

H₂ 对 N₂ 直流辉光放电电子行为的影响*

张连珠† 高书侠

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

(2005 年 4 月 25 日收到, 2005 年 11 月 30 日收到修改稿)

通过用 Monte Carlo 方法模拟 N₂-H₂ 混合气体直流辉光放电等离子体快电子行为, 从不同 H₂ 浓度的电子能量分布函数、电子密度以及 e_f-N₂ 碰撞率等方面, 研究了加 H₂ 对氮辉光放电等离子体过程的影响. 研究表明: 随着 H₂ 浓度的升高, 电子的平均能量增加, 电子密度及 e_f-N₂ 的各种非弹性碰撞率减小; 但在一定的放电条件下, 加入少量的 H₂, 可以提高 N₂ 的离解和电子激发率, 即选取合适的放电参数, 加入少量的氢, 不仅可以提高电子密度, 而且有助于提高重要氮活性粒子(N₂^{*}, N⁺, N) 的浓度, 并得到了有利于粒子(N₂^{*}, N⁺, N) 产生的 H₂ 的最佳浓度. 研究结果为认识 N₂/H₂ 混合气体辉光放电等离子体过程机理, 探索提供“氮活化粒子富源”的实验研究提供参考依据. 计算的激发态(C³π_u) 的分布与实验结果进行了比较.

关键词: N₂-H₂ 辉光放电, Monte Carlo 模拟, e-N₂ 碰撞率

PACC: 5280, 5265, 5220F

1. 引 言

氮原子态及激发态粒子(N⁺, N, N₂^{*}), 由于较强的化学活性, 在氮化材料合成及表面改性技术中已显示出其独特的作用^[1-6]. 氮直流辉光放电作为氮活性粒子的提供手段, 越来越引起了人们的广泛关注, 尤其是近年来, 人们通过在氮气中掺入少量的氢即对 N₂/H₂ 混合气体放电进行了大量的实验研究^[3-8]. 众所周知, 掺入少量的氢, 有助于减少表面氮化过程中的自然氧化, 而且它的作用还包括和氮等离子体粒子的相互作用以及对等离子体化学过程的影响. 等离子体反应依赖于 H₂ 的浓度, 产生和损失氮活化粒子的过程也受到 H₂ 浓度的影响. 文献[3-9] 从不同的方面研究了加入少量的氢对氮等离子体过程^[3,8,9] 及材料氮化技术^[4-7] 的影响. 如 Scherentz 等^[8] 通过光学发射谱研究了掺 H₂ 的浓度对 N₂/H₂ 直流辉光放电电流及 N₂⁺ 密度的影响, 其研究结果指出, 掺氢对 N₂⁺ 密度影响的深入理解, 需要对 N₂/H₂ 混合气体放电电子分布函数及电子碰撞过程的进一步研究. 实际上, 各种氮活化粒子的产生和初始分布, 都主要决定于电子在阴极区的物理过

程和分布^[10-12]. 因此, 研究掺氢对 N₂ 辉光放电等离子体过程的作用, 首先需要研究掺氢对电子输运行为及其反应过程的影响.

N₂/H₂ 混合气体放电等离子体过程要比纯氮复杂得多, 如等离子体粒子的种类及反应过程的增加, 放电条件及鞘层厚度的变化, N₂ 和 H₂ 两种粒子之间的相互作用等. 关于(N₂-H₂) 混合气体放电的微观机理及掺氢比例对氮放电等离子体过程的影响, 有待于更深入的理论方面的研究.

本工作拟在纯氮气直流辉光放电等离子体动力学过程研究的基础上^[10-13], 发展为一个 N₂/H₂ 混合气体直流辉光放电等离子体综合的 Monte Carlo (MC) 模型. 本文主要描述和电子产生、运动和反应过程等相关内容(快重粒子的模拟结果另文发表), 通过模拟电子在混合气体放电的输运行为, 计算并分析了掺入少量的不同比例的 H₂ 对电子分布函数、电子密度和能量以及快电子(e_f) 与 N₂ 的反应过程的影响, 并得到了有利于重要活性氮粒子(N₂^{*}, N⁺, N) 产生的 H₂ 的最佳浓度. 研究结果为认识 N₂/H₂ 混合气体辉光放电等离子体过程机理, 探索提供“氮活化粒子富源”的实验研究提供参考依据.

* 河北省自然科学基金(批准号: A2006000123)资助的课题.

† E-mail: zhanglianzhu@126.com

2. 模 型

模拟采用文献 5 实验装置得到的放电条件,发生在不锈钢的平行平板电极之间的放电几何柱对称. 电极间距 50mm, 电极半径 40mm(放电室半径比阴极半径大得多). 放电电压 528V, 放电室温度 550℃, 电流密度是 176mA, 掺氢比例在 0—30% 范围, 总气压 400Pa. 模拟过程选取坐标原点在阴极中心的柱坐标系.

2.1. 模型假设

1) 在一般的放电条件下, 快重粒子(N_2^+ , N^+ , N_f , H_2^+ , H^+ , H_3^+ , H_f 等)与中性基态分子(N_2 , H_2)碰撞电离截面比电子电离截面小得多^[14—17], 因此, 可以假设电子和快重粒子的运动是相互独立的. 本文只描述快电子(在鞘层区(CDS)中的电子认为都是快电子, 在负辉区(NG)中, 能量大于 H_2 电子激发阈值(8eV)的电子为快电子)在鞘层区和负辉区运动的 MC 模型.

2) 在阴极鞘层区, 由于背景气体中性基态的氮分子(N_2)和氢分子(H_2)的密度较其他等离子体粒子密度大约大 10—6 个数量级^[12], 所以, 只考虑电子与中性基态分子(N_2 , H_2)的碰撞, 忽略其他粒子之间的作用及电子截面很小的过程. 在负辉区中, 复合过程是影响等离子体密度的因素之一, 但是, 只是低能电子(或慢电子)才有明显的复合截面^[18], 即快电子的 MC 模型可以忽略其影响.

2.2. 电子的 MC 模型

离子(N_2^+ , N^+)和(H_2^+ , H^+ , H_3^+)轰击阴极产生二次电子发射, 氮离子对铁的电子发射系数 γ_{N} 取 0.02^[19], 氢离子的电子发射系数 $\gamma_{\text{H}} = 10^{-5} E^{1.3}$ (E 是入射粒子的能量)^[6]. 从阴极($Z=0$)发射的电子, 受阴极鞘层强电场的作用(电场分布按文献 20)的公式计算)同时经历各种碰撞过程. 模型中考虑的碰撞过程如表 1, 相应的碰撞截面^[15, 16]作为电子能量的函数如图 1(a, b)所示.

弹性散射反应, 使得电子方向改变, 由于分子(N_2 , H_2)的质量比电子质量大得多, 电子的能量几乎不变. 电子和分子(N_2 , H_2)的碰撞电离产生一个次电子和相应的离子(N_2^+ , N^+ 或 H_2^+ , H^+), 次电子也同时被跟踪. 在电子 MC 模型中, 考虑了 4 种激

发 H_2 分子总的振动激发和总电子激发; N_2 分子总的振动激发和总电子激发.

表 1 模型中考虑的各种碰撞过程

No.	碰撞过程	产生的新粒子
N ₂ 的碰撞过程		
1	弹性碰撞 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_{2s} + e$	N_{2s}
2	总振动激发 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_{2s}^*(v) + e$	$\text{N}_{2s}^*(v)$
3	总电子激发 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_{2s}^* + e$	N_{2s}^*
4	离解 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_s + \text{N}_s + e$	N_s
5	电离 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_2^* + 2e$	N_{2s}^* , e
6	离解电离 $e^- + \text{N}_{2s} \rightarrow \text{N}_s^+ + \text{N}_s + 2e$	N_s^+ , N_s , e
H ₂ 的碰撞过程		
7	弹性碰撞 $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_{2s} + e$	H_{2s}
8	总振动激发 $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_{2s}^*(v) + e$	$\text{H}_{2s}^*(v)$
9	总电子激发 $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_{2s}^* + e$	H_{2s}^*
10	总电子激发 (单重态) $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_{2s}^* + e$	H_{2s}^*
10	总电子激发 (三重态) $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_s + \text{H}_s + e$	H_s
11	电离 $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_2^* + 2e$	H_{2s}^* , e
12	离解电离 $e^- + \text{H}_{2s} \rightarrow \text{H}_s^+ + \text{H}_s + 2e$	H_s^+ , H_s , e

H_2 分子的电子激发分为单重态和三重态. 在我们的模型中, 通过对所有单重态和所有的三重态分别求和得到了两种氢的电子激发截面(图 1(b)的数字 9 和 10). 三重态激发将导致 H_2 的离解^[6], 形成两个基态的 H 原子. 根据 Ly- α , Ly- β , H- α , H- β , H- γ , H- δ 线的光子发射截面和原子亚稳态 H($2s$)的产生, 15% 的单重激发态, 也将产生 H_2 分子离解^[6]. 因此, H_2 分子的总离解率是总三重态激发率和 15% 的单重态激发率的和. N_2 分子的总电子激发截面取 10 种主要电子激发截面的和(图 1(a)的数字 3), 总振动激发截面是各种振动激发截面和的平均值(图 1(a)的数字 2)^[10]. 另外, 氢和氮的转动激发均被忽略, 因为转动激发阈值能量很小, 对电子能量分布几乎没有影响.

电子被跟踪直到径向位置(r)大于阴极半径, 或在辉光区时能量小于氢的电子激发阈值(8eV), 或到达阳极. 关于电子 MC 模型的更详细描述, 参看文献 [10—12].

3. 结果与分析

3.1. 电子在阴极附近的能量分布

图 2 是 H_2 的浓度分别为 0, 2%, 10% 时, 电子在阴极附近($Z \leq 1.8\text{mm}$)不同位置的分布. 随着掺氢比例的增加, 整个分布曲线向能量降低的方向压缩, 且总电子数目有所减小. 掺氢比例为 2%(实

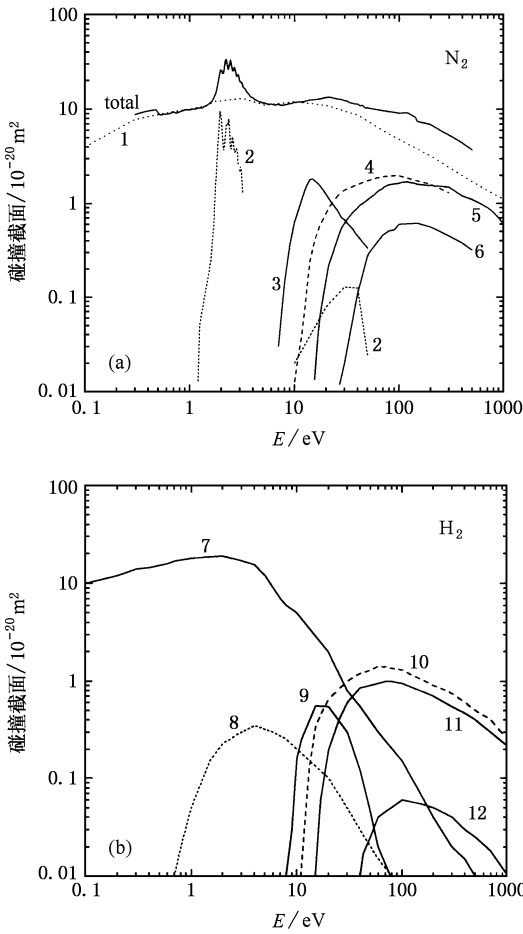


图 1 $e\text{-N}_2$ (a) 及 $e\text{-H}_2$ (b) 的碰撞截面(曲线上的数字和表 1 的数字相对应)

线)时,与纯 N_2 (点线)的分布几乎重合。

H_2 对 N_2 放电电子能量分布的影响主要表现为两个方面:1)随掺氢比例的增加,鞘层厚度增大(见表 2)。距离阴极同一位置处,掺氢比例越大,场强相对越弱(同一阴极位降)。2) $e\text{-H}_2$ 电离碰撞截面较 $e\text{-N}_2$ 小,尤其是离解电离截面, H_2 比 N_2 约小一个数量级(如图 1)^[15,16]。1.8mm 处的低能电子主要由反向散射电子和二次电子组成^[12]。对于 10% 的 H_2 , 位置 1.8mm 处于鞘层区内,低能端反向散射电子相对

表 2 不同比例的 H_2 鞘层厚度^[5]

掺氢的比例/%	d_c/mm
纯氮	2.0
2	2.03
10	2.25
30	2.45
50	2.75

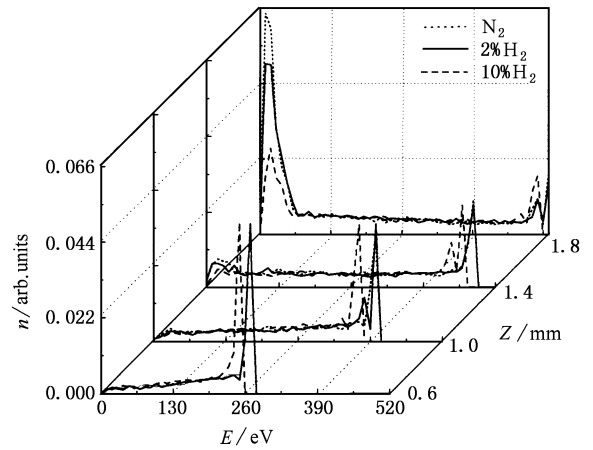


图 2 在 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气体放电中,电子在阴极附近不同位置的能分布

较少,而对于纯氮和 2% 的 H_2 , 1.8mm 接近鞘层边界,所以反向散射电子较多。

3.2. 电子密度和平均能量

图 3 给出了平均电子能量和电子密度($Z = 0\text{—}4\text{mm}$ 内的平均值)随 H_2 浓度的变化曲线,由图可看出,随 H_2 浓度升高,电子平均能量增大,电子密度减小,而 H_2 浓度在 1%—3% 范围内,电子密度明显高于纯氮的情况。因为在 H_2 比例很小时,电子能量的提高,更有利于次电子产生。

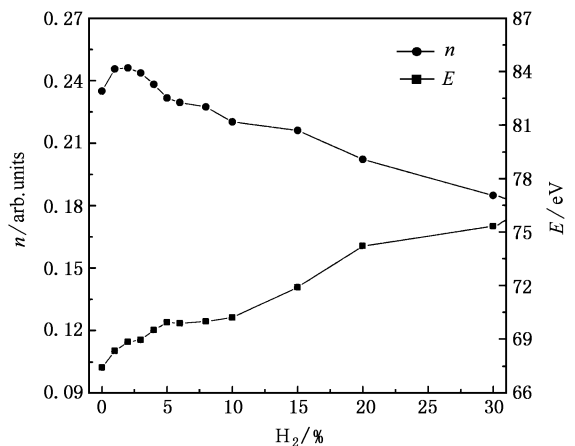


图 3 平均电子能量和电子密度与 H_2 浓度的关系

图 4 是 H_2 的浓度分别为 0, 2%, 10%, 30%, 50% 时,电子密度(a)、电子流密度(b)、电子平均能量(c)的轴向分布。该分布在负辉区跟踪电子到能量小于氢的振动激发阈值 0.7eV。加入 2% 的氢的

分布(点线)与纯氮(实线)几乎重合.图 4(a)中,随掺氢比例增大,由于鞘层厚度增加,密度分布曲线随之向 Z 增加方向移动;且电子密度减小.电子密度的减小将使由电子引起的各种碰撞率的减小(图 5,6,7).

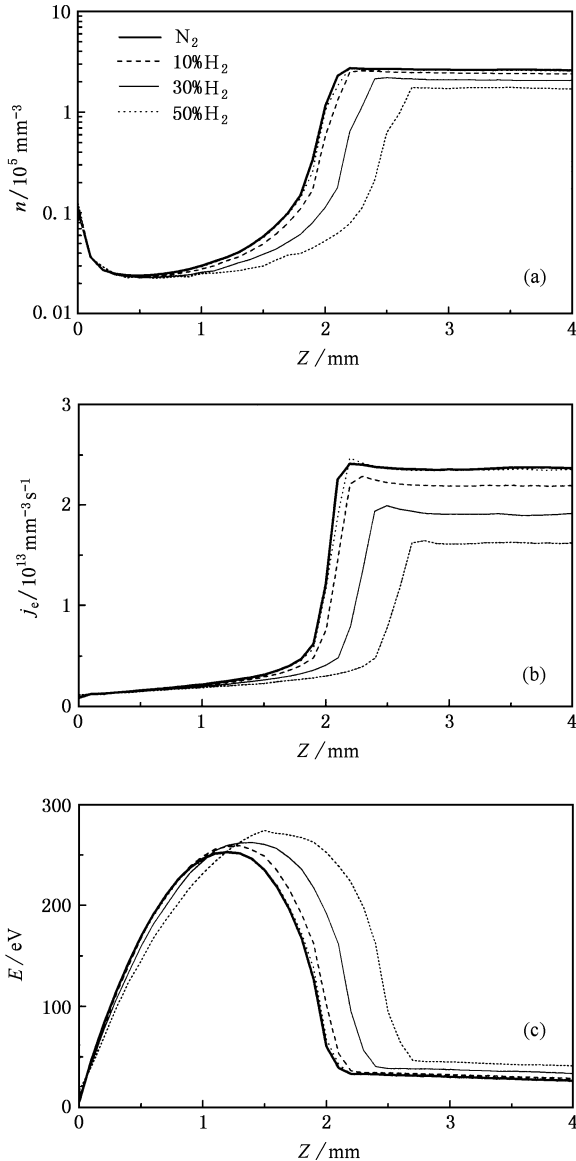


图 4 不同浓度的 H_2 对电子密度(a)、电子流密度(b)、电子平均能量(c)轴向分布的影响

图 4(c)表明,从阴极 $Z=0$ 到 $Z=1.2\text{mm}$ 附近,电子平均能量随 H_2 比例增加有所降低;当 Z 大于 1.4mm 时,平均能量随之增大.由于鞘层变厚,电子在电场中经历的路程变长,使分布曲线变宽.另外, N_2 的总碰撞截面略高于 H_2 . 即增加 H_2 的比例有助于提高电子的平均能量.

电子流密度的分布取决于电子密度和电子速度

(或能量).随着 H_2 比例的增加,虽然电子平均能量增加,但电子密度降低得更多,因此,电子流密度随之减小(图 4(b)).电子密度和电子流密度分布曲线刻度不同.图 4(a,b,c)描述分布与文献[20]采用动力学模型的计算结果相一致.

3.3. e_r-N_2 碰撞率

图 5 是对于不同浓度的 H_2 ,快电子(e_r)与 N_2 碰撞率沿轴向分布.电子与中性基态分子 N_2 的碰撞率取决于:1)放电空间 N_2 分子密度;2)电子的密度和能量;3)电子与分子 N_2 和 H_2 的相应碰撞截面.从图 2 和图 4(a,b,c)看出,加入 2% 的 H_2 与纯氮的分布曲线几乎重合.但在 e_r-N_2 离解和电子激发碰撞率(图 5(a,c))中,在负辉区约 4mm 附近,超出了纯氮的相应碰撞率.我们计算了掺氢 0—30% 之间的各种比例的碰撞率,发现在模拟放电条件下,加入 1%—2% 的 H_2 的效果最为明显(如图 6).加入 1% 或 2% 的氢,对背景分子 N_2 的密度的影响较小,电子平均能量的提高(电子密度也有所增加)(如图 3)是碰撞率增加的主要原因.加入 10% 的氢,电子密度及 N_2 的密度已有明显减小,但各种碰撞率(图 6)的减小都不明显,也是由于鞘层边界附近电子能量的提高.

图 6 是 e_r-N_2 的碰撞率($Z=1-10\text{mm}$ 的平均值)随 H_2 浓度的变化曲线,离解电离率是曲线 4 给出的值的 $1/2$ 倍.各种碰撞率都随 H_2 的浓度($>2\%$)增加而减小.

最大的 e_r-N_2 碰撞率对应的掺氢比例,与放电条件有关.图 7 是在 $P_a=133\text{Pa}$, $V=500\text{V}$, $K=300^\circ\text{C}$ 条件下, e_r-N_2 的离解和电子激发碰撞率,该放电条件下,纯氮的离解及电子激发碰撞率是最大的.

综上所述,在合适的放电条件下,加入少量的氢,有利于活性氮粒子(N_2^* , N^+ , N)的产生,而且最大碰撞率在 4mm 附近,即离阴极较近,在氮化材料合成中,活性氮粒子易到达基片.

实验表明^[5]:掺氢比例不同,放电电压略有不同.阴极温度的改变,也会引起鞘层厚度的微小变化,在模拟电子运动过程时,忽略了这些次要因素.

3.4. 与实验结果的比较

图 8 是 Rusnak 等^[5]在 $N_2+50\%H_2$ 混合气体直流辉光放电为基础的金属表面氮化中,通过光学发

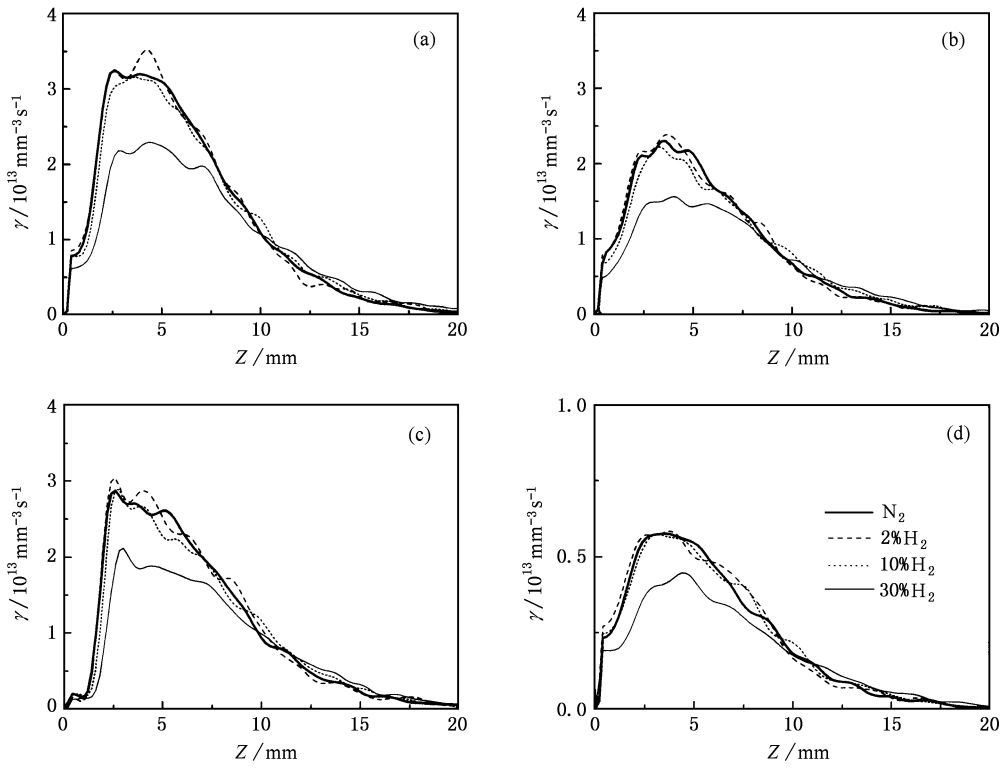


图 5 H_2 的浓度分别为 0%、2%、10%、30% 时, 快电子与 N_2 的碰撞率 (a) 离解; (b) 电离; (c) 电子激发; (d) 离解电离

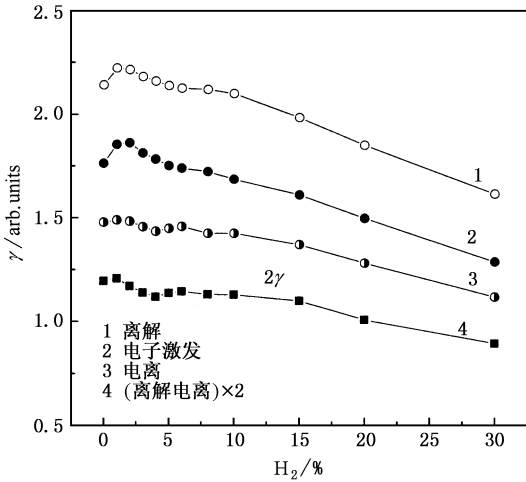


图 6 e_t-N_2 的碰撞率与 H_2 浓度的关系

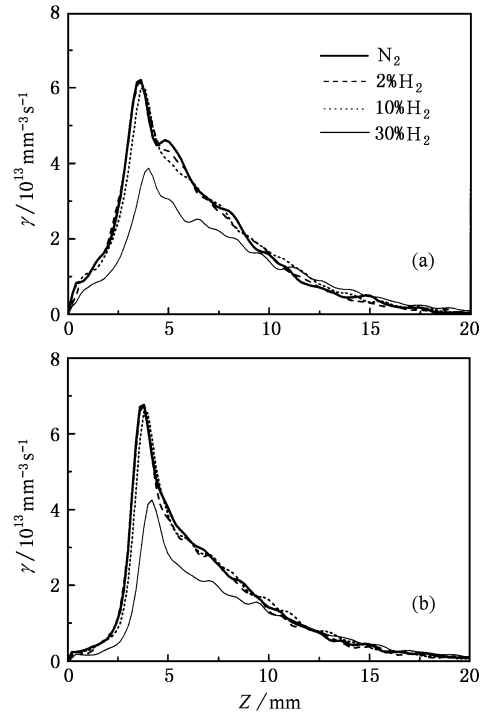


图 7 在 $P_a = 133Pa, V = 500V, K = 300^\circ C$ 的放电条件下, e_t-N_2 的离解碰撞率 (a) 和电子激发碰撞率 (b)

射谱技术测量的谱线 $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ 的强度(实线), 虚线是我们相应的放电条件下, 计算的 e_t-N_2 的碰撞激发态($C^3\Pi_u$)沿轴线的相对分布, 可见模拟结果与实验结果基本符合.

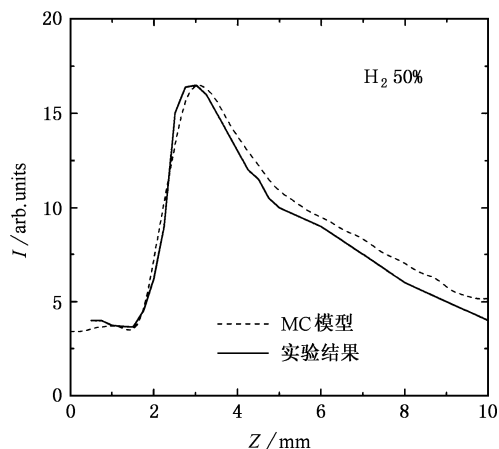


图 8 谱线 $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ 强度的测量结果(实线)和激发态($C^3\pi_u$)分布的模拟结果(虚线)的比较

4. 结 论

为了研究加氢对氮直流辉光放电等离子体过程的影响,用 Monte Carlo 模型模拟了(N_2-xH_2)混合气体直流辉光放电快电子在阴极鞘层的输运行为,计算了不同比例氢的电子能量分布、电子密度、电子平均能量及 e_1-N_2 的各种非弹性碰撞率. 研究表明,随掺氢比例的增加,电子平均能量增加,电子流密度和电子的各种非弹性碰撞率减小,但在一定的放电条件下,加入少量的氢时, e_1-N_2 离解和电子激发碰撞率有所增加,即有助于提高重要活性粒子(N_2^* , N^+ , N)在放电空间的粒子数密度. 造成这些影响的主要原因是 1) 电子与氮氢两种粒子的反应过程及碰撞截面的不同 2) 鞘层厚度随 H_2 浓度增加.

[1] Agarwal S , Hoex B , van de Sanden M C M , Maroudas D , Aydil E S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4918
 [2] Boyd K J , Marton D , Todorov S S 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2110
 [3] Yang W D , Wang P N , Liu Z P 2000 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **33** 3223
 [4] Bougdira J , Henrion G , Fabry M 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **139** 15
 [5] Rusnak K , Vicek J 1993 *J. Phys. D Appl. Phys.* **26** 585
 [6] Gomez B J , Bruhl S P , Feugeas J N , Ricard A 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** 1239
 [7] Michel H , Czerwiec T , Gantois M , Ablitzer D , Ricard A 1995 *Surf. Coatings Technol.* **72** 103
 [8] Scherentz V , Henrion G 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 32
 [9] Loureiro J , Ricard A 1993 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **26** 163
 [10] Zhang L Z , Yu W , Wang J L 2001 *Chin. Phys.* **10** 639
 [11] Zhang L Z 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 920 (in Chinese) [张连珠 2003 物理学报 **52** 920]

[12] Yu W , Zhang L Z , Wang J L 2001 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34** 3349
 [13] Yu W , Zhang L Z , Li X W 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 1701 (in Chinese) [于 威、张连珠、李晓菁 1999 物理学报 **48** 1701]
 [14] Phelps A V 1991 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **120** 557
 [15] Itikawa Y , Hayashi M , Ichimura A 1986 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **15** 985
 [16] Bogaerts A , Gijbels R 2002 *Spectrochimica Acta B* **57** 1071
 [17] Phelps A V 1990 *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **19** 653
 [18] Dexter A C , Farrell T , Lees I 1989 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **22** 413
 [19] Xu X J , Zu D C 1996 *Physics of Gas Discharge* (Shanghai : Fudan University Press) 103 - 104 (in Chinese) [徐学基、诸定昌 1996 气体放电物理 (上海 : 复旦大学出版社) 第 103 - 104 页]
 [20] Hannemann M , hardt P , Loffhagen D , Schmidt M 2000 *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 387

Effect of adding hydrogen to a nitrogen glow discharge on electron behavior^{*}

Zhang Lian-Zhu[†] Gao Shu-Xia

(College of Physics , Hebei Normal University , Shijiazhuang 050016 , China)

(Received 25 April 2005 ; revised manuscript received 30 November 2005)

Abstract

The effect of adding hydrogen to a nitrogen dc glow discharge is investigated by using Monte Carlo code to simulate the electron behavior in the cathode dark space (CDS). It is shown that when increasing the percentage of H_2 , the electron mean energy is increased , the electron density and various $e-N_2$ collision rates are decreased , and when adding small amounts of H_2 into nitrogen gas , $e-N_2$ dissociation and electron excitation rates can be enhanced under certain discharge conditions , which will contribute to increase the density of significant active nitrogen species (N_2^* , N^+ , N) in discharge space. The hydrogen concentration is varied between 0% and 30% . These effects can be explained by the collisions taking place in the discharge. We have also compared our calculated results with experimental data.

Keywords : N_2 - H_2 dc glow discharge , Monte Carlo simulation , $e-N_2$ collision rate

PACC : 5280 , 5265 , 5220F

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China(Grant No. A2006000123).

[†] E-mail : zhanglian Zhu@126.com