

04

Моделирование процессов образования атомарного азота в плазме тлеющего разряда в смеси азот—аргон

© В.А. Хомич, А.В. Рябцев, Е.Г. Дидык, В.А. Жовтянский,
В.Г. Назаренко

Институт физики НАН Украины, Киев
Институт газа НАН Украины, Киев
E-mail: zhovt@ukr.net

Поступило в Редакцию 7 апреля 2010 г.

Рассмотрена задача определения содержания атомарного азота как активной компоненты, ответственной за эффективность технологий модификации поверхности металлов в плазме стационарного тлеющего разряда низкого давления в смеси азот—аргон, широко применяемой в этих технологиях. Влияние состава смеси на скоростную константу диссоциации молекулярного азота, ответственной за продуцирование атомарного азота, определено расчетным путем, а параметры плазмы — экспериментально, на основе измерений двойными зондами. Функция распределения электронов по энергиям находилась путем численного интегрирования уравнения Больцмана, записанного в двучленном приближении для смеси молекулярного азота и аргона.

Тлеющие разряды (ТР) низкого давления в аномальном режиме широкого используются на практике, например в процессах азотирования поверхности металлических изделий [1,2]. На протяжении длительного времени не было единой точки зрения на физику диффузионного насыщения металла азотом. В последние годы все больше исследователей основную роль в этих процессах отводят атомарному азоту, в частности, в метастабильном состоянии [2,3]. В этой связи значительные преимущества имеют плазмообразующие смеси на основе азота с примесью аргона, в которых атомарный азот может эффективно генерироваться [4]. Активно также развивается теория ТР и особенно ее направление, связанное с учетом так называемых нелокальных эффектов в прикатодной области разряда (см., например, [5,6]). Так или иначе, плазма ТР является резко неравновесной и строгий анализ

процессов продуцирования атомарного азота является сложной задачей. В свою очередь методы непосредственного экспериментального определения концентрации N_a этой компоненты в плазме довольно сложны, поскольку требуют применения методов вакуумной спектроскопии [3].

В работе [7] было выполнено численное моделирование физических процессов в ТР на основе гидродинамического рассмотрения. В ней получена общая картина распределения параметров разряда между плоскими или концентрически вложенными поверхностями при рассматриваемом в настоящей работе давлении 150 Па. Однако она ограничивается чистыми газами, для которых известны коэффициенты Таунсенда. Цель настоящей работы — найти оптимальные соотношения смеси азота с аргоном при азотировании в аномальном ТР.

Экспериментальные исследования эффективности процесса азотирования выполнены в установке, описанной в [8]. Она включает вакуумную камеру объемом $\sim 0.1 \text{ м}^3$, в центре которой расположен молибденовый предметный столик диаметром 4 см; на него устанавливаются обрабатываемые образцы — в целом они являются катодом. Температура столика измеряется вмонтированной термопарой (хромель—алюмель). Анодом служит корпус вакуумной камеры. Концентрация заряженных частиц N_e и напряженность электрического поля E измеряются подвижным по радиусу камеры двойным зондом (последняя из них — компенсационным методом). Питание ТР осуществляется выпрямленным напряжением U до 1500 В.

Процесс азотирования осуществлялся после откачки камеры и предварительной очистки исследуемых образцов во вспомогательном ТР в аргоне. Собственно азотирование проводилось в смеси аргон—азот того или иного состава при давлении 150 Па и скорости прокачки смеси $y = 1.5 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{с}$ на протяжении 30 min. При этом температура предметного столика (и соответственно образцов) поддерживалась в интервале 810–820 К за счет энерговыделения разряда на уровне $UI \sim 60 \text{ W}$ ($I \leq 120 \text{ mA}$ — разрядный ток).

Роль атомарного азота анализировалась на основе определения его концентрации N_a , исходя из расчета функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) с учетом ее зависимости от компонентного состава рабочей смеси и параметров плазмы. К последним относятся скорость прокачки v и температура T рабочего газа, как заданные параметры, и два определяемых: концентрация N_e и поле в прикатодной области разряда E .

В принципе, для определения N_e и E могли быть использованы результаты численного моделирования [7], демонстрирующие удовлетворительное согласие с экспериментом при сравнении ВАХ в наших условиях. Хорошо известно, однако, что гидродинамическое моделирование дает хорошие результаты с точки зрения определения ВАХ и соответственно энергетики ТР. Тем не менее эта модель не в состоянии объяснить факт (наблюдаемый в том числе в нашем эксперименте) наличия протяженной области ионизации газа, существенно превышающей толщину собственно прикатодного слоя. Поэтому мы поступили фактически аналогично расчетной работе [6] (где введены усредненные параметры плазмы), используя в расчетах усредненные значения N_e и E , измеренные двойным зондом в условиях, аналогичных режиму азотирования. Также предполагалась, что температура рабочего газа составляет 800 К. Так как положительный столб исследуемого ТР не ограничен в поперечном направлении, то свечение в этой области отсутствует (считается, что эта область разряда соответствует коронному разряду [6]). Собственно видимая область ТР сосредоточена возле катода в объеме $V_d \sim 0.25 \text{ dm}^3$. За пределами этого объема концентрация плазмы N_e уменьшалась более чем на порядок, поэтому предполагается, что основной вклад в генерацию атомарного азота вносит именно эта область. Результаты зондовых измерений, выполненные в объеме V_d , приведены на рис. 1. Расчет концентрации атомарного азота N_a проводился с учетом этих средних для области разряда параметров.

Основным процессом его образования является реакция диссоциации N_2 электронным ударом:



а каналом ухода — прокачка рабочего газа через вакуумную камеру. Следовательно, уравнение баланса для концентрации N_a атомов в разрядном объеме имеет вид

$$2r_d N_e N'_m = \frac{1}{\tau} N_a, \quad (2)$$

где N'_m — концентрация молекулярного азота в разрядном объеме, r_d — скоростная константа реакции диссоциации, а $\tau = v/V_d$ — среднее время пребывания частиц в разряде. Отсюда

$$N_a = \frac{2r_d N_e N_m}{1/\tau}. \quad (3)$$

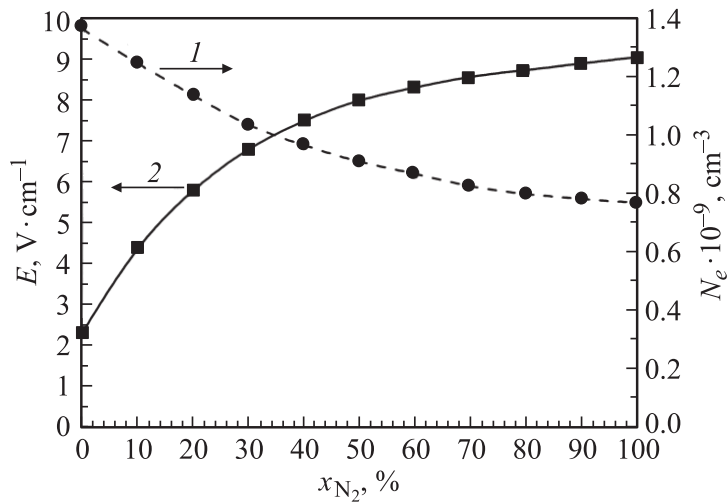


Рис. 1. Среднее значение концентрации заряженных частиц плазмы N_e (1) и максимальное значение напряженности электрического поля E (2) в рабочей зоне тлеющего разряда для различных содержаний азота x_{N_2} в рабочей смеси.

Вследствие реакции диссоциации (1) концентрация молекулярного азота N'_m в разрядном объеме отличается от его концентрации в первоначальной газовой смеси N_m . Уравнение баланса в этом случае имеет вид:

$$r_d N_e N'_m + \frac{1}{\tau} N'_m = \frac{1}{\tau} N_m. \quad (4)$$

Здесь левая часть описывает потери вследствие диссоциации и ухода частиц, связанного с прокачкой смеси, а правая — их поступление вследствие прокачки. Подставляя отсюда значение N'_m в уравнение (3), получаем окончательное выражение:

$$N_a = \frac{2r_d N_e}{1/\tau + r_d N_e} N_m. \quad (5)$$

Таким образом, значение N_a помимо очевидной явной зависимости от N_m зависит также от константы диссоциации r_d и концентрации плазмы N_e . Обе эти величины уменьшаются с увеличением парциального

давления азота в разряде, и в результате концентрация N_a может иметь максимум при некотором значении N_m .

В данной работе влияние состава смеси на константу диссоциации определено расчетным путем, а значение концентрации плазмы — из эксперимента. Это обусловлено тем, что учет влияния компонентного состава газа на концентрацию N_e является более сложной расчетной задачей, но она достаточно легко определяется в эксперименте. Со скоростной константой r_d все обстоит наоборот — ее относительно легко рассчитывать, но трудно измерить. Она определяется следующим выражением:

$$r_d = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma_d(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6)$$

где e и m_e — заряд и масса электрона, ε — энергия, $\sigma_d(\varepsilon)$ — сечение диссоциации электронным ударом, $f_0(\varepsilon)$ — ФРЭЭ, нормированная условием:

$$\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} f_0(\varepsilon) d\varepsilon = 1. \quad (7)$$

Последняя находилась численным интегрированием уравнения Больцмана, записанного в двучленном приближении [9] для смеси молекулярного азота и аргона (содержанием атомарного азота пренебрегаем по причине его малости):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N_e N} \left(\frac{m_e}{2e} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial(N_e f_0)}{\partial t} - \frac{1}{3} \left(\frac{E}{N} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon}{\sum_i \frac{N_i}{N} \sigma_{iT}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[2 \sum_i \frac{m_e N_i}{M_i N} \sigma_{iT} \varepsilon^2 \left(f_0 + T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \right] = S_{eN} + S_{ee} + A(\varepsilon). \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь N — суммарная концентрация нейтральных компонентов; M_i , N_i и σ_{iT} — масса, концентрация молекул азота и атомов аргона и соответствующие транспортные сечения; T — температура газа (eV); S_{eN} и S_{ee} — интегралы неупругих столкновений электронов с нейтральными частицами и электронами; $A(\varepsilon)$ — ионизационный член. Слагаемые в правой части уравнения (8) имеют вид, аналогичный используемым в работе [9].

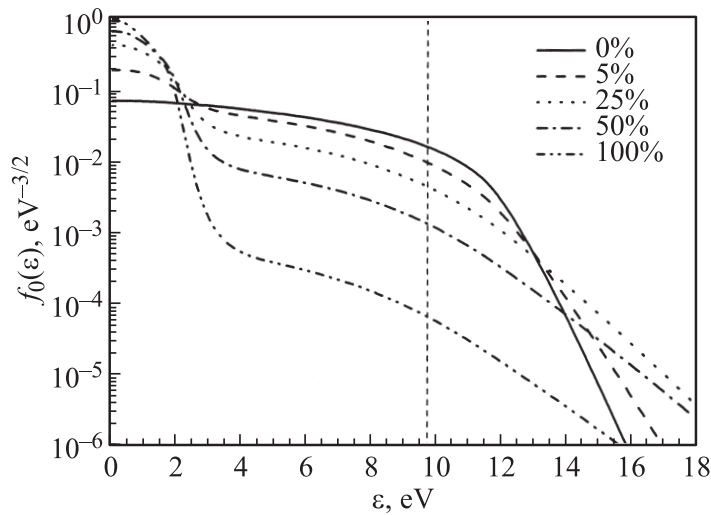


Рис. 2. Расчетный вид ФРЭЭ для различных содержаний азота x_{N_2} в плазмообразующей смеси азот–аргон тлеющего разряда.

Полный список процессов, которые учитывались при расчете ФРЭЭ, со ссылками на их сечения приведены в таблице.

На рис. 2 приведен вид ФРЭЭ, рассчитанных согласно [8] для различных процентных соотношений смеси аргон–азот. Можно заключить, что уже небольшая добавка азота приводит к существенным изменениям ФРЭЭ, заключающимся в ее падении в области энергий 3–4 eV и выше (что соответствует энергии колебательного возбуждения азота). Это приводит к увеличению доли электронов с энергией до 2 eV. Учитывая, что ФРЭЭ нормирована соотношением (7), уменьшается соответственно доля более энергичных электронов. Такой вид ФРЭЭ — с резким падением в районе 2 eV и выраженным плато до 10 eV — характерен для азотной плазмы при имеющих здесь место отношениях $E/N = 5 \cdot 10^{-17} \div 2 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ [18].

Так как реакция диссоциации имеет пороговый характер с порогом $\epsilon_d \approx 9.76 \text{ eV}$, а ФРЭЭ быстро падает с ростом энергии, то определяющим для скоростной константы $r_d(6)$ является значение функции при энергии ϵ_d , отмеченное вертикальной штриховой линией

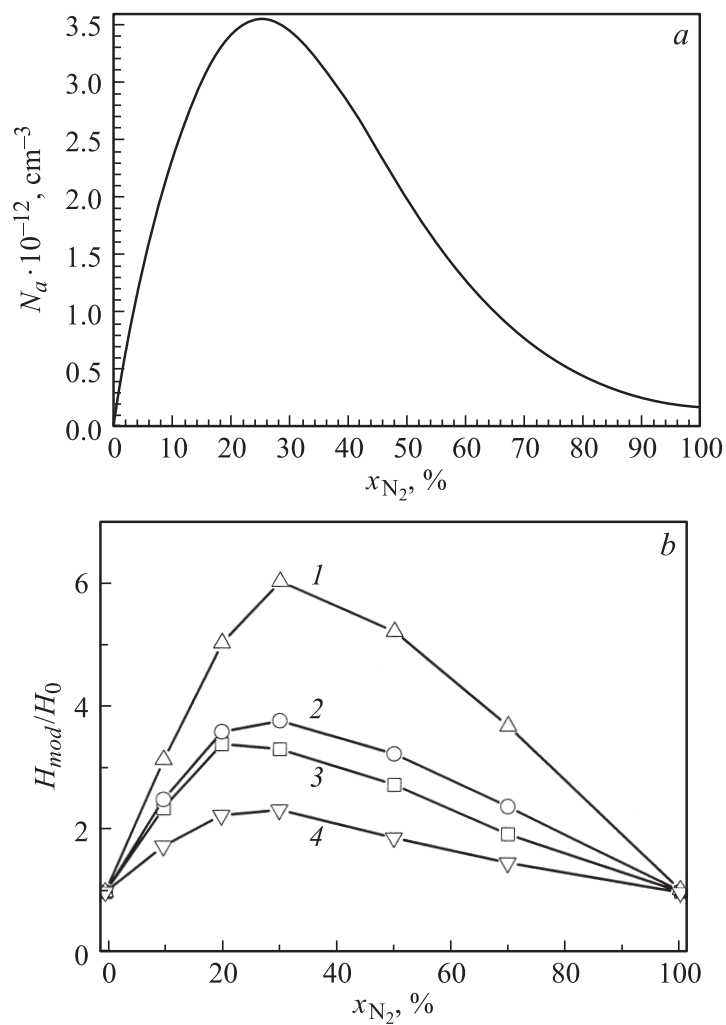


Рис. 3. Влияние содержания азота x_{N_2} в плазмообразующей смеси азот–аргон тлеющего разряда на концентрацию N_a атомарного разряда (а) и приведенную микротвердость H_{mod}/H_0 модифицированного (азотированного) слоя различных сталей: 1 — 40X13, 2 — 40X, 3 — ст. 45, 4 — P18 (b).

Перечень элементарных атомных и молекулярных процессов, учтенных при расчете ФРЭЭ, и ссылки на их сечения

№	Процесс	Пороговая энергия, eV	Макс. сечение, cm^{-2}	Ссылка
1	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2 + e$	—	$3.3 \cdot 10^{-15}$	[10]
2	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3 \sum^+) + e$	6.7	$2.6 \cdot 10^{-17}$	[11]
3	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{a}^1 \Pi_g^u) + e$	8.55	$3.8 \cdot 10^{-17}$	[12]
4	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(v) + e, v = 1, \dots, 10$	1.5	$5.6 \cdot 10^{-16}$	[13]
5	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2^+ + e + e$	15.6	$1.95 \cdot 10^{-16}$	[14]
6	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N} + \text{N} + e$	9.76	$1.72 \cdot 10^{-16}$	[4]
7	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar} + e$	—	$1.45 \cdot 10^{-15}$	[15]
8	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}(4s) + e$	11.6	$4.3 \cdot 10^{-17}$	[16]
9	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	15.8	$2.53 \cdot 10^{-16}$	[17]

на рис. 2. Таким образом, увеличение содержания N_2 в смеси приводит к уменьшению доли электронов с энергией больше ϵ_d и в свою очередь — к уменьшению константы r_d . Она уменьшается почти в 90 раз при изменении доли N_2 в смеси x_{N_2} от 0 до 100%.

На рис. 3, *a* приведена рассчитанная согласно (5) концентрация N_a с использованием данных для N_e и r_d . Характерное время прокатки составляет $\tau = 0.025$ s при заданных выше объеме и скорости прокатки. Как и предполагалось, зависимость r_d и N_e от концентрации азота N_m в разрядной смеси приводит к наличию максимума значения N_a , который достигается при $x_{\text{N}_2} \sim 25\%$. При этом N_a в разряде более чем в 20 раз выше, чем в случае разряда в чистом азоте. Для сравнения на рис. 3, *b* приведены результаты определения микротвердости азотированного слоя от состава рабочей смеси аргон/азот для различных сталей. Можно заключить, что они четко коррелируют с характером зависимости $N_a = f(x_{\text{N}_2})$. Таким образом, полученные результаты, с одной стороны, подтверждают определяющую роль атомарного азота в процессах азотирования поверхности металлов, а с другой — могут быть использованы для моделирования этих процессов и их оптимизации.

В заключение авторы выражают признательность А.А. Кудрявцеву за полезные консультации и предоставленные материалы.

Список литературы

- [1] Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайотти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
- [2] Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 13. С. 24.
- [3] Kitajima T., Nakano T., Samukawa S., Makabe T. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 024018.
- [4] Словецкий Д.И. Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1974. Вып. 1, С. 156.
- [5] Цендин Л.Д. // УФН. 2010. Т. 180. № 2. С. 1.
- [6] Кудрявцев А.А., Морин А.В., Цендин Л.Д. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 8. С. 71.
- [7] Жовтянский В.А., Лелюх Ю.И. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 15. С. 81.
- [8] Карп И.Н., Назаренко В.Г., Дидык Е.Г. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2005. № 1. С. 68.
- [9] Головинский П.М., Горецкий В.П., Рябцев А.В. и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 10. С. 46.
- [10] Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 333 с.
- [11] Gillant C.J., Tennyson J., McLaughlin D.M., Burke P.G. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. С. 29. P. 1531.
- [12] Ajello J.M. // Jour. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 3. P. 1156.
- [13] Vicic M., Poparic G., Belic D.S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 1273.
- [14] Straub H.C., Renault P., Lindsay B.G. et al. // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. N 3. P. 2146.
- [15] Frost F.S., Phelps A. // Phys. Rev. 1964. V. 136A. P. 1538.
- [16] Mityureva A.A., Smirnov V.V. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 1869.
- [17] Hutan H.A. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 855.
- [18] Shchedrin A.I., Levko D.S., Ryabtsev A.V. et al. // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 4. P. 159.