}{D_N}, \quad (17)$$

де $\Lambda = 1,77$ см – характерна дифузійна довжина, яка визначається як $\Lambda^2 = L^2/2$ (приймаючи наближено робочу зону у вигляді плоского шару товщиною $2L$), D_N – коефіцієнт дифузії атомарного азоту. Останній знаходиться як

$$\frac{1}{D_N} = \frac{x_{N_2}}{D_{NN_2}} + \frac{1 - x_{N_2}}{D_{NAr}}, \quad (18)$$

де D_{NN_2} , D_{NAr} – коефіцієнти дифузії N в молекулярному азоті та аргоні. Вони визначаються за даними роботи [20] з апроксимації залежності перерізів зіткнень окремих частинок, що представлені у процесі дифузії, від енергії для робочої температури $T = 800$ К (енергія $\varepsilon = 0,069$ еВ): $\sigma_{N_2N_2} = 4,42 \cdot 10^{-15}$ см² і $\sigma_{ArAr} = 3,79 \cdot 10^{-15}$ см². За рекомендаціями, наведеними в цій же роботі,

$\sigma_{NN_2} = 0,6 \cdot \sigma_{N_2N_2} = 2,65 \cdot 10^{-15}$ см². Зі спрощеної моделі зіткнень за значеннями $\sigma_{N_2N_2}$, σ_{ArAr} і умови $\sigma_{NN_2} = 0,6 \cdot \sigma_{N_2N_2}$ можна визначити останній з невідомих перерізів: $\sigma_{NAr} = 2,4 \cdot 10^{-15}$ см².

Коефіцієнти дифузії визначались за формулою Чепмена-Енскога:

$$D = \frac{3\sqrt{2\pi kT}}{16\sqrt{\mu}N_g\sigma}, \quad (19)$$

де μ – зведена маса, σ – усереднений переріз зіткнень. Шукані величини становили $D_{NN_2} = 1,24 \times 10^3$ см²·с⁻¹ і $D_{NAr} = 1,15 \cdot 10^3$ см²·с⁻¹. Про справедливості такого підходу свідчить повна відповідність одного з цих параметрів експериментальним результатам роботи [21] для тих же температурних умов: $D_{NN_2} = (1,26-1,43) \cdot 10^3$ см²·с⁻¹.

З урахуванням отриманих даних характерний час дифузійних втрат становить $\tau_d = (2,5-2,8) \times 10^{-3}$ с (він залежить від процентного співвідношення компонент). Таким чином, вплив дифузійних процесів є визначальним щодо загальних втрат атомарного азоту.

3. Результати

Перелік процесів, врахованих при визначенні ФРЕЕ, наведений у таблиці. На відміну від робіт

[6, 7] збудження рівнів аргону (3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1P_1) у процесах зіткнення з електронами враховується роздільно. На рис. 3 показані ФРЕЕ, розраховані для різних процентних співвідношень суміші азот–аргон. Форма ФРЕЕ є типовою для азотної плазми – з різким падінням в області 2 еВ, що відповідає пороговій енергії коливального збудження азоту. Проте ці результати в цілому дещо відрізняються від отриманих в роботах [6, 7], оскільки, як уже вказувалось, в окремих випадках були використані інші дані щодо перерізів зіткнень процесів. При збільшенні вмісту аргону (тобто при відносно невеликому вмісті азоту – див. рис. 3) частина електронів з енергією, достатньою для дисоціації і збудження метастабільних рівнів аргону, істотно зростає, що призводить до збільшення швидкісних констант r_d , $r_{\text{Ar}^*(^3P_2)}$, $r_{\text{Ar}^*(^3P_0)}$ (див. рис. 4).

На рис. 5 показано розрахункові значення концентрації атомарного азоту N_N з використанням наведених вище значень N_e , r_d , $r_{\text{Ar}^*(^3P_2)}$, $r_{\text{Ar}^*(^3P_0)}$. Для порівняння наведено також випадок, коли реакція дисоціації N_2 визначається тільки електронним зіткненням (рис. 5, крива 2). Можна зробити висновок, що при вмісті азоту до 30% канал утворення N через метастабільний аргон дає помітний внесок в генерацію атомарного азоту. Як у випадку 1, так і у випадку 2 отримано максимум концентрації атомарного азоту N_N залежно від вмісту азоту x_{N_2} , тобто може бути визначена величина x_{N_2} , що відповідає оптимальному режимові азотування. У випадку 1 максимальна концентрація $N_{N\text{max}}$ помітно більша й дещо зміщена в область більш низьких значень x_{N_2} , що в цілому відповідає експериментальним результатам [2].

Істотно, що в цілому обчислена концентрація атомарного азоту є на порядок меншою порівняно з результатами робіт [6, 7]. Наприклад, у даній роботі (рис. 5, крива 2) $N_{N\text{max}}$ дорівнює $3,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ порівняно з $3,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в попередніх роботах. Це пов'язано з впливом дифузійних втрат, характерний час яких τ_d є на порядок меншим, ніж час прокачування τ_v .

Характерно, що швидкість генерації атомарного азоту, яка визначається взаємодією з метастабільним аргонном, не залежить від концентрації молекулярного азоту в широкій області значень x_{N_2} . Це зумовлено тим, що аргон у метастабільному стані ефективно взаємодіє з молекулярним азотом і швидко переходить в основний стан. Тому

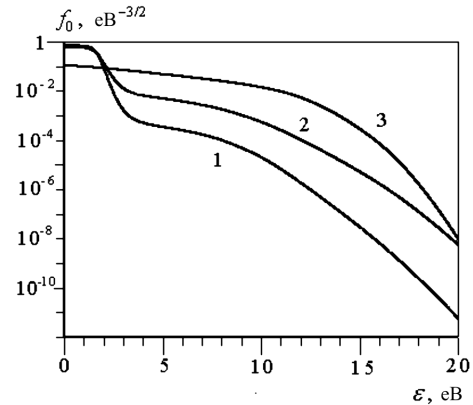


Рис. 3. Функція розподілу електронів за енергіями для різних значень вмісту азоту: $x_{N_2} = 1$ (крива 1); 0,5 (2) і 0 (3)

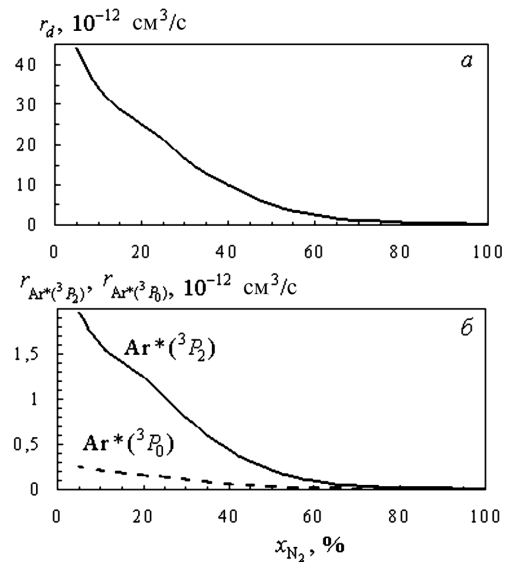


Рис. 4. Залежність швидкісних констант r_d (а) і $r_{\text{Ar}^*(^3P_2)}$, $r_{\text{Ar}^*(^3P_0)}$ (б) від вмісту азоту x_{N_2} в плазмоутворюючій суміші азот–аргон

швидкість дисоціації азоту через метастабільний аргон визначається швидкістю збудження аргону електронами. Внаслідок цього за менших значень вмісту азоту x_{N_2} вплив цього механізму проявляється сильніше (див. рис. 5).

Необхідно зазначити, насамкінець, що вище у виразі (11) ми неявно прийняли імовірність дисоціації при гасінні Ar^* $\eta_1 = \eta_2 = \eta = 1$. Фактично ж процес гасіння може йти також через передачу збудження з атомів аргону на коливні рівні молекули азоту [32]. Проте, як зазначено у більш су-

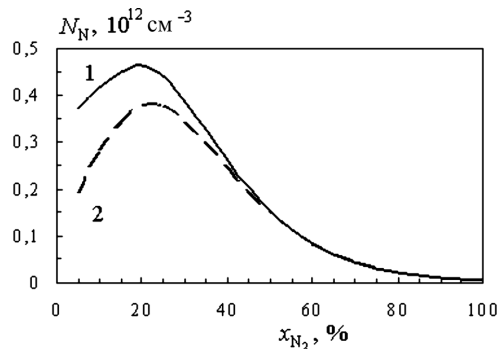


Рис. 5. Вплив вмісту азоту x_{N_2} в плазموутворюючій суміші азот–аргон на концентрацію N_N атомарного азоту: 1 – з урахуванням процесів дисоціації за участю $Ar^*(^3P_2)$ і $Ar^*(^3P_0)$; 2 – врахована тільки дисоціація електронним ударом

часній публікації [33], кількісних даних, які характеризують обидва варіанти гасіння Ar^* , мало і до того ж вони є суперечливими. Тому автори скористалися даними роботи [32] для аргону в метастабільному стані $Ar^*(^3P_2)$ – його вплив стосовно досліджуваних тут процесів є домінуючим – як щодо перерізу збудження коливних рівнів азоту C^3P_u , так і загального перерізу його гасіння. Вони становили, відповідно, $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ і $7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ при загальній похибці вимірювань 50%. Це дало підставу авторам оцінити також вплив вмісту азоту x_{N_2} в плазموутворюючій суміші азот–аргон на концентрацію N_N атомарного азоту з урахуванням процесів дисоціації за участю $Ar^*(^3P_2)$ і $Ar^*(^3P_0)$ при $\eta_1 = \eta_2 = \eta = 0,5$ по аналогії з рис. 5. При цьому величина $N_{N_{\max}}$ для кривої 1 на рис. 5 зменшується з $4,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до $4,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а в цілому характер функціональної залежності в координатах рис. 5 набуває проміжного значення між кривими 1 і 2.

4. Висновок

Отримані результати, з одного боку, додатково підтверджують визначальну роль атомарного азоту в процесах азотування поверхні металів, а з іншого – можуть бути використані для моделювання цих процесів та їхньої подальшої оптимізації.

Виконання цієї роботи підтримано Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф53.7/058) та НАН України (про-

грама “Перспективні дослідження з фізики плазми, керованого термоядерного синтезу та плазмових технологій”).

1. А.К. Минкевич, *Химико-термическая обработка* (Машиностроение, Москва, 1968).
2. О.Г. Дідик, В.А. Жовтянський, В.Г. Назаренко, В.О. Хомич, *УФЖ* **53**, 481 (2008).
3. В.А. Жовтянський, *УФЖ* **53**, 488 (2008).
4. Т. Kitajima, T. Nakano, and S. Samukawa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 1 (2008).
5. Д.И. Словецкий, *Химия плазмы*, вып. 1, 156 (1974).
6. В.А. Хомич, А.В. Рябцев, Е.Г. Дидык, В.А. Жовтянський, В.Г. Назаренко, *Письма в ЖТФ* **36**, 91 (2010).
7. В.А. Хомич, А.В. Рябцев, Е.Г. Дидык, В.А. Жовтянський, В.Г. Назаренко, *Физ. хим. обраб. мат.* №2, 44 (2012).
8. В.А. Жовтянський, Ю.І. Лелюх, *УФЖ* **53**, 495 (2008).
9. В.А. Жовтянський, Ю.І. Лелюх, *Письма в ЖТФ* **35**, вып. 15, 81 (2009).
10. V.A. Zhovtyansky, O.V. Anisimova, V.O. Khomych, Yu.I. Lelyukh, V.G. Nazarenko, and Ya V. Tkachenko, *Vopr. At. Nauki Tekhn.* No. 1, 92 (2011).
11. V.A. Zhovtyansky, V.G. Nazarenko, V.O. Khomych, A.V. Ryabtsev, O.V. Anisimova, I.O. Nevzglyad, and O.Ya. Shnyt, *Vopr. At. Nauki Tekhn.* No. 1, 95 (2011).
12. А.А. Кудрявцев, А.С. Смирнов, Л.Д. Цендин, *Физика тлеющего разряда* (Лань, СПб, 2010).
13. Д.И. Словецкий, *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме* (Наука, Москва, 1980).
14. Б.М. Смирнов, *Возбужденные атомы* (Энергоиздат, Москва, 1982).
15. *Плазма в лазерах*, ред. Дж. Бекефи (Энергоиздат, Москва, 1982). *Principles of Laser Plasma*, ed. by G. Bekefi (Wiley, New York, 1976).
16. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов: Справочник* (Энергоатомиздат, Москва, 1986).
17. R. Mewe, *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 107 (1967).
18. C. Breton and J.-L. Schwob, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 461 (1965).
19. Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов, *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (Наука, Москва, 1982).
20. A V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 557 (1991).
21. J.E. Morgan and H I. Schiff, *Can. J. Chem.* **42**, 2300 (1964).
22. А.В. Елецкий, Л.А. Палкина, Б.М. Смирнов, *Явления переноса в слабоионизованной плазме* (Атомиздат, Москва, 1975).
23. C.J. Gillant, J. Tennyson, B.M. McLaughlin, P.G. Burke, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 1531 (1996).
24. J.M. Ajello, *J. Chem. Phys.* **53**, 1156 (1970).
25. M. Vivic, G. Poparic, and D.S. Belic, *J. Phys. B* **29**, 1273 (1996).

26. H.C. Straub, P. Renault, B.G. Lindsay, K.A. Smith, and R.F. Stebbings, *Phys. Rev. A* **54**, 2146 (1996).
27. H.F. Winters, *J. Chem. Phys.* **44**, 1472 (1966).
28. L.S. Frost and A.V. Phelps, *Phys. Rev.* **136**, A1538 (1964).
29. ftp://jila.colorado.edu/collision_data.
30. A.A. Mityureva and V.V. Smirnov, *J. Phys. B* **27**, 1869 (1994).
31. H.A. Human, *Phys. Rev. A* **20**, 855 (1979).
32. О.П.Бочкова, Н.В.Чернышева, Ю.А.Толмачев, *Оптика и спектр.* **36**, 36 (1974).
33. T.H. Chung, Y.W. Lee, H.M. Joh, and M.A. Song, *AIP Advances* **1**, 032136 (2011).

Одержано 08.05.14

В.А. Жовтянский, О.В. Анисимова

КИНЕТИКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМОВ АЗОТА
В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В СМЕСИ АЗОТ–АРГОН

Резюме

Рассмотрена задача определения процентного содержания атомарного азота, как активной компоненты, определяющей эффективность технологий модификации поверхности металлов в плазме стационарного тлеющего разряда (ТР) низкого давления в смеси азот–аргон, широко применяемой в этих технологиях. Баланс концентрации атомов азота включает их генерацию через диссоциацию прямым электронным ударом молекулярного азота, а также через взаимодействие последнего с аргоном в метастабильных состояниях, и потерь в диффузионных процессах с последующей гетерогенной рекомбинацией на катоде ТР. Влияние

состава смеси на генерацию атомарного азота определялось расчетным путем, а параметры плазмы – экспериментально, зондовым методом. Функция распределения электронов по энергиям находилась путем численного интегрирования уравнения Больцмана, записанного в двучленном приближении для смеси молекулярного азота и аргона.

V.A. Zhovtyansky, O.V. Anisimova

KINETICS OF PLASMA CHEMICAL
REACTIONS PRODUCING NITROGEN
ATOMS IN THE GLOW DISCHARGE
IN A NITROGEN–ARGON GAS MIXTURE

Summary

The problem of determining the content of nitrogen atoms in the low-pressure glow discharge (GD) plasma in a nitrogen–argon gas mixture has been considered. The balance of the nitrogen atomic concentration makes allowance for the generation of nitrogen atoms in the course of the molecular nitrogen dissociation by the electron impact, the interaction of nitrogen molecules with metastable Ar, and the loss of nitrogen atoms in the diffusion process followed by the heterogeneous recombination at a GD cathode. The influence of the gas mixture composition on the atomic nitrogen generation is determined by numerical calculations, whereas the plasma parameters are found experimentally using the probe method. The electron energy distribution is determined by numerically integrating the Boltzmann equation written in the binomial approximation for a mixture of molecular nitrogen and argon.