

04;12

## Кинетика свободных радикалов в плазме искрового разряда в метане

© А.В. Кириков, В.В. Рыжов, А.И. Суслов

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

Поступило в Редакцию 3 июня 1999 г.

На основе численного моделирования проведен анализ кинетики реакций в плазме искрового разряда в метане при атмосферном давлении с учетом газодинамического расширения канала. Исследованы процессы образования и гибели  $\text{CН}_x$ -радикалов и определены условия, при которых достигается их максимальная концентрация. Полученные результаты представляют интерес для плазмохимических технологий переработки природного газа.

Исследование процессов разложения метана в газоразрядной плазме представляет интерес для создания новых технологий утилизации природного газа. В частности, использование плазмы газового разряда лежит в основе плазмохимических технологий синтеза ацетилена, получения полимерных и алмазоподобных покрытий на поверхности из различных материалов. Одним из важных аспектов этих технологий является вопрос о получении плазмы с высокой степенью диссоциации  $\text{CН}_4$ .

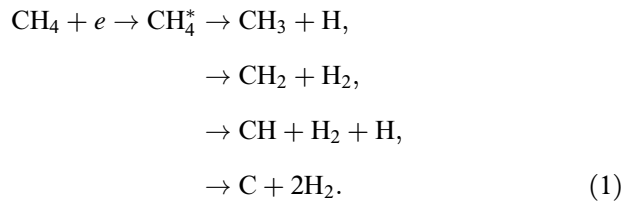
В настоящее время имеются экспериментальные и теоретические работы по исследованию кинетики разложения  $\text{CН}_4$  в дуговом, барьерном, коронном, ВЧ- и СВЧ-разрядах, как правило, при низком давлении газа [1–3]. В данной работе рассматривается искровой разряд в метане при атмосферном давлении, который развивается в диапазоне энерговкладов  $(1.0 \div 4.0) \cdot 10^{-2}$  Дж. Целью работы является теоретическое исследование условий получения максимального выхода  $\text{CН}_x$  для разработки эффективных плазмохимических технологий на основе искрового разряда.

Самосогласованная модель искрового разряда включает стадию распространения стримера, создание в промежутке пространственного распределения заряженных частиц, переход разряда в сильноточную стадию, во время которой происходит основное энерговыведение и образование свободных радикалов. Доля энергии, выделяемой на первой

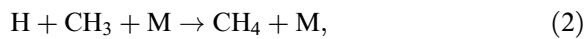
стадии, невелика по сравнению со стадией сильноточного разряда и представляет интерес в основном с точки зрения создания начальной проводимости в промежутке. В связи с этим кинетика диссоциации  $\text{CH}_4$  исследовалась только во время основного выделения энергии в промежутке.

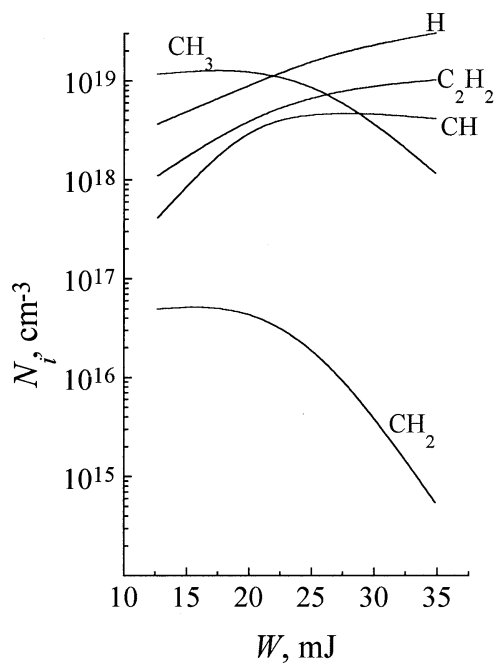
Моделирование искрового разряда включало совместное решение одномерных уравнений газовой динамики, описывающих плотность и температуру газа в канале, уравнений кинетики частиц в газоразрядной плазме, уравнений электрической схемы питания, необходимых для расчета величины напряженности электрического поля  $E$  в промежутке. При решении уравнений кинетики и определении  $E/N$  ( $N$  — концентрация нейтралов) предполагалось, что  $E/N$ , температура газа и концентрации всех частиц не зависят от радиуса искрового канала. Для расчета констант скоростей элементарных процессов с участием электронов, коэффициентов переноса и температуры электронов численно решалось уравнение Больцмана для функции распределения электронов по энергиям. В набор плазмохимических реакций входило более пятидесяти процессов с участием заряженных и нейтральных частиц [4]. Предполагалось, что в процессах образования  $\alpha$ -C:H-пленки участвуют радикалы  $\text{CH}_x$ , имеющие 1–3 свободные связи. Зная коэффициент "прилипания" этих радикалов к подложке  $\alpha$  и долю радикалов, достигающих ее поверхности  $\delta$ , можно оценить скорость роста пленки.

В газовых разрядах образование  $\text{CH}_x$ -радикалов определяется процессом диссоциации метана прямым электронным ударом:



Из всех каналов этой реакции наиболее вероятным считается первый (вероятность появления продуктов 0.6–0.8) [1,3]. Поскольку температура газа в канале оказывается довольно высокой, константы скоростей газозависимых реакций, имеющих высокий активационный барьер, растут, а скорости некоторых обратных процессов, например:

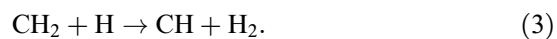




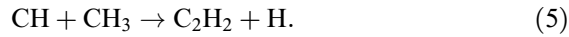
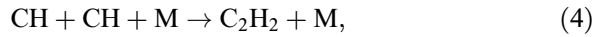
**Рис. 1.** Концентрации некоторых компонент  $N_i$  через 30 ns после начала разряда в зависимости от энерговклада  $W$ .

наоборот уменьшаются [1]. В результате в искровом канале возникают условия для накопления метильных радикалов. Уменьшение скорости реакции (2) связано также с уменьшением плотности газа при газодинамическом расширении канала.

На рис. 1 показаны зависимости концентраций частиц плазмы в конце импульса тока от вложенной энергии  $W$ , рассчитанные для условий эксперимента [5]. Из расчетов следует, что при высокой степени диссоциации метана  $[CH_x]/[CH_4] > 1$  сначала идет накопление  $CH_3$ , а затем —  $CH_2$ . В присутствии большого количества атомарного водорода этот радикал очень быстро переходит в  $CH$ :

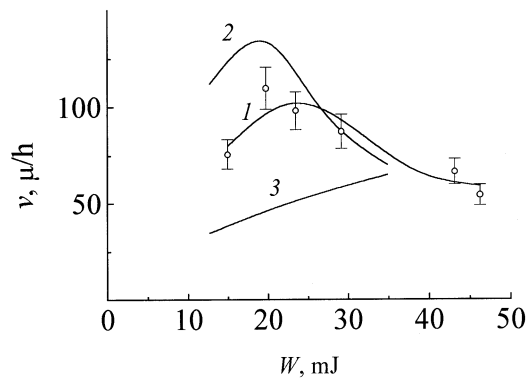


Таким образом, при увеличении  $W > 20 \text{ mJ}$  идет разложение метана до  $\text{CH}$ , что приводит к синтезу ацетилена:



По расчетам эти процессы могут доминировать в интервале  $20 \text{ mJ} < W < 40 \text{ mJ}$  и заметно снижать общую концентрацию всех углеродных радикалов в разряде. Дальнейшее увеличение энерговклада должно приводить к разложению метана до атомарного углерода и водорода.

Чтобы оценить максимальную скорость роста покрытия  $\nu$  на поверхности диэлектрика, допустим, что все радикалы, достигающие поверхности подложки, участвуют в образовании пленки ( $\alpha = 1$ ). Из простых геометрических соображений коэффициент  $\delta$  для условий эксперимента [5] имеет величину порядка 0.4. Расчетная зависимость скорости роста пленки от  $W$  для выбранных значений  $\alpha$  и  $\delta$  приведена на рис. 2 (кривая 2). Там же приведены экспериментальные данные по измерению скорости напыления (кривая 1), полученные в работе [5].



**Рис. 2.** Скорость роста  $\alpha$ -C:H-пленки  $\nu$  в зависимости от энерговклада  $W$ : 1 — кривая, аппроксимирующая экспериментальные точки [5]; 2 — расчет для искрового разряда; 3 — расчет для условий самостоятельного объемного разряда.

Обе зависимости имеют максимум, причем в расчете он соответствует максимальному выходу  $\text{CH}_x$ . Это подтверждает предположение о том, что именно эти радикалы являются исходным материалом в процессах напыления алмазоподобных пленок.

Для исследования влияния процессов газодинамического расширения и нагрева газа в искровом канале на процесс генерации радикалов  $\text{CH}_x$  были проведены расчеты  $\nu(W)$  в типичных условиях импульсного самостоятельного объемного разряда (кривая 3 на рис. 2). По сравнению с искровым разрядом скорость нанесения покрытия в объемном разряде при рассмотренных энерговкладах оказывается значительно ниже и монотонно увеличивается с ростом  $W$ . Это связано с тем, что при атмосферном давлении и низкой температуре газа в объемном разряде скорости связывания свободных радикалов оказываются значительно выше, что уменьшает их выход.

Таким образом, в искровом разряде атмосферного давления в метане можно реализовать режимы с высокой скоростью генерации  $\text{CH}_x$ -радикалов, обусловленные низкой плотностью и высокой температурой газа в плазменном канале, что делает такой разряд перспективным для технологий нанесения покрытий.

## Список литературы

- [1] *Legrand J.-C., Diamy A.M., Hrach R. et al. // Proc. of ISPC 12. Minneapolis, August 21–25, 1995. P. 601–606.*
- [2] *Klein L.E., Partlow W.D., Bies W.E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 1. P. 70–78.*
- [3] *Tashiba K., Nishida M., Harima H. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. N 8. P. 1727–1742.*
- [4] *Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 19. С. 40–43.*
- [5] *Bugaev S.P., Korotaev A.D., Oskomov K.V. et al. // Surface and Coatings Technology 96. 1997. P.123–128.*