

УДК 537.534.2

## СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ИЗ СТРУИ СМЕСИ $H_2 + CH_4$ В СПУТНОМ ОСЕСИММЕТРИЧНОМ ПОТОКЕ ВОДОРОДА

А. К. Ребров, А. А. Емельянов, М. Ю. Плотников, И. Б. Юдин

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mails: rebrov@itp.nsc.ru, emelyanov@gmail.com, plotnikov@itp.nsc.ru, yudinib@gmail.com

С целью развития газофазного метода осаждения алмазных структур методом прямого статистического моделирования исследовано течение смеси водорода с метаном через коаксиальные нагретые вольфрамовые цилиндрические каналы со встроенной в них вольфрамовой спиралью. На основе решения системы уравнений химической кинетики рассчитывались аксиальные распределения концентраций компонентов водородно-углеродной смеси. Проведена серия экспериментов по осаждению алмазных структур из различных потоков смеси водорода и метана. Проведено сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных, позволившее сделать вывод о возможности использования расчетной оптимизации режимов работы газодинамических реакторов при осаждении алмазных структур.

Ключевые слова: алмазные структуры, газоструйное осаждение, термическая активация, прямое статистическое моделирование.

DOI: 10.15372/PMTF20170514

Метод газофазного осаждения с использованием термической активации газопредшественников широко используется для синтеза алмазных структур [1–3]. Этот метод основан на использовании смесей водорода и углеродсодержащих газов, активированных на горячих металлических поверхностях и взаимодействующих с относительно холодной поверхностью. В последние годы появилось несколько модификаций этого метода. Преимущества метода осаждения алмазных структур путем активации компонентов смеси водорода с метаном в результате взаимодействия с цилиндрической поверхностью вольфрама, а также проблемы, возникающие при использовании этого метода, описаны в работах [3–7]. Особенностью такого подхода является использование гетерогенных процессов диссоциации, происходящих при многократных столкновениях молекул с горячей поверхностью [8, 9]. Оптимальные условия синтеза алмазов рассматриваемым способом в настоящее время неизвестны.

В данной работе численно и экспериментально исследуется способ оптимизации метода газоструйного осаждения, основанного на термической активации газа при его контакте с протяженными активирующими поверхностями в канале.

**1. Методика эксперимента.** На рис. 1 представлена схема транспортировки газов к подложке. Внутри трубки 2 диаметром 13 мм, выполненной из вольфрамовой фольги толщиной 30 мкм, коаксиально расположены вольфрамовая спираль 4 с диаметром проволоки 1 мм и трубка 5 диаметром 3 мм из вольфрамовой фольги. Длина нагретой части

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 15-19-00061).

© Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Юдин И. Б., 2017

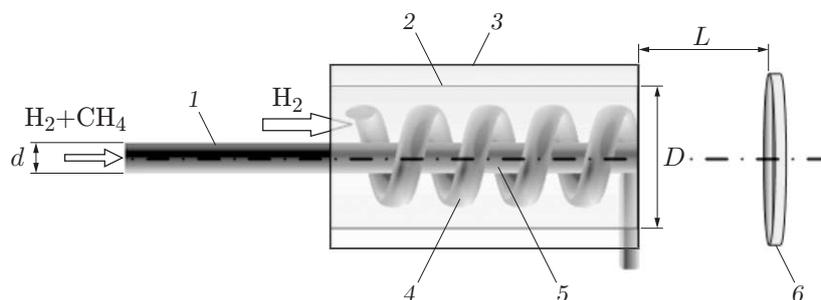


Рис. 1. Схема транспортировки газов к подложке:

1 — трубка для подачи смеси  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ , 2 — кольцевой канал, 3 — тепловой экран, 4 — вольфрамовая спираль, 5 — нагретая часть трубки, 6 — молибденовая подложка

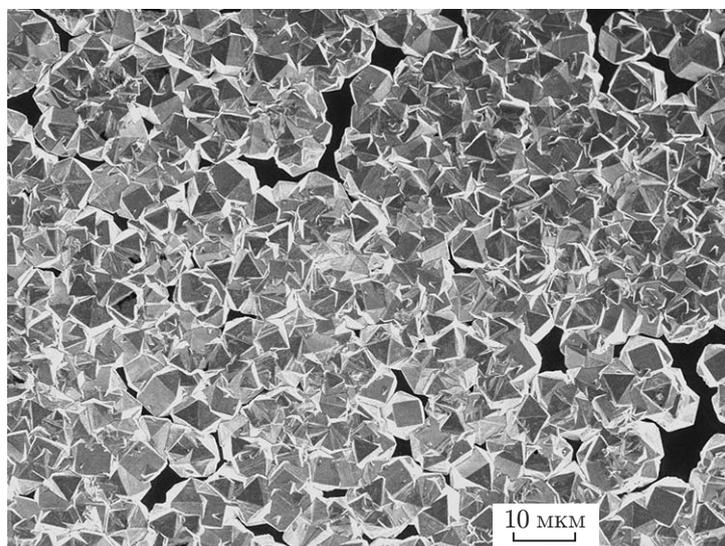


Рис. 2. Алмазная пленка

трубки равна 22 мм, расстояние до подложки  $L = 10$  мм, длина подводящей (холодной) части трубки — 30 мм. В трубку подается смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ , в кольцевой канал — только водород. Описанный реактор расположен в вакуумной камере объемом приблизительно  $0,5 \text{ м}^3$ . До начала эксперимента воздух в камере откачивался до давления, равного 27 Па, а во время эксперимента давление поддерживалось на уровне 2666 Па. Расход водорода в смеси варьировался в диапазоне  $500 \div 3000 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ , расход водорода в кольцевом канале — в диапазоне  $1500 \div 3000 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ . Расход метана в смеси также варьировался и составлял  $2 \div 16 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ . Подложка диаметром 20 мм выполнена из молибденовой фольги толщиной 250 мкм. Температуры поверхностей кольцевого канала и трубки, измеряемые до начала эксперимента вольфраморениевой термопарой, были равны 2100 и 2400 К соответственно. Температура спирали, измеренная по методике [6], составляла 2500 К. Основное количество атомов водорода генерировалось в кольцевом канале поверхностью спирали и внешней поверхностью трубки 5. Описанная схема отдельной подачи  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  использовалась для уменьшения негативного влияния карбидизации.

На рис. 2 показана алмазная пленка, синтезированная при следующих параметрах: давление в камере осаждения 2666 Па, температура трубки 2400 К, расход водорода и через трубку, и через канал  $1500 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ , расход метана  $8 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ . Температура молибденовой подложки поддерживалась на уровне 1300 К. Осаждение проводилось в те-

чение 3 ч. Фотография алмазной пленки получена с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. Характерный размер осажденных кристаллов достигает 10 мкм.

**2. Методика численных расчетов.** В данной работе для определения условий увеличения скорости осаждения решается задача физико-химической газодинамики и проводится сравнение полученных данных о радиальном распределении потоков  $H_2$ ,  $CH_4$  и их фрагментов в окрестности подложки (поверхности синтеза) с морфологией поверхности синтезированных алмазных структур и скоростью их роста. Для разрабатываемого алгоритма расчета использована схема, максимально соответствующая условиям эксперимента.

Задачи о взаимодействии газов с поверхностями, диффузии компонентов, смешении потоков и релаксационных процессах при значениях параметров состояния, реализуемых в экспериментах, решаются методом прямого статистического моделирования (ПСМ) [10, 11]. В основе алгоритма ПСМ лежит расщепление непрерывного движения частиц и их столкновений на два этапа. При этом область течения разбивается на ячейки таким образом, чтобы параметры течения в каждой ячейке изменялись незначительно, временной шаг выбирается малым по сравнению со средним интервалом времени между столкновениями молекул. На каждом временном шаге свободное движение молекул и их столкновения рассматриваются последовательно:

1. Все молекулы, находящиеся в области течения, перемещаются на расстояние, определяемое их скоростями в данный момент времени и шагом по времени. Если в процессе этого перемещения молекула выходит за границу расчетной области, то она не учитывается при дальнейшем моделировании, если молекула попадает на поверхность обтекаемого тела, то в соответствии с граничными условиями вычисляется ее новая скорость. Также на данном шаге генерируются новые частицы, входящие в область течения, в соответствии с заданной на границах расчетной области функцией распределения.

2. В каждой ячейке физического пространства независимо моделируются столкновения частиц, принадлежащих только данной ячейке. Скорости молекул после столкновения вычисляются в соответствии с законами сохранения импульса и энергии.

На каждом временном шаге осуществляется сбор информации, необходимой для вычисления макропараметров течения газа.

На рис. 3 приведены расчетная схема и пространственное распределение числовой плотности  $n_0$  молекулярного водорода. В соответствии со схемой, представленной на рис. 1,

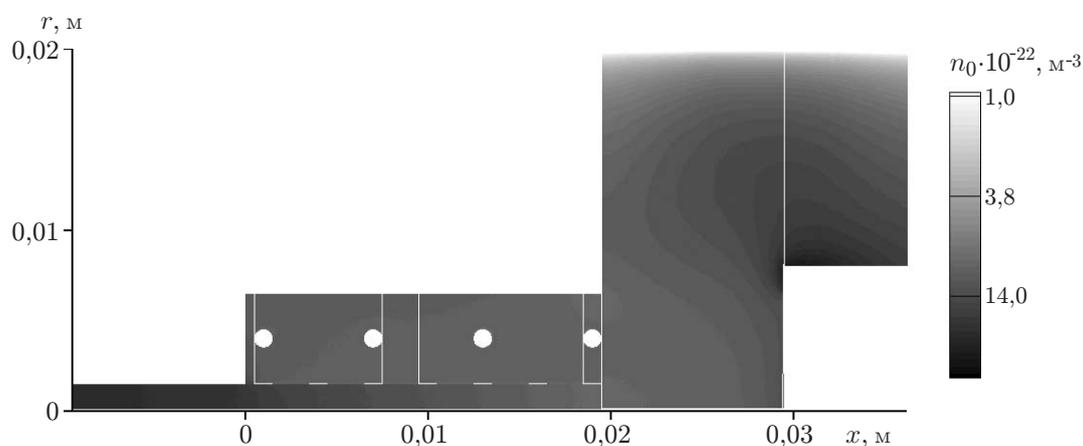


Рис. 3. Пространственное распределение числовой плотности молекулярного водорода

моделируется течение смеси водорода с метаном через центральную трубку, состоящую из холодного 1 и нагреваемого 5 участков. На выходе из трубки течение попадает в спутный поток, поступающий из кольцевого канала. Температура спирали равна 2400 К. Температура нагретой части трубки 5, находящейся в состоянии интенсивного лучистого и конвективного теплообмена со спиралью, также полагается равной 2400 К. По центральной трубке течет смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ , по кольцевому каналу — только водород. Поверхность кольцевого канала имеет низкую температуру (1800 К), в расчетах полагалось, что на ней происходит полная рекомбинация атомарного водорода. Активирующими являются внешняя поверхность трубки и поверхность спирали. Выбор коэффициентов диссоциации и рекомбинации водорода на поверхностях трубки 5 и спирали осуществлялся на основе методики [9]. Участие метана в химических реакциях не учитывалось. Для описания столкновений частиц между собой использовалась модель мягких сфер с переменным сечением (VSS-модель) [11]. Более подробное описание используемых в расчетах параметров метода ПСМ (коэффициентов аккомодации на различных поверхностях и параметров VSS-модели для моделируемых частиц трех газов) приведено в [12].

Начальная часть трубки имеет низкую температуру ( $T = 1500$  К), проникающий в эту часть трубки атомарный водород рекомбинирует на ее поверхности. Эксперименты показали, что внутренняя поверхность центральной трубки покрыта углеродом. С учетом результатов работ [13, 14] внутренняя поверхность трубки считалась карбидизированной и вследствие этого некаталитичной.

Расчет проводился для  $10^7$  частиц водорода и  $10^4$  частиц метана. При использовании компьютера с частотой работы главного процессора, равной 4,4 ГГц, время расчета составляло приблизительно 14 сут.

При анализе условий осаждения представляет интерес детальная информация о концентрации частиц, сталкивающихся с подложкой, в частности данные о степени разложения метана на различные компоненты. Анализ течения смеси в трубке показал, что распределение параметров течения по радиусу является достаточно равномерным. Это позволяет считать течение одномерным при расчете изменения состава смеси на основе решения системы уравнений равновесной химической кинетики. С учетом результатов работы [15] рассматривалась смесь из 11 компонентов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{s})$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ . В расчете учитывались 13 химических реакций (прямых и обратных). Константы скоростей прямых и обратных реакций рассчитывались на основе базы данных [16].

**3. Результаты экспериментов и расчетов.** В таблице представлены условия проведенных экспериментов и краткое описание полученных результатов ( $Q_1$ ,  $Q_2$  — потоки водорода через трубку и кольцевой канал,  $Q_3$  — поток метана через трубку,  $T_s$  — температура подложки). Давление фонового газа в камере во всех случаях приблизительно равно 2666 Па. Время осаждения составляло 3 ч.

Проведены расчеты параметров течений, соответствующих условиям экспериментов 1–4. Приведенное на рис. 3 распределение числовой плотности водорода качественно характеризует его течение. В рассматриваемом процессе газофазного осаждения алмазов атомарный водород выполняет две функции: он необходим в газофазных реакциях для разложения метана на компоненты и участвует в образовании алмазных структур на поверхности подложки. Атомарный водород образуется в кольцевом канале. При истечении в окружающее пространство часть его поступает к подложке, смешиваясь с потоком из центральной трубки. Скорость истечения и интенсивность смешения существенно зависят от расходов подаваемых газов. На рис. 4 представлено распределение по радиусу канала определенной по числовой плотности  $\text{H}_2$  и  $\text{H}$  степени диссоциации водорода  $K = 0,5n_{\text{H}}/(n_{\text{H}_2} + 0,5n_{\text{H}})$  для трех сечений: на срезе трубки и на расстояниях от него,

## Результаты экспериментов

Номер эксперимента	$Q_1$ , н.см <sup>3</sup> /мин	$Q_2$ , н.см <sup>3</sup> /мин	$Q_3$ , н.см <sup>3</sup> /мин	$T_s$ , К	Результаты эксперимента
1	1500	1500	8	1223	Алмазные кристаллы размером $10 \div 15$ мкм на всей поверхности подложки
2	1500	3000	8	1273	Алмазные кристаллы размером $10 \div 15$ мкм на всей поверхности подложки
3	500	500	2,67	1233	Сажистый осадок, алмазные кристаллы отсутствуют
4	3000	3000	16	1173	Алмазные кристаллы размером $15 \div 20$ мкм на всей поверхности подложки

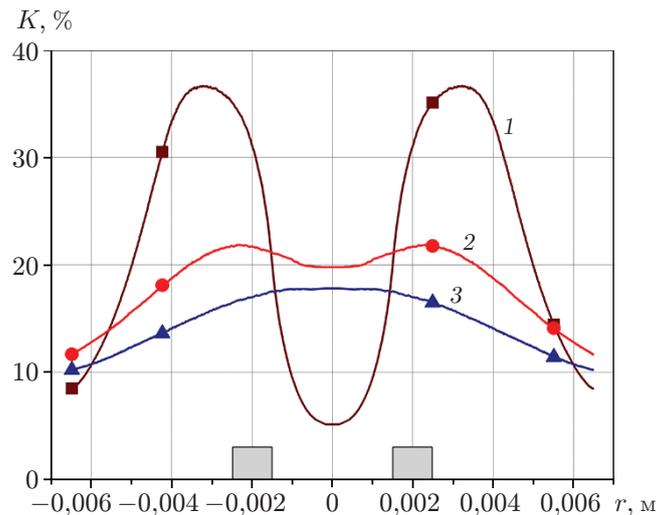


Рис. 4. Распределение степени диссоциации водорода по радиусу канала на различных расстояниях от среза трубки при  $Q_1 = 1500$  н.см<sup>3</sup>/мин,  $Q_2 = 1500$  н.см<sup>3</sup>/мин,  $Q_3 = 8$  н.см<sup>3</sup>/мин:

1 —  $x = 0$ , 2 —  $x = L/3$ , 3 —  $x = 2L/3$ ; прямоугольники — положение спирали

равных  $L/3$ ,  $2L/3$ . Максимальное значение степени диссоциации достигается во внешней области спирали. Затем атомарный водород активно внедряется в центральную часть потока, вследствие чего вблизи подложки степень диссоциации практически не осциллирует, при этом в центре подложки имеется небольшой максимум. В других численных экспериментах характер изменения степени диссоциации водорода подобен. Отметим, что максимальная степень диссоциации во всех численных экспериментах составляла приблизительно 40 %. Такое изменение степени диссоциации, определяемой по концентрации водорода, можно объяснить диффузией атомарного водорода в окружающее пространство — фоновый газ в камере.

На рис. 5 приведены распределения числовой плотности атомарного водорода и метана по радиусу канала. Следует отметить, что в рассматриваемых условиях происходит

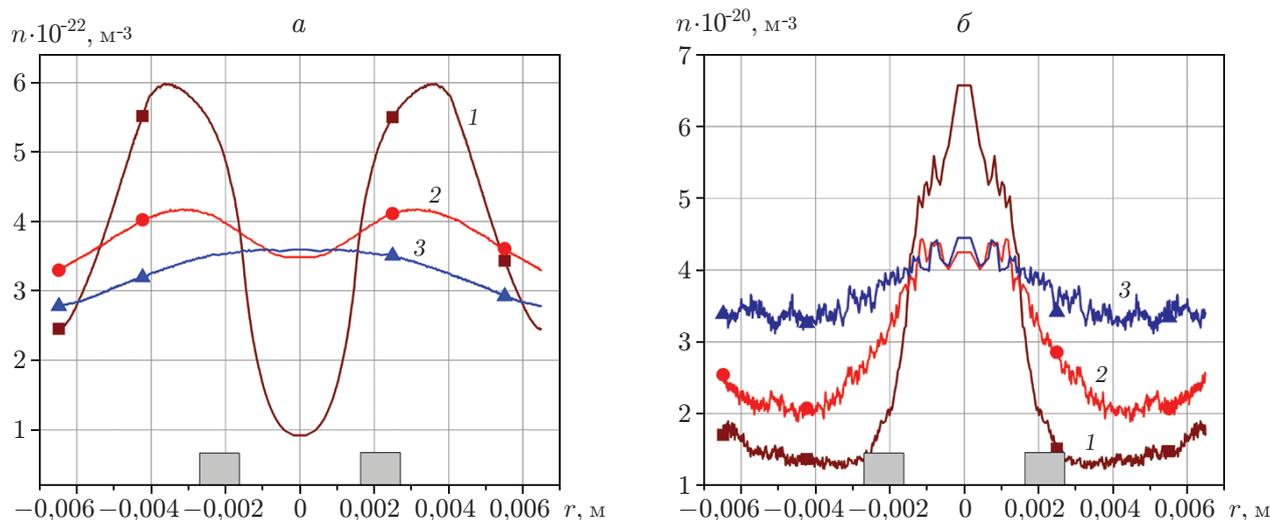


Рис. 5. Распределения числовой плотности атомарного водорода (а) и метана (б) по радиусу канала на различных расстояниях от среза трубки при  $Q_1 = 1500$  н.см<sup>3</sup>/мин,  $Q_2 = 1500$  н.см<sup>3</sup>/мин,  $Q_3 = 8$  н.см<sup>3</sup>/мин: 1 —  $x = 0$ , 2 —  $x = L/3$ , 3 —  $x = 2L/3$ ; прямоугольники — положение спирали

достаточно эффективное смешение водорода и метана и выравнивание их плотностей, обусловленное наличием диффузионных процессов.

На рис. 6 показано влияние исходных газовых потоков на концентрацию атомарного водорода и метана на оси потока на различных расстояниях от среза трубки:  $x = 0, L/3, 2L/3$  ( $N$  — номер эксперимента). Моделирование выполнено для условий, соответствующих экспериментам 1–4. Из рис. 6 следует, что увеличение расхода газа в кольцевом канале оказывает незначительное влияние на концентрацию атомарного водорода, проникающего в центральную часть потока (эксперименты 1 и 2), в случае большого расхода в обоих каналах концентрация атомарного водорода, проникающего в центральную часть потока, мала (эксперимент 4). При малых расходах (эксперимент 3) наблюдается интенсивное проникание атомарного водорода в центральную часть потока. Характерным для течения метана является уменьшение его концентрации при малых расходах (эксперимент 3). Наличие достаточно большого количества атомов водорода в зоне течения метана позволяет предположить, что вследствие газофазных реакций происходит интенсивное разложение метана. Эти данные свидетельствуют о возможности управления процессом смешения путем изменения плотности активных компонентов при изменении расходов, что необходимо учитывать при планировании экспериментов.

На рис. 7 приведено распределение относительной концентрации 10 компонентов смеси вдоль оси потока. Данные получены на основе одномерного подхода. В рассматриваемом случае вблизи подложки преобладающими компонентами являются углерод, метил, ацетилен и  $C_3$ .

На рис. 8 представлены плотности потоков различных компонентов смеси вблизи подложки для условий экспериментов 1–4. В экспериментах 1 и 2 реализуются близкие условия для потоков, воздействующих на подложку, что согласуется с данными, приведенными в таблице. В эксперименте 3 получено сажистое покрытие, что, по-видимому, объясняется разложением метана с преобладанием среди компонентов углерода. В эксперименте 4 получено алмазное покрытие с большим размером кристаллов, что может быть обусловлено наличием значительного потока метила, воздействующего на подложку. Приведенные

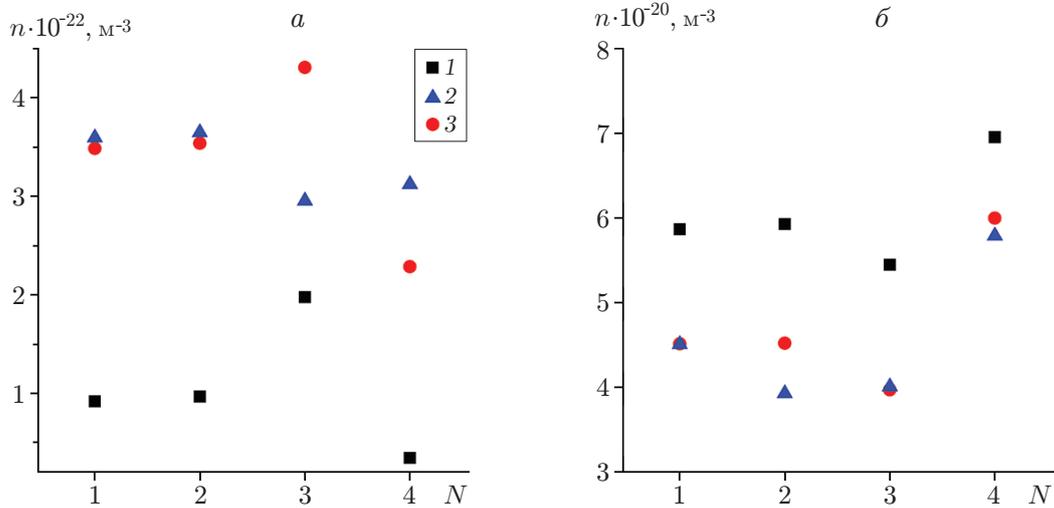


Рис. 6. Плотности атомарного водорода (а) и метана (б) на оси потока на различных расстояниях от среза трубки, соответствующие условиям экспериментов 1–4:

1 —  $x = 0$ , 2 —  $x = L/3$ , 3 —  $x = 2L/3$

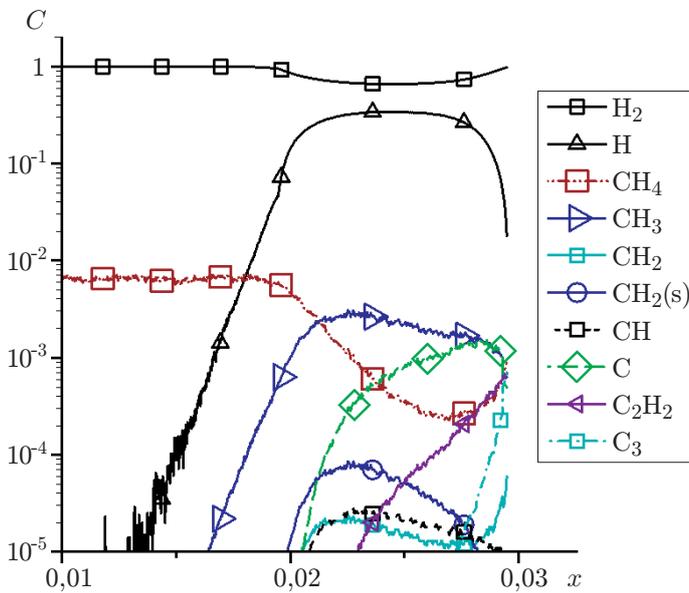


Рис. 7

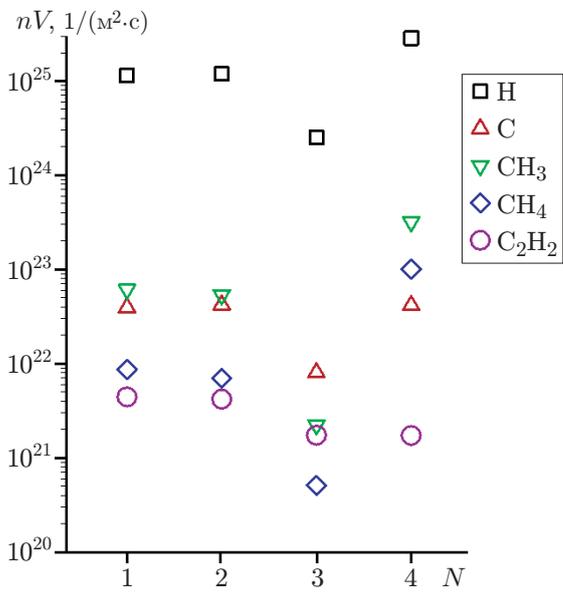


Рис. 8

Рис. 7. Распределение относительной концентрации 10 компонентов смеси вдоль оси потока при  $Q_1 = 1500 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ ,  $Q_2 = 1500 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ ,  $Q_3 = 8 \text{ н.см}^3/\text{мин}$

Рис. 8. Плотности потоков различных компонентов смеси на подложке для условий экспериментов 1–4

результаты свидетельствуют о том, что в изучаемых условиях метил является основным углеродсодержащим компонентом при синтезе алмаза.

**Заключение.** В работе на основе экспериментов и численного моделирования при сопоставимых условиях развит газофазный метод осаждения алмазных структур. С использованием метода прямого статистического моделирования с учетом гетерогенных реакций проведено моделирование течения смеси водорода с метаном через коаксиальные нагретые вольфрамовые цилиндрические каналы со встроенной в них вольфрамовой спиралью. Результаты моделирования использовались в расчетах химической кинетики для вычисления аксиальных распределений концентраций компонентов водородно-углеродной смеси. В результате численного исследования при различных расходах водорода и метана получены радиальные распределения потоков  $H_2$ ,  $CH_4$  и их фрагментов в окрестности подложки (поверхности синтеза), изучено влияние процесса смешения на интенсивность потоков различных компонентов смеси, воздействующих на подложку.

В серии экспериментов по осаждению алмазных структур с использованием потоков водорода и метана различной интенсивности получены данные, для анализа которых использовано численное моделирование. Полученные результаты и разработанные методики могут быть использованы для оптимизации режимов работы газодинамических реакторов при осаждении алмазных структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **May P. W.** Diamond thin films: a 21st-century material // *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A.* 2000. V. 358. P. 473–495.
2. **Хмельницкий Р. А.** Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.
3. **Ребров А. К.** Возможности газофазного синтеза алмазных структур // *Успехи физ. наук.* 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.
4. **Емельянов А. А., Ребров А. К., Юдин И. Б.** Газоструйный синтез алмазоподобных пленок из потока газовой смеси  $H_2 + CH_4$  // *ПМТФ.* 2014. Т. 55, № 2. С. 94–100.
5. **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.
6. **Емельянов А. А., Юдин И. Б., Ребров А. К., Лебедев В. А.** Оценка термодинамических измерений температуры цилиндрической спирали // Тез. 31-й Всерос. конф. “Сибирский теплофизический семинар”, Новосибирск, 17–19 нояб. 2014 г. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2014. С. 91.
7. **Rebrov A.** Gas jet deposition of diamond structures by thermal activation on an expanded surface // *Diamond Related Materials.* 2017. V. 72. P. 20–25.
8. **Ребров А. К., Юдин И. Б.** Гетерогенные физико-химические процессы при течении разреженного газа в каналах // *Докл. АН.* 2016. Т. 468, № 1. С. 33–36.
9. **Plotnikov M. Yu., Shkarupa E. V.** Heterogeneous activation of rarefied hydrogen in thin tubes // *Vacuum.* 2016. V. 129. P. 31–37.
10. **Ivanov M. S., Rogasinsky S. V.** Analysis of numerical techniques of the direct simulation Monte Carlo method in rarefied gas dynamics // *Soviet J. Numer. Anal. Math. Modelling.* 1988. V. 3, N 6. P. 453–466.
11. **Bird G. A.** *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows.* Oxford: Clarendon Press, 1994.
12. **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.

13. **Харатьян С. Л., Чатилян А. А., Мержанов А. Г.** Кинетика взаимодействия вольфрама с метаном // Хим. физика. 1987. Т. 6, № 2. С. 225–233.
14. **Sommer M., Smith F. W.** Activity of tungsten and rhenium filaments in  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  mixtures: Importance for diamond CVD // J. Materials Res. 1990. V. 5, N 11. P. 2433–2440.
15. **May P. W., Ashfold M. N. R., Mankelevich Yu. A.** Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 053115.
16. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al.** GRI-Mech. [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>.

*Поступила в редакцию 7/VI 2017 г.*

---