—— ФИЗИКА —

УДК 533;54.057

СИНТЕЗ АЛМАЗА ИЗ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА СВЧ-ПЛАЗМЫ

© 2020 г. Академик РАН А. К. Ребров^{1,*}, А. А. Емельянов¹, М. Ю. Плотников¹, Н. И. Тимошенко¹, И. Б. Юдин¹

Поступило 24.10.2019 г. После доработки 24.10.2019 г. Принято к публикации 11.11.2019 г.

В работе развивается новый метод газофазного осаждения алмаза с использованием высокоскоростной струи для транспортировки активированных в СВЧ-плазме газов к подложке. Алмаз синтезировался из смеси водорода с добавлением 1% метана. Скорость осаждения (78 мкм/ч) превысила более чем на порядок достигнутую ранее в экспериментах с активацией в СВЧ-плазме аналогичных исходных смесей.

Ключевые слова: синтез алмаза из газовой фазы, СВЧ-плазма, газоструйное осаждение

DOI: 10.31857/S2686740020010198

Синтез алмаза из газовой фазы (CVD) в последние годы переходит из стадии поисковой и исследовательской к широкому применению в различных технологиях [1, 2]. Наиболее распространенным срели CVD-метолов является использование для активации смеси газов-предшественников плазмы разрядов гигагерцовой частоты. К настоящему времени достигнуты впечатляющие скорости осаждения алмаза из смесей водорода и метана, а также с примесями других газов. Для примера можно упомянуть результаты российских [3-5] и зарубежных [6-8] ученых. Найдено множество конструктивных решений при реализации способов создания "облака" плазмы над подложкой путем концентрации микроволнового излучения. Из облака плазмы активные компоненты транспортируются (диффундируют) к подложке под влиянием градиента концентрации и температуры при слабом или несущественном влиянии конвекции.

Условия активации определяются интенсивностью потока СВЧ-излучения и его частотой, составом и расходом газов, их давлением и температурой. В определенной степени оказывает влияние и обмен энергией плазмы с окружающей средой (теплопроводностью, излучением и конвенцией). Эти условия определяют и скорость осаждения и свойства осадка. Важной характеристикой процесса является зависимость скорости осаждения от состава газов. Например, при увеличении концентрации метана в водороде от 2 до 15% скорость осаждения увеличивается от 3 до 60 мкм в час [5]. Добавлением азота можно увеличить скорость осаждения в 1.5–2 раза [2, 3, 8]. Добавление аргона также повышает скорость осаждения [5]. Максимально достигнутые при этом скорости осаждения составляют 165 мкм/ч [7]. Однако увеличение концентрации метана и добавление других газов (N₂, Ar) приводят к изменению и ухудшению свойств алмаза, а в случае высокой концентрации метана – к интенсивному осаждению сажи на окружающих поверхностях и на поверхности формируемого алмаза.

В данной работе развивается новый метод газофазного осаждения алмаза — из высокоскоростной струи активированных газов. В концептуальном смысле он восходит к работам части соавторов по струйному осаждению полимеров [9] и синтезу алмазоподобных структур из высокоскоростного потока термически активированной газовой смеси [10]. Схемное решение близко к реализации электротермических движителей, использующих СВЧ-энергию [11].

Суть метода заключается в переходе от диффузионной транспортировки активных фрагментов к газодинамической. Плазма из области формирования (форкамера) расширяется в область низкого давления (камера осаждения) с увеличением скорости потока до сверхзвуковой. Схема экспериментальной установки и результаты первых поисковых экспериментов приведены в [12].

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

^{*}E-mail: rebrov@itp.nsc.ru



Рис. 1. Распределение потока атомарного водорода за звуковым соплом при расходе водорода 8000 sccm и давлении в камере осаждения 20 Торр.

Использование сверхзвукового расширения открывает возможность анализа плазмы по расходу и давлению в форкамере. Будем предполагать, что состояние газа перед критическим сечением близко к равновесному. В этом случае расход газа G через критическое сечение можно вычислить по формуле

$$G = P_0 F \sqrt{\frac{\gamma M_r}{RT_0 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}\right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}}}.$$
(1)

Здесь γ — показатель адиабаты смеси газов в плазме, R — универсальная газовая постоянная, T_0 температура торможения плазмы перед соплом, M_r — молекулярная масса смеси в плазме, F — площадь критического сечения.

Массовый расход газа и давление в форкамере можно измерить достаточно точно. При заданном расходе и измеренном давлении можно определить температуру плазмы T_0 , подобрав итерациями коэффициент адиабаты γ и массу M_r смеси, исходя из степени диссоциации водорода. Степень диссоциации принималась по данным о равновесной диссоциации водорода при заданных температуре и давлении [13].

На рис. 1 в качестве иллюстрации газодинамических процессов, происходящих при истечении плазмы в камеру осаждения, показано течение газа через звуковое сопло.



Рис. 2. Электронная фотография поверхности пленки под углом 45°.

Методом прямого статистического моделирования (ПСМ) [14] выполнен расчет истечения водорода в камеру осаждения. Расход водорода равнялся 8000 sccm, давление в камере осаждения 20 Торр. На рис. 1 представлено пространственное распределение потока атомарного водорода nV (м⁻²c⁻¹). Здесь ось X направлена вдоль оси струи, r — радиальное расстояние от оси струи. Расстояния приведены в метрах. Отметим формирование достаточно узкой струи атомарного водорода.

Далее представлены результаты одного из экспериментов, проведенного при следующих условиях: диаметр сопла 2 мм, расход водорода 1.36 × $\times 10^{-2}$ г/с (10000 sccm), расход метана 1.08 $\times 10^{-3}$ г/с (100 sccm). В камере осаждения давление поддерживалось на уровне 100 Торр. Осаждение осуществлялось на молибденовой подложке. Ее температура равнялась 1230 К. При мощности магнетрона 2.5 кВт давление торможения в форкамере оказалось равным 205 Торр. Время осаждения составило 6 ч. Отметим, что при диаметре сопла 2 мм дозвуковое течение перед критическим сечением можно считать равновесным при давлении порядка 200 Торр. Поэтому для оценки температуры можно воспользоваться формулой (1). Для этих условий получена оценка температуры в форкамере около 3500 К, степень диссоциации водорода при этом составляла 45%.

На рис. 2 представлена СЭМ-фотография осажденной пленки, полученная на электронном микроскопе Hitachi SU8220 в Центре коллективного пользования при Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова.

На рис. 3 приведен спектр комбинационного рассеяния поверхности образца, который свидетельствует о хорошем качестве алмазного покрытия. В спектре присутствует одна линия 1332 см⁻¹,



Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света с длиной волны 514.5 нм для полученной пленки.

ширина линии на полувысоте составляет 9 обратных сантиметров.

В центральной части подложки толщина осажденной пленки составила 470 мкм. Средняя скорость роста пленки составила 78 мкм/ч. Достигнутая скорость более чем на порядок превышает полученную ранее в экспериментах с активацией в СВЧ-плазме [3, 12] водорода с добавлением 1% метана. Этот рекордный для таких условий осаждения результат является стимулом для расширения исследований синтеза алмаза при использовании плазменных струй. В частности, он ставит новые вопросы не только к установлению главных компонент активированного газа, участвующих в синтезе алмаза, но и к влиянию плотности потока и возможному влиянию синергетического эффекта на атомарных масштабах при взаимодействии различных компонент.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balmer R.S., Brandon J.R., Clewes S.L., et al. Chemical Vapour Deposition Synthetic Diamond: Materials, Technology and Applications // J. Physics Condensed Matter. 2009. V. 21. № 36. P. 364221:1–23. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364221
- 2. Ashfold M.N.R., Mahoney E.J.D., Mushtaq S., et al. What [Plasma Used for Growing] Diamond Can Shine

Like Flame? // Chem Commun (Camb). 2017. V. 53. № 76. P. 10482–10495. https://doi.org/10.1039/C7CC05568D

- Большаков А.П., Ральченко В.Г., Польский А.В., и др. Синтез монокристаллов алмаза в СВЧ-плазме // Журнал прикладной физики. 2011. № 6. С. 104– 110.
- Muchnikov A.B., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., et al. Homoepitaxial Single Crystal Diamond Growth at Different Gas Pressures and MPACVD Reactor Configurations // Diamond and Related Materials. 2010. V. 19. № 5–6. P. 432–436. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.11.012
- 5. Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Yurov V.Y., et al. High-
- rate Growth of Single Crystal Diamond in Microwave Plasma in CH_4/H_2 and $CH_4/H_2/Ar$ Gas Mixtures in Presence of Intensive Soot Formation // Diamond & Related Materials. 2016. V. 62. P. 49–57. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.001
- Butler J.E., Mankelevich Y.A., Cheesman A., et al. Understanding the Chemical Vapor Deposition of Diamond: Recent Progress // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 364201:1–20. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364201
- Liang Q., Chin C.Y., Lai J., et al. Enhanced Growth of High Quality Single Crystal Diamond By Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition at High Gas Pressures // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 024103:1-3. https://doi.org/10.1063/1.3072352
- 8. Horino Y., Chayahara A., Mokuno Y., et al. High-rate Growth of Large Diamonds By Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition with Newly Designed Substrate Holders // New Diamond and Frontier Carbon Technology. 2006. V. 16. № 2. P. 63–69.
- 9. *Rebrov A.K., Maltsev R.V., Safonov A.I., et al.* Activated Gas Jet Deposition // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 14. P. 4542–4544. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.290
- Володин В.А., Емельянов А.А., Ребров А.К., и др. Опыт осаждения углеродных покрытий газоструйным методом // Инженерно-физический журнал. 2012. Т. 85. № 1. С. 93–101. https://doi.org/10.1007/s10891-012-0626-9
- Sullivan D.J., Micci M.M. Development of a Microwave Resonant Cavity Electrothermal Thruster Prototype. In: IEPC-93-023: Proceedings of 23rd AIAA/DG-LR/AIDAA/JSASS International Electric Propulsion Conference; 13–16 September 1993; Seattle, WA. P. 337–354.
- 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 and Heat Transfer. 2019. V. 7. № 2. P.131–137. https://doi.org/10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019031315
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука, 1972.
- 14. *Bird G.A.* Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.

СИНТЕЗ АЛМАЗА

SYNTHESIS OF DIAMOND FROM A HIGH-SPEED MICROWAVE PLASMA FLOW

Academician of the RAS A. K. Rebrov¹, A. A. Emelyanov¹, M. Yu. Plotnikov¹, N. I. Timoshenko¹, and I. B. Yudin¹

¹Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

Received October 24, 2019

A new method of gas-phase diamond deposition of using a high-speed jet for transportation of gases activated in microwave plasma to a substrate is developed. Diamond was synthesized from a mixture of hydrogen with the addition of 1% methane. The deposition rate (78 μ m/h) exceeded by more than order of magnitude that obtained previously in experiments with activation in microwave plasma of similar initial mixtures.

Keywords: synthesis of diamond from the gas phase, microwave plasma, gas-jet deposition