

УДК 533. 915

ЗАКОН ЧАЙЛЬДА-ЛЕНГМЮРА ДЛЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО КАТОДНОГО СЛОЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В АЗОТЕ**В.А. Лисовский^{1,2}, В.А. Деревянко^{1,2}, В.Д. Егоренков¹**¹ Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, пл. Свободи 4, Україна² Научний фізико-технологічний центр МОН і НАН України
Харків, 61022, пл. Свободи, 6, Україна
e-mail: lisovskiy@yahoo.com

Received April 5, 2013; accepted May 18, 2013

В данной работе измерены толщина d катодного слоя и падение напряжения U на нем при различных токах I в азоте. При узких зазорах, когда разряд состоит только из катодного слоя и отрицательного свечения, практически все приложенное к электродам напряжение падает на катодном слое. Получено, что при давлениях азота $p < 1$ Торр, а также при $p > 1,5$ Торр справедлив столкновительный закон Чайльда-Ленгмюра с постоянной подвижностью ионов. При $1 < p < 1,5$ Торр ни один из законов Чайльда-Ленгмюра (с постоянными подвижностью или длиной свободного пробега ионов) не пригодны для описания катодного слоя в азоте. По-видимому, при $p < 1$ Торр в разряде преобладают ионы N^+ , а при $p > 1,5$ Торр - ионы N_4^+ . Эти ионы не испытывают перезарядки с молекулами N_2 и движутся в катодном слое с постоянной подвижностью. В диапазоне $1 < p < 1,5$ Торр в разряде присутствуют ионы N^+ , N_2^+ , N_3^+ и N_4^+ в сравнимых концентрациях, поэтому ни один из законов Чайльда-Ленгмюра не справедлив.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тлеющий разряд, катодный слой, положительные ионы, азот, закон Чайльда-Ленгмюра**ЗАКОН ЧАЙЛЬДА-ЛЕНГМЮРА ДЛЯ КАТОДНОГО ШАРУ ТЛЮЩЕГО РОЗРЯДУ ІЗ ЗІТКНЕННЯМИ В АЗОТІ****В.О. Лисовський^{1,2}, В.О. Дерев'янка^{1,2}, В.Д. Єгоренков¹**¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, пл. Свободи 4, Україна² Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України
Харків, 61022, пл. Свободи, 6, Україна

В цій роботі виміряні товщина d катодного шару і падіння напруги U на ньому при різних струмах I в азоті. При вузьких зазорах, коли розряд складається лише з катодного шару і негативного світіння, практично вся прикладена до електродів напруга падає на катодному шарі. Отримано, що при тиску азоту $p < 1$ Торр, а також при $p > 1,5$ Торр справедливий закон Чайльда-Ленгмюра із зіткненнями з постійною рухливістю іонів. При $1 < p < 1,5$ Торр жоден із законів Чайльда-Ленгмюра (з постійними рухливістю або довжиною вільного пробігу іонів) не придатен для опису катодного шару в азоті. Мабуть, при $p < 1$ Торр в розряді переважають іони N^+ , а при $p > 1,5$ Торр - іони N_4^+ . Ці іони не відчувають перезарядки з молекулами N_2 і рухаються в катодному шарі з постійною рухливістю. У діапазоні $1 < p < 1,5$ Торр в розряді присутні іони N^+ , N_2^+ , N_3^+ і N_4^+ у порівнюваних концентраціях, тому жоден із законів Чайльда-Ленгмюра не справедливий.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: тліючий розряд, катодний шар, позитивні іони, азот, закон Чайльда-Ленгмюра**THE CHILD-LANGMUIR COLLISIONAL LAWS FOR THE CATHODE SHEATH OF GLOW DISCHARGE IN NITROGEN****V.A. Lisovskiy^{1,2}, V.A. Derevyanko^{1,2}, V.D. Yegorenkov¹**¹ V.N. Karaziv Kharkov National University
61022, Kharkov, Svobody sq. 4, Ukraine² Scientific Center of Physical Technologies
Kharkiv, 61022, Svoboda Sq., 6, Ukraine

This communication reports the measurements of dc sheath thickness d together with the voltage drop U across it at different current I values in nitrogen. For the case of a narrow gap when the discharge consists only of a cathode sheath and a negative glow almost all voltage applied across the electrodes drops across the cathode sheath. We observe that at the nitrogen pressure $p < 1$ Torr, as well as for $p > 1.5$ Torr the Child-Langmuir collisional law version characterized by the constant ion mobility is valid. Within the pressure range of $1 < p < 1.5$ Torr none of Child-Langmuir law versions (with a constant mobility or a constant ion mean free path) are not applicable for the description of the dc cathode sheath in nitrogen. The available references enable us to conclude that at $p < 1$ Torr the discharge is dominated by N^+ ions whereas for $p > 1.5$ Torr N_4^+ ions dominate. These ions are not prone to charge exchange with N_2 molecules and they move in the dc cathode sheath with constant mobility. Within the pressure range of $1 < p < 1.5$ Torr the discharge contains N^+ , N_2^+ , N_3^+ and N_4^+ ions in comparable concentrations therefore none of the Child-Langmuir law versions can be valid.

KEY WORDS: glow discharge, the cathode sheath, positive ions, nitrogen, the Child-Langmuir law

Низкотемпературная плазма, широко применяемая во множестве технологических процессов (для осаждения тонких пленок, травления и модификации поверхности различных материалов, плазмохимии, накачки газовых лазеров и т.д.), обычно находится в замкнутых исследовательских или технологических разрядных камерах и контактирует с их стенками, а также электродами, ленгмюровскими зондами,

подложкодержателями и т.п. Между плазмой и окружающими ее частями разрядных камер формируется переходная область, которую называют приэлектродным (призондовым, пристеночным) слоем. Такой слой описывают с помощью соотношения, связывающего падение напряжения на слое U , толщины слоя d , а также плотности ионного тока через слой J . Это соотношение называют законом Чайльда-Ленгмюра [1-5]. Сначала Чайльд [6], а затем Ленгмюр [7, 8] теоретически рассмотрели задачу о плоском зазоре между холодным анодом и накаливаемым катодом, который эмитировал электроны, и, учитывая влияние отрицательного пространственного заряда на движение электронов от катода к аноду и пренебрегая их столкновениями с молекулами газа, получили следующее уравнение см. Либерман и Лихтенберг [4]:

$$J = K_i \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{U^{3/2}}{d^2}, \quad (1)$$

где $K_i = 200/243 = 0,82$ [4], ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, e – элементарный заряд, M – масса заряженной частицы. В законе (1) плотность ионного тока J пропорциональна падению напряжения на слое U в степени $3/2$, поэтому бесстолкновительный закон Чайльда-Ленгмюра называют законом “3/2”.

Чайльд и Ленгмюр рассматривали движение электронов между катодом и анодом, не учитывая возможное влияние пространственного заряда положительных ионов на характеристики приэлектродного слоя. Однако уже в последующей работе [9] Ленгмюр описал катодный слой тлеющего разряда, содержащий как электроны, так и положительные ионы, и подчеркнул важность учета именно пространственного заряда ионов. В катодном слое имеется сильное электрическое поле, которое выносит легкие подвижные электроны из слоя гораздо быстрее, чем ионы, поэтому концентрация положительных ионов больше, чем электронов. Следовательно, катодный слой имеет положительный пространственный заряд, который и влияет на распределение потенциала в слое, на его толщину, а также протекание потока положительных ионов, пришедших в слой из отрицательного свечения и ускоренных сильным электрическим полем к катоду.

Во многих случаях катодный слой тлеющего разряда не является бесстолкновительным, т.к. ионы, пересекающие слой, сталкиваются с молекулами газа. При этом для упрощения описания столкновительного движения предполагается, что либо длина свободного пробега λ_i , либо подвижность μ_i ионов не зависят от их скорости, а столкновительные законы (условно будем называть их также законами Чайльда-Ленгмюра) принимают вид, соответственно, см. Либерман и Лихтенберг [4]:

$$J = 1.68 \varepsilon_0 \left(\frac{2e\lambda_i}{M} \right)^{1/2} \frac{U^{3/2}}{d^{5/2}}, \quad (2)$$

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \mu_i \frac{U^2}{d^3}. \quad (3)$$

Изложим краткую феноменологическую картину движения компонентов газового разряда, которая лежит в основе приведенных выше законов.

В слабых электрических полях E дрейфовая скорость ионов мала по сравнению с хаотической скоростью движения молекул газа, с которыми ионы сталкиваются при своем движении. Ион, приближаясь к молекуле газа, своим электрическим полем вызывает ее поляризацию, превращая ее в диполь, и затем с этим диполем взаимодействует. Движение иона под действием сил поляризации характеризуется более длинным свободным пробегом, сечение столкновений σ ионов с молекулами газа обратно пропорционально скорости ионов, $\sigma(V) \propto 1/V$, поэтому частота столкновений $\nu_m = N \cdot V \cdot \sigma(V)$ (N – концентрация молекул) и подвижность ионов μ_i не зависят от скорости иона V и сохраняются постоянными. В этом случае дрейфовая скорость ионов пропорциональна приведенному электрическому полю $V_{dr} \propto E/p$, где p – давление газа см. Чайльд [6].

В сильном электрическом поле дрейфовая скорость ионов значительно превышает тепловую скорость молекул, и поляризационное взаимодействие сменяется столкновениями, при которых ионы и молекулы газа можно описывать как твердые шары. При этих условиях сечение столкновений σ и длина свободного пробега λ_i ионов сохраняются постоянными. Практически постоянными сечением и длиной свободного пробега характеризуется также процесс резонансной перезарядки в сильном электрическом поле, который наблюдается при движении ионов в собственном газе см. МакДаниэль, Мэзон [10]. Положительный ион, пролетая мимо молекулы газа, даже без непосредственного столкновения с ней, может отобрать у нее один из валентных электронов, превратившись в нейтральную молекулу. В свою очередь, бывшая молекула, превратившись в ион, начинает ускоряться в электрическом поле. Дрейфовая скорость ионов в этом случае равна $V_{dr} \propto (E/p)^{0.5}$.

Для оптимального использования тлеющего разряда в плазменных технологиях, а также для теоретического предсказания его характеристик необходимо знать, какой из перечисленных выше законов Чайльда-Ленгмюра справедлив для описания процессов в катодном слое. В катодном слое обычно присутствует сильное электрическое поле, разгоняющее ионы до высоких энергий, благодаря чему влиянием сил поляризации на их движение в слое можно пренебречь. Эти силы поляризации заставляют ионы двигаться с постоянной подвижностью, а при пренебрежимой малости их влияния ионы должны сталкиваться с молекулами газа как твердые шары, двигаясь в режиме постоянной длины свободного пробега. В молекулярном

азоте N_2 должны преобладать молекулярные ионы N_2^+ , которые в катодном слое с сильным электрическим полем должны двигаться с постоянной длиной свободного пробега, испытывая резонансную перезарядку при столкновениях с молекулами N_2 . Поэтому можно ожидать, что характеристики катодного слоя лучше всего описываются законом Чайльда-Ленгмюра с постоянной длиной свободного пробега λ_i (законом «3/2») см. Райзер [5], Энгель [34].

Целью данной работы было определение толщины катодного слоя, падения напряжения на нем для различных плотностей разрядного тока и затем дальнейшее выяснение, какой из законов Чайльда-Ленгмюра наиболее пригоден для описания процессов в катодном слое. В предыдущей работе Лисовского и Егоренкова [11] такое исследование предлагалось выполнить в виде лабораторной работы, поэтому область параметров исследования там была по необходимости узкой. В настоящей работе область параметров экспериментов была значительно расширена. Кроме того, мы проанализировали возможные элементарные процессы, приводящие к той или иной версии закона Чайльда-Ленгмюра. Наши экспериментальные данные и их анализ, приведенные ниже, показывают, что катодный слой наилучшим образом описывается законом Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

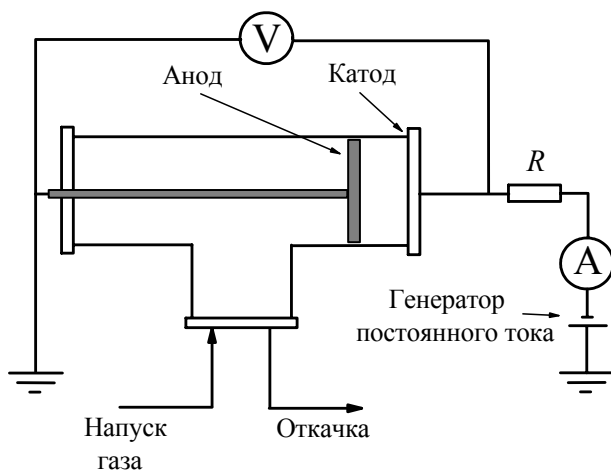


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки.

Для изучения характеристик тлеющего разряда постоянного тока использовалась разрядная камера, схема которой показана на рис.1. Кварцевая трубка имела внутренний диаметр 56 мм. Диаметры катода и анода были равны 55 мм. Анод был подвижным, его перемещение позволяло изменять межэлектродный зазор. Исследования проводились в диапазонах давлений азота $p = 0,04 - 2,5$ Торр и постоянных напряжений $U_{dc} \leq 3000$ В. Источник постоянного тока подключался к катоду, а анод был заземлен. Величина разрядного тока регистрировалась цифровым амперметром, а напряжение на разряде – цифровым вольтметром. В разрядную цепь подключалось внешнее сопротивление величиной 50 кОм, которое ограничивало ток и препятствовало возникновению катодных пятен. Исследуемый диапазон расстояний между электродами был от 5 до 50 мм.

Азот подавался в камеру с помощью системы напуска газа СНА-1. Откачка газа производилась с помощью форвакуумного насоса, что обеспечивало предельный вакуум порядка 10^{-3} Торр. Давление газа измерялось с помощью баратронов (capacitive manometers, MKS Instruments) 10 и 1000 Торр.

Теперь рассмотрим методику получения и обработки результатов, которая ранее была использована в [11]. Законы Чайльда-Ленгмюра (1)-(3) можно переписать в общем виде

$$I = C \cdot \frac{U^m}{d^n}, \quad (4)$$

где $I = JS$ - разрядный ток, S - площадь катода. Для бесстолкновительного закона (1) $m = 1,5$, $n = 2$; для столкновительных законов (2) и (3) $m = 1,5$, $n = 2,5$ и $m = 2$, $n = 3$, соответственно. Тогда наша задача сводится к простым измерениям разрядного тока I , падения напряжения на катодном слое U , а также толщины катодного слоя d для различных фиксированных давлений азота. Построив величины тока I от отношения U^m/d^n , выясним, для какой из пар m и n полученная зависимость будет хорошо описываться прямой линией, проведенной из начала координат. Тогда закон Чайльда-Ленгмюра, соответствующий данной паре m и n , будет пригоден для описания катодного слоя тлеющего разряда постоянного тока в азоте.

Сразу уточним, что для одного и того же набора измеренных величин разрядного тока, толщины катодного слоя и падения напряжения на нем отношение U^m/d^n будет сильно различаться для каждой из пар m и n . Поэтому для каждой величины давления азота нужно нормировать значения U^m/d^n следующим образом. Разделим значения отношения U^m/d^n на среднюю их величину для данной пары m и n , тогда можно будет сравнивать на одном графике зависимости для разных пар m и n .

Для определения толщины катодного слоя с помощью цифровой камеры с расстояния 1-1,5 м были сделаны фотографии разряда (см. рис.2) для ряда фиксированных давлений газа и различных разрядных токах. Одновременно фиксировалось напряжение между электродами. Подбиралась оптимальная величина ISO (светочувствительность матрицы), чтобы сделать разрядное свечение наиболее четким. С этой же целью полученные фотографии затем затемнялись. Такая обработка позволяла определять толщину катодного слоя с точностью 0,1 – 0,2 мм. При слишком большой величине ISO граница катодного слоя выглядит размытой, а

толщина слоя - заниженной. Поэтому нужно подбирать величину ISO, чтобы получить фотографию с четкой границей катодного слоя. Эта величина ISO зависит от давления газа и разрядного тока. Например, при низких давлениях (0,1 Торр и ниже) можно почти во всем диапазоне токов использовать ISO 800 и даже выше (но чрезмерное повышение ISO увеличивает зернистость снимка). Для больших давлений в диапазоне тока до 10 мА ISO было 800, для токов до 30 мА ISO 400, а для еще более высоких токов разряда использовалось ISO 200.

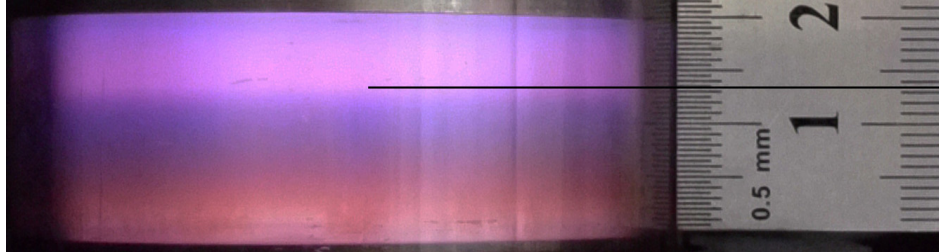


Рис.2. Фотография разряда при давлении азота 0,1 Торр, токе 4,5 мА и зазоре между электродами 20 мм.

Расстояние между электродами подбиралось таким, чтобы разряд состоял только из катодного слоя и небольшой части отрицательного свечения. Хорошо известно, что на отрицательном свечении падение напряжения мало [5], примерно 1 - 3 В, поэтому можно с хорошей точностью принимать, что падение напряжения между электродами (которое легко измеряется) примерно равно падению напряжения на катодном слое U . Для давлений азота $p \leq 0,1$ Торр использовалось расстояние между электродами $L = 50$ мм, для давлений $0,1 < p \leq 0,5$ Торр $L = 20$ мм, для давлений $0,5 < p \leq 1$ Торр $L = 10$ мм, а для более высоких давлений зазор между электродами был равен 5 мм. Давления азота выше 2,5 Торр не исследовались, так как толщина катодного слоя становится менее 1 мм, что затрудняло ее корректное измерение.

Отметим, что соотношения (2) и (3) не учитывают возрастающий с напряжением на катодном слое поток быстрых вторичных электронов, вышедших из катода вследствие ион-электронной эмиссии. Эти электроны пересекают катодный слой за короткое время, разрядный ток в слое переносится преимущественно положительными ионами, поэтому ролью электронов в (2) и (3) обычно пренебрегают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

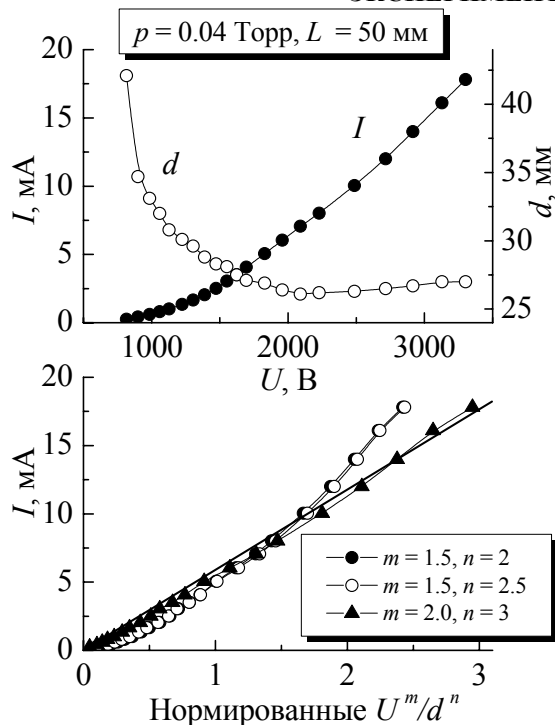


Рис.3. Зависимости разрядного тока I и толщины d катодного слоя от напряжения между электродами при давлении азота 0,04 Торр и зазоре $L = 50$ мм, а также тока I от нормированных значений U^m/d^n .

достигать 14 В [5, 12]. Отметим, что анодное свечение

Полученные нами результаты для различных зазоров между электродами и давлений азота представлены на рис. 3-6. Для наименьшего исследованного в данной работе давления $p = 0,04$ Торр зазор был выбран равным $L = 50$ мм, так как для наименьшего тока 0,25 мА толщина катодного слоя немного превышала 42 мм (рис.3). При меньшем расстоянии между электродами разряд перешел бы в затрудненную форму (с практически вертикальной вольт-амперной характеристикой), в которой весь зазор занят только катодным слоем, а отрицательное свечение появилось бы только при высоких токах. Поэтому для анализа характеристик катодного слоя в широком диапазоне разрядных токов зазор должен быть достаточно большим, чтобы в нем поместились не только весь катодный слой, но и часть отрицательного свечения толщиной хотя бы в несколько миллиметров. Увеличение расстояния между электродами до $L = 100$ мм привело бы к появлению темного фарадеевского пространства с быстро возрастающим падением напряжения на его длине с удалением от катода, а при $L = 150$ мм вблизи анода наблюдался бы стратифицированный положительный столб со значительными перепадами потенциала. Дополнительную значительную ошибку в определение разности потенциалов на катодном слое вносит также падение напряжения на анодном свечении, которое как в воздухе, так и в азоте может появляться в виде тонкой светящейся пленки вблизи

поверхности анода только при достаточно больших расстояниях между электродами, когда анод находится не ближе, чем в середине темного фарадеевского пространства [12]. Поэтому для корректного применения данного метода для определения падения напряжения на катодном слое расстояние между электродами не должно быть ни чрезмерно малым, ни слишком большим.

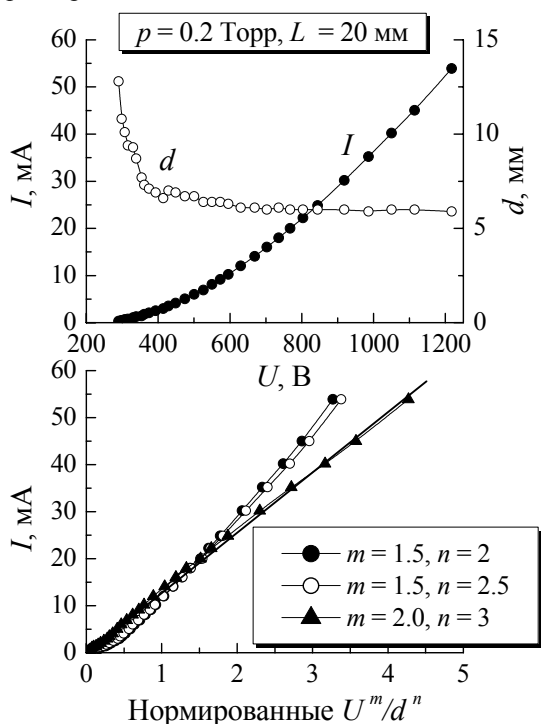


Рис.4. Зависимости разрядного тока I и толщины d катодного слоя от напряжения между электродами при давлении азота 0,2 Торр и зазоре $L = 20$ мм, а также тока I от нормированных значений U^m/d^n .

6 мм. Из рисунка видно, что линейной зависимостью хорошо описываются результаты для пары $m = 2$ и $n = 3$, то есть закон Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3) должен применяться для описания катодного слоя и при этом давлении азота.

Отметим, что хорошая применимость Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3) наблюдается вплоть до давления азота 0,8 Торр. При более высоких давлениях газа (от 1 Торр до 1,5 Торр включительно) трудно сделать вывод, какой из столкновительных законов Чайльда-Ленгмюра является предпочтительным для описания катодного слоя. Из рис.5 следует, что при давлении азота 1 Торр и расстоянии между электродами 10 мм в диапазоне малых токов (до 30 мА) катодный слой достаточно хорошо описывается законами Чайльда-Ленгмюра как для постоянной подвижности (3), так и для постоянной длины свободного пробега ионов (2). Но для более высоких разрядных токов характеристики катодного слоя в азоте не подчиняются ни одному из законов (1)-(3). На вольт-амперной характеристике перед погасанием разряда (для токов менее 5 мА) виден участок, соответствующий нормальному режиму, при котором разряд занимал только часть поверхности катода. Так как в данном эксперименте площадь, занимаемая разрядом на катоде, не определялась, то и плотность тока оценить было невозможно. Поэтому результаты для нормального режима не использовались для анализа применимости законов Чайльда-Ленгмюра для описания катодного слоя.

Так как толщина катодного слоя определялась из фотографий разряда с некоторой ошибкой, оценим ее влияние на нормированное значение U^m/d^n . Для этого рассмотрим экспериментальные результаты на рис. 5 для напряжения на электродах 439 В и разрядном токе 69,5 мА. Толщина катодного слоя d в этом случае была определена 1,7 мм. Погрешность $\Delta d = \pm 0,1$ мм ее измерения показана на рис. 5. Расчет для $d = 1,6$ мм и 1,8 мм позволил выяснить, в каком диапазоне изменяется отношение U^m/d^n при наличии погрешности в определении толщины катодного слоя Δd . Максимальная ошибка в определении U^m/d^n получена для пары $m = 2$ и $n = 3$, соответствующей закону Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности (3), и приведена на рис.6 в виде горизонтального отрезка. Для двух других законов (1) и (2) эта ошибка примерно в 1,4 и 1,9 раза, соответственно, меньше, чем для (3), и на рисунке не показана. Учет ошибки измерения толщины d подтверждает приведенный выше вывод, что для данного давления азота 1 Торр в широком диапазоне разрядных токов трудно сделать вывод о предпочтительности одного из законов (2) и (3) для описания катодного слоя.

Из рис. 3 видно, что для данных давления азота и зазора между электродами разряд горел в аномальном режиме, полностью покрывая поверхность катода, при этом рост напряжения на электродах сопровождался увеличением разрядного тока и уменьшением толщины катодного слоя. (Исключением является только участок с большими напряжениями (выше 2500 В) и током (выше 10 мА), когда с повышением напряжения/тока толщина катодного слоя немного увеличивается. Причину этого явления еще предстоит выяснить.) Построив зависимость разрядного тока I от отношений U^m/d^n для различных пар m и n , мы получили, что во всем исследованном диапазоне разрядных токов на линейную зависимость укладываются только результаты для пары $m = 2$ и $n = 3$. Следовательно, при данных условиях катодный слой наилучшим образом описывается законом Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3).

На рис. 4 представлены результаты для давления азота 0,2 Торр. Расстояние между электродами было выбрано 20 мм, так как при более длинных зазорах вблизи анода появляется анодное свечение. Разряд и в этом случае горел только в аномальном режиме, что позволяло использовать для анализа все измеренные результаты для данных зазора и давления. Толщина катодного слоя с ростом разрядного тока монотонно уменьшалась от 13 до 6 мм.

При давлениях азота выше 1,5 Торр ситуация изменяется в пользу закона Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности (3), который снова хорошо описывает катодный слой во всем исследованном нами диапазоне разрядных токов. Пример этого показан на рис. 6 для давления азота 2 Торр, при этом расстояние между электродами было уменьшено до 5 мм. Как и в предыдущем случае для давления 1 Торр, вольт-амперная характеристика содержит практически вертикальный участок, соответствующий нормальному режиму разряда. Нормальный режим подробно исследовался нами в работах [13, 14], поэтому здесь мы не будем уделять ему внимание. Отметим только, что при большом давлении газа хорошо видно, что толщина катодного слоя в нормальном режиме не сохраняется постоянной, а уменьшается с ростом разрядного тока. Особенно сильно этот эффект наблюдается при наименьших токах, когда плотность плазмы в разрядном шнуре мала, а его диаметр сравним с толщиной катодного слоя.

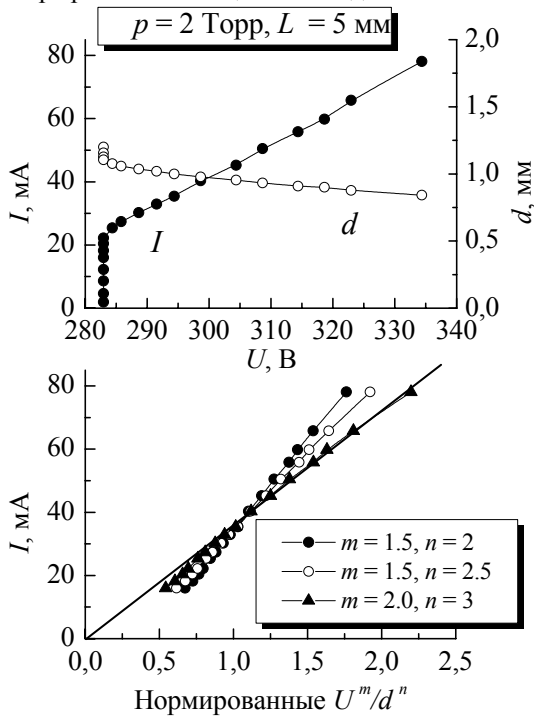


Рис.6. Зависимости разрядного тока I и толщины d катодного слоя от напряжения между электродами при давлении азота 2 Торр и зазоре $L = 5$ мм, а также тока I от нормированных значений U^m/d^n .

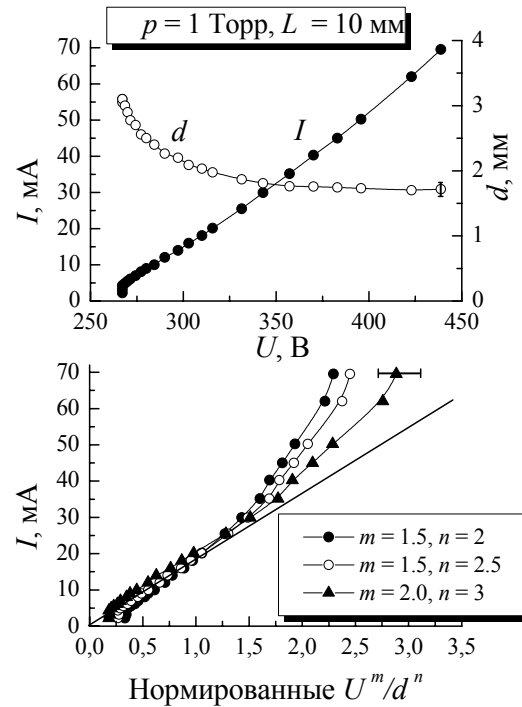


Рис.5. Зависимости разрядного тока I и толщины d катодного слоя от напряжения между электродами при давлении азота 1 Торр и зазоре $L = 10$ мм, а также тока I от нормированных значений U^m/d^n .

В газоразрядной плазме в азоте могут содержаться четыре основных типа положительных ионов: N^+ , N_2^+ , N_3^+ и N_4^+ [15-30]. Их концентрации значительно зависят от давления азота, напряженности приведенного электрического поля E/p . Более подробно рассмотрим работы, результаты которых хорошо согласуются с нашими данными. Автор работы [23] обнаружил, что при давлениях ниже 0,9 Торр доминируют ионы N^+ , при $p \approx 1$ Торр в разряде содержатся ионы N^+ , N_3^+ и N_4^+ с примерно равными концентрациями порядка 30 %, а при более высоких давлениях преобладают ионы N_3^+ и N_4^+ . В исследованном диапазоне давлений азота 0,5–1,4 Торр концентрация ионов N_2^+ монотонно уменьшалась от 12 % до 3 %. В работе [26] авторы получили, что в диапазоне давлений азота 0,075–0,175 Торр доминируют ионы N^+ , их было примерно в 5-6 раз больше, чем ионов N_2^+ . Для давления азота 0,075 Торр концентрации N_3^+ и N_4^+ были менее либо порядка 1 %, но для 0,175 Торр в слабом приведенном электрическом поле $E/p = 11$ В/(см Торр) их стало больше, чем ионов N_2^+ . Далее, результаты экспериментов [28] показали, что при давлении азота 0,512 Торр концентрация ионов N_2^+ в 8-15 раз больше, чем ионов N_4^+ и возрастает с повышением E/p , а для давления 0,845 Торр преобладают ионы N_4^+ . Более свежих работ об исследовании относительной концентрации ионов в азотной газоразрядной плазме нами не обнаружено.

Анализ литературных данных и наших результатов позволяет предположить, что ионы N_2^+ не являются доминирующими во всем исследованном нами диапазоне давлений азота. Если бы при каком-то давлении газа они преобладали, то выполнялся бы закон Чайльда-Ленгмюра для постоянной длины свободного пробега (2), который соответствует движению ионов через катодный слой в режиме перезарядки с молекулами азота. Ионы N_2^+ могут двигаться с постоянной подвижностью только в слабом приведенном электрическом поле $E/p < 30$ В/(см Торр) [26], когда на их движение основное влияние оказывают силы поляризационного взаимодействия с молекулами азота. В более сильном электрическом поле, которое и имеет место в катодном слое, при столкновении ионов N_2^+ с молекулами азота происходит резонансная перезарядка, которая без затрат энергии приводит к полной потере направленной скорости иона. Однако нами получено, что для описания

катодного слоя тлеющего разряда в азоте наиболее пригоден закон Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3). В отличие от N_2^+ , ионы N^+ , N_3^+ и N_4^+ не перезаряжаются при столкновениях с молекулами азота и могут двигаться в режиме постоянной подвижности в гораздо более широком диапазоне E/p вплоть до нескольких сотен В/(см Торр) [22, 26]. Только в диапазоне давлений азота от 1 до 1,5 Торр закон Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3) не может правильно описать катодный слой, что связано, по-видимому, с тем, что в разряде содержатся ионы N^+ , N_3^+ и N_4^+ с примерно равными концентрациями [23], но с заметно различающимися подвижностями.

Отметим, что поведение ионов азота в сильных приведенных электрических полях порядка нескольких и даже десятков тысяч В/(см Торр), которые могут наблюдаться в катодном слое, к настоящему времени остается не исследованным.

По-видимому, при давлениях азота менее 1 Торр преобладают ионы N^+ , на что указывают результаты работ [23, 26]. Как предполагают авторы [26], эти ионы могут появляться вследствие процесса диссоциативной ионизации



с пороговой энергией 24,3 эВ. Конечно, в самом катодном слое и даже в начале отрицательного свечения имеются столь быстрые электроны. Однако очевидно, что гораздо меньшая энергия потребуется для создания ионов N^+ , если молекулу азота сначала диссоциировать электронным ударом (9,78 эВ), а затем ионизовать получившийся атом азота (14,5 эВ) [5]:

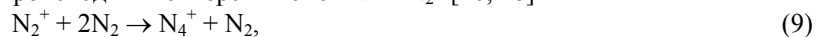


К тому же, потенциал ионизации атомарного азота примерно на 1,1 эВ ниже, чем для молекул N_2 (15,6 эВ [5]) в реакции прямой ионизации электронным ударом

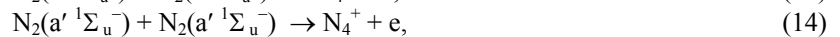
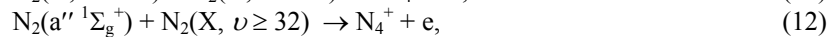
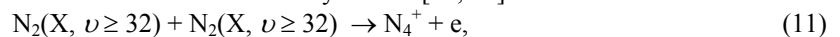


поэтому атомы азота являются легко ионизируемой добавкой к молекулярному азоту. Следовательно, можно ожидать, что при низких давлениях азота доминировать должны именно ионы N^+ .

При больших давлениях газа может происходить конверсия ионов N^+ и N_2^+ [26, 28]



скорость которой, как видно из реакций (9) и (10), пропорциональна квадрату давления азота [22]. Поэтому при больших давлениях азота должны преобладать ионы N_3^+ и N_4^+ . Ионы N_4^+ могут появляться также в ряде столкновений колебательно возбужденных и метастабильных молекул азота [32, 33]:



при этом с помощью кинетической модели [32] показано, что для давлений газа выше 1 Торр порядка 80 % положительных ионов рождается в процессах столкновений метастабильных молекул азота (13) и (14) с образованием ионов N_4^+ . Следовательно, становится ясным, почему для давлений азота выше 1,5 Торр катодный слой тлеющего разряда в азоте снова хорошо описывается законом Чайльда-Ленгмюра для постоянной подвижности ионов (3). Поэтому, полученные результаты находятся в хорошем согласии с кинетикой образования ионов азота.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было выяснено, какой из законов Чайльда-Ленгмюра (бесстолкновительный, а также столкновительные с постоянной длиной свободного пробега и постоянной подвижностью положительных ионов) нужно использовать для описания катодного слоя тлеющего разряда в диапазоне давлений азота от 0,04 Торр до 2,5 Торр. Для этого были измерены толщина d катодного слоя и падение напряжения U на нем при различных токах I и давлениях газа p . Исследования проводились для достаточно узких зазоров, когда разряд состоит только из катодного слоя и отрицательного свечения, в этом случае практически все приложенное к электродам падение напряжения сосредоточено на катодном слое. Показано, что при давлениях азота $p < 1$ Торр, а также при $p > 1,5$ Торр характеристики катодного слоя хорошо описываются столкновительным законом Чайльда-Ленгмюра с постоянной подвижностью ионов. Из литературных источников можно сделать вывод, что при $p < 1$ Торр в разряде должны доминировать ионы N^+ , а при $p > 1,5$ Торр в ряде процессов преимущественно должны рождаться ионы N_4^+ . Эти ионы движутся в катодном слое с постоянной подвижностью, так как не испытывают резонансную перезарядку с молекулами азота. В диапазоне давлений азота $1 < p < 1,5$ Торр катодный слой не подчиняется ни одному из законов Чайльда-Ленгмюра (с постоянной подвижностью и длиной свободного пробега ионов), так как при этих условиях ионы N^+ , N_2^+ , N_3^+ и N_4^+ содержатся в разрядной плазме в сравнимых концентрациях. Таким образом, мы связываем возможные механизмы кинетики образования ионов азота с наблюдаемыми вольт-амперными характеристиками разряда в азоте.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Schmidt B., Wetzig K. Ion Beams in Materials Processing and Analysis. – Wien: Springer, 2013. – 418 p.
2. Harry J. Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications. – Weinheim: Wiley, 2010. – 215p.
3. Fridman A. Plasma Chemistry. – Cambridge: Cambridge University Press, 2008. – 978 p.
4. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. - New York: Wiley, 2005. – 757p.
5. Raizer Y.P. Gas Discharge Physics. - Berlin: Springer, 1991. - 450p.
6. Child C.D. Discharge From Hot CaO // Phys. Rev. – 1911. – Vol. 32, №5. – P. 492-511.
7. Langmuir I. The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum // Phys. Rev. – 1913. – Vol.2, №6. – P. 450–486.
8. Langmuir I. The Effect of Space Charge and Initial Velocities on the Potential Distribution and Thermionic Current between Parallel Plane Electrodes // Phys. Rev. - 1923. – Vol.21, №4. – P. 419–435.
9. Langmuir I. The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths // Phys. Rev. - 1929. – Vol.33, №6. - P. 954–989.
10. McDaniel E.W., Mason E.A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. - New York: Wiley, 1973. – 424p.
11. Lisovskiy V., Yegorenkov V. Validating the collision-dominated Child–Langmuir law for a dc discharge cathode sheath in an undergraduate laboratory // Eur. J. Phys. – 2009. – Vol. 30, № 6. – P. 13451351.
12. Lisovskiy V.A., Yakovin S.D. Experimental Study of a Low-Pressure Glow Discharge in Air in Large-Diameter Discharge Tubes: I. Conditions for the Normal Regime of a Glow Discharge // Plasma Physics Reports. – 2000. – Vol.26, №12. – P.1066-1075.
13. Lisovskiy V.A., Kharchenko N.D., Fateev R.N. Normal mode of the dc discharge in low pressure nitrogen // The Journal of Kharkiv National University, Physical series: Nuclei, Particles, Fields. - 2009. - №4. - P.75-83.
14. Lisovskiy V.A., Artushenko E.P., Derevyanko V.A., Yegorenkov V.D. Normal and abnormal regimes of dc discharge burning in N₂O // Problems of Atomic Science and Technology. - 2013. - №1. - P.210-212.
15. Mitchell J.H., Ridler K.E.W. The speed of positive ions in nitrogen // Proc. of the Royal Society A. - 1934. - Vol.146, №10. - P. 911-921.
16. Varney R.N. Drift velocity of ions in oxygen, nitrogen, and carbon monoxide // Phys. Rev. - 1953. - Vol.89, №4. - P.708-711.
17. Kovar F.R., Beatty E.C., Varney R.N. Drift velocities of ions in nitrogen at various temperatures // Phys. Rev. - 1957. - Vol.107, №6. - P.1490-1492.
18. Dalgarno A. The mobilities of ions in their parent gases // Philos. Trans. Of the Royal Society A. - 1958. - Vol.250, №4. - P.426-439.
19. Saporoschenko M. Ions in nitrogen // Phys. Rev. - 1958. - Vol.111, №6. - P.1550-1553.
20. Varney R.N. Molecular ions // J. Chem. Phys. - 1959. - Vol. 31, № 5. - P.1314-1316.
21. Dahlquist J.A. Drift velocities of ions in nitrogen // J. Chem. Phys. - 1963. - Vol. 39, № 5. - P.1203-1206.
22. Woo Sh.-B. Conversion of ion types in nitrogen // J. Chem. Phys. - 1965. - Vol. 42, № 4. - P.1251-1261.
23. Saporoschenko M. Mobility of mass-analyzed N⁺, N₂⁺, N₃⁺, and N₄⁺ ions in nitrogen gas // Phys. Rev. - 1965. - Vol.139, №2A. - P.352-356.
24. Samson J.A.R., Weissler G.L. Mobilities of oxygen and nitrogen ions // Phys. Rev. - 1965. - Vol.137, №2A. - P.381-383.
25. Shanin M.M. Ion-molecule interaction in the cathode region of a glow discharge // J. Chem. Phys. - 1965. - Vol. 43, № 5. - P.1798-1805.
26. Keller G.E., Martin D.W., McDaniel E.W. General considerations concerning apparent mobilities in mixed ion populations: Drift velocities of mass-identified N⁺, N₂⁺, N₃⁺, and N₄⁺ ions in nitrogen // Phys. Rev. - 1965. - Vol.140, №5A. - P.1535-1546.
27. Bloomfield C.H., Hasted J.B. Interconversion of ions drifting in a gas // Brit. J. Appl. Phys. - 1966. - Vol.17, №4. - P.449-460.
28. McKnight L.G., McAfee K.B., Sipler D.P. Low-field drift velocities and reactions of nitrogen ions in nitrogen // Phys. Rev. - 1967. - Vol.164, №1. - P.62-70.
29. Moseley J.T., Snuggs R.M., Martin D.W., McDaniel E.W. Mobilities, diffusion coefficients, and reaction rates of mass-identified nitrogen ions in nitrogen // Phys. Rev. - 1969. - Vol.178, №1. - P.240-248.
30. Huntress W.T. Ion cyclotron resonance power absorption: Collision frequencies for CO₂⁺, N₂⁺, and H₃⁺ ions in their parent gases // J. Chem. Phys. - 1971. - Vol. 55, № 5. - P.2146-2155.
31. Guerra V., Galiaskarov E., Loureiro J. Dissociation mechanisms in nitrogen discharges // Chem. Phys. Lett. - 2003. - Vol.371, №5-6. - P.576-581.
32. Guerra V., Sa P.A., Loureiro J. Role played by the N₂(A ³Σ_u⁺) metastable in stationary N₂ and N₂–O₂ discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2001. - Vol.34, №12. - P.1745-1755.
33. Guerra V., Sa P.A., Loureiro J. Electron and metastable kinetics in the nitrogen afterglow // Plasma Sources Sci. Technol. - 2003. - Vol.12, №4. - P.S8-S15.
34. Engel A.Von. Ionized Gases. – Oxford: Clarendon Press, 1955.