

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ МАГНЕТРОННОГО ТИПА В СМЕСИ Ar-CH<sub>4</sub>

С. В. Автаева

Кыргызско-Российский Славянский университет,  
720000, Кыргызская республика, г. Бишкек, ул. Киевская 44. savtaeva@mail.ru

**Введение.** Низкотемпературная плазма в смеси углеводородсодержащих газов с инертными газами и водородом в настоящее время интенсивно изучается в связи с ее использованием для плазменного осаждения аморфных гидрогенизированных углеродных пленок. Параметры осаждаемых пленок определяются кинетикой физико-химических реакций в объеме плазмы и процессами взаимодействия плазмы с поверхностью, которые в свою очередь связаны с процессами генерации, переноса и гибели заряженных частиц.

Данная работа посвящена исследованию влияния атомарного аргона на процесс образования атомарного водорода в плазме высокочастотного разряда магнетронного типа в смеси аргона с метаном.

**1. Эксперимент.** Исследовался ВЧЕ разряд магнетронного типа в асимметричном реакторе [1]. ВЧ разряд горит между центральным электродом (1.6×10×10 см) и стенками цилиндрической разрядной камеры, которая заземлена. На электрод подается ВЧ сигнал от ВЧ-генератора с частотой 13.6 МГц через согласующее устройство. Диаметр рабочей камеры 30 см, высота 25 см. Две магнитные катушки создают магнитное поле, направленное перпендикулярно ВЧ электрическому полю. Остаточное давление в рабочей камере 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> Тор. Для измерения усредненных по времени параметров плазмы использовались оптическая эмиссионная спектроскопия и двойной ленгмюровский зонд.

Действующие параметры установки изменялись в следующих пределах: давление рабочего газа 1÷10 Па, мощность, подводимая к разряду, 80Вт, индукция магнитного поля 25÷200 Гс. Парциальное давление метана в разрядной камере поддерживалось постоянным 0.1 Па и объемное содержание метана в смеси газов составляло от 1 до 10% в зависимости от парциального давления аргона.

**2. Результаты и обсуждение.** В тлеющем разряде в смесях углеводородсодержащих газов с инертными газами возможно определение концентрации атомарного водорода спектрально-оптическими методами по отношению интенсивностей спектральных линий атомарного водорода H<sub>α</sub> (656.2 нм) серии Бальмера и аргона ArI (696.5 нм). Оценки механизмов возбуждения излучающих состояний Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) и H (3S, 3P, 3D) в плазме ВЧ разряда в смеси метана с аргоном [1] показали, что в диапазоне давлений метана в разрядной камере 1÷10 Па, когда метан является основным газом смеси, а аргон составляет небольшую добавку (1÷10 %), заселение излучающих состояний Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) и H (3S, 3P, 3D) в основном осуществляется прямым электронным ударом из основного состояния атомов аргона Ar и водорода H, соответственно, а опустошение уровней Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) и H (3S, 3P, 3D) происходит в результате радиационных переходов в нижележащие состояния атомов Ar и H, соответственно. В этом случае по отношению интенсивностей линий H<sub>α</sub> (656.2 нм) I<sub>H</sub> и Ar (696.5 нм) I<sub>Ar</sub> можно вычислить отношение концентраций атомов водорода и аргона в основном состоянии [1]:

$$\frac{[H]}{[Ar]} = \frac{I_H (A_{ki} / \lambda)_H k_{1Ar} \tau_{Ar}}{I_{Ar} (A_{ki} / \lambda)_{Ar} k_{1H} \tau_H}, \quad (1)$$

и затем концентрацию атомарного водорода [H] при известной концентрации аргона [Ar]. Здесь A<sub>ki</sub> - вероятность перехода и λ-длина волны спектральной линии, τ-время жизни излучающего состояния и k<sub>1</sub>- константа возбуждения излучающего состояния прямым электронным ударом.

В случае же, когда содержание метана составляет лишь 1÷10 % в смеси CH<sub>4</sub>: Ar, заселение возбужденного состояния Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) осуществляется ступенчато, через метастабильный уровень Ar (4s<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>). При этом отношение концентраций атомарного водорода и аргона связано с отношением интенсивностей спектральных линий H<sub>α</sub> (656.2 нм) и ArI (696.5 нм) соотношением (2)

$$\frac{[H]}{[Ar]} = \frac{I_H (A_{ki} / \lambda)_H}{I_{Ar} (A_{ki} / \lambda)_{Ar}} \left( \frac{1}{k_{1H}} \right) \times \left( \frac{k_2 k_3 [e]}{(k_3 + k_4)[e] + k_5 [CH_4] + k_8} \right)_{Ar} \frac{\tau_{Ar}}{\tau_H}$$

Здесь [e]- концентрация электронов, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>- константы возбуждения электронами метастабильного состояния Ar (4s<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>) из основного, и излучающего состояния Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) из метастабильного, k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub>, k<sub>8</sub> – константы тушения метастабильного состояния Ar (4s<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>) электронами, тяжелыми частицами и на стенке.

Экспериментально были измерены интенсивности спектральных линий ArI (696.5 нм) и H<sub>α</sub> (656.2 нм) от давления газа в разрядной камере (P) и индукции внешнего магнитного поля (B) (Рис. 1 (а, б)).

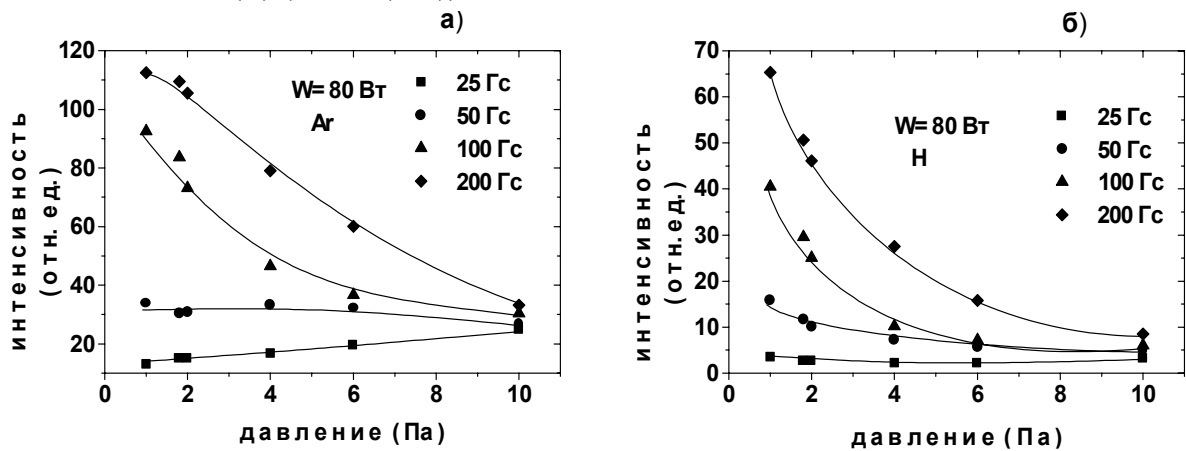


Рис. 1. Интенсивностей спектральных линий ArI (696.5 нм) – (а) и H<sub>α</sub> (656.2 нм) – (б) в зависимости от давления газа в разрядной камере и индукции магнитного поля.

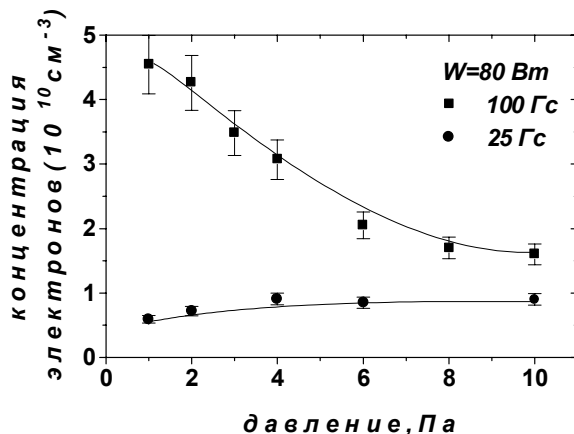


Рис. 2. Зависимости концентрации заряженных частиц от давления газа в разрядной камере.

На рисунке 2 показаны зависимости концентрации электронов измеренные в плазме ВЧ разряда в чистом аргоне в зависимости от величины давления аргона.

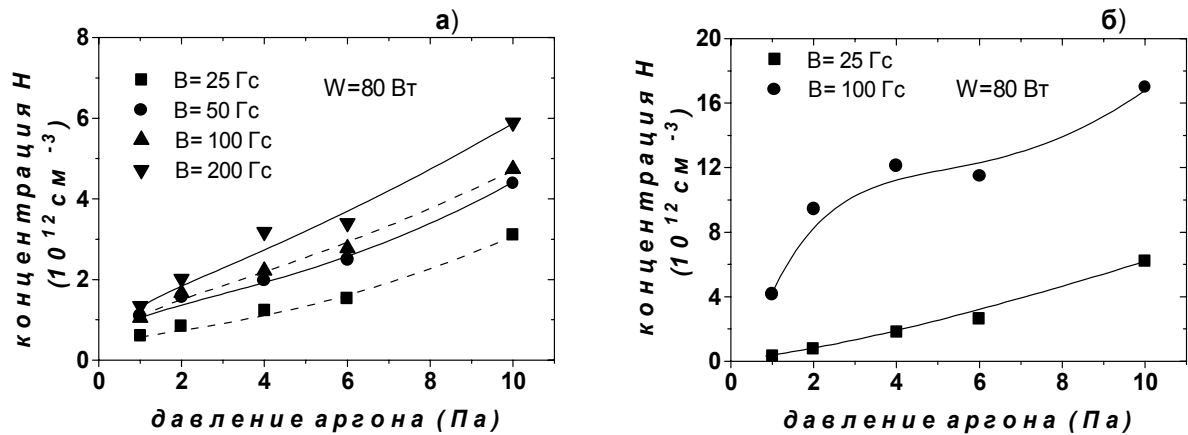
В разряде в магнитном поле большое влияние на скорости процессов генерации и потерь заряженных частиц оказывает магнитное поле. Вследствие замагниченности электронов их потери на стенках уменьшаются, а частота столкновений с атомами

Интенсивность обеих линий растет с ростом индукции магнитного поля, что связано с увеличением скоростей возбуждения излучающих состояний, обусловленным замагничиванием электронов в магнитном поле. Спад интенсивности спектральных линий ArI (696.5 нм) и H<sub>α</sub> (656.2 нм) с ростом давления обусловлен уменьшением концентрации электронов с ростом давления в разрядной камере и не связан с тушением излучающего или метастабильного состояний молекулами газа, поскольку эти процессы в условиях нашего эксперимента пренебрежимо малы.

увеличивается, приводя к увеличению частоты ионизации, концентрация электронов увеличивается. Для замагниченных электронов фактор Холла уменьшается с ростом давления, что приводит к увеличению потерь электронов на стенках, концентрация электронов уменьшается с ростом давления. Температура электронов составляет (6-8) эВ.

Зависимости концентрации заряженных частиц от давления аргона в разрядной камере (P) и индукции внешнего магнитного поля (B) хорошо коррелируют с аналогичными зависимостями для интенсивности спектральной линии аргона ArI 696.5 нм. Добавление к аргону небольшого количества метана не изменяет ход зависимостей концентрации электронов от давления газа в разрядной камере. Это видно из рис.1 (а).

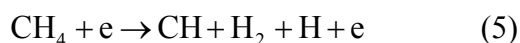
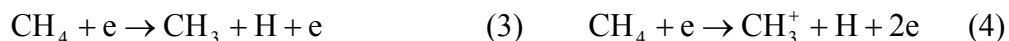
Значения концентрации атомарного водорода в плазме ВЧ разряда в смеси аргона с метаном в зависимости от давления газа в разрядной камере (P), рассчитанные без учета и с учетом ступенчатого заселения состояния аргона Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) через метастабильный уровень Ar(3P<sub>0,2</sub>) показаны на рисунке 3 (а, б). При расчетах функция распределения электронов по энергиям предполагалась максвелловской с температурой электронов ~ 6 эВ. Учет ступенчатого заселения состояния аргона Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) через метастабильный уровень Ar(3P<sub>0,2</sub>) приводит к изменению рассчитанной концентрации атомарного водорода примерно в 1-5 раз.



**Рис. 3.** Концентрации атомарного водорода в ВЧ разряде в смеси аргон+метан в зависимости от давления газа в разрядной камере. а) ступенчатое возбуждение через метастабильные уровни не учитывается; б) учитывается заселение излучающего состояния аргона через метастабильный уровень.

Как видно из рисунка, концентрация атомарного водорода растет с ростом давления аргона и увеличением индукции магнитного поля. В то же время концентрация электронов с ростом давления аргона в разрядной камере уменьшается (рис.2).

Проанализируем возможные механизмы образования атомарного водорода в замагниченной плазме ВЧ разряда в смеси аргона с метаном. Образование атомарного водорода в высокочастотном разряде в смеси аргона с метаном при отрыве электронной температуры от газовой может протекать путем диссоциации метана при столкновениях с электронами



и последующей диссоциации радикалов также при столкновениях с электронами.

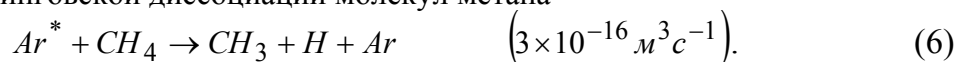
Константы скоростей процессов (3)-(5) зависят от вида функции распределения электронов по энергиям и в случае максвелловской ФРЭЭ есть функции температуры электронов. Для оценок использовались значения констант скоростей процессов (3)-(5) из работы [2], где исследовался ВЧЕ разряд ( $f=2 \text{ МГц}$ ) в метане при давлении  $\sim 40 \text{ Па}$  и мощности  $15 \text{ Вт}$ . Авторы приводят следующие значения констант скоростей  $45 \times 10^{-15} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $32 \times 10^{-15} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $3.7 \times 10^{-15} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$  для процессов (3), (4), (5), соответственно. Однако при

преимущественном образовании атомарного водорода в процессах (3)-(5) зависимость концентрации атомарного водорода от давления газа в камере должна коррелировать с аналогичной зависимостью для концентрации заряженных частиц. Из рисунков 1, 2(б), 3 видно, при величине магнитного поля  $>25$  Гс наблюдаются противоположные зависимости.

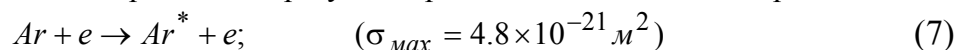
Термическое разложение метана при температурах газа характерных для плазмы исследуемого высокочастотного разряда магнетронного типа ( $<1000$  К) невелико. Взаимодействие радикалов метана между собой приводит к образованию более тяжелых углеводородов и их радикалов и также не способствует повышению концентрации атомарного водорода.

К образованию атомарного водорода также приводит реакция диссоциативной ионизации молекул метана в процессе перезарядки на ионах аргона [3]. Однако константа скорости резонансной перезарядки  $\sim 1 \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$  ( $T=1000\text{К}$ ) [3] существенно меньше константы скорости диссоциации молекул метана при столкновениях с электронами (3, 4) и, при условии примерного равенства концентраций электронов и ионов, процесс перезарядки молекул метана на ионах аргона не может конкурировать с процессами (3, 4).

В обзоре [4] отмечается, что в тлеющих разрядах в смеси метана с аргоном при давлении  $\approx 10$  Па, когда концентрация метастабильных атомов аргона достигает величины  $\approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , основной вклад в диссоциацию вносит тушение метастабильных атомов аргона в процессе пеннинговской диссоциации молекул метана



Метастабильный аргон  $\text{Ar}^*$  образуется при столкновениях с электронами



и его концентрация  $N_{\text{Ar}^*}$  пропорциональна произведению  $N_{\text{Ar}}N_e$ . При этом концентрация атомарного водорода, образующегося в процессе (6),  $\sim N_{\text{Ar}^*}N_{\text{CH}_4} \sim N_{\text{Ar}}N_eN_{\text{CH}_4}$ . При увеличении давления газа от 1 Па до 10 Па концентрация аргона  $N_{\text{Ar}}$  увеличивается в 10 раз, при этом концентрация электронов при  $V=100$  Гс,  $W=80$  Вт уменьшается примерно в 2.5 раза (рис. 2(б)). Поскольку давление метана поддерживалось постоянным, концентрация атомарного водорода при увеличении давления газа от 1 Па до 10 Па должна увеличиться примерно в 4 раза при преимущественном образовании атомарного водорода в процессе (6). Как видно из рисунка 3, наблюдаемое экспериментально увеличение концентрации атомарного водорода с увеличением давления аргона в разрядной камере, близко к полученной выше оценке.

Таким образом, образование атомарного водорода в высокочастотном разряде магнетронного типа в смеси аргона с метаном ( $1 \div 10\% \text{ CH}_4 + \text{Ar}$ ) в диапазоне давлений  $1 \div 10$  Па не объясняется диссоциацией метана при столкновениях с электронами и последующей диссоциации радикалов также при столкновениях с электронами. Увеличение концентрации атомарного водорода при увеличении давления аргона в условиях уменьшения концентрации заряженных частиц в разряде (рис. 2) возможно при образовании атомов водорода в процессе пеннинговской диссоциации молекул метана через метастабильное состояние атомов аргона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Avtaeva S. V., Otorbaev D. K., Mamytbekov M.Z. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V. 30. № 21. P. 3000.
2. Kline L.E., Partlow W.D. and Bies W.E. // *J. Appl. Phys.* 1989. V.65. No.1. P.73.
3. De Graaf A. *Deposition of CNH materials: plasma and film characterization. Thesis. Eindhoven: Eindhoven University of Technology. 2000. P.59.*

4. *Иванов Ю.А. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. Т.3. С.330.*