

## 氩气空心阴极放电复杂动力学过程的模拟研究\*

何寿杰<sup>†</sup> 周佳 渠宇霄 张宝铭 张雅 李庆

(河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002)

(2019年5月14日收到; 2019年8月3日收到修改稿)

利用流体模型模拟研究了氩气空心阴极放电的动力学过程. 数值模型考虑了直接基态电离、基态激发、分步电离、潘宁电离、解激发、两体碰撞、三体碰撞、辐射跃迁、弹性碰撞和复合反应等 31 个反应过程. 计算得到了电子密度,  $\text{Ar}^+$  密度, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$ 、 $\text{Ar}^{4p}$ 、 $\text{Ar}^{3d}$  能级的密度, 电势和电场强度等的分布特性. 同时模拟得到了不同反应机制对电子、激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$ 、 $\text{Ar}^{4p}$  的产生和消耗机理的影响. 结果表明, 在本模拟条件下存在明显的空心阴极效应, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  的密度大大高于电子密度. 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  参与的潘宁电离  $2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$  和分步电离对新电子的产生和电子能量的平衡具有重要贡献, 特别是以往模拟中通常被忽略的产生  $\text{Ar}_2^+$  的潘宁电离反应  $2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e$  同样对电子的产生具有重要影响. 激发态氩原子密度的空间分布是放电过程中各种粒子生成和消耗相互平衡的结果. 本模型所包含的反应中, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  退激发到  $\text{Ar}^{4s}$  能级的辐射反应  $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$  是  $\text{Ar}^{4s}$  能级产生的主要来源, 同时也是激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  消耗的主要途径. 电子碰撞  $\text{Ar}^{4s}$  激发到  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  是激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  消耗的主要途径, 也是产生激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  的主要途径. 模拟结果同时表明, 利用激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  能级的分布特性能够更好地反映空心阴极放电中的光学特性.

**关键词:** 空心阴极放电, 流体模型, 激发态原子, 反应机制**PACS:** 51.50.+v, 52.20.-j, 52.65.-y**DOI:** 10.7498/aps.68.20190734

## 1 引言

空心阴极放电是一种阴极为空腔状的特殊放电形式. 由于其在一定条件下具有空心阴极效应, 因此空腔内的电子碰撞和激发概率升高, 带电粒子密度与电流密度可以得到大幅提升. 空心阴极放电在光谱分析、表面处理和生物医学等领域已经表现出广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>.

自从空心阴极放电提出以来, 人们从实验和模拟角度对其进行了广泛研究. 数值模拟方面, 人们主要集中在对电势、电场和等离子体中带电粒子的研究, 而对于中性粒子, 如激发态粒子的分布特性和反应机理研究较少. 但是激发态粒子是气体放电

反应中一种重要的活性粒子<sup>[4,5]</sup>. 在很多放电形式中, 激发态粒子能够改变电子能量的分布, 特别是在氩气等环境中电子与激发态粒子碰撞的分步电离, 在一定条件下对新电子产生的贡献要高于直接电离<sup>[6]</sup>. 另外, 激发态原子特别是亚稳态原子一旦产生, 因为它们的寿命很长, 而且电子与激发态原子相互作用时的横截面比与基态相互作用时高出 2—3 个数量级, 因此激发态原子将会成为重要的反应粒子<sup>[7,8]</sup>. 氩气是空心阴极放电中一种常用的惰性气体. 目前在氩气空心阴极放电的模拟中部分学者对亚稳态原子对放电的影响进行了研究, 发现亚稳态原子对电子的产生具有一定影响. 而对于氩原子的高激发态如  $\text{Ar}^{4p}$ 、 $\text{Ar}^{3d}$  的研究鲜有报道. 因此在空心阴极放电的模拟中有必要考虑激发态原子的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11205046, 51777051)、河北省自然科学基金 (批准号: A2016201025) 和河北大学研究生创新资助项目 (批准号: hbu2019ss078) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: heshouj@hbu.edu.cn

影响, 才能使数值模拟结果更接近实际的放电情况.

另一方面, 发光图像和发射光谱法是实验测量空心阴极放电特性的两种常用方法. 已有研究结果表明在 0—1000 nm 范围内氩气空心阴极放电中的发射光谱主要为氩原子的 4p—4s 跃迁发射谱<sup>[9,10]</sup>. 因此, 为了更好地建立起发射光谱和电子能量、电子密度等等离子体特征量的关联性, 除了对低能级激发态  $\text{Ar}^{4s}$  进行研究外, 也有必要对高能级激发态粒子 (特别是  $\text{Ar}^{4p}$ ) 的分布特性进行模拟研究. 这不但有助于更加细致地揭示空心阴极放电的动力学特征, 也可以对发射光谱和发光图像进行更加深入的分析.

本文利用流体模型对氩气圆筒型空心阴极放电中的基本特性进行了模拟研究, 特别是研究了激发态氩原子的  $\text{Ar}^{4s}$ ,  $\text{Ar}^{4p}$ ,  $\text{Ar}^{3d}$  能级的分布特性, 同时研究了放电中的不同反应的动力学过程. 以期通过激发态原子与其他粒子的耦合作用, 能够更准确地反映激发态氩原子对空心阴极放电的影响.

## 2 放电结构和模型

图 1 为圆筒型空心阴极放电单元截面图. 阴极为一内直径  $D = 2$  mm, 长度  $L = 2.1$  mm 的圆筒, 阳极为一直径为 2 mm 圆盘, 阴极和阳极之间的间

距为  $d = 0.15$  mm. 气体环境假设为纯氩气. 气压为 5 Torr ( $1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$ ), 阳极电压为 260 V, 阴极电压为 0 V. 本模型限流电阻假设为 0, 在此参数条件下可以产生较强的放电和明显的空心阴极效应. 本模型采用均匀化网格.

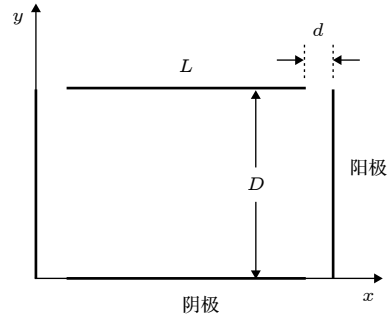


图 1 圆筒形空心阴极放电单元截面图

Fig. 1. Schematic of cylindrical hollow cathode discharge.

本文的放电模型考虑了以下粒子种类: 电子,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ , 激发态氩原子的  $\text{Ar}^{4s}$ ,  $\text{Ar}^{4p}$ ,  $\text{Ar}^{3d}$  能级. 其中氩原子的  $\text{Ar}^{4s}$  能级包括亚稳态和共振态. 由于二者能级接近, 且易于相互转化, 因此本文将  $\text{Ar}^{4s}$  能级的亚稳态和共振态合并为一个能态<sup>[11]</sup>. 放电中包括直接基态电离、基态激发、分步电离、潘宁电离、解激发、两体碰撞、三体碰撞、辐射跃迁、弹性碰撞和复合反应等反应过程, 如表 1 所

表 1 放电反应类型

Table 1. Discharge reactions in the model.

反应标号	反应方程	反应标号	反应方程
G1	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^{[12]}$	G17	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + e^{[16]}$
G2	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4s} + e^{[13]}$	G18	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e^{[12]}$
G3	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e^{[13]}$	G19	$\text{Ar}^{4p} + e \rightarrow \text{Ar}^{4s} + e^{[12]}$
G4	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + e^{[13]}$	G20	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu^{[17]}$
G5	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^{[14]}$	G21	$\text{Ar}^{3d} \rightarrow \text{Ar}^{4p}^{[16]}$
G6	$\text{Ar}^{4p} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^{[14]}$	G22	$\text{Ar}^+ + 2e \rightarrow \text{Ar} + e^{[14]}$
G7	$2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e^{[15]}$	G23	$\text{Ar}^+ + e \rightarrow \text{Ar}^{4s}^{[12]}$
G8	$2\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e^{[16]}$	G24	$\text{Ar}^+ + 2e \rightarrow \text{Ar}^{4s} + e^{[12]}$
G9	$2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e^{[17]}$	G25	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow 2\text{Ar}^{[19]}$
G10	$\text{Ar}^{4s} + \text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}^{[18]}$	G26	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e^{[20]}$
G11	$\text{Ar}^{4s} + 2\text{Ar} \rightarrow 3\text{Ar}^{[18]}$	G27	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^{4s} + \text{Ar}^{[16]}$
G12	$2\text{Ar} + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}^{[16]}$	G28	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow 2\text{Ar}^{4s}^{[21]}$
G13	$\text{Ar}^{4s} + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2 + \text{Ar}^{[15]}$	G29	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + \text{Ar}^{[16]}$
G14	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar} + e^{[12]}$	G30	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + \text{Ar}^{[16]}$
G15	$\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar} + h\nu^{[12]}$	G31	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar} + e^{[22]}$
G16	$\text{Ar}^{4p} + e \rightarrow \text{Ar} + e^{[12]}$		

列 [12–22]. 由于  $\text{Ar}^{3d}$  与  $\text{Ar}^{4s}$  和  $\text{Ar}^{4p}$  态之间存在一定的相互耦合和转换反应, 因此本模型包含了  $\text{Ar}^{3d}$ . 光辐射跃迁考虑了  $4p-4s$  跃迁和  $4s$  态至基态跃迁, 其他高能级态跃迁或离子辐射跃迁由于其需要的激发能量较高, 同时其辐射强度远低于以上两种类型辐射跃迁, 因此本模型未考虑.

数值模型包括粒子的连续性方程、电子能量平衡方程和泊松方程 [23–26]. 粒子的连续性方程:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_j = S_j, \quad (1)$$

$$S_j = \sum_k r_k n_{k1} n_{k2} n_{k3}, \quad (2)$$

其中  $S_j$  为粒子源项;  $n_{k1}, n_{k2}, n_{k3}$  表示参与第  $k$  个反应的粒子密度;  $r_k$  表示第  $k$  个反应的反应速率系数.

泊松方程

$$\nabla^2 \varphi = -q_e(n_p - n_e)/\varepsilon, \quad (3)$$

其中  $n_j$  表示粒子密度, 当  $j = e, p$  和  $m$  时分别代表电子密度、离子密度和激发态原子密度;  $\mathbf{\Gamma}_j$  为带电粒子流密度;  $\varphi$  为电势;  $\varepsilon$  为介电常数.

电子和离子的粒子流密度为

$$\mathbf{\Gamma}_j = \alpha \mu_j n_j \mathbf{E} - D_j \nabla n_j, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{E}$  为电场强度;  $\mu_j$  和  $D_j$  分别为电子和离子的迁移系数和扩散系数.

激发态原子的粒子流密度为

$$\mathbf{\Gamma}_m = -D_m \nabla n_m, \quad (5)$$

其中  $D_m$  为激发态原子的扩散系数.

电子能量连续性方程为

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_{e\varepsilon} = S_\varepsilon, \quad (6)$$

其中  $\varepsilon_e$  为电子平均能量,  $n_e \varepsilon_e$  为电子平均能量密

度,  $\mathbf{\Gamma}_{e\varepsilon}$  为电子平均能量流密度,  $S_\varepsilon$  为电子平均能量源项.

电子平均能量流密度为

$$\mathbf{\Gamma}_{e\varepsilon} = -\frac{5}{3} \mu_e n_e \varepsilon_e \mathbf{E} - \frac{5}{3} D_e \nabla (n_e \varepsilon_e), \quad (7)$$

其边界条件参见文献 [27].

### 3 模拟结果

#### 3.1 放电的基本特性

图 2 为电势分布图, 电势降主要出现在靠近阴极附近, 约为 230 V, 此区域为阴极位降区 (CF), 具有很强的径向电场. 放电单元的中心区域为负辉区 (NG), 电势降很低, 约为 30 V. 同时, 在放电中心区域存在一明显的等离子势阱, 如 262 V 环状等势线所示, 表明两相对的阴极共用一虚拟阳极, 即此种放电条件下存在明显的空心阴极效应.

图 3(a) 和图 3(b) 分别为电子和  $\text{Ar}^+$  密度分布图. 电子和离子密度分布具有相同的分布特性, 其

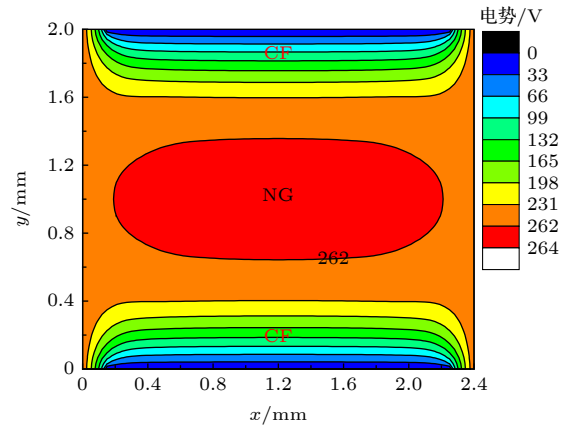


图 2 电势分布图

Fig. 2. Distribution of electric potential.

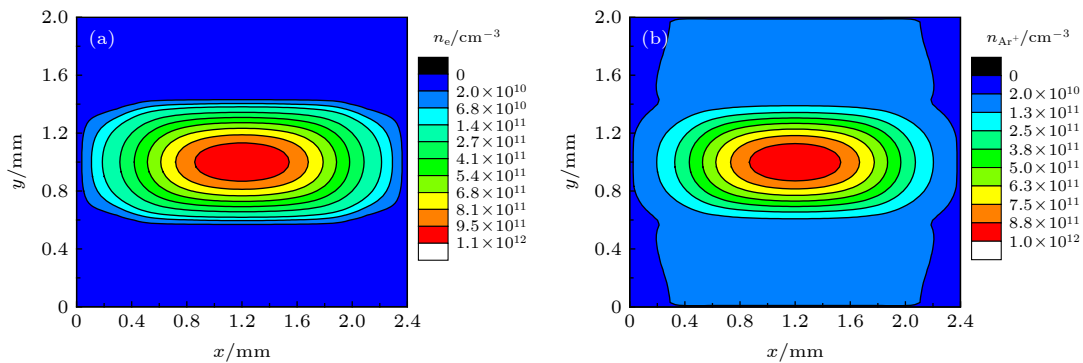


图 3 带电粒子密度分布图 (a) 电子; (b)  $\text{Ar}^+$

Fig. 3. Distribution of charged particle density: (a) Electron; (b)  $\text{Ar}^+$ .

峰值均位于放电单元中心处. 电子由阴极发射, 在较短的距离内不足以获得足够的能量产生电离反应, 电离速率很低, 需要一定距离才能达到较高的电子雪崩. 因此在靠近阴极附近, 即阴极位降区内电子和离子浓度较低. 但是由于阴极位降区内存在很强的电场, 电子迁移速率要远远高于离子迁移速率, 造成在该区域离子密度要远高于电子密度, 因此在该区域存在很强的径向电场<sup>[28]</sup>. 而在放电单元的中心区域, 电势降很低, 电场强度很弱, 带电粒子密度很高. 以上分布规律符合典型的辉光放电特性<sup>[28]</sup>. 另外, 由上所述, 负辉区内电场强度很弱, 该区域为一准中性区域, 由泊松方程可知, 该区域内正负粒子密度应该基本相等. 在本模型中, 正电荷包括  $\text{Ar}^+$  和  $\text{Ar}_2^+$ , 负电荷为电子. 因此为了保持

负辉区内的准中性, 电子密度应该等于  $\text{Ar}^+$  和  $\text{Ar}_2^+$  之和, 这是造成负辉区内  $\text{Ar}^+$  密度略低于电子密度的主要原因. 其中  $\text{Ar}_2^+$  密度分布特性和  $\text{Ar}^+$  相似, 但在整个放电空间内要远低于  $\text{Ar}^+$  密度, 其峰值位于放电单元中心处, 约为  $1.0 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ , 这与已有文献<sup>[29]</sup> 报道相符.

图 4 为激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$ ,  $\text{Ar}^{4p}$  和  $\text{Ar}^{3d}$  能级的密度分布图, 可以看出, 三种激发态氩原子的  $\text{Ar}^{4s}$ ,  $\text{Ar}^{4p}$ ,  $\text{Ar}^{3d}$  能级的密度分布特性基本相同, 并且与带电粒子密度的分布情况也相似. 与其他粒子密度相比, 氩原子的  $\text{Ar}^{4s}$  能级的密度最高, 其峰值为  $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ , 约为电子密度的 15 倍;  $\text{Ar}^{4p}$  峰值密度为  $2.6 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ ,  $\text{Ar}^{3d}$  激发态原子密度最低, 峰值密度为  $9.4 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ .

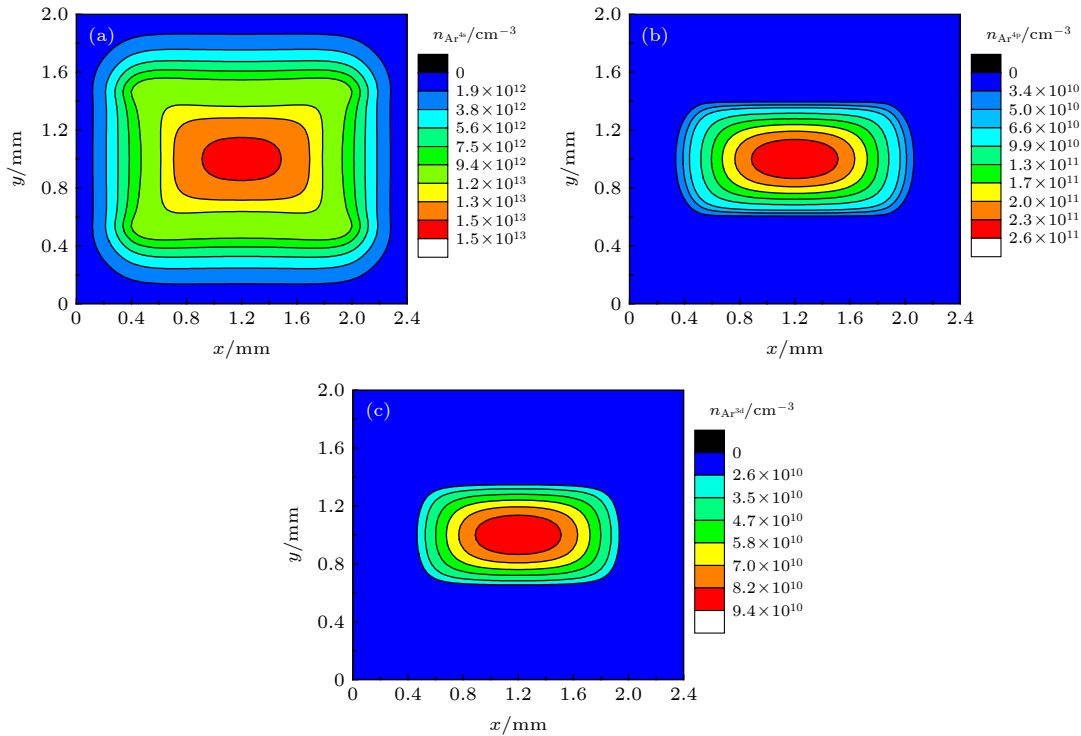


图 4 激发态原子密度分布图 (a)  $\text{Ar}^{4s}$ ; (b)  $\text{Ar}^{4p}$ ; (c)  $\text{Ar}^{3d}$

Fig. 4. Distribution of excited state atoms: (a)  $\text{Ar}^{4s}$ ; (b)  $\text{Ar}^{4p}$ ; (c)  $\text{Ar}^{3d}$ .

### 3.2 气体反应动力学过程

为了更加深入地揭示激发态原子对放电的影响, 模拟研究了不同反应机制对电子产生、激发态原子  $\text{Ar}^{4s}$  和  $\text{Ar}^{4p}$  产生和消耗的动力学过程.

图 5 和图 6 分别为不同电离速率的二维和一维分布图, 表 2 同时给出了不同电离速率在整个放电空间的平均值. 由以上结果可以看出不同反应过

程对于新电子产生的贡献存在很大不同. 在靠近阴极两侧电子的产生主要源于电子碰撞基态氩原子引起的直接电离 G1, 其电离速率的峰值也是所有生成电子的源项中最高的, 为  $1.72 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ . 直接电离速率  $S_e = r_e n_e N$ . 在基态氩原子密度  $N$  一定的情况下, 直接电离速率取决于电子密度  $n_e$  和直接电离速率系数  $r_e$  的乘积. 图 7 为电子平均能量和电子密度沿径向的一维分布图. 由图 7 可知在

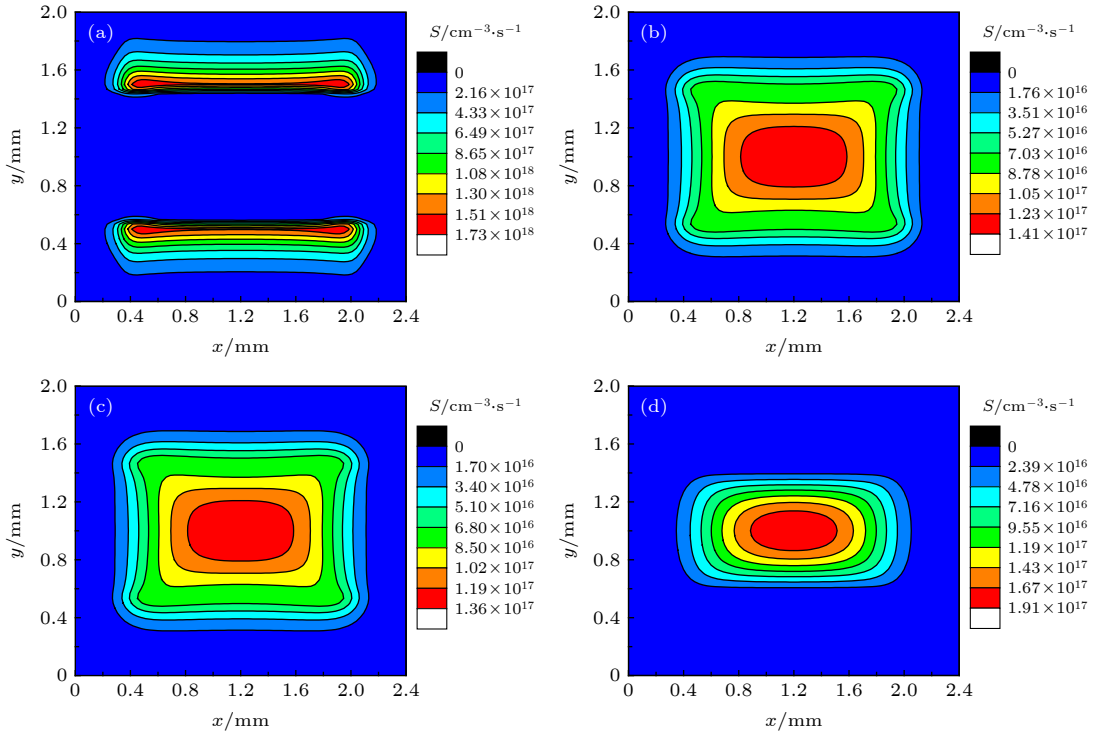


图 5 不同电离速率分布图 (a) G1 基态电离; (b) G7 潘宁电离; (c) G10 潘宁电离; (d) G5 分步电离

Fig. 5. Different ionization rates: (a) G1 ground state ionization; (b) G7 Penning ionization; (c) G10 Penning ionization; (d) G5 stepwise ionization.

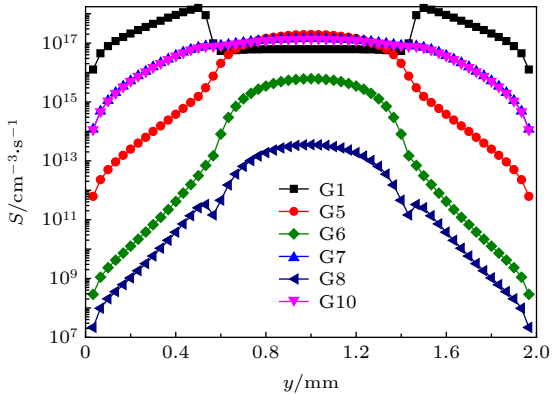


图 6 不同电离速率一维径向分布图 ( $x = 1.2$  mm)

Fig. 6. Radial distribution of different ionizations at  $x = 1.2$  mm.

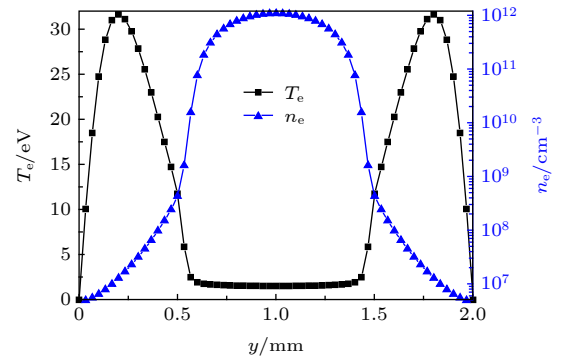


图 7 平均电子能量和电子密度一维径向分布图 ( $x = 1.2$  mm)

Fig. 7. Radial distribution of averaged electron energy and electron density at  $x = 1.2$  mm.

表 2 不同电离反应速率的平均值

Table 2. Average values of the different ionization rates in the discharge region.

反应标号	反应方程	速率平均值/cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
G1	Ar + e → Ar <sup>+</sup> + 2e	2.5 × 10 <sup>17</sup>
G5	Ar <sup>4s</sup> + e → Ar <sup>+</sup> + 2e	2.6 × 10 <sup>16</sup>
G6	Ar <sup>4p</sup> + e → Ar <sup>+</sup> + 2e	1.1 × 10 <sup>15</sup>
G7	2Ar <sup>4s</sup> → Ar <sup>+</sup> + Ar + e	3.9 × 10 <sup>16</sup>
G8	2Ar <sup>4p</sup> → Ar <sup>+</sup> + Ar + e	2.9 × 10 <sup>12</sup>
G10	2Ar <sup>4s</sup> → Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e	3.8 × 10 <sup>16</sup>

放电单元中心区域电子平均能量约为 1.5—3 eV, 对应的反应速率系数为 10<sup>-13</sup>—10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. 而在阴极位降区, 由于存在很强的电场, 电子容易被加速获得能量, 因此该区域高能电子数目较多, 电子平均能量在 10—30 eV, 对应速率反应系数为 10<sup>-8</sup>—10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. 因此虽然在阴极位降区靠近负辉区区域 ( $x = 0.1—0.4$  mm 和  $x = 1.6—1.9$  mm) 电子密度较低, 但是由于电子平均能量较高, 发生电离碰撞概率较大, 反而更容易发生基态直接电离反应. 特别是在阴极位降区和负辉区交界处, 该区



域存在较高的电子平均能量 (10—15 eV), 同时电子密度又不太低 ( $10^8$ — $10^9$  cm<sup>-3</sup>), 因此该区域存在最高的基态电离速率值. 而在放电中心区域, 虽然电子密度很高, 但是由于电子平均能量和电离速率系数很低, 造成直接电离速率较低.

放电中心区域电子的产生速率最高值对应于由氩的 Ar<sup>4s</sup> 激发态参与的分步电离 G5. 潘宁电离 G7 和 G10 速率峰值略低于分步电离. 但是从平均效果而言, 此种状态下, 两种潘宁电离对新电子的产生贡献要高于 Ar<sup>4s</sup> 分步电离. 这主要是由于这三种电离反应所需电子能量远低于直接电离所需电子能量, 同时该区域为 Ar<sup>4s</sup> 激发态最高值所在区域. 这三种 Ar<sup>4s</sup> 参与的反应总体而言对新电子的产生占比接近 30%, 对于新电子的产生不可忽略. 分步电离和潘宁电离不但对新电子的产生具有一定作用, 该反应对于提高放电区域电子能量也具有重要影响. 以潘宁电离 G7 为例, 用于电离的能量为 4.21 eV, 剩余的能量 7.34 eV 会被新产生的电子带走. 该反应主要发生在低电子能量的负辉区区域. 由于分步电离和潘宁电离产生的新电子能量远高于该区域平均电子能量值, 因此这部分新产生的高能电子对维持电子能量平衡也具有重要作用. 激发态原子 Ar<sup>4p</sup> 参与的分步电离 G6 和激发态原子 Ar<sup>4p</sup> 相互碰撞导致的潘宁电离 G8 对电子产生的贡献相对来说较小.

另外, 文献 [7] 研究了潘宁电离 G7 对新电子的产生, 并且证明在一定条件下其对新电子的产生具有重要贡献. 但是关于潘宁电离 G10 对于新电子产生的影响很少有文献涉及. 而由本模型可知, 分别产生 Ar<sup>+</sup> 的潘宁电离反应 G7 和产生 Ar<sup>2+</sup> 的潘宁电离反应 G10 对于新电子的产生作用基本相同. 特别是当激发态原子 Ar<sup>4s</sup> 密度较高时, 不可忽略产生 Ar<sup>2+</sup> 的潘宁电离 G10. 同时, 模拟结果表明潘宁电离 G10 也是 Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> 的主要产生源, 因此该反应对于带电粒子密度和电子能量的平衡均具有重要影响, 不可忽略.

激发态氩原子密度的空间分布是放电过程中各种粒子生成和消耗相互平衡的结果. 模拟结果表明, Ar<sup>4s</sup> 的不同反应机制的产生和消耗速率具有相似分布特性. 其峰值均位于放电单元的中心区域, 其他区域的 Ar<sup>4s</sup> 能级的产生和消耗相对很小. 图 8 和图 9 为 Ar<sup>4s</sup> 能级生成速率的二维和一维分布图. 表 3 同时列出了模拟中涉及的全部

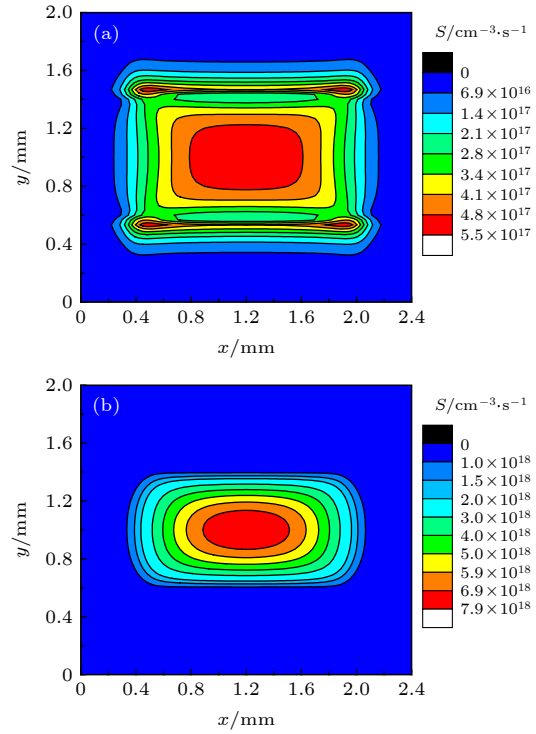


图 8 氩原子 Ar<sup>4s</sup> 能级生成速率 (a) G2, 直接激发; (b) G20, 氩原子 Ar<sup>4p</sup> 能级辐射跃迁  
Fig. 8. Production rate of Ar<sup>4s</sup>: (a) G2, direct excitation; (b) G20, radiation transition from Ar<sup>4p</sup>.

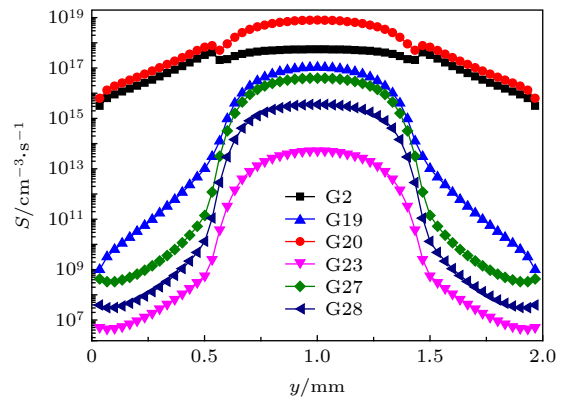


图 9 生成 4s 能级的径向分布图  
Fig. 9. Radial production rate of Ar<sup>4s</sup>.

表 3 Ar<sup>4s</sup> 生成速率平均值  
Table 3. Average values of the different production rates of Ar<sup>4s</sup> in the discharge region.

反应标号	反应方程	源项平均值/cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
G2	Ar + e → Ar <sup>4s</sup> + e	1.6 × 10 <sup>17</sup>
G19	Ar <sup>4p</sup> + e → Ar <sup>4s</sup> + e	9.1 × 10 <sup>15</sup>
G20	Ar <sup>4p</sup> → Ar <sup>4s</sup> + hν	11.8 × 10 <sup>17</sup>
G24	Ar <sup>+</sup> + 2e → Ar <sup>4s</sup> + e	55.3
G23	Ar + e → Ar <sup>4s</sup>	4.4 × 10 <sup>12</sup>
G27	Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e → Ar <sup>4s</sup> + Ar	4.3 × 10 <sup>15</sup>
G28	Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e → 2Ar <sup>4s</sup>	3.9 × 10 <sup>14</sup>

生成  $\text{Ar}^{4s}$  反应机制的反应速率在所有网格内的平均值.

部分关于空心阴极放电模拟的研究认为电子撞击氩原子直接激发到  $\text{Ar}^{4s}$  能级的基态激发反应 G2 为产生  $\text{Ar}^{4s}$  的主要反应机制 [4,7]. 但是由本模型计算结果可以看到直接基态激发反应 G2 并不是产生  $\text{Ar}^{4s}$  的主要源项. 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  退激发到  $\text{Ar}^{4s}$  能级的辐射反应 G20 ( $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$ ) 是  $\text{Ar}^{4s}$  能级产生的主要来源, 其对  $\text{Ar}^{4s}$  产生的贡献占到所有反应的 88.2%, 而直接激发产生的  $\text{Ar}^{4s}$  仅占 11.7%. 模拟中涉及到的其他几个产生  $\text{Ar}^{4s}$  能级的反应 (G19, G22, G23, G27, G28) 对于  $\text{Ar}^{4s}$  的产生的贡献相对 G20, G2 是可以忽略的.

图 10 和图 11 为消耗  $\text{Ar}^{4s}$  不同反应速率的二维和一维分布图, 表 4 同时列出了消耗  $\text{Ar}^{4s}$  反应的反应速率在所有网格内的平均值. 其中电子碰撞  $\text{Ar}^{4s}$  激发到  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应机制 G18:  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  是激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  消耗的最主要途径, 该反应源项的峰值达到  $6.4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ , 是其他反应源项峰值的几倍甚至几百倍. 由于激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  和  $\text{Ar}^{4p}$  能级之间存在很强的生成与消

耗的协同作用, 该反应同时也是  $\text{Ar}^{4p}$  能级生成的主要反应. 另外,  $\text{Ar}^{4s}$  辐射跃迁至基态的光子发射过程 G15 和电子碰撞  $\text{Ar}^{4s}$  激发到  $\text{Ar}^{3d}$  能级的反应机制 G17 对于  $\text{Ar}^{4s}$  的损失也具有比较重要的作用, 源项的峰值分别达到  $4.4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  和  $8.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ . 另外, 由激发态原子相互碰撞导致的潘宁电离反应 G7, G10 和分步电离反应 G5 对  $\text{Ar}^{4s}$  的损失也具有一定作用.

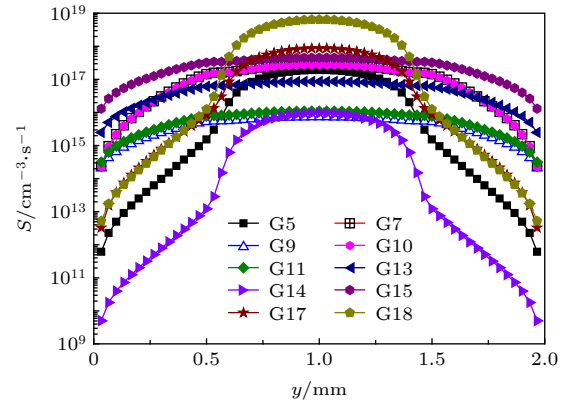


图 11 消耗  $\text{Ar}^{4s}$  能级的反应速率一维分布图  
Fig. 11. Radial distribution of the  $\text{Ar}^{4s}$  consuming rates.

表 4 消耗  $\text{Ar}^{4s}$  的不同反应速率的平均值  
Table 4. Average values of the different consuming rates of  $\text{Ar}^{4s}$  in the discharge region.

反应标号	反应方程	源项平均值/ $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
G5	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$2.6 \times 10^{16}$
G7	$2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$	$7.9 \times 10^{16}$
G9	$\text{Ar}^{4s} + \text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}$	$3.0 \times 10^{15}$
G10	$2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e$	$7.6 \times 10^{16}$
G11	$\text{Ar}^{4s} + 2\text{Ar} \rightarrow 3\text{Ar}$	$4.5 \times 10^{15}$
G13	$\text{Ar}^{4s} + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2 + \text{Ar}$	$3.5 \times 10^{16}$
G14	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar} + e$	$1.2 \times 10^{15}$
G15	$\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar} + h\nu$	$1.9 \times 10^{17}$
G17	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + e$	$1.2 \times 10^{17}$
G18	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.2 \times 10^{17}$

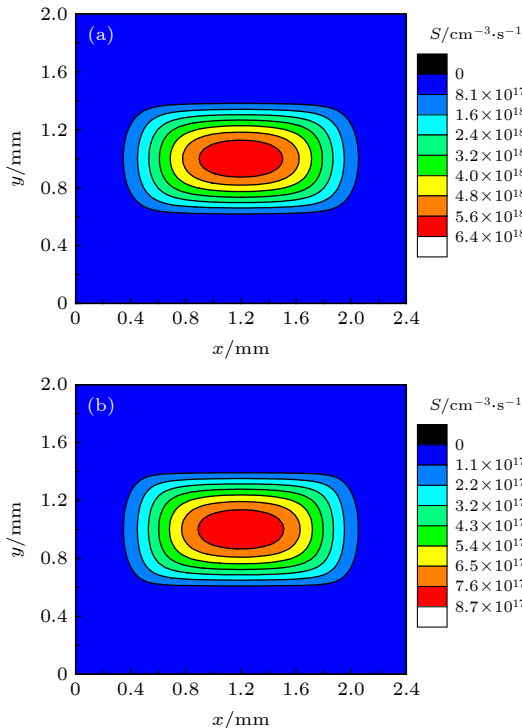


图 10 消耗  $\text{Ar}^{4s}$  能级的反应速率 (a) G17,  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + e$ ; (b) G18,  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$   
Fig. 10. The  $\text{Ar}^{4s}$  consuming rates of different reactions: (a) G17,  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{3d} + e$ ; (b) G18,  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$ .

模拟研究表明激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  生成和消耗的二维图具有相似分布特性, 其产生和消耗来源均主要位于放电中心的负辉区区域, 其他区域的  $\text{Ar}^{4p}$  能级的产生和消耗相对很小. 为了更清楚地比较各反应机制对于激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  的生成和消耗的贡献, 同样给出了不同反应速率  $x = 1.2 \text{ mm}$  时沿  $y$  轴方向的径向分布图. 表 5 列出了不同反应产生  $\text{Ar}^{4p}$  的反应速率的平均值.

从图 12、图 13 和表 5 可以明显看出: 电子撞击激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  的反应 G18 ( $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow$

$\text{Ar}^{4p} + e$  是生成  $\text{Ar}^{4p}$  能级的主要反应来源; 电子直接激发基态原子的反应 G3 ( $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$ )

表 5  $\text{Ar}^{4p}$  生成速率平均值  
Table 5. Average values of the different production rates of  $\text{Ar}^{4p}$  in the discharge region.

反应标号	反应方程	源项平均值/ $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
G3	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$2.2 \times 10^{17}$
G18	$\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.2 \times 10^{17}$
G21	$\text{Ar}^{3d} \rightarrow \text{Ar}^{4p}$	$1.4 \times 10^{17}$
G29	$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + \text{Ar}$	$4.3 \times 10^{14}$

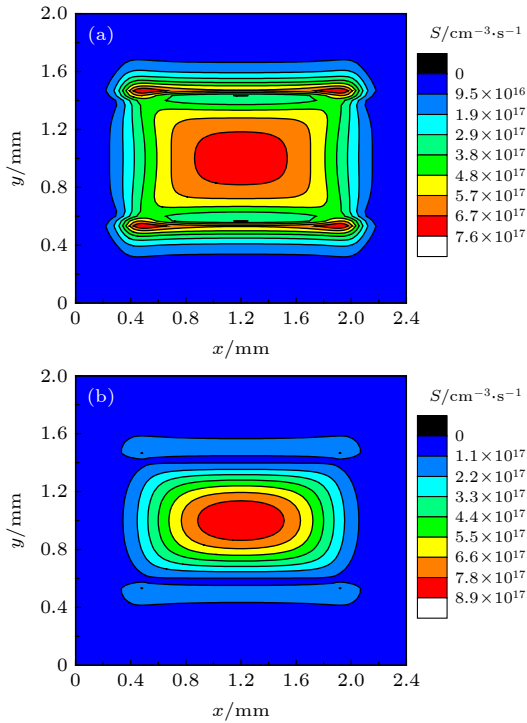


图 12 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  生成速率 (a) G3,  $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$ ; (b) G21,  $\text{Ar}^{3d} \rightarrow \text{Ar}^{4p}$   
Fig. 12. The  $\text{Ar}^{4p}$  production rates of different reactions: (a) G3,  $\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$ ; (b) G21,  $\text{Ar}^{3d} \rightarrow \text{Ar}^{4p}$ .

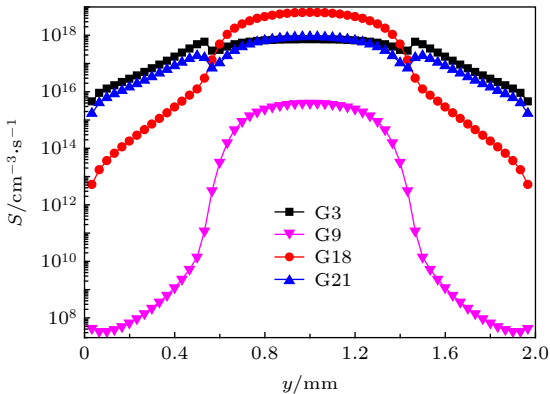


图 13  $\text{Ar}^{4p}$  生成速率的径向分布图  
Fig. 13. Radial distribution of the production rates of  $\text{Ar}^{4p}$ .

也是生成  $\text{Ar}^{4p}$  能级的主要反应来源之一. 另外, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{3d}$  退激发到  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应 G21 ( $\text{Ar}^{3d} \rightarrow \text{Ar}^{4p}$ ) 对生成  $\text{Ar}^{4p}$  能级也起到一定的辅助作用; 相比较之下,  $\text{Ar}_2^+$  与电子碰撞激发到  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应 G29 对生成  $\text{Ar}^{4p}$  能级的贡献是可以忽略的.

模拟中共涉及到 5 个 (G6, G8, G16, G19, G20) 导致  $\text{Ar}^{4p}$  能级消耗的反应. 从图 14 可以看出, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  辐射到  $\text{Ar}^{4s}$  能级并发射光子的反应 G20 ( $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$ ) 是消耗  $\text{Ar}^{4p}$  能级的主要反应来源; 相比较而言, 反应 G6, G8, G16, G19 对消耗  $\text{Ar}^{4p}$  的作用是很微小的.

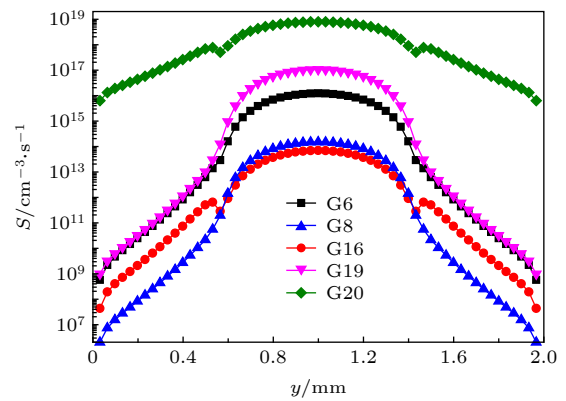


图 14 消耗  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应速率一维分布图  
Fig. 14. Radial distribution of the  $\text{Ar}^{4p}$  consuming rates.

### 3.3 讨论

目前关于气体放电中高激发态的实验和模拟研究涉及较少. 为了验证模型的正确性, 我们将本模型模拟得到的氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  激发态的分布特性和已有文献进行了对比研究. 实验和模拟研究表明, 诸如气压、电压和电极结构等实验参数对激发态粒子密度的分布均有重要影响 [30]. 当气压为零点几至几托时, 辉光放电中激发态  $\text{Ar}^{4s}$  其量值范围在  $10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [31-33]. 对于空心阴极放电, 激发态  $\text{Ar}^{4s}$  的密度也与气压有密切关系. 当气压在 0.3—1 Torr 时, 其密度范围为  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  [4,34], 在几托范围时, 密度为  $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [35], 在 50 Torr 左右时可以达到  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [10]. 本模型中, 激发态  $\text{Ar}^{4s}$  的密度与极间电压有关, 密度值为  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , 与文献 [31-35] 报道范围相符.

另外, 由上述动力学过程的讨论可知,  $\text{Ar}^{4p}$  能级对于空心阴极放电中各种粒子, 特别是  $\text{Ar}^{4s}$  激发态原子的产生和消失均具有重要作用. 同时通过



对粒子密度的影响可以进一步对电子能量分布和电场分布等起到重要作用. 因此高激发态能级粒子的存在对维持放电起到了重要的作用. 为了使放电模型更加接近实际放电情况, 同时更加细致地描述各种粒子之间的协同作用过程, 有必要在放电模型中加入该粒子.

另外,  $\text{Ar}^{4p}$  至  $\text{Ar}^{4s}$  的辐射跃迁是空心阴极放电中形成发射光谱的主要反应. 在以前的空心阴极放电的模拟研究中, 人们一般利用  $4p \rightarrow 4s$  的下能级  $\text{Ar}^{4s}$  的分布特性与光谱或者发光图像进行对比研究<sup>[33]</sup>. 这种方法虽然可以近似地描述光强的分布, 但是在靠近阴极处和实际测量得到的光强分布存在一定差距. 在径向方向上, 实际的发光强度由放电中心区域向阴极方向下降的速度比  $\text{Ar}^{4s}$  能级密度沿径向下降速度更快<sup>[36]</sup>. 根据光谱发射理论, 光谱发射强度主要取决于激发态原子的上下能级以及跃迁系数. 利用上能级激发态原子密度与爱因斯坦跃迁系数的乘积, 即本模型中的  $G20$  ( $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$ ) 反应速率能够更好地反映光谱发射特性<sup>[37]</sup>. 如果认为跃迁系数为一常数, 则发光强度直接与  $\text{Ar}^{4p}$  能级密度直接相关. 因此, 利用  $\text{Ar}^{4p}$  粒子密度分布比利用氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  粒子密度分布更能准确地反映出空心阴极放电中的发光强度的分布特性.

## 4 结 论

本文利用流体模型模拟研究了氩气空心阴极放电的动力学过程, 结果表明:

1) 在本模拟条件下存在明显的空心阴极效应, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  的密度显著高于电子密度;

2) 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  参与的潘宁电离和分步电离对新电子的产生和电子能量的平衡具有重要影响;

3) 本模型所考虑反应中, 激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  退激发到  $\text{Ar}^{4s}$  能级的辐射反应  $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$  是  $\text{Ar}^{4s}$  能级产生的主要来源, 同时也是激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  消耗的主要途径. 电子碰撞  $\text{Ar}^{4s}$  激发到  $\text{Ar}^{4p}$  能级的反应  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  是激发态氩原子  $\text{Ar}^{4s}$  消耗的主要途径, 也是产生激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  的主要途径;

4) 利用激发态氩原子  $\text{Ar}^{4p}$  能级的分布特性能够更好地反映空心阴极放电中的光学特性.

## 参考文献

- [1] Ouyang J T, Zhang Y, Qin Y 2016 *High Volt. Eng.* **42** 673 (in Chinese) [欧阳吉庭, 张宇, 秦宇 2016 高电压技术 **42** 673]
- [2] Hou X Y, Fu Y Y, Wang H, Zou X B, Luo H Y, Wang X X 2017 *Phys. Plasma* **24** 083506
- [3] Fu Y Y, Verboncoeur J P, Christlieb A J 2017 *Phys. Plasmas* **24** 103514
- [4] Bager N, Bogaerts A, Donko Z, Gijbels R, Sadeghi N 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 123305
- [5] Ferreira N P, Strauss J A, Human H G C 1982 *Spectrochimica Acta Part B* **37** 273
- [6] Slevin P J, Harrison W W 1975 *Appl. Spectrosc. Rev.* **10** 201
- [7] Roberto M, Smith H B, Verboncoeur J P 2003 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 1292
- [8] Wiese W L, Braulk J W, Danzmann K, Kock M 1989 *Phys. Rev. A* **39** 2461
- [9] Miclea M, Kunze K, Heitmann U, Florek S, Franzke J, Niemax K 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1709
- [10] Penache C, Miclea M, Bräuning-Demian A, Hohn O, Schössler S, T Jahnke T, Niemax K, Schmidt-Böcking H 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 476
- [11] Zhang Z H, Zhang G J, Shao X J, Chang Z S, Peng Z Y, Xu H 2012 *Acta Phys. Sin.* **24** 245205 (in Chinese) [张增辉, 张冠军, 邵先军, 常正实, 彭兆裕, 许昊 2012 物理学报 **24** 245205]
- [12] Lazzaroni C, Chabert P 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 065015
- [13] Eggarter E 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 833
- [14] Eduardo C M, Moisan M 2010 *Spectrochimica Acta B* **65** 199
- [15] Lymberopoulos D P, Economou D J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3668
- [16] Shon J W, Kushner M J 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1883
- [17] Gudmundsson J T, Thorsteinsson E G 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 399
- [18] Li Z, Zhao Z, Li X H 2012 *Phys. Plasma* **19** 033510
- [19] Epstein I L, Gavrilovic M, Jovicevic S, Konjevic N, Lebedev Y A, Tatarinov A V 2014 *Eur. Phys. J. D* **68** 334
- [20] Shkurenkov I A, Mankelevich Y A, Rakhimova T V 2009 *Phys. Rev. E* **79** 046406
- [21] Moravej M, Yang X, Barankin M, Penelon J, Babayan S E, Hicks R F 2006 *Plasma Source Sci. Tech.* **15** 204
- [22] Annemie B, Renaat G, Wim G 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 4404
- [23] Xia G Q, Xue W H, Chen M L, Zhu Y, Zhu G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 015201 (in Chinese) [夏广庆, 薛伟华, 陈茂林, 朱雨, 朱国强 2011 物理学报 **60** 015201]
- [24] He S J, Zhang Z, Zhao Xue N, Li Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 055101 (in Chinese) [何寿杰, 张钊, 赵雪娜, 李庆 2017 物理学报 **66** 055101]
- [25] Fu Y Y, Luo H Y, Zou X B, Wang Q, Wang X X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 095206 (in Chinese) [付洋洋, 罗海云, 邹晓兵, 王强, 王新新 2014 物理学报 **63** 095206]
- [26] Fu Y Y, Verboncoeur J P, Christlieb A J, Wang X X 2017 *Phys. Plasmas* **24** 083516
- [27] Hagelaar G J, Hoog F J, Kroesen G M 2000 *Phys. Rev. E* **62** 1452
- [28] Xue X J, Zhu D C 1996 *Physics of Gas Discharge* (Shanghai: Fudan University Press) (in Chinese) [徐学基, 诸定昌 1996 气体放电物理 (上海: 复旦大学出版社)]
- [29] Fu Y Y, Krek J, Parsry G M, Verboncoeur J P 2018 *Phys. Plasma* **25** 033505
- [30] Bogaerts A, Guenard R D, Smith B W 1997 *Spectrochimica Acta Part B* **52** 219

- [31] Uzelac N I, Leis F 1992 *Spectrochim. Acta B* **47** 877 035011  
[32] Strauss J A, Ferreira N P, Human H G C 1982 *Spectrochim. Acta B* **37** 273 [35] Bogaerts A, Gijbels R 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6408  
[33] Bogaerts A, Gijbels R 1995 *Phys. Rev. A* **52** 3743 [36] Kutasi K, Donkó Z 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 1081  
[34] Bánó G, Donkó Z 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** [37] Bogaerts A, Gijbels R, Vlcek J 1998 *Spectrochimica Acta Part B* **53** 1517

## Simulation on complex dynamics of hollow cathode discharge in argon\*

He Shou-Jie<sup>†</sup> Zhou Jia Qu Yu-Xiao Zhang Bao-Ming  
Zhang Ya Li Qing

(Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology,  
Hebei University, Baoding 071002, China)

( Received 14 May 2019; revised manuscript received 3 August 2019 )

### Abstract

In this paper, the dynamics of hollow cathode discharge in argon is simulated by fluid model. In the numerical model considered are 31 reaction processes, including direct ground state ionization, ground state excitation, stepwise ionization, Penning ionization, de-excitation, two-body collision, three-body collision, radiation transition, elastic collision, and electron-ion recombination reaction. The electron density,  $\text{Ar}^+$  density,  $\text{Ar}^{4s}$ ,  $\text{Ar}^{4p}$ ,  $\text{Ar}^{3d}$  particle density, electric potential and electric field intensity are calculated. At the same time, the contributions of different reaction mechanisms for the generation and consumption of electron,  $\text{Ar}^{4s}$  and  $\text{Ar}^{4p}$  are simulated. The results indicate that hollow cathode effect exists in the discharge, and the  $\text{Ar}^{4s}$  density is much higher than electron density. The penning ionization  $2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + e$  and stepwise ionization involving  $\text{Ar}^{4s}$  make important contributions to the generation of new electrons and the balance of electron energy. In particular, the penning ionization reaction  $2\text{Ar}^{4s} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e$ , which is generally ignored in previous simulation, also has a significant influence on electron generation. The spatial distribution of excited state argon atomic density is the result of the balance between the formation and consumption of various particles during discharge. Radiation reaction  $\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^{4s} + h\nu$  is the main source of  $\text{Ar}^{4s}$  generation and the main way to consume  $\text{Ar}^{4p}$ .  $\text{Ar}^{4s} + e \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$  is the main way of  $\text{Ar}^{4s}$  consumption and  $\text{Ar}^{4p}$  production. The simulation results also show that the  $\text{Ar}^{4p}$  density distribution can better reflect the optical characteristics in the hollow cathode discharge.

**Keywords:** hollow cathode discharge, fluid model, excited state atom, reaction mechanism

**PACS:** 51.50.+v, 52.20.-j, 52.65.-y

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190734

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11205046, 51777051), the Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2016201025), and the Post-Graduate's Innovation Fund Project of Hebei University, China (Grant No. hbu2019ss078).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: heshouj@hbu.edu.cn