

УДК 533.6:532.546

## ДИССОЦИАЦИЯ ВОДОРОДА ПРИ ОБТЕКАНИИ ПРОВОЛОЧНОЙ ПРЕГРАДЫ ПОТОКОМ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

М. Ю. Плотников

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mail: plotnikov@itp.nsc.ru

С использованием метода прямого статистического моделирования проведено исследование плоскопараллельного течения водорода через решетку, образованную рядом параллельных бесконечных проволочек. Изучено влияние геометрических параметров проволочной преграды, степени разреженности и скорости потока на степень диссоциации водорода вследствие гетерогенных реакций на поверхности проволочек.

Ключевые слова: обтекание цилиндра, проницаемая преграда, прямое статистическое моделирование, горячепроволочная активация, диссоциация водорода, газофазное осаждение алмаза.

DOI: 10.15372/PMTF20180504

**Введение.** В последнее десятилетие широкое распространение получил метод осаждения пленок из газовой фазы (hot wire chemical vapor deposition (HWCVD)), суть которого заключается в активации газа-предшественника на поверхности металлической сетки перед подложкой. При использовании этого метода легко управлять процессом осаждения [1], поскольку пленки осаждаются из практически покоящегося газа или потока газа с малой скоростью. В последние годы развиваются также подходы, основанные на процессе осаждения пленок из высокоскоростных струй, перегородженных сеткой [2, 3].

Для эффективной реализации метода HWCVD необходимо выполнение двух условий: 1) активация требуемого объема газа-предшественника на поверхности проволочек; 2) доставка активированных компонентов к поверхности подложки. При реализации стандартной схемы метода HWCVD активированные частицы доставляются к подложке в основном за счет диффузии. Использование высокоскоростного потока позволяет увеличить скорость доставки частиц к подложке, но при этом возможно формирование ударных слоев вблизи проволочек и подложки, образование ударной волны, присоединенной к решетке, возникновение нестационарных режимов с движущейся вверх по потоку ударной волной [4–7]. Влияние различных параметров на структуру течения при дозвуковом режиме обтекания решетки из плоских пластин, расположенных поперек потока разреженного газа, исследовано в работе [8].

---

Работа выполнена в рамках государственного задания (бюджетный грант № АААА-А17-117030110017-4) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-08-00295).

© Плотников М. Ю., 2018

Одной из областей применения метода HWCVD является газофазный синтез алмазных структур из смеси водорода с углеродсодержащим газом (обычно метаном) [9, 10]. Алмазные структуры на поверхности подложки синтезируются из фрагментов углеродсодержащих газов при участии атомарного водорода. Разложение углеродсодержащих газов возможно вследствие как гетерогенных реакций на поверхности проволок, так и газофазных реакций с участием атомарного водорода. Однако первый процесс вносит незначительный вклад [11], поэтому атомарный водород играет ключевую роль в процессе газофазного синтеза алмазных структур. При использовании рассматриваемого метода основным источником атомарного водорода является диссоциация молекулярного водорода на поверхности нагретых проволок.

Данная работа посвящена численному исследованию методом прямого статистического моделирования (ПСМ) [12] плоскопараллельного разреженного течения водорода через решетку, образованную рядом параллельных бесконечных проволок. Использование метода ПСМ позволяет детально изучать процессы, происходящие в газовой фазе. В настоящей работе основное внимание уделяется изучению влияния геометрических параметров сетки, скорости потока подаваемого газа и степени его разреженности на степень диссоциации водорода в результате взаимодействия с проволочной решеткой.

**1. Постановка задачи и решение ее методом ПСМ.** Предполагается, что проникаемая решетка, образованная рядом параллельных бесконечных проволок цилиндрической формы, расположена перпендикулярно течению. Диаметр цилиндров, составляющих решетку, равен  $d$ , расстояние между осями симметрии цилиндров обозначим через  $h$ . Используется прямоугольная система координат: газ течет вдоль оси  $x$ , а оси  $y$  и  $z$  перпендикулярны течению, причем ось  $z$  совпадает с осью одного из цилиндров.

На рис. 1 приведена область расчета. Предполагается, что в сечении  $x = x_1$  расположена плоскость источника потока, в сечении  $x = 0$  — оси симметрии проволок, составляющих решетку, а в сечении  $x = x_e$  — полностью поглощающая поверхность. Кроме того, в сечении  $x = x_e$  напротив каждого цилиндра располагается плоская пластина, имитирующая подложку. Длина пластины (вдоль оси  $z$ ) бесконечная, ширина пластины равна  $h_s$ , ее ось симметрии параллельна оси симметрии цилиндра и находится в плоскости, параллельной плоскости  $zOy$ . В силу геометрии задачи предполагается, что плоскости  $y = 0$  и  $y = y_e \equiv h/2$  являются зеркально-симметричными.

Рассматривается невозмущенный в начальный момент времени поток двухатомного газа с температурой  $T_1$ , числом Маха  $M_1$ , числовой плотностью  $n_1$ , направленный к проникаемой решетке. Считается, что температуры поверхности проволок  $T_w$  и подложки  $T_s$  постоянны. Для сохранения заданного расхода газа в случае, если частица достигает плоскости  $x = x_1$ , она вновь вводится в область расчета со скоростью и энергией, моделируемыми с учетом скорости и температуры подаваемого потока.

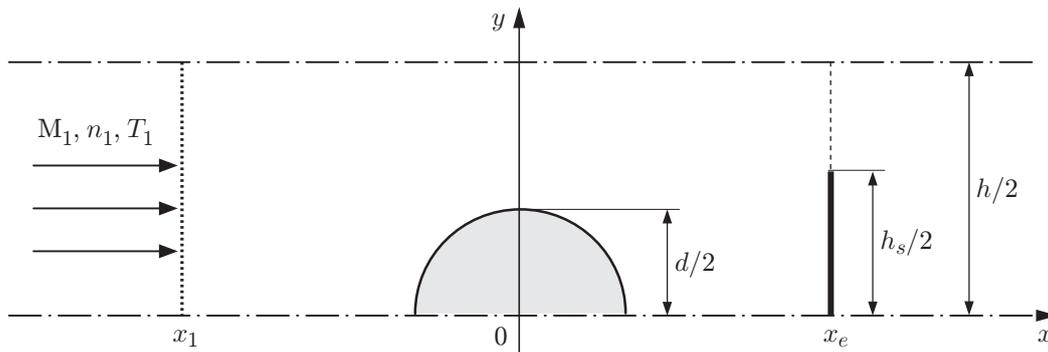


Рис. 1. Расчетная область

Для описания закона взаимодействия частиц использовалась модель переменных мягких сфер с параметрами, соответствующими водороду [12]. Взаимодействие частиц газа с поверхностью описывалось с помощью модели зеркально-диффузного отражения с коэффициентом аккомодации  $\alpha$ . Предполагалось, что с вероятностью  $\alpha$  частица отражается от поверхности диффузно с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью  $1 - \alpha$  она отражается зеркально. Для описания гетерогенных процессов диссоциации и рекомбинации использовался аналогичный подход с коэффициентами  $\alpha_d$  и  $\alpha_r$ . Считалось, что молекула водорода с вероятностью  $\alpha_d$  распадается на два атома, которые отражаются от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью  $1 - \alpha_d$  не распадается. Аналогично атом водорода с вероятностью  $\alpha_r$  рекомбинирует в молекулу водорода, которая отражается от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью  $1 - \alpha_r$  не рекомбинирует. Частицы, не вступившие в химические реакции, отражаются от поверхности в соответствии с коэффициентом аккомодации. При взаимодействии с подложкой молекулы водорода отражаются с коэффициентом аккомодации, равным единице, а атомарный водород рекомбинирует в молекулярный.

Степень разреженности течения характеризуется числом Кнудсена  $\text{Kn} = L/d$  ( $L$  — длина свободного пробега молекул водорода, определяемая по плотности  $n_1$  и температуре  $T_1$ ). Важной характеристикой задачи является проницаемость решетки  $P = 1 - d/h$  — вероятность пролета частиц через решетку без взаимодействия с поверхностью проволок. Решетке с очень большим шагом между проволоками соответствует значение  $P \rightarrow 1$ , сплошной преграде — значение  $P = 0$ . Определяющими параметрами задачи являются число Маха  $M_1$ , отношение температур  $T_w/T_1$ , число Кнудсена  $\text{Kn}$ , коэффициенты аккомодации, диссоциации и рекомбинации, проницаемость решетки  $P$ .

В ходе вычислений определялись макропараметры потока: плотность, скорость, число Маха и температура каждого компонента смеси. При моделировании на каждом временном шаге использовалось от  $5 \cdot 10^5$  до  $3 \cdot 10^6$  частиц. Точность расчетов контролировалась путем выбора различных шагов сетки и временных интервалов алгоритма ПСМ. Решение считалось точным, если дальнейшее уменьшение шага сетки и временного интервала не приводило к выходящему за пределы статистической погрешности изменению вычисляемых параметров.

**2. Результаты численных экспериментов.** Численные эксперименты проводились для следующего набора параметров:  $0,1 \leq M_1 \leq 5,0$ ,  $\text{Kn} = 0,1; 1,0$ ,  $0,5 \leq P < 1,0$ ,  $T_w = 2400$  К,  $T_s = 1100$  К, температура торможения подаваемого газа  $T_0 = 1100$  К. Для  $\text{Kn} = 0,1$   $x_1 = -50L$ ,  $x_e = 50L$ , для  $\text{Kn} = 1$   $x_1 = -70L$ ,  $x_e = 35L$ . Значения температуры взяты из экспериментов по газофазному осаждению алмазных структур [10, 13–15]. Размер расчетной области выбирался таким образом, чтобы влияние возмущения на граничных плоскостях  $x = x_1$  и  $x = x_e$  на область течения вблизи цилиндра было минимальным. При  $P = 0,5$  ширина пластины  $h_s$  равна  $d$ , при остальных значениях  $P$  —  $3d$ .

Для осаждения алмазных структур методом HWCWD обычно используются нагретые вольфрамовые проволоочки. Можно считать, что при температуре проволок  $T_w = 2400$  К их поверхность является чистой. В этом случае согласно [16] коэффициенты аккомодации можно рассчитать по формуле Бауле: для молекулярного водорода  $\alpha = 0,026$ , для атомарного —  $\alpha = 0,013$ . Коэффициенты диссоциации и рекомбинации водорода на поверхности проволоочки выбирались на основе численно-экспериментальной методики [11, 17] с использованием экспериментальных данных [18, 19]:  $\alpha_d = 0,26$ ,  $\alpha_r = 0,045$ .

В процессе взаимодействия сверхзвукового потока разреженного газа с бесконечной периодической решеткой, расположенной поперек потока, можно выделить два основных режима [5–7]. В первом случае при прохождении газа через решетку с достаточно большим шагом между проволочками вблизи каждого цилиндра образуются отдельные ударные

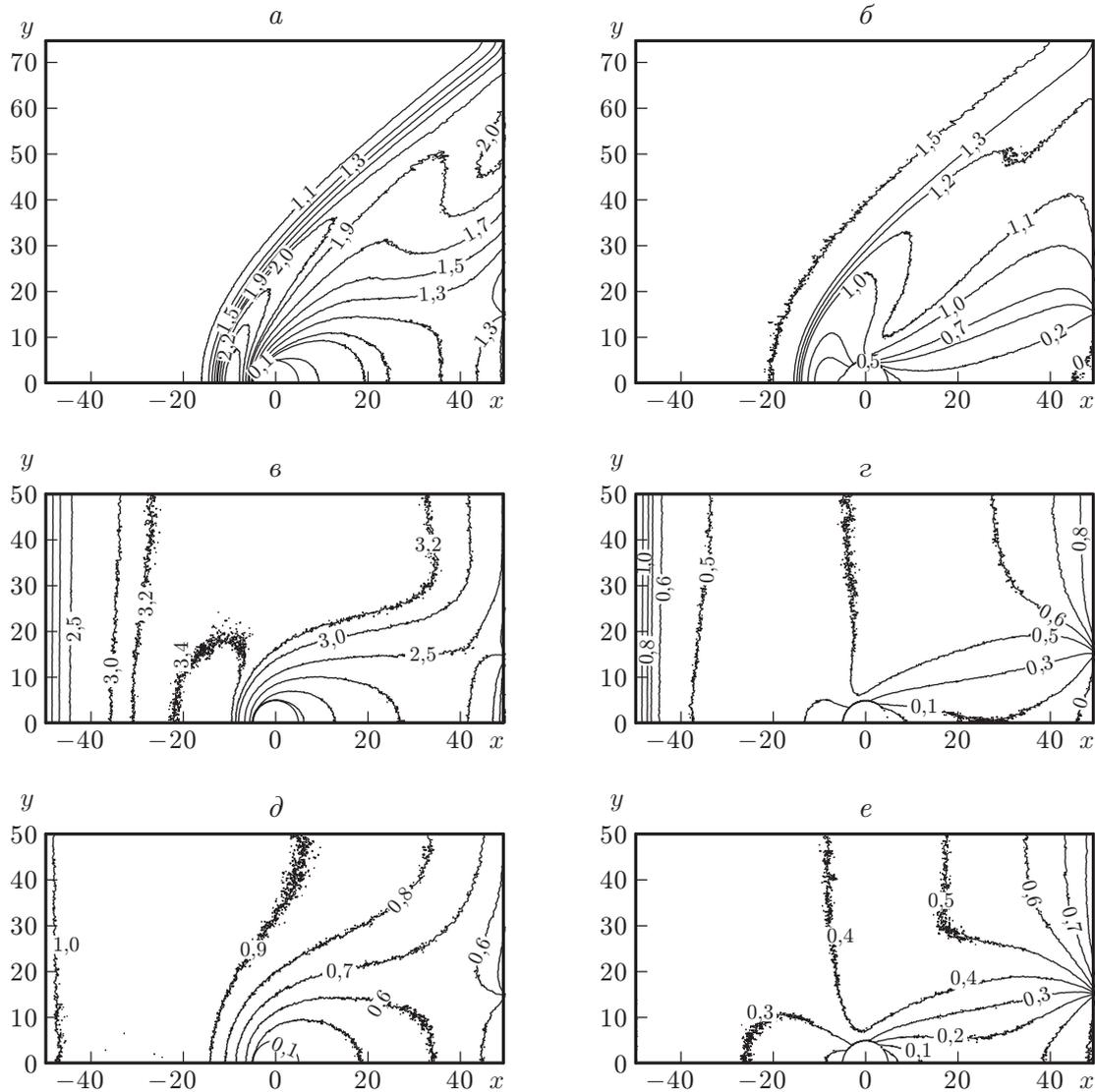


Рис. 2. Пространственные безразмерные распределения числовой плотности  $n/n_1$  (а, в, д) и компоненты вектора скорости  $V_x/(cm_0)$  (б, г, е) молекулярного водорода для трех режимов течения:  
 а, б —  $M_1 = 3$ ,  $P = 0,933$ ,  $Kn = 0,1$ ; в, г —  $M_1 = 3$ ,  $P = 0,9$ ,  $Kn = 0,1$ ; д, е —  $M_1 = 0,1$ ,  $P = 0,9$ ,  $Kn = 0,1$

возмущения, при этом реализуется стационарный режим течения. Во втором случае при уменьшении расстояния между провололочками, а также при нагреве провололочек или увеличении числа Кнудсена в некоторый момент времени сверхзвуковой поток не может пройти через решетку и отдельные ударные возмущения объединяются, образуя плоскую ударную волну, распространяющуюся вверх по потоку. Задача становится в целом нестационарной, но при достаточно большом расстоянии между преградой и плоскостью источника начиная с некоторого момента времени макропараметры течения вблизи решетки меняются незначительно. Дозвуковое течение разреженного газа сквозь бесконечную периодическую решетку подобно течению в области обтекания решетки во втором случае [8].

На рис. 2 представлены пространственные безразмерные распределения числовой плотности  $n/n_1$  и компоненты вектора скорости потока в направлении оси  $x$   $V_x/(cm_0)$

для трех характерных режимов течения ( $cm_0$  — наиболее вероятная тепловая скорость молекул водорода при температуре  $T_0$ ). Данные приведены для молекулярного водорода — основного газа, формирующего течение. На рис. 2, *a, б* показан режим сверхзвукового стационарного течения через преграду. Вокруг проволоочки формируется область возмущенного течения, характеризующаяся сильной неравновесностью. Перед проволоочкой имеется область, в которой плотность существенно увеличивается, а за проволоочкой — область разрежения. Непосредственно за проволоочкой находится область течения с небольшой скоростью. Однако под действием окружающего течения газ быстро ускоряется. Вблизи подложки формируется сжатый слой.

В случае нестационарного режима (см. рис. 2, *в, г*) сверхзвуковой поток не может пройти сквозь решетку и, отразившись от нее, образует плоскую ударную волну, распространяющуюся вверх по потоку. В результате решетка обтекается близким к однородному в направлении оси  $y$  дозвуковым потоком, параметры которого определяются параметрами отраженной волны. После того как газ пересекает плоскость, проходящую через оси симметрии проволоочек (точка, соответствующая наименьшему расстоянию между проволоочками), он начинает разгоняться. Образовавшиеся таким образом струи взаимодействуют со струями, вытекающими между соседними проволоочками решетки. В этом режиме наиболее существенно проявляется коллективное воздействие элементов решетки на поток газа. Следует отметить наличие перед преградой области практически однородного дозвукового потока. Подобная картина наблюдается при обтекании решетки дозвуковым потоком (см. рис. 2, *д, е*). Заметим, что во всех рассматриваемых режимах подложка оказывает существенное влияние на течение, формирующееся за решеткой. Вблизи подложки происходит торможение потока и формируется сжатый слой. Эти возмущения распространяются вверх по потоку.

Основной целью данной работы является изучение влияния геометрических параметров сетки, скорости потока подаваемого газа и степени разреженности газа на диссоциацию водорода. Заметим, что в рассматриваемом диапазоне температур можно пренебречь диссоциацией водорода в газовой фазе. Поскольку исследуется течение разреженного газа и расстояние от сетки до подложки составляет десятки длин свободного пробега, вклад рекомбинации водорода в газовой фазе в процесс диссоциации будем считать незначительным. В этом случае состав смеси определяется гетерогенными реакциями. Состав смеси характеризуется степенью диссоциации водорода  $K_d = n_H / (2n_{H_2} + n_H)$  ( $n_{H_2}$ ,  $n_H$  — плотности молекулярного и атомарного водорода). В ходе расчетов вычислялось значение степени диссоциации  $K_{d1}$  частиц, столкнувшихся с подложкой. Для получения полной картины процесса диссоциации водорода вычислялось также значение степени диссоциации  $K_{d2}$  частиц, вылетевших из расчетной области через сечение  $x = x_e$ .

На рис. 3 представлены зависимости степени диссоциации водорода  $K_{d1}$  и  $K_{d2}$  от числа Маха потока подаваемого газа при  $Kn = 1,0; 0,1$  и различной проницаемости преграды. Следует отметить, что при уменьшении проницаемости  $P$  происходит увеличение степени диссоциации водорода. При уменьшении скорости подаваемого газа степень диссоциации также возрастает. Наиболее значительное увеличение степени диссоциации наблюдается для течения при  $Kn = 0,1$  и дозвуковом режиме подачи газа. Режим стационарного сверхзвукового обтекания обеспечивает малую степень диссоциации, так как в этом случае вокруг каждого цилиндра образуется сжатый слой, препятствующий доступу частиц к поверхности цилиндра. Различие значений степени диссоциации для частиц, столкнувшихся с подложкой ( $K_{d1}$ ) и вылетевших из расчетной области через сечение  $x = x_e(K_{d2})$ , косвенно характеризует степень неравномерности течения вдоль оси  $y$ . Заметим, что при  $Kn = 0,1$  и больших значениях проницаемости  $K_{d2} < K_{d1}$  (линии 1, 2 на рис. 3, *б*). Это можно объяснить формированием для данных режимов направленного течения. При меньшей

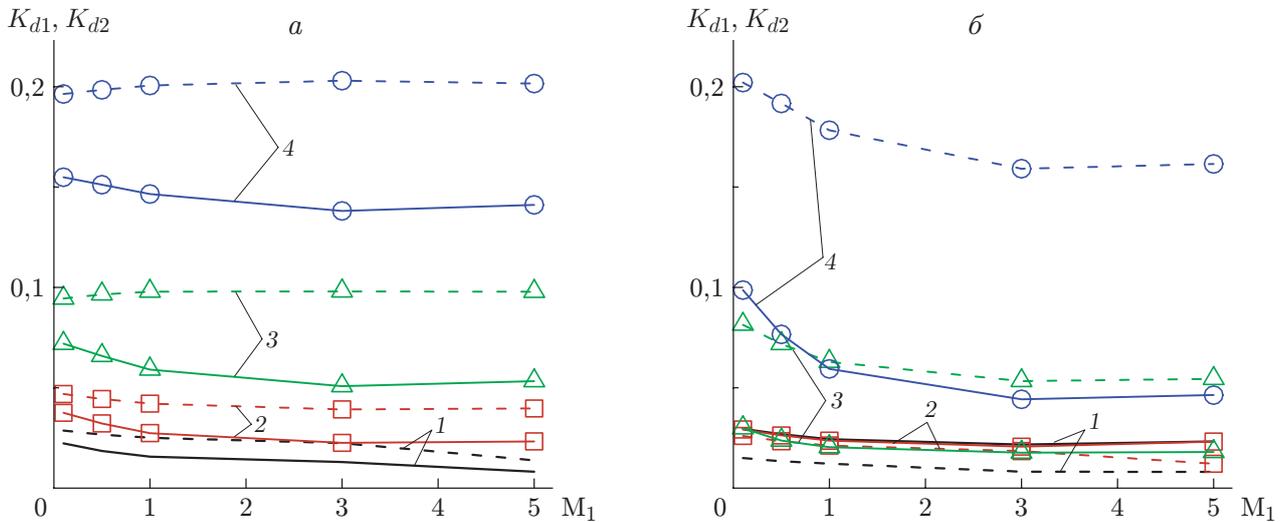


Рис. 3. Зависимости степеней диссоциации водорода  $K_{d1}$  (сплошные линии) и  $K_{d2}$  (штриховые линии) от числа Маха потока подаваемого газа при различных значениях проницаемости преграды и числа Кнудсена:  $a$  —  $\text{Kn} = 1,0$ ,  $b$  —  $\text{Kn} = 0,1$ ; 1 —  $P = 0,933$ , 2 —  $P = 0,9$ , 3 —  $P = 0,8$ , 4 —  $P = 0,5$

проницаемости происходит более интенсивное перемешивание. Для  $\text{Kn} = 1$  во всех расчетах  $K_{d2} > K_{d1}$ . Полученные зависимости качественно согласуются с данными о числе активированных частиц при обтекании сетки сверхзвуковым потоком [6, 7].

В настоящее время предложен ряд модификаций метода HWCVD, в которых для активации газа используются процессы высокоскоростного обтекания проволочной сетки, цилиндрических каналов [14], спирали [13, 15]. Количество атомов водорода является важным фактором, влияющим на скорость осаждения. Численные [13, 17] и экспериментальные [19] данные свидетельствуют о возможности получения при использовании цилиндрических каналов степени диссоциации водорода, приблизительно равной 0,8. Заметим, что эти данные получены при низком давлении. В работе [20] предложена численно-экспериментальная двухступенчатая модель диссоциации водорода при взаимодействии с поверхностью нагретого тантала. При ее разработке использовались тепловой баланс проволочки и результаты масс-спектрометрических измерений состава смеси. Особенностью этой модели является уменьшение вероятности диссоциации водорода с увеличением давления вследствие увеличения заселенности активационных центров поверхности проволочки. В рамках данной модели диссоциации водорода в работе [20] получены данные о степени диссоциации водорода на цилиндрической поверхности при различных значениях температуры и давления. При увеличении давления в диапазоне от 133 Па (локальное число Кнудсена приблизительно равно 0,2) до 1330 Па степень диссоциации водорода увеличилась с 0,018 до 0,035, что качественно согласуется с данными ( $K_d = 0,022$  при  $\text{Kn} = 1$  и  $K_d = 0,029$  при  $\text{Kn} = 0,1$ ), полученными при значении проницаемости  $P = 0,933$ . При этом значении  $P$  реализуется режим течения, наиболее близкий (среди рассмотренных в данной работе) к условиям взаимодействия газа с одиночным цилиндром.

**Заключение.** Методом прямого статистического моделирования проведено исследование плоскопараллельного разреженного потока водорода через решетку, образованную рядом параллельных бесконечных проволочек. Особое внимание уделено изучению влияния параметров задачи на степень диссоциации водорода вследствие гетерогенных реакций. Определен характер изменения степени диссоциации водорода в зависимости от прони-

цаемости преграды, степени разреженности течения в случаях дозвуковой и сверхзвуковой скорости подачи газа. В частности, установлено, что наибольшее влияние на степень диссоциации оказывает проницаемость преграды: с уменьшением проницаемости степень диссоциации увеличивается. Дозвуковой режим обеспечивает более высокую степень диссоциации водорода по сравнению со сверхзвуковым режимом. Проведенное исследование показывает, что в рассмотренных условиях получение атомарного водорода вследствие гетерогенной диссоциации молекулярного водорода на однорядной сетке менее эффективно, чем при использовании цилиндрических каналов. Результаты исследования могут быть использованы при определении оптимальных условий осаждения методом HWCVD алмазных структур из газовой фазы, а также при решении ряда других прикладных задач, требующих применения технологий газофазного осаждения для получения пленок, модификации формы поверхности и создания новых материалов.

Автор выражает благодарность А. К. Реброву за полезное обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Matsumura H., Masuda A., Umemoto H.** Present status and future feasibility for industrial implementation of Cat-CVD (Hot-Wire CVD) technology // *Thin Solid Films*. 2006. V. 501. P. 58–60.
2. **Rebrov A. K., Sharafudinov R. S., Shishkin A. V., Timoshenko N. I.** Free C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> jet deposition of thin PTFE-like films // *Plasma Process. Polymer*. 2005. V. 2, N 6. P. 464–471.
3. **Rebrov A. K., Maltsev R. V., Safonov A. I., Timoshenko N. I.** Activated gas jet deposition // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 4542–4544.
4. **Плотников М. Ю., Ребров А. К.** Диссипативные процессы в сверхзвуковом одномерном потоке газа через проницаемую преграду // *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*. 2002. № 4. С. 158–167.
5. **Попов С. П., Черемисин Ф. Г.** Обтекание сверхзвуковым потоком разреженного газа решетки плоских поперечных пластин // *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*. 2002. № 3. С. 159–168.
6. **Плотников М. Ю.** Сверхзвуковое обтекание проволочной решетки потоком разреженного газа // *ПМТФ*. 2012. Т. 53, № 4. С. 16–25.
7. **Плотников М. Ю., Ребров А. К.** Сверхзвуковое течение разреженного газа сквозь проволочную преграду // *ПМТФ*. 2013. Т. 54, № 4. С. 5–12.
8. **Попов С. П., Черемисин Ф. Г.** Дозвуковое обтекание потоком разреженного газа решетки плоских поперечных пластин // *ПМТФ*. 2008. Т. 49, № 1. С. 59–67.
9. **May P. W.** Diamond thin films: a 21st-century material // *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A*. 2000. V. 358. P. 473–495.
10. **Ребров А. К.** Возможности газофазного синтеза алмазных структур // *Успехи физ. наук*. 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.
11. **Плотников М. Ю., Шкарупа Е. В.** Численная оценка констант гетерогенных реакций при течении разреженного газа через цилиндрический канал // *ПМТФ*. 2017. Т. 58, № 3. С. 30–38.
12. **Bird G. A.** *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. Oxford: Clarendon Press, 1994.
13. **Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Юдин И. Б.** Синтез алмазных структур из струи смеси H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> в спутном осесимметричном потоке водорода // *ПМТФ*. 2017. Т. 58, № 5. С. 142–150.

14. **Rebrov A. K., Andreev M. N., V'yadovskiy T. T., et al.** The reactor-activator for gas-jet deposition of diamond structures // *Rev. Sci. Instrum.* 2016. V. 87. 103902.
15. **Емельянов А. А., Ребров А. К., Юдин И. Б.** Осаждение алмазных структур из взаимодействующих газовых струй // *Журн. техн. физики.* 2016. Т. 86, № 12. С. 1–4.
16. **Morozov A. A., Plotnikov M. Yu., Rebrov A. K., Yudin I. B.** DSMC study of hydrogen and methane flows in a hot tube // *Proc. of the 30th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Victoria (Canada), July 10–15, 2016.* N. Y.: AIP Conf. Proc., 2016. V. 1786. 050015.
17. **Plotnikov M. Yu., Shkarupa E. V.** Heterogeneous activation of rarefied hydrogen in thin tubes // *Vacuum.* 2016. V. 129. P. 31–37.
18. **Smith J. N. (Jr.), Fite W. L.** Reflection and dissociation of H<sub>2</sub> on tungsten // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37, N 4. P. 898–904.
19. **Koschmieder H., Raible V.** Intense atomic-hydrogen beam source // *Rev. Sci. Instrum.* 1975. V. 46. P. 536–537.
20. **Mankelevich Yu. A., Ashfold M. N. R., Umemoto H.** Molecular dissociation and vibrational excitation on a metal hot filament surface // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. 025503.

*Поступила в редакцию 29/VI 2018 г.*

---