

02;04;10

## Эффективность образования ридберговских состояний молекулы кислорода в разряде с убегающими электронами

© В.В. Иванов, Т.В. Рахимова, К.В. Савостьянов

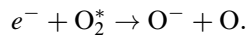
Научно-исследовательский институт  
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
E-mail: rtv@mics.msu.su

Поступило в Редакцию 20 февраля 2001 г.

Предложен способ возбуждения высоколежащих состояний молекулы кислорода пучком электронов низкой энергии  $\sim 10^2 \div 10^4$  eV, образующимся в разряде с убегающими электронами. Разработана методика расчета функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) с помощью монте-карловского моделирования. На примере разряда в чистом кислороде проведен расчет ФРЭЭ в плазме, накачиваемой моноэнергетическим электронным пучком в отсутствие внешнего электрического поля. Проведено сравнение эффективности образования ридберговских состояний молекулы кислорода в условиях квазистационарного разряда постоянного тока с эффективностью их образования в разряде с убегающими электронами, а также с эффективностью возбуждения состояний Герцберга в тех же условиях.

**Введение.** Плазма электроотрицательных газов находит широкое применение в различных плазменных системах, используемых в современных технологиях. Исследование механизмов образования и гибели отрицательных ионов является одним из ключевых моментов при изучении объемных и поверхностных процессов в плазменных реакторах. В ряде последних экспериментальных исследований [1–5] сообщается о наблюдении повышенных концентраций отрицательных ионов в послесвечении импульсных разрядов постоянного и переменного тока в электроотрицательных газах, в частности в кислороде [1–3]. Наблюдаемое в послесвечении разрядов образование отрицательных ионов связывается с процессом беспорогового диссоциативного прилипания низкоэнергетичных электронов к высоковозбужденным состояниям мо-

лекул, которые образуются на разрядной стадии процесса, в реакции



При пониженных давлениях, характерных для разрядов [1–3] ( $\sim 10 \div 10^2$  Па), образование отрицательных ионов возможно лишь в процессе диссоциативного прилипания электронов к молекулам кислорода, так как тройные столкновения маловероятны. Прилипание к основному и нижним метастабильным состояниям имеет малые сечения  $\sim 2 \cdot 10^{-22}$  м<sup>2</sup> и высокий порог  $\sim 4$  eV.

В то время как в [1] анализ экспериментальных данных указывает на то, что возбужденные состояния  $O_2^*$  могут быть ридберговскими состояниями  $O_2^*(Ry)$  с энергией возбуждения  $E \sim 9.7 \div 12$  eV, в работах [2–3]  $O_2^*$  связывают с группой герцберговских состояний  $O_2^*$  ( $C^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-$ )  $E \sim 4.5$  eV. В связи с этим становится актуальной проблема постановки эксперимента, где существенное преобладание ридберговских или герцберговских состояний молекулы кислорода позволит определить их роль в образовании отрицательных ионов.

Для возбуждения высоко лежащих энергетических уровней  $O_2^*$  можно предложить альтернативный разряду способ накачки плазмы — воздействие на газ пучком быстрых электронов. Применение в этих целях традиционно используемых электронных пушек с пучками энергий  $\sim 10^5 \div 10^7$  eV представляется не оптимальным из-за малости сечений ионизации и возбуждения в области высоких энергий. В качестве источника электронного пучка низких энергий  $\sim 10^2 \div 10^4$  eV можно использовать разряд с перфорированным электродом [6], называемый открытым разрядом [7]. Процесс формирования пучка в открытом разряде вполне аналогичен процессу, идущему в катодном слое тлеющего разряда. В открытом разряде электронный пучок формируется между катодом и сетчатым электродом, через отверстия которого и выходит значительная часть так называемых убегающих электронов, ускоренных в сильном поле затрудненного разряда. Область за сеткой называется дрейфовым пространством.

Целью настоящей работы является сравнение эффективности возбуждения герцберговских и ридберговских состояний молекулы кислорода постоянным полем в положительном столбе тлеющего разряда с эффективностью их возбуждения электронным пучком в дрейфовом пространстве открытого разряда на основе расчета функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) методом Монте-Карло.

**Постановка задачи.** В разряде стационарное самосогласованное поле определяется балансом процессов рождения и гибели электронов. В работе [1] сообщается об образовании отрицательных ионов в послесвечении квазистационарного разряда постоянного тока в чистом кислороде. Температура электронов в разряде, измеренная с помощью зондовой методики,  $\sim 2$  eV. Как показывает расчет в двухчленном приближении [8], эта температура соответствует величине поля  $E/N \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{m}^2$ . Оценки показывают, что в таком поле гибель электронов в процессе диссоциативного прилипания не может быть скомпенсирована ни ионизацией, из-за малости константы скорости  $k_i \sim 10^{-20} \text{ m}^3/\text{s}$ , ни отлипанием, так как концентрации  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{O}(^3P)$ , на которых идет отлипание, малы в условиях эксперимента. Кроме того, в слабых электрических полях  $E/N \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ V} \cdot \text{m}^2$  константа скорости возбуждения ридберговских состояний кислорода крайне низка и на несколько порядков ниже константы скорости возбуждения герцберговских состояний. Возможность возбуждения ридберговских состояний молекулы кислорода и несоответствие измеренной температуры электронов стационарному характеру горения разряда в эксперименте [1] может быть объяснена существенной нелокальностью энергетического спектра электронов, связанной с влиянием приэлектродных слоев. Для определения роли этого влияния в образовании отрицательных ионов необходим расчет ФРЭЭ методом Монте-Карло.

В этой работе на примере открытого разряда в чистом кислороде с помощью монте-карловского моделирования проведен расчет функции распределения электронов  $f(x, \varepsilon)$  в плазме, накачиваемой моноэнергетическим электронным пучком в отсутствие внешнего электрического поля в дрейфовом пространстве.

**Методика расчета.** Расчет деградиационного спектра  $f(x, \varepsilon)$  по методу Монте-Карло основывается на моделировании движения множества отдельных электронов. Для получения статистических данных в области малых значений ФРЭ обычно требуется много времени. Для улучшения статистики в нашем методе применяются статистические значения веса электронов: при появлении электрона в области, где значение  $f(x, \varepsilon)$  ожидается малым, его вес уменьшается вдвое и создается еще один такой же электрон. Последующее статистически независимое движение этих электронов позволяет быстрее набрать данные в области малых  $f(x, \varepsilon)$ , "сглаживает" эту функцию и позволяет существенно уменьшить время, необходимое для ее расчета.

Движение электронов начинается из одной точки на сетке, с одинаковой скоростью направленной к аноду  $V = \sqrt{2U/m_e}$ , где  $m_e$  — масса электрона, а  $U$  — начальная энергия электронов пучка. Уравнения движения решаются методом Рунге–Кутты второго порядка, с шагом

$$\Delta t = 0.3\nu_{\max}^{-1}, \quad \nu_{\max} = N \max_{0 < \varepsilon < U} \left[ \sqrt{2\varepsilon/m_e} \sum_i \sigma_i(\varepsilon) \right],$$

где  $N$  — концентрация молекул основного газа;  $\varepsilon$  — энергия электрона;  $\sigma_i(\varepsilon)$  — сечения различных процессов с участием электронов. На каждом шаге в соответствии с координатой  $x$  и энергией  $\varepsilon$  электрона значение  $n[k, s]$ , равное времени, проведенному электронами в ячейке фазового пространства с координатой  $x_k \leq x < x_{k+1} \equiv x_k + \Delta x$  и энергией  $\varepsilon_s \leq \varepsilon < \varepsilon_{s+1} \equiv \varepsilon_s + \Delta\varepsilon$  увеличивается на величину  $\Delta n = W\Delta t$ , где  $W$  — ”вес” данного электрона. Функция распределения электронов  $F(x, \varepsilon)$ , нормированная условием  $\int F(x, \varepsilon)d\varepsilon = 1$ , связана с  $n[k, s]$  следующим образом:

$$\frac{n[k, s]}{\sum_s n[k, s]} = F(x_k, \varepsilon_s)\Delta\varepsilon.$$

С помощью генератора случайных чисел и на основе сечений  $\sigma_i(\varepsilon)$ , заданных таблично, определяется, произошло ли на этом шаге столкновение с молекулой газа и если да, то какое именно. При упругом рассеянии электрон теряет энергию  $\Delta\varepsilon = \varepsilon \frac{2m}{M}$ , а его скорость принимает случайное направление. При ионизации один из электронов приобретает энергию  $\varepsilon_1 = \varepsilon' \xi^{0.2}$  [9], а другой соответственно  $\varepsilon_2 = \varepsilon' - \varepsilon_1$ , где  $\varepsilon'$  — разница энергии первичного электрона и потенциала ионизации, а  $\xi \in [0, 1]$  — случайное число. Направление скорости электронов совпадает с направлением движения первичного электрона. При возбуждении различных состояний молекулы электрон также без изменения направления движения теряет энергию, равную соответствующей энергии возбуждения. В реакции диссоциативного прилипания электрон погибает.

Если же столкновения с нейтральной молекулой газа не произошло, аналогично определяется, не произошла ли рекомбинация. Ее частота определяется как  $\nu_R = N_+(x)K_R(\varepsilon)$ , где константа скорости рекомбинации  $K_R(\varepsilon)$  задана в аналитическом виде, концентрация положительных

ионов  $N_+(x)$  полагается равной концентрации электронов  $N_e(x)$ , которая определяется из уже накопленного распределения  $n[k, s]$  как

$$N_e(x_k) = \frac{N_e^0}{\max_k \left( \sum_s n[k, s] \right)} \sum_s n[k, s],$$

где  $N_e^0$  — заданная величина максимальной концентрации электронов.

Если же и рекомбинация не имела места, то расчет движения продолжается для следующего шага по времени. При попадании на сетку электрон с вероятностью  $\mu = 0.75$ , определяемой ее прозрачностью, отражается. С вероятностью же  $1 - \mu$  он погибает, так же как и при попадании на анод.

После того как все электроны, образованные от первичного электрона, погибнут, на сетке появляется следующий электрон пучка. Кроме спектра  $n[k, s]$  определяется также сумма энергий электронов, погибающих на сетке  $\varepsilon_G$ , на аноде  $\varepsilon_A$  и в процессе рекомбинации  $\varepsilon_R(x)$ . С помощью спектра  $n[k, s]$  вычисляется энергия, затраченная электронами в упругих

$$\varepsilon_0(x_k) = \frac{2m_e}{M} N \sum_s \varepsilon_s n[k, s] \sqrt{2\varepsilon_s/m_e} \sigma_0(\varepsilon_s)$$

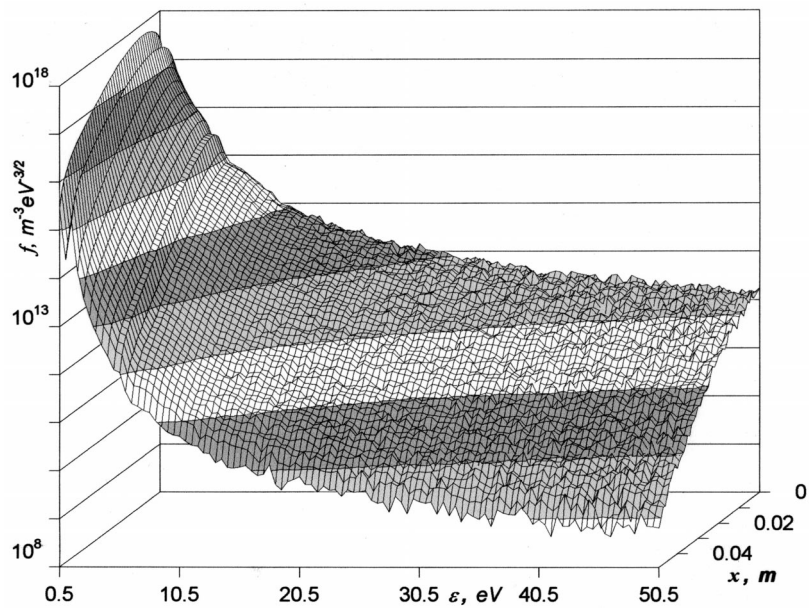
и в неупругих процессах

$$\varepsilon_i(x_k) = \Delta_i N \sum_\varepsilon n[k, s] \sqrt{2\varepsilon_s/m_e} \sigma_i(\varepsilon_s),$$

где  $\Delta_i$  — пороги соответствующих реакций.

Расчет ведется до прохождения достаточного количества электронов пучка, т.е. до достижения удовлетворительной гладкости всех функций. Результатом является функция распределения электронов  $f(x, \varepsilon) = N_e(x)F(x, \varepsilon)\varepsilon^{-1/2}$ , нормированная условием  $\int f(x, \varepsilon)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = N_e(x)$ , а также  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_G$ ,  $\varepsilon_R(x)$ ,  $\varepsilon(x)$ , отнесенные к полной энергии  $\tilde{\varepsilon} = kU$ , где  $k$  — количество прошедших электронов пучка.

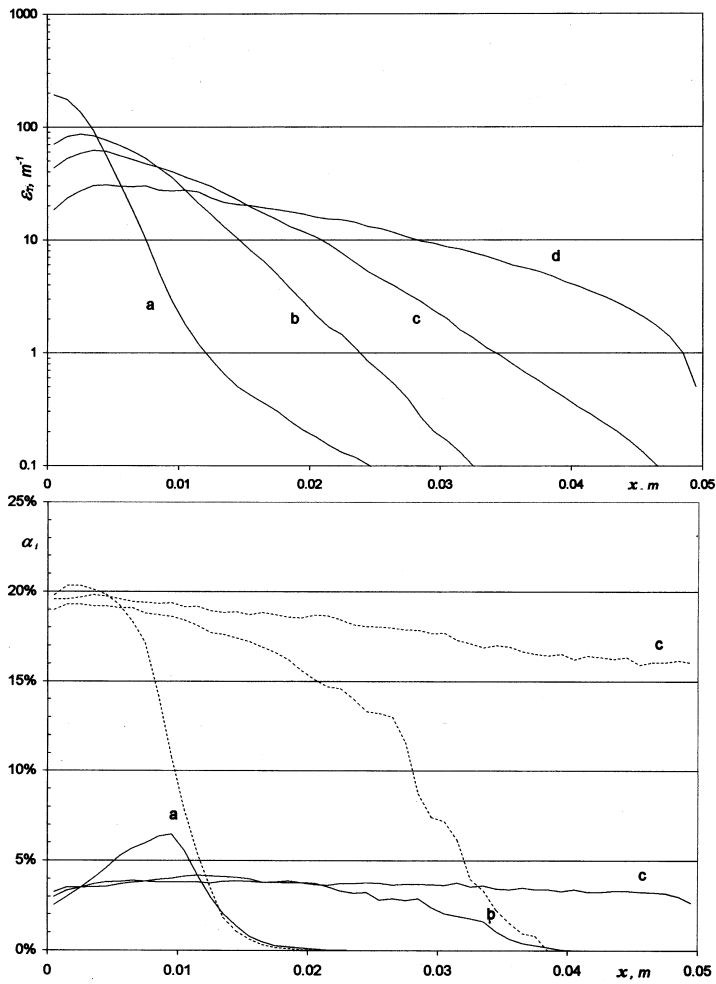
**Результаты.** Расчет проводился для кислорода давления  $P_{O_2} = 1.33 \cdot 10^2$  Па, максимальная концентрация электронов  $N_e^0 = 10^{18} \text{ м}^{-3}$ , что позволяет не учитывать электрон-электронные столкновения. Длина дрейфового пространства  $d = 0.05$  м выбрана в соответствии с характерным размером области деградации пучка. Учитывались следующие процессы взаимодействия электрона с основным состоянием молекулы



**Рис. 1.** Функция распределения электронов  $f(x, \varepsilon)$  для плазмы, накачиваемой моноэнергетическим электронным пучком с энергией  $U = 5 \text{ keV}$  в отсутствие внешнего электрического поля.

кислорода  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ : упругое рассеяние, вращательное возбуждение, колебательные возбуждения, ионизация, прилипание и возбуждение электронных состояний  $a^1\Delta_g$ ,  $b^1\Sigma_g^+$ , группы герцберговских состояний  $C^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ , группы ридберговских состояний, а также возбуждение состояний, диссоциирующих по каналам  $O_2^* \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$  и  $O_2^{**} \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$ . Сечения  $\sigma_i(\varepsilon)$  взяты из [8]. Кроме того, учтена диссоциативная рекомбинация  $K_R(\varepsilon) = 2.8 \cdot 10^{-14}(\varepsilon/1 \text{ eV})^{-1/2} \text{ m}^3/\text{s}$ .

На рис. 1 представлен характерный вид деградиационного спектра. Видно, что при возбуждении пучком спектр электронов сильно немасвелловский и существенно обогащен быстрыми электронами. Это должно способствовать возбуждению более высоко лежащих состояний и, напротив, подавлять передачу энергии в низко лежащие состояния.



**Рис. 2.** Пространственное распределение энергии, затрачиваемой электронами на единице длины для различных начальных энергий электронов пучка:  $\varepsilon_1(x) = \sum_i \varepsilon_i(x) \frac{1}{\Delta x}$ . Энергетические доли процессов возбуждения ридберговских (---) и герцберговских (—) состояний:  $\alpha_i(x) = \frac{\varepsilon_i(x)}{\Delta \varepsilon_T(x)}$ . Для различных энергий пучковых электронов: *a* —  $U = 1$  keV; *b* —  $U = 3$  keV; *c* —  $U = 5$  keV; *d* —  $U = 10$  keV.

	Пучок		Поле
	$U = 1 \text{ keV}$	$U = 10 \text{ keV}$	$E/N = 1.25 \cdot 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{m}^2$
Гибель на сетке	25%	26%	—
Гибель на аноде	0.3%	4.6%	—
Ионизация	32%	30%	3.8%
Герцберговские состояния	2.5%	2.6%	17%
Диссоциация $O(^3P) + O(^1D)$	18%	17%	41%
Диссоциация $O(^3P) + O(^3P)$	1.7%	1.6%	11%
Ридберговские состояния	15%	13%	14%

Как видно из рис. 2, возбуждение высоко лежащих уровней молекулы кислорода происходит в основном вблизи сетки, в области, размер которой определяется глубиной проникновения пучка, энергией первичных электронов. Рис. 1 и 2 показывают, что при энергиях  $U \geq 5 \text{ keV}$  функция распределения  $F(x, \varepsilon)$  слабо зависит от  $x$ , а при меньших энергиях эта зависимость становится существенной. Поэтому в случае малых энергий пучка соотношение концентраций различных компонент пространственно неоднородно.

Для сравнения проведен расчет для электронов в заданном постоянном поле, характерном для стационарного разряда постоянного тока в кислороде  $E/N = 1.25 \cdot 10^{-15} \text{ V} \cdot \text{m}^2$ . Расчет проведен аналогичным методом. Первичные электроны появлялись на сетке с тепловой энергией  $\sim 0.03 \text{ eV}$ . Доли потерь энергии рассчитывались в стационарной области, т.е. без учета потерь на электродах и в приэлектродных слоях. Полученные результаты согласуются с результатами расчета в двучленном приближении [8,9].

В таблице представлены интегральные по пространству доли основных каналов потери энергии электронами при различных способах поддержания плазмы.

Существенное изменение закона разделения энергии между электронами в акте ионизации при моделировании ( $\varepsilon_1 = \varepsilon' \xi$ ) не приводит к заметному перераспределению энергии между каналами. Изменение прозрачности сетки приводит к пропорциональному перераспределению



ее доли энергии между остальными каналами. Относительных изменений при вариации  $U$  также не происходит.

Из таблицы видно, что возбуждение герцберговских состояний существенно эффективнее в положительном столбе тлеющего разряда. В более слабом поле, соответствующем работе [1], возбуждение герцберговских состояний еще более эффективно. А возбуждение ридберговских состояний предпочтительнее в открытом разряде.

**Заключение.** Показано, что спектр электронов при воздействии пучка существенно обогащен быстрыми электронами, что способствует возбуждению более высоко лежащих состояний и, напротив, подавляет передачу энергии в низко лежащие состояния.

Проведено сравнение эффективности возбуждения ридберговских и герцберговских состояний молекулы кислорода в тлеющем разряде и в разряде с убегающими электронами.

Возможно предположить, что в эксперименте [1] роль процессов, происходящих в области катодного падения потенциала, является существенной. Поэтому вероятно, что проведение аналогичного эксперимента, но в открытом разряде, позволит более полно ответить на вопрос о механизмах образования отрицательных ионов.

## Список литературы

- [1] Ding W.X., Pinnaduwege L.A., Tav C. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. N 8. P. 384–391.
- [2] Hayashi D., Kadota K. // Japan. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Pt 1. N 1A. P. 225–230.
- [3] Panda S., Economu D.J., Meeyaran M. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 12. P. 8323–8333.
- [4] Pinnaduwege L.A., Ding W.X., McCorkle et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 10. P. 7064–7069.
- [5] Ding W.X., McCorkle D.L., Pinnaduwege L.A. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 6. P. 3051–3058.
- [6] Ковалев А.С., Манкелевич Ю.А., Муратов Е.А. и др. // ФП. 1992. Т. 18. № 8. С. 1076–1083.
- [7] Бохан П.А., Сорокин А.Р. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 1. С. 88–95.
- [8] Иванов В.В., Клоповский К.С., Лопав Д.В. и др. Самосогласованная численная модель разряда постоянного тока в кислороде. Препринт НИИЯФ МГУ № 2000–16/620. М., 2000. 30 с.
- [9] Summerer T.J., Hitchon W.H.G., Lawler J.E. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. P. 6356.