УДК 537.521(575.2) (04)

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

С.В. Автаева – канд. физ.-мат. наук, доц.

Effect of argon on production of atomic hydrogen in the magnetically enhanced RF discharge in argon-methane mixtures is studied by optical actinometry method. It is shown that in the experimental conditions a formation of hydrogen atoms is realized in processes of dissociation of methane molecules in interaction with metastable argon atoms.

1. Введение. Низкотемпературная плазма в смеси углеводородсодержащих газов (метан, ацетилен и др.) с инертными газами (гелий, аргон) и водородом в настоящее время интенсивно изучается, поскольку используется для плазменного осаждения аморфных гидрогенизированных углеродных пленок, получивших название алмазоподобных из-за таких характерных свойств, как высокие твердость, электрическая прочность, химическая стойкость, прозрачность в видимой области спектра и др. [1–6]. Благодаря этим свойствам они могут использоваться в качестве диэлектрических и защитных слоев в микроэлектронике, в качестве защитных покрытий в оптике, как механические защитные покрытия и т.д. [7, 8] Инертный газ позволяет поддерживать параметры источника плазмы на заданном уровне при относительно небольшой концентрации реагирующих газов, способной проводить контролируемый процесс осаждения пленки. Кроме того, наличие инертного газа часто приводит к повышению концентрации активных компонент, образующихся в плазме. Водород способствует образованию специфических химических связей в растущей углеродной пленке, улучшающих ее качество [9, 10]. Параметры осаждаемых пленок определяются кинетикой физикохимических реакций в объеме плазмы и процессами взаимодействия плазмы с поверхностью, которые в свою очередь связаны с процессами генерации, переноса и гибели заряженных частиц.

В данной работе рассмотрено влияние атомарного аргона на процесс образования атомарного водорода в замагниченной плазме высокочастотного разряда в смеси аргона с метаном.

**2.** Эксперимент. Исследовался ВЧЕ разряд магнетронного типа в асимметричном реакторе [5]. ВЧ разряд горит между центральным электродом и стенками цилиндрической разрядной камеры, которая заземлена. На электрод подается ВЧ сигнал от ВЧ-генератора с частотой 13.6 Мгц через согласующее устройство. ВЧ электрод, полый внутри, имеет размеры 1.6×10×10 см и охлаждается с помощью масла. Диаметр рабочей камеры 30 см, высота 25 см. Проходящая и отраженная ВЧ мощности измеряются рефлектометром. 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. Расход газа регулируется игольчатыми натекателями и контролируется датчиками расхода газа.

Действующие параметры установки изменялись в следующих пределах: давление рабочего газа 0.5–10 Па, мощность, подводимая к разряду, 80–150 Вт, индукция магнитного поля 25–200 Гс. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона с метаном. Парциальное давление метана в разрядной камере поддерживалось постоянным 0.1 Па и объемное содержание метана в смеси газов колебалось от 1 до 10% в зависимости от парциального давления аргона.

## С.В. Автаева

Для измерения усредненных по времени параметров плазмы использовались оптическая эмиссионная спектроскопия и двойной ленгмюровский зонд.

Регистрирующая оптическая система включала монохроматор МДР-23 и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с автоматизированной системой регистрации спектров, собранной на базе персонального компьютера. Для регистрации пространственного распределения интенсивности излучения разряда вблизи ВЧ электрода использовалась сканирующая система, состоящая из щели и световода, передвигаемых параллельно плоскости диагностического окна реактора с помощью электродвигателя.

Для измерения средней энергии электронов и концентрации заряженных частиц в камеру был помещен неподвижный двойной электрический зонд из молибденовой проволоки диаметром 0.14 мм, длина собирающих концов зонда составляла 7 мм, расстояние между зондами – 10 мм. Зонд устанавливался перпендикулярно направлению магнитного поля и ВЧ электроду на расстоянии 1 см и 5 см от ВЧ электрода.

3. Результаты и обсуждения. Известно, что на свойства алмазоподобных покрытий большое влияние оказывает содержащийся в плазме атомарный водород, что обусловлено двумя эффектами, во-первых, водород стабилизирует свободные связи на поверхности растущей пленки, во-вторых, способствует стравливанию неалмазной компоненты в растущей пленке, например, графита [9, 10].

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  $H_{\alpha}$  (656.2 нм) серии Бальмера и аргона ArI (696.5 нм) [11, 12]. Были проведены 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 в диапазоне давлений рабочего газа 1–10 Па. Использовалась следующая схема реакций заселения и обеднения излучающих A<sup>\*</sup> и метостабильных A<sub>m</sub> состояний атомов А аргона и водорода [11, 12]

$$\mathbf{A} + \mathbf{e} \xrightarrow{\mathbf{k}_1} \mathbf{A}^* + \mathbf{e}, \tag{1}$$

$$A + e \xrightarrow{k_2} A_m + e, \tag{2}$$

$$A_m + e \xrightarrow{k_3} A^* + e, \tag{3}$$

$$A_m + e \xrightarrow{\kappa_4} A + e, \tag{4}$$

$$A_m + M \xrightarrow{\kappa_5} A + M, \tag{5}$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_6} A_k + M, \tag{6}$$

$$A^* \xrightarrow{k_7} A_k + h\nu, \tag{7}$$

$$A_m + cmeнкa \xrightarrow{\kappa_8} A.$$
 (8)

Здесь е – электроны, M – атомы и молекулы (Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и др.) в основном в возбужденных состояниях,  $A_k$  – возбужденный атом в состоянии k.

Константы скоростей реакций (3-5, 8) для атомов аргона и водорода приведены в таблице.

Константа скорости k<sub>7</sub> есть суммарная вероятность перехода из возбужденного состояния A\* в нижележащие состояния k<sub>7</sub>=  $\Sigma A_{ki} = A = 1/\tau$ , где  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния. Вероятность перехода A<sub>ki</sub> для линии Ar (696.5 нм) и время жизни  $\tau$  для излучающего уровня Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>), а также A<sub>ki</sub> для линии H<sub>α</sub> (656.2 нм) и  $\tau$  для излучающего уровня H(3S, 3P, 3D) были взяты из [17, 18].

По измерениям Д.И. Словецкого с сотр. [13], возбужденное состояние Ar  $(4p^3P_1)$  тушится атомами аргона в основном состоянии, константа скорости составляет величину  $k_6 \le 5 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Время тушения состояния Ar  $(4p^3P_1)$  в наших условиях составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ с, что гораздо больше времени гибели данного состояния за счет излучения ( $\tau_{paq} \sim 1.5 \times 10^{-7}$ с). Следовательно, реакцию (6) можно исключить из рассмотрения. По-видимому, то же самое можно сказать о состояниях H(3S, 3P, 3D), ответственных за излучение линии  $H_{\alpha}$  серии Бальмера.

	k3,см <sup>3</sup> /с	k4,см³/с	k5, см <sup>3</sup> /с	$k_{8}, c^{-1}$
Ar( <sup>3</sup> P <sub>0,2</sub> )	4·10 <sup>-7</sup> [11,12,13]	6·10 <sup>-7</sup> [11,12,13]	Ar: $3 \cdot 10^{-15}$ [13] CH <sub>4</sub> : $4 \cdot 10^{-10}$ [11,12]	$(360/PR^2) \cdot (T_g/300)^{1/2}$ [16]
H(2 <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	4·10 <sup>-7</sup> [11,12]	6·10 <sup>-7</sup> [11,12]	Ar: $6 \cdot 10^{-10}$ [11,12,14] CH <sub>4</sub> : $4 \cdot 10^{-9}$ [15]	

Константы скоростей тушения метастабильных состояний  $Ar({}^{3}P_{0,2})$  и  $H(2{}^{2}S_{1/2})$ 

R – радиус разрядной камеры, Р – давление газа и T<sub>g</sub> – температура газа.

Константы  $k_1$  и  $k_2$  скоростей реакций (1) и (2) под действием электронного удара выражаются через сечения реакций  $\sigma(\varepsilon)$  и функцию распределения электронов по энергиям  $f(\varepsilon)$ 

$$k = (2 / m)^{1/2} \int_{\varepsilon_n}^{\infty} \sigma(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon;$$
(9)
$$\int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1,$$

где m – масса электрона,  $\epsilon$  – его энергия,  $\epsilon_n$  – пороговая энергия реакции.

Сечения возбуждения  $\sigma_1(\epsilon)$  для перехода 1S – 3S, 3P, 3D атома водорода взяты из [19],  $\sigma_2(\epsilon)$  для перехода 1S –  $2^2S_{1/2}$  – из [20], для атома аргона  $\sigma_1(\epsilon)$  (3p<sup>1</sup>S<sub>0</sub> – 4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub> – переход) и  $\sigma_2(\epsilon)$  (3p<sup>1</sup>S<sub>0</sub> – 4s<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub> – переход) из [21].

Оценки 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. При этом метастабильные состояния атомов аргона и водорода эффективно тушатся при столкновениях с молекулами метана. В этом случае по отношению интенсивностей линий H<sub>α</sub> (656.2 нм) и Ar (696.5 нм) можно вычислить отношение концентраций атомов водорода и аргона в основном состоянии [22]:

$$\frac{\left[\begin{array}{c}H\end{array}\right]}{\left[\begin{array}{c}Ar\end{array}\right]} = \frac{I_{H}\left(\begin{array}{c}A_{ki}\end{array}/\lambda\right)_{H}k_{1Ar}\tau_{Ar}}{I_{Ar}\left(\begin{array}{c}A_{ki}\end{array}/\lambda\right)_{Ar}k_{1H}\tau_{H}}$$
(10)

и затем концентрацию атомарного водорода [H] при известной концентрации аргона [Ar] в разрядной камере.

Для отношения констант k<sub>1Ar</sub>/k<sub>1H</sub> можно использовать упрощенное соотношение

$$\frac{k_{1Ar}}{k_{1H}} = \frac{\{\sigma_1(\varepsilon)f(\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon_{n+1}}\}_{Ar}}{\{\sigma_1(\varepsilon)f(\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon_{n+1}}\}_{H}}$$
(11)

В случае же, когда метан составляет лишь небольшой процент смеси CH<sub>4</sub>: Ar (1÷10 %), тушение метастабильного уровня атомов аргона на молекулах метана уже не обеспечивает малую концентрацию атомарного аргона в метастабильном состоянии и 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>). Оценки показывают, что в диапазоне давлений аргона 1–10 Па и при концентрациях электронов  $\geq 10^{10}$  см<sup>-3</sup> в тушении метастабильных атомов аргона конкурируют процессы (3), (4), (5) и (8).

При этом отношение концентраций атомарного водорода и аргона связано с отношением интенсивностей спектральных линий H<sub>a</sub> (656.2 нм) и ArI (696.5 нм) соотношением

$$\frac{[H]}{[Ar]} = \frac{I_H (A_{ki} / \lambda)_H}{I_{Ar} (A_{ki} / \lambda)_{Ar}} \left(\frac{1}{k_{1H}}\right) \times \left(\frac{k_2 * k_3 * e}{(k_3 + k_4) * e + k_5 [CH_4] + k_8}\right)_{Ar} \frac{\tau_{Ar}}{\tau_H}$$
(12)

Для отношения констант k<sub>2Ar</sub>/k<sub>1H</sub> можно использовать приближенное соотношение

$$\frac{k_{2Ar}}{k_{1H}} = \frac{\{\sigma_2(\varepsilon)f(\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon_{n+1}}\}_{Ar}}{\{\sigma_1(\varepsilon)f(\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon_{n+1}}\}_{H}}.$$
(13)

Экспериментально были измерены интенсивности спектральных линий ArI (696.5 нм) и  $H_{\alpha}$  (656.2 нм) от мощности, вкладываемой в разряд (W), давления метана в разрядной камере (P) и индукции внешнего магнитного поля (B).

Для спектральных линий аргона ArI (696.5 нм) и водорода  $H_{\alpha}$  (656.2 нм) наблюдалась близкая к линейной зависимость интенсивности от вкладываемой в разряд мощности, с увеличением мощности разряда интенсивность линий возрастала.



Рис. 1. Зависимости интенсивностей спектральных линий а – ArI (696.5 нм),  $6 - H_{\alpha}$  (656.2 нм) от давления газа в разрядной камере и индукции магнитного поля.

На рис. 1 а, б показаны соответственно зависимости интенсивностей спектральных линий ArI (696.5 нм) и  $H_{\alpha}$  (656.2 нм) от давления газа в разрядной камере при значениях индукции магнитного поля 25, 50, 100 и 200 Гс.

Интенсивность обеих линий растет с ростом индукции магнитного поля, что также связано с увеличением скоростей возбуждения излучающих состояний, обусловленным замагничиванием электронов в магнитном поле. Спад интенсивности спектральных линий ArI (696.5 нм) и H<sub> $\alpha$ </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.

На рис. 2 а, б показаны зависимости концентрации электронов, измеренные в замагниченнной плазме ВЧ разряда в чистом аргоне в зависимости от величины магнитного поля (а) и давления аргона (б).



Рис. 2. Зависимости концентрации заряженных частиц а – от индукции магнитного поля, б – давления газа в разрядной камере.

Концентрация электронов определяется балансом процессов генерации и потерь заряженных частиц. В разряде в магнитном поле большое влияние на скорости этих процессов оказывает магнитное поле. Вследствие замагниченности электронов их потери на стенках уменьшаются, а частота столкновений с атомами увеличивается, приводя к увеличению частоты ионизации, концентрация электронов увеличивается. Как видно из рис. 2, увеличение индукции магнитного поля приводит к росту концентрации электронов в межэлектродном промежутке и мало влияет на температуру электронов. Рост давления способствует уменьшению концентрации электронов при среднем магнитном поле (100  $\Gamma$ c) и увеличению концентрации электронов при слабом магнитном поле (25  $\Gamma$ c). На расстоянии 5 см от катода на зависимости концентрации электронов от давления наблюдается максимум при давлении ~2 Па. Температура электронов принимает значения в диапазоне (5–10) эВ и уменьшается с ростом давления. Для замагниченных электронов на стенках, концентрация электронов также уменьшается.

Зависимости концентрации заряженных частиц от давления аргона в разрядной камере (Р) и индукции внешнего магнитного поля (В) 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 (рис. 1 а).

## С.В. Автаева

Значения концентрации атомарного водорода в замагниченной 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(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>), показаны на рис. 3 а, б. Расчет концентрации атомарного водорода проводился согласно выражению (10) (без учета ступенчатого заселения) и (12) (с учетом ступенчатого заселения). При расчетах функция распределения электронов по энергиям предполагалась максвелловской с температурой электронов ~ 5 эВ. Учет ступенчатого заселения состояния аргона Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) через метастабильный уровень Ar(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>), показаны на рис. 2, концентрация атомарного водорода проводился согласно выражению (10) (без учета ступенчатого заселения) и (12) с учетом ступенчатого заселения). При расчетах функция распределения электронов по энергиям предполагалась максвелловской с температурой электронов ~ 5 эВ. Учет ступенчатого заселения состояния аргона Ar (4p<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) через метастабильный уровень Ar(<sup>3</sup>P<sub>0,2</sub>) приводит к изменению рассчитанной концентрации атомарного водорода примерно в 1–5 раз. Как видно из рис. 2, концентрация атомарного водорода растет с ростом давления аргона в разрядной камере и увеличением индукции магнитного поля. В то же время концентрация электронов с ростом давления аргона в разрядной камере уменьшается (рис. 2).

В общем случае изменение температуры электронов должно учитываться при расчете концентрации атомарного водорода как согласно выражению (10), так и выражению (12), поскольку изменение температуры влечет за собой изменение отношений констант  $k_{1Ar}/k_{1H}$ ,  $k_{2Ar}/k_{1H}$ , определяемых выражениями (11) и (13) соответственно. Оценки показывают, что увеличение температуры электронов от 5 до 10 эВ при неизменной концентрации заряженных частиц приводит к увеличению концентрации атомарного водорода, рассчитанной в соответствии с (12), в ~ 1,8 раз. Поскольку при расчете концентрации атомарного водорода использовалось постоянное значение температуры электронов 5 эВ, концентрации атомарного водорода, представленные на рис. 3 б, дают нижний предел для концентрации атомарного водорода.



 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.

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:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$$
 , (14)

$$CH_4 + e \to CH_3^+ + H + 2e , \qquad (15)$$

Вестник КРСУ. 2004. Том 4. № 6

38

К вопросу о механизме образования атомарного водорода

$$CH_4 + e \to CH + H_2 + H + e \tag{16}$$

$$CH_x + e \to CH_{r-1} + H + e \tag{17}$$

$$CH_x + e \to CH_{x-1}^+ + H + 2e \tag{18}$$

где (x = 1, 2, 3).

Константы скоростей процессов (14)–(18) зависят от вида функции распределения электронов по энергиям и в случае максвелловской ФРЭЭ это функции температуры электронов. Для оценок использовались значения констант скоростей процессов (14)–(16) из работы [23], где исследовался ВЧЕ разряд (f = 2 МГц) в метане при давлении ~40 Па и мощности 15 Вт. Авторы приводят следующие значения констант скоростей 45 ×10<sup>-15</sup> м<sup>-3</sup>c<sup>-1</sup>,  $32\times10^{-15}$  м<sup>-3</sup>c<sup>-1</sup>,  $3.7\times10^{-15}$  м<sup>-3</sup>c<sup>-1</sup> для процессов (14), (15), (16) соответственно. Однако при преимущественном образовании атомарного водорода в процессах (14)–(18) зависимость концентрации атомарного водорода от давления газа в камере должна коррелировать с аналогичной зависимостью для концентрации заряженных частиц. Из рис. 1, 2 б, 3 видно, что 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 [24]

$$Ar^{+} + CH_4 \rightarrow Ar + CH_x^{+} + aH + bH_2 \qquad \left(1 \cdot 10^{-15} \frac{M^3}{c}\right) \tag{19}$$

Энергия ионизации атома аргона  $Ar \rightarrow Ar^+ + e \ 15.8 \ 3B \ [25]$ , энергия диссоциации молекулы метана  $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$  равна 4.51  $3B \ [25]$ , энергия ионизации радикала  $CH_3 \ (CH_3 \rightarrow CH_3^+ + e) - 9.86 \ 3B \ [26]$ . Таким образом, дефект энергии данной реакции составляет  $\Delta E = -1.433B$ . Однако константа скорости резонансной перезарядки (19), как видно, существенно меньше скорости диссоциации молекул метана при столкновениях с электронами (14, 15) и при условии примерного равенства концентраций электронов и ионов процесс (19) не может конкурировать с процессами (14, 15).

С ростом давления увеличивается вероятность тройных столкновений и соответственно вероятность реакций

$$CH_4 + e + Ar \to CH_x + aH + bH_2 + e + Ar \tag{20}$$

$$CH_4 + e + Ar \rightarrow CH_x^+ + aH + bH_2 + 2e + Ar$$
<sup>(21)</sup>

Однако при низких давлениях, характерных для настоящего эксперимента, эти процессы также не могут конкурировать с процессами (14)–(19).

Следует отметить, что скорость образования атомов водорода в процессах дальнейшей диссоциации радикалов CH<sub>x</sub> (17, 18) и молекулярного водорода (e+H2 $\rightarrow$ H+H) также пропорциональна концентрации заряженных частиц, учет этих процессов не может существенно повлиять на характер зависимости концентрации атомарного водорода от давления аргона в разрядной камере.

В обзоре [27] отмечается, что в тлеющих разрядах в смеси метана с аргоном при давлении  $\approx 10$  Па, когда концентрация метастабильных атомов аргона достигает величины  $\approx 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, основной вклад в диссоциацию вносит тушение метастабильных атомов аргона в процессе пеннинговской диссоциации молекул метана

$$Ar^* + CH_4 \to CH_3 + H + Ar \qquad (3 \times 10^{-3} cm^3 c^{-1}).$$
 (22)

Метастабильный аргон Ar<sup>\*</sup> образуется при столкновениях с электронами

$$Ar + e \to Ar^* + e;$$
  $(3 \times 10^{-8} cm^3 c^{-1})$  (23)

и его концентрация  $N_{Ar}^*$  пропорциональна произведению  $N_{Ar}N_e$ . При этом концентрация атомарного водорода, образующегося в процессе (22), ~  $N_{Ar}^*N_{CH_4}$  ~ $N_{Ar}N_eN_{CH_4}$ . При увеличении давления газа от 1 Па до 10 Па концентрация аргона  $N_{Ar}$  увеличивается в 10 раз, при этом концентрация электронов при В = 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 (22). Как видно из рис. 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  $(1\div10\% \text{ Ar}+\text{CH}_4)$  в диапазоне давлений  $1\div10$  Па не объясняется диссоциацией метана при столкновениях с электронами и последующей диссоциации радикалов также при столкновениях с электронами – процессы (14)–(18). 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 Ar(4s) – процесс (22). Активация плазмы магнитным полем приводит к смещению роли этого процесса в область более низких давлений.

## Литература

- 1. Mitomo T., Ohta T., Kondoh E. and Ohtsuka K. // J. Appl. Phys. 1991. V.70. N.8. P. 4532-4539.
- 2. Lipp M.J. and O'Brien J.J. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N. 10. P. 1317-1319.
- 3. Eguchi K., Yata S. and Yoshida T. // Appl. Phys. Lett. 1994. V.64. N. 1. P. 58-60.
- Gielen J.W.A.M. Plasma beam deposition of amorphous hydrogenated carbon // Thesis. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 1996. 151 p.
- 5. Avtaeva S. V., Otorbaev D. K., Mamytbekov M.Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. № 21. P. 3000.
- Gielen J.W.A.M., Kessels W.M.M., van de Sanden M.C.M. and Schram D.C.// J. Appl. Phys. 1997. V. 82. – N. 5. – P. 2643–2654.
- 7. *Angus J. C., Koidl P.* and *Domitz S.* In Plasma deposited thin films, edited by Mort J. and Jansen F. // CRC Press. Boca Raton. Florida, 1986. P. 89.
- 8. Prince E.T. // J. Appl. Phys. 1991. V.70. P. 4903.
- 9. Rother B., Siegel J., Muhling I. et. al. // Mater. Sci. and Eng. A. 1991. V.140. N. 1-2. P. 780-783.
- 10. *Beulens J.* Surface modification using a cascaded arc plasma sourse // Thesis. Eindhoven: Eindhoven: Technological University, 1992.
- 11. Гальцев В.Е., Иванов Ю.А., Словецкий Д.И., Рытова Н.М., Тимакин В.Н. // ХВЭ. 1983. Т.17. № 2. С. 164–166.
- 12. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В., Тимакин В.Н. и др. // Физико-химические процессы в низкотемпературной плазме. М.: ИНХС АН СССР, 1985. С. 140–167.
- 13. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
- 14. Kas R. S. and Williams W. L. // Phys. Rev. 1973. A. 7. P. 10.

- 15. Tochikubo F., Makabe T., Kakuta S., Suzuki A. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N. 5. P. 2143.
- 16. Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974.
- 17. *Груздев П.Ф.* Вероятности переходов и радиационные времена жизни уровней атомов и ионов. М.: Энергоатомиздат, 1990.
- 18. Verolainen Ya. F. and Osherovich A. A. // Opt.Spectrosc. 1968. V. 25. P. 466.
- 19. Calloway J. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. P. 3692.
- 20. Hills D., Kleinpoppen H., Koschmieder H. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 89. P. 35.
- 21. Chutjon A., Cartwright D.C. // Phys.Rev. A. 1981. V. 23. P. 2178.
- 22. Avtaeva S.V., Mamytbekov M.Z., Otorbaev D.K. // Proc. of the 12th Int. Symposium on Plasma Chemistry. Minneapolis, Minnesota, USA. 1995. V.1. P. 409.
- 23. Kline L.E., Partlow W.D. and Bies W.E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N.1. P. 73.
- 24. *de Graaf A*. Deposition of CNH materials: plasma and film characterization // Thesis. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2000. 59 p.
- 25. Радииг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1978.
- 26. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей: Справочник АН СССР. М.: Физматгиз, 1962.
- 27. Иванов Ю.А. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Т. 3. С. 330–345.