УДК 533; 54.057

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА СМЕСИ ГАЗОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА АЛМАЗА ИЗ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ

А. К. Ребров, А. А. Емельянов, М. Ю. Плотников, Н. И. Тимошенко, В. В. Терехов, И. Б. Юдин

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

Развит метод газофазного осаждения алмазных структур с использованием высокоскоростной струи для переноса активированных в сверхвысокочастотной плазме газов к подложке. Алмаз синтезировался из смеси водорода с метаном, концентрация которого составляла 1 %. Исследовано влияние расхода газовой смеси на синтез алмазных структур при неизменных составе подаваемой смеси, давлении в камере осаждения и температуре подложки. Установлено, что увеличение расхода приводит к увеличению плотности поликристаллической пленки и размера кристаллов алмазов, формирующих пленку. Проведен численный анализ состава смеси на выходе из разрядной камеры в зависимости от расхода смеси. Показана корреляция состава смеси со скоростью роста и качеством алмазных структур.

Ключевые слова: синтез алмаза, микроволновая плазма, сопло, смесь водорода и метана, высокоскоростной поток.

DOI: 10.15372/PMTF20200517

Введение. Поскольку область применения алмазов достаточно широка, представляет интерес разработка новых методов осаждения алмазных покрытий, одним из которых является использование микроволнового излучения для активации газовых смесей, содержащих водород и углерод. Исследованию этого метода газофазного синтеза алмаза посвящено большое количество работ [1–4]. Как правило, над подложкой формируется плазменное облако для активации молекул газа, из компонентов которого на поверхности подложки синтезируются алмазные кристаллы. В данной работе используется метод струйного расширения плазмы, сверхзвукового при достаточно большом перепаде давления между камерой активации газов сверхвысокочастотным (СВЧ) разрядом и камерой осаждения.

Рассматриваемый газоструйный метод [5, 6] является развитием методов осаждения алмазных покрытий при расширении газовых смесей, истекающих из цилиндрического канала [7, 8]. В работах [8, 9] проведен численный анализ течений смесей газов, форми-

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А17-117030110017-0, АААА-А17-117022850029-9 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-19069).

[©] Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Тимошенко Н. И., Терехов В. В., Юдин И. Б., 2020



Рис. 1. Схема реактора:

1 — стенка корпуса реактора, 2 — антенна магнетрона, 3 — перегородка из диэлектрика, 4 — разрядная камера, 5 — конусообразное сопло, 6 — подложка, 7 — нагреватель подложки, 8 — канал подачи смеси газов, 9 — канал вакуумной откачки

рующихся в условиях газоструйного осаждения. В [10] показано, что при использовании газоструйного подхода и применении для активации газов СВЧ-излучения возможно достижение больших скоростей осаждения алмаза. В работах [11–13] с помощью численных методов изучаются способы оптимизации процесса формирования микроволновой плазмы в рассматриваемой конфигурации, а также приведены результаты исследования влияния температуры подложки на морфологию пленки.

Целью данной работы является развитие газоструйного метода осаждения алмазных структур. В серии экспериментов исследуется влияние расхода смеси на синтез алмазных структур при неизменных составе подаваемой смеси, давлении в камере осаждения, температуре подложки и подаваемой на магнетрон мощности. Проводится численный анализ состава смеси, вытекающей из разрядной камеры.

1. Методика эксперимента. На рис. 1 представлена схема реактора для газоструйного синтеза алмазных структур с использованием СВЧ-разряда для активации газов. Смесь газов-предшественников (H_2+CH_4) поступает через канал 8 в разрядную камеру 4, где под действием излучения от антенны магнетрона 2 формируется плазменное облако над соплом 5. Активированный в плазменном облаке газ через звуковое сопло 5 диаметром 2 мм истекает в камеру осаждения к подложке 6, где происходит синтез алмазных структур из активированных компонентов смеси. В данной схеме использован модифицированный магнетрон для бытовых микроволновых печей с форсированной мощностью до 3 кВт на частоте, равной 2,45 ГГц. На рис. 1 показаны также перегородка из диэлектрика 3 для изоляции магистрали магнетрона, нагреватель подложки 7, канал для подачи смеси газов 8, канал вакуумной откачки 9. Расход водорода варьировался в диапазоне $5000 \div 10\,000$ н.см³/мин при нормальных условиях (давление 10^5 Па, температура 273 К). В результате проведенных исследований установлено, что в рассматриваемых условиях оптимальная концентрация метана составляет приблизительно 1 %: при меньшей концентрации метана уменьшается скорость синтеза, при большей ухудшается качество пленки. Поэтому расход метана в экспериментах составлял 1 % расхода водорода.

В качестве материала подложки использовалась молибденовая фольга толщиной 0,25 мм. До начала эксперимента поверхность подложки обрабатывалась плазменной струей смеси атомарного и молекулярного водорода. Температура подложки измерялась прива-

Таблица 1

 $10\,000$

Значения расходов метана $Q_{ m CH_4}$ и водорода $Q_{ m H_2}$ при синтезе алмазных структур					
Номер образца	$Q_{{ m CH}_4},$ н.см $^3/$ мин	$Q_{ m H_2},$ н.см $^3/$ мин			
1	50	5000			
2	60	6000			
3	80	8000			

100

Значения расходов метана Q_{CH_4} и в	одорода Q_{H_2} при	и синтезе алмазных	структур
--	--------------------------------	--------------------	----------

ренной хромель-алюмелевой термопарой и поддерживалась в диапазоне 875–950 °C. Время синтеза образцов составляло 90 мин, давление в камере осаждения поддерживалось на уровне 2666 Па. Более подробное описание установки и методики проведения экспериментов приведено в [6].

2. Анализ полученных алмазных структур. В работе [3] представлен обзор работ, посвященных исследованию синтеза алмазных структур с активацией газа СВЧизлучением, из которого следует, что состав исходной смеси, давление в разрядной камере, мощность СВЧ-источника и температура подложки являются параметрами, определяющими качество и скорость роста алмазных структур. В многочисленных экспериментальных работах установлено, что оптимальная для синтеза алмазов температура подложки близка к 1000 °C [1, 3]. При синтезе алмазных структур определяющим является соотношение между потоками на подложку атомарного водорода и продуктов разложения метана. Варьируя состав, давление в разрядной камере и СВЧ-мощность, можно существенно менять это соотношение. В частности, меняя эти параметры, можно изменить скорость осаждения от одного до десятков микрометров в час [3]. В [10] при использовании газоструйного метода получено значение скорости осаждения 78 мкм/ч, значительно превышающее скорость, достигнутую ранее в экспериментах с активацией в СВЧ-плазме аналогичных исходных смесей, в которых концентрация метана близка к 1 %.

В описываемых в данной работе экспериментах используются постоянная мощность магнетрона и неизменный состав исходной смеси. При изменении расхода меняется давление в разрядной камере, что приводит к изменению условий активации газа [14]. В данной работе температура газа в зоне активации и состав вытекающего через звуковое сопло газа определялись расчетным путем.

В табл. 1 приведены значения расходов метана $Q_{\rm CH_4}$ и водорода $Q_{\rm H_2},$ используемых при синтезе алмазных структур. Полученные образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Микрофотографии центральных областей алмазных пленок, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 2.

Алмазные структуры образцов 1 и 2, полученные при минимальных значениях расходов, не полностью покрывают подложку (см. рис. $2, a, \delta$). В образце 2 большинство кристаллов срослись между собой одной гранью. В образцах 3 и 4 образовались плотно сросшиеся кристаллы алмаза размером до 20 мкм, которые формируют сплошное покрытие на подложке (см. рис. 2, e, c). На гранях крупных кристаллов образовались более мелкие кристаллы, имеющие форму тетрагональной пирамиды. Как и следовало ожидать, увеличение потока плазмы приводит к увеличению размера кристаллов и их плотности на поверхности подложки. Наблюдается уменьшение плотности и размера кристаллов алмазов с увеличением расстояния от центра пленки. Например, в образце 4 характерные размеры кристаллитов варьируются в диапазоне от 10 мкм на расстоянии 4 мм от центра образца до $20 \div 30$ мкм в его центре.

4



Рис. 2. Микрофотографии образца 1 (a), образца 2 (b), образца 3 (a), образца 4 (c), полученные методом СЭМ

На рис. З представлены спектры КРС образцов. В спектрах выделяются узкий четко выраженный пик (волновое число $\nu = 1333 \text{ см}^{-1}$), соответствующий алмазной фазе, и широкий "горб" ($\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$), свидетельствующий о наличии аморфного и графитоподобного углерода в образце. Ширина на полувысоте пика, соответствующего алмазной фазе, в спектрах образцов составляет 12 см⁻¹. Следовательно, при увеличении расхода смеси газов структура кристаллов алмазов меняется незначительно. В спектрах КРС этих образцов наблюдались также более узкие пики (их ширина на полувысоте варьировалась в диапазоне 7 ÷ 10 см⁻¹), что соответствует формированию более совершенной алмазной структуры. Низкая интенсивность излучения графитовой составляющей свидетельствует о малой концентрации углерода гибридизации sp^2 и о формировании в основном алмазной фазы. В образце 2 концентрация графитоподобного углерода меньше. Возможно, это обусловлено тем, что увеличение потока водорода приводит к увеличению концентрации атомарного водорода в активированной смеси, а следовательно, к увеличению скорости травления графитоподобной составляющей.

На рис. 4 представлена зависимость скорости роста грани алмаза от расхода водорода. При уменьшении расхода водорода в указанном диапазоне наблюдается существенное уменьшение скорости.



Рис. 4. Зависимость скорости роста грани алмаза от расхода водорода

3. Состав смеси газов на выходе из разрядной камеры. Разложение водорода в рассматриваемых условиях происходит в основном за счет термической диссоциации [11–13]. В работе [10] предложена методика оценки температуры, основанная на газодинамическом балансе потока активированного газа. Эффективная температура торможения T_0 определяется из балансного газодинамического соотношения

$$T_0 = \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \frac{mP_0^2}{RG^2} S_*^2, \tag{1}$$

где G — массовый поток газа в резонансную камеру; γ — показатель адиабаты газовой среды в критическом сечении; m — молекулярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная; P_0 — давление в резонансной камере (давление торможения); S_* — площадь критического сечения.

На рис. 5 представлены вычисленные на основе экспериментальных значений P_0 (рабочий газ — водород) зависимости температуры T_0 от расхода $Q_{\rm H_2}$ (α — степень диссоциации водорода). Кривая 1 построена для варианта m = 2 (молекулы H₂). Кривая 2 получена для смеси атомарного и молекулярного водорода по следующему алгоритму:



Рис. 5. Зависимость температуры торможения от расхода водорода H₂: 1 — оценка температуры в предположении о наличии течения только молекулярного водорода, 2 — оценка температуры диссоциированного газа

для вычисленной температуры и измеренного давления определялась степень равновесной термической диссоциации водорода (состав смеси), затем вычислялись значения m и γ , соответствующие этой смеси, и пересчитывалась температура. С использованием сходящегося процесса определена температура активированного газа (кривая 2 на рис. 5). Учет диссоциации водорода приводит к существенному уменьшению температуры торможения. Следует отметить, что в диапазоне значений расхода $Q_{\rm H_2} = 6000 \div 10\,000$ н.см³/мин температура изменяется незначительно. При этом степень диссоциации меняется в диапазоне $\alpha = 0,39 \div 0,48$. Заметим, что температура, определяемая из соотношения (1), пропорциональна диаметру сопла в четвертой степени, поэтому требуется его точное измерение.

В настоящее время не установлена точно роль каждого углеродного радикала в процессе синтеза алмаза. Поэтому представляет интерес проведение расчетов состава смеси водорода с метаном при условиях проводимых экспериментов по осаждению алмаза из активированных с помощью СВЧ газов.

В данной работе расчеты температуры и концентрации компонентов смеси газов перед критическим сечением проведены с использованием пакета Cantera [15] в предположении о наличии равновесного течения перед входом в сопло при давлении в разрядной камере более 13 332 Па. В частности, выполнено моделирование равновесного состава газовой смеси (т. е. без возможности образования твердых компонентов) при постоянных температуре и давлении. Неявность алгоритма, заключающаяся в том, что согласно формуле (1) температура торможения зависит от молекулярной массы смеси газов, определяемой равновесными концентрациями компонентов при указанной температуре, разрешалась с помощью простой итерационной процедуры. Проведена серия расчетов при различных значениях температуры, в результате которых получены концентрации компонентов H₂, H, C, C₂, C₃, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂ перед критическим сечением (табл. 2). В табл. 2 T_{cr} температура в критическом сечении.

На рис. 6–8 представлены зависимости потока компонентов смеси через критическое сечение от расхода подаваемого водорода. Следует отметить, что при $Q_{\rm H_2} = 6000, 8000, 10\,000$ н.см³/мин значения потока G поступающего в камеру осаждения атомарного водорода близки (см. рис. 6). При $Q_{\rm H_2} = 5000$ н.см³/мин значения потока G атомарного водорода в 3,3 раза меньше. Возможно, этим объясняются меньшая скорость роста алмазных структур и нарушение структуры кристаллов при $Q_{\rm H_2} = 5000$ н.см³/мин (см. рис. 2–4).

Таблица 2

Параметр	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
$Q_{ m H_2}~(Q_{ m CH_4}),$ н.см $^3/$ мин	5000(50)	6000 (60)	8000 (80)	10 000 (100)
$P_0, \Pi \mathbf{a}$	12799	18265	22664	27331
<i>T</i> ₀ , K	2950	3439	3275	3199
T_{cr},K	2511	2795	2760	2700
γ	$1,\!3501$	1,4608	$1,\!3730$	$1,\!3703$
m, кг/кмоль	1,7979	1,4034	$1,\!5907$	1,6923
Равновесный состав, моль/моль:				
H_2	0,6800	0,3163	0,4894	0,5837
Н	0.3100	0.6798	0.5068	0.4123
С (газ)	$7.88 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
C_2	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-5}$	$4,06 \cdot 10^{-5}$
$\overline{C_3}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$9,12 \cdot 10^{-5}$
CH	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$
CH_2	$9.54 \cdot 10^{-6}$	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$
$CH_3^{\tilde{2}}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$3,97 \cdot 10^{-6}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$
CH_4	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$
C_2H	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$
C_2H_2	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
$\overline{C_2H_3}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$	$4,35 \cdot 10^{-7}$
C_2H_4	$6,10 \cdot 10^{-8}$	$4,28 \cdot 10^{-9}$	$2,44 \cdot 10^{-8}$	$5,17 \cdot 10^{-8}$

Параметры смеси газов перед критическим сечением

Следует отметить, что с увеличением расхода водорода ($Q_{\rm H_2} \ge 6000$ н.см³/мин) концентрация графитоподобного углерода в осажденной пленке увеличивается (см. рис. 3). Так как именно атомарный водород обеспечивает травление графитоподобного углерода, то, возможно, уменьшение его доли в смеси (см. рис. 6) приводит к увеличению концентрации графитоподобного углерода на подложке.

Предполагается, что основным компонентом, определяющим рост алмазного покрытия при газофазном осаждении, является метил (CH₃) [2, 4]. В то же время не исключается участие в синтезе алмаза других углеродсодержащих компонентов, в частности ацетилена (C₂H₂) [16]. Скорость увеличения толщины алмазного покрытия, равная 10 мкм/ч (плотность алмаза 3,51 г/см³), на подложке диаметром 2 мм соответствует потоку углеродного компонента порядка $3 \cdot 10^{-11}$ кг/с. Таким образом, для обеспечения указанной скорости роста достаточно использовать любой из рассматриваемых углеродсодержащих компонентов (см. табл. 2, рис. 7, 8). Поэтому полученные данные о потоках компонентов (см. рис. 6–8) позволяют отмечать только тенденции.

Следует отметить, что ацетилен — основной углеродсодержащий компонент смеси. С увеличением расхода от значения $Q_{\rm H_2} = 6000$ н.см³/мин до значения $Q_{\rm H_2} = 10\,000$ н.см³/мин поток C₂H₂ увеличивается (см. рис. 7). Аналогичная закономерность имеет место для CH₃ (см. рис. 8). Поток CH₂ увеличивается с ростом расхода H₂. Потоки CH, C, C₂, C₃ имеют максимум при расходе $Q_{\rm H_2} = 6000$ н.см³/мин. С учетом имеющихся оценок потоков компонентов и полученных экспериментально скоростей синтеза алмаза можно считать, что синтез возможен из любого из трех компонентов CH₃, CH₂ или C₂H₂. Данные о потоке атомарного водорода позволяют предположить, что скорость синтеза алмаза можно увеличить путем повышения температуры торможения.



Рис. 6. Зависимость потока компонентов газовой смеси через критическое сечение от расхода $Q_{\rm H_2}:$

$$1 - H_2, 2 - H, 3 - C + C_2 + C_3 + C_2H + C_2H_2$$



Рис. 7. Зависимость потока компонентов газовой смеси через критическое сечение от расхода $Q_{\rm H_2}$:

 $1-{\rm C},\,2-{\rm C}_2,\,3-{\rm C}_3,\,4-{\rm C}_2{\rm H},\,5-{\rm C}_2{\rm H}_2$

Заключение. В работе развит газоструйный метод осаждения алмазных структур с использованием для активации газов-предшественников СВЧ-разряда. Исследовано влияние расхода H₂ на синтез алмазных структур газоструйным методом при неизменных составе подаваемой смеси, давлении в камере осаждения и температуре подложки.

Установлено, что плотность распределения кристаллов на полученных газоструйным методом алмазных покрытиях является неоднородной. При этом с увеличением расстояния от центра мишени плотность распределения кристаллов уменьшается. Увеличение расхода водорода и метана приводит к увеличению плотности поликристаллической пленки и размера кристаллов алмазов, образующих пленку.

Предложена методика оценки состава смеси на выходе из разрядной камеры. Проведен численный анализ состава смеси на выходе из разрядной камеры в зависимости от



Рис. 8. Зависимость потока компонентов газовой смеси через критическое сечение от расхода $Q_{\rm H_2}$: 1 — CH₄, 2 — CH₃, 3 — CH, 4 — CH₂

подаваемого расхода. Показана корреляция состава смеси со скоростью роста и качеством алмазных структур.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития газоструйного метода и при изучении особенностей газофазного синтеза алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

- Balmer R. S., Brandon J. R., Clewes S. L., et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications // J. Phys.: Condensed Matter. 2009. V. 21, N 36. 364221.
- May P. W. Diamond thin films: a 21st-century material // Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. 2000. V. 358. P. 473–495.
- 3. Сергейчев К. Ф. Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор) // Успехи прикл. физики. 2015. Т. 3, № 4. С. 342–376.
- 4. **Хмельницкий Р. А.** Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.
- 5. Ребров А. К., Исупов М. В., Литвинцев А. Ю., Буров В. Ф. Синтез алмазов из микроволновой плазмы с использованием сверхзвуковых потоков газа // ПМТФ. 2018. Т. 59, № 5. С. 5–12.
- Rebrov A. K., Bobrov M. S., Emelyanov A. A., et al. Experience in the synthesis of diamond from a supersonic microwave plasma jet // Interfacial Phenomena Heat Transfer. 2019. V. 7, N 2. P. 131–137.
- 7. Емельянов А. А., Ребров А. К., Юдин И. Б. Осаждение алмазных структур из взаимодействующих газовых струй // Журн. техн. физики. 2016. Т. 86, № 12. С. 56–59.
- Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Юдин И. Б. Синтез алмазных структур из струи смеси H₂ + CH₄ в спутном осесимметричном потоке водорода // ПМТФ. 2017. Т. 58, № 5. С. 142–150.
- Rebrov A. K., Plotnikov M. Yu., Mankelevich Yu., Yudin I. B. Analysis of flows by deposition of diamond-like structures // Phys. Fluids. 2018. V. 30. 16106.

- 10. Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю. и др. Синтез алмаза из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // Докл. АН. Техн. науки. 2020. Т. 490, № 1. С. 48–51.
- 11. Hrebtov M. Yu., Bobrov M. S. Numerical optimization of hydrogen microwave plasmareactor for diamond film deposition // J. Phys: Conf. Ser. 2019. V. 1359. 012010.
- Bobrov M. S., Hrebtov M. Yu., Rebrov A. K. Numerical simulation of the activation process of supersonic gas flows by a microwave discharge // Proc. of the 17th Intern. conf. on microwave and high frequency heating, AMPERE 2019, Valencia (Spain), Sept. 9–12, 2019. S. l.: Amer. Soc. for Precision Engng, 2019. P. 67–71.
- 13. Rebrov A. K., Timoshenko N. I., Emelyanov A. A., Yudin I. B. Influence of the substrate temperature on the jet diamond depositon // J. Phys: Conf. Ser. 2019. V. 1359. 012109.
- 14. Silva F., Hassouni K., Bonnin X., Gicquel A. Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition // J. Phys.: Condensed Matter. 2009. V. 21. 364202.
- 15. Goodwin D. G., Speth R. L., Moffat H. K., Weber B. W. Cantera: An objectoriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.4.0. 2018. [Электрон. ресурс]. Режим доступа: https://www.cantera.org. DOI: 10.5281/zenodo.1174508.
- 16. **Ребров А. К.** Возможности газофазного синтеза алмазных структур // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.

Поступила в редакцию 19/V 2020 г., после доработки — 3/VI 2020 г. Принята к публикации 29/VI 2020 г.