

УДК 533; 54.057

## ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СМЕСИ $H_2+CH_4+Ar$ , АКТИВИРОВАННОЙ В СВЧ-РАЗРЯДЕ

© 2022 г. Академик РАН А. К. Ребров<sup>1,\*</sup>, А. А. Емельянов<sup>1</sup>, В. А. Пинаев<sup>1</sup>,  
М. Ю. Плотников<sup>1</sup>, Н. И. Тимошенко<sup>1</sup>, И. Б. Юдин<sup>1</sup>

Поступило 09.03.2022 г.  
После доработки 08.04.2022 г.  
Принято к публикации 12.04.2022 г.

В работе развивается газоструйный метод синтеза алмаза, использующий высокоскоростную струю для транспортировки активированных в СВЧ-плазме газов к подложке. Алмаз синтезировался из смеси водорода, метана и аргона. Скорость синтеза алмаза (130 мкм/ч) превысила достигнутую ранее в газоструйных экспериментах с активацией в СВЧ-плазме без добавлений аргона.

*Ключевые слова:* алмаз, газофазный синтез, СВЧ-плазма, газоструйное осаждение

DOI: 10.31857/S2686740022040113

Микроволновое излучение для активации газовых смесей, содержащих водород и углерод, широко используется при газофазном синтезе алмазных покрытий [1, 2]. Исследованию особенностей этого метода синтеза алмаза (в англоязычной литературе – MPCVD) посвящено большое количество работ [3–5]. Из облака плазмы активные компоненты, из которых на поверхности подложки синтезируются алмазные кристаллы, транспортируются (диффундируют) к подложке под влиянием градиента концентрации и температуры при слабом или несущественном влиянии конвекции. Найдено множество конструктивных решений для реализации способов создания “облака” плазмы над подложкой путем концентрации микроволнового излучения.

В настоящее время развивается газоструйная модификация этого метода [6–8], основанная на использовании сверхзвуковой струи для доставки активированных компонент к подложке. Конструктивной особенностью такого подхода является использование двух камер: для активации газов (разрядная камера) и для размещения подложки (камера осаждения). Использование такого подхода обеспечивает ряд новых возможностей в проведении исследований:

активация газа в разрядной камере в широком диапазоне давлений, не зависящих от давления в

камере осаждения при сверхзвуковом истечении из разрядной камеры;

синтез алмазных структур в широком диапазоне потоков газов к подложке;

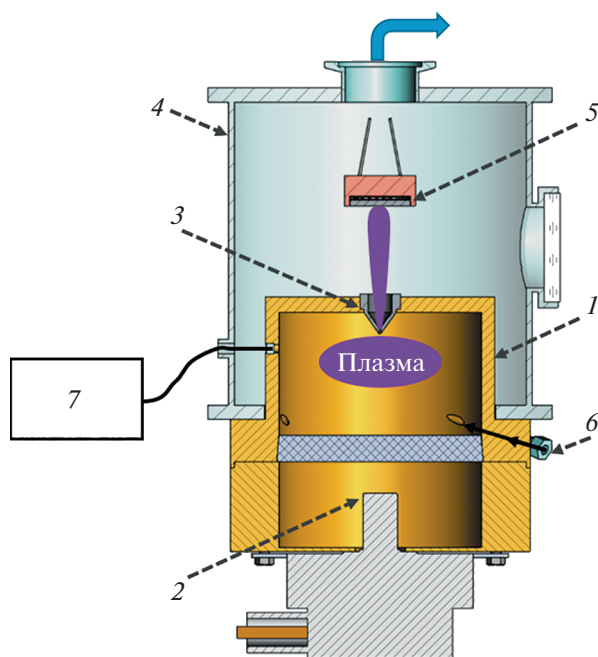
возможность “заморозки” состояния смеси на выходе из разрядной камеры в условиях низкого давления в камере осаждения.

В [7] показана возможность достижения больших скоростей синтеза алмаза при использовании этого метода. В [9] представлены результаты численного анализа течений смесей газов, формирующихся в условиях газоструйного осаждения, в [6, 10] с помощью численных методов изучается процесс формирования микроволновой плазмы в используемой конфигурации.

К настоящему времени известно, что процесс синтеза алмаза определяется концентрацией атомарного водорода и продуктов разложения метана (прежде всего, метила) у поверхности подложки [1, 2]. Образование данных компонент происходит при возбуждении смеси газов в СВЧ-разряде и термическом разложении водорода и метана. Добавление аргона в рабочую смесь при использовании “классического” метода MPCVD позволяет увеличить скорость синтеза алмаза (см., например, [4, 5]). Так, А.П. Большаков с соавт. [5] отмечают, что в их экспериментах при добавлении 20% Ar скорость роста систематически повышалась в 2–4 раза. Одно из объяснений роста скорости – увеличение температуры смеси (на ~500 К [4, 5]), способствующее большей диссоциации водорода. Отметим, что проведенные численно-экспериментальные исследования [11] показали, что условия в горячей плазме с темпе-

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

\*E-mail: rebrov@itp.nsc.ru



**Рис. 1.** Схема установки: 1 – разрядная камера, 2 – антенна магнетрона, 3 – сопло, 4 – камера осаждения, 5 – водоохлаждаемая подложка, 6 – канал для подачи газов, 7 – спектрометр.

ратурой газа  $T \sim 2900\text{--}3000$  К являются перегретыми для образования метила, а более оптимальными для его формирования являются области с  $T \sim 2000$  К вблизи подложки. В силу существенного отличия доставки активированных компонент к подложке в газоструйном методе эти данные являлись дополнительным стимулом к проведению исследования.

В данной работе представлены результаты исследования влияния добавления аргона на синтез алмаза в условиях газоструйного осаждения. Расход подаваемого водорода в предварительных экспериментах варировался от 7000 до 12000 ссст. Расход метана составлял 1% от расхода водорода. Расход подаваемого аргона составлял 1000 ссст. В соответствии с паспортными данными газам содержание в используемых газах составляло: водород – 99.99%, аргон – 99.998%, метан – 99.9%. Полученные образцы алмазных покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Метод оптической эмиссионной спектроскопии был использован для исследования плазмы СВЧ-разряда в разрядной камере.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Смесь газов-предшественников поступает через канал 6 в разрядную камеру 1, где под действием излучения от антенны магнетрона 2 формируется плазменное облако над входом в звуковое сопло 3. Активированный в плазменном облаке газ через сопло 3 диаметром 2 мм истекает в камеру осаждения 4 к подложке 5, где происходит синтез алмазных структур из активированных компонентов смеси. В данной схеме использован магнетрон (3 кВт, 2.45 ГГц). В ходе проведения эксперимента измерялось давление в разрядной камере и в камере осаждения. Для измерения температуры подложки использовались термопара и пирометр. В качестве подложки использовался шлифованный молибденовый диск толщиной 3.5 мм, диаметром 25 мм. Отдельные кристаллы алмаза наблюдались на всей площади диска. Диаметр ярко выраженного сплошного покрытия составлял около 6 мм. До начала эксперимента поверхность подложки обрабатывалась активированной СВЧ-разрядом струей смеси атомарного и молекулярного водорода. Стимуляция зародышеобразования алмаза с помощью нанесенных на подложку дополнительных центров нуклеации не проводилась. Давление в камере осаждения поддерживалось на уровне 80 торр. Более подробно методика проведения экспериментов описана в [8].

Для исследования плазмы СВЧ-разряда использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии. Регистрация излучения разряда вблизи входа в сопло 3 осуществлялась через кварцевое окно в разрядной камере 1 с помощью оптического световода, соединенного со спектрометром 7 Avantes AvaSpec 2048 FT, имеющего дифракционную решетку 1200 шт/мм и разрешение 0.18 нм в спектральном диапазоне 350–600 нм и дифракционную решетку 600 шт/мм и разрешение 0.4 нм в спектральном диапазоне 600–1000 нм. Проведены спектроскопические измерения температуры смеси и интенсивностей спектральных линий атомарного водорода H, CN и C<sub>2</sub>. Измерение температуры газа в разрядной камере осуществлялось по спектру излучения вращательной структуры полосы (0–0) перехода  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  молекулы C<sub>2</sub>. Для этого были рассчитаны длины волн и соответствующие интенсивности излучения линий трех подветвей P, R и Q ветвей. Необходимые константы для расчета тонкой структуры были взяты из работы [12]. Рассчитанный линейчатый спектр излучения корректировался в соответствии с предварительно найденной аппаратной функцией используемого в работе спектрального прибора. Измеренный спектр излучения (0–0) полосы Свана аппроксимировался методом наименьших квадратов. Варьируя величину вращательной температуры, мы достигали лучшей аппроксимации и таким образом определяли температуру состояния  $d^3\Pi_g$ , считая, что она близка к температуре газа [13]. Точность измерения абсолютного значения температуры газа составляла 10%. Более подробное описание используемого в работе ме-

тода описана в [8].

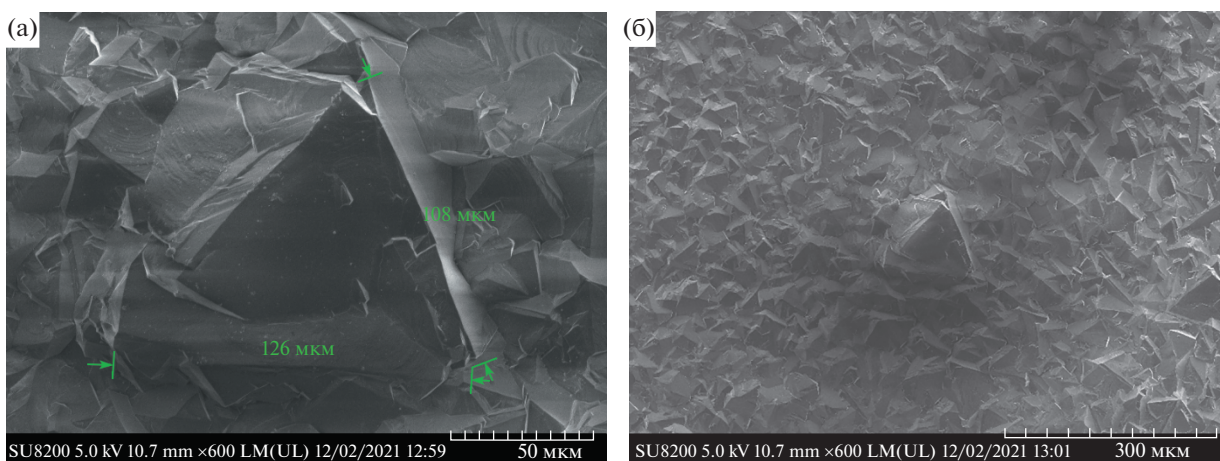


Рис. 2. СЭМ-фотография осажденной пленки. Время осаждения – 1 ч. Температура подложки – 1250 К.

тогда определения температуры газа можно найти в работе [8].

В ходе предварительных экспериментов установлено, что подача 8000 ссст водорода обеспечивает оптимальные условия для проводимого исследования. Поэтому далее данные приведены для этого расхода водорода. Добавление аргона в подаваемую смесь привело к увеличению давления в разрядной камере со 180 до 340 торр, что обусловлено, в том числе, повышением температуры смеси. Оптические измерения показали, что температура в разрядной камере увеличилась с 3175 К до 3850 К. Интенсивность линий атомарного водорода  $H_{\beta}$  увеличилась в 2.7 раза.

Для рассматриваемых условий в разрядной камере (180 торр, 3175 К и 340 торр, 3850 К) оценки степени равновесной диссоциации водорода на основе данных [14] дают значения 25 и 67%. Соответственно растет в 3 раза и числовая плотность атомарного водорода. Полученные значения степени диссоциации водорода приведены как оценки, поскольку не учитывается вклад метана и аргона в давление в разрядной камере. Тем не менее изменения рассчитанной концентрации атомарного водорода близки к измеренным по интенсивностям линий атомарного водорода. Оценки изменений свидетельствуют о значительном росте количества атомарного водорода для режимов с добавлением в смесь аргона.

В работах [15, 16] сделано предположение, что радикалы  $CH_x$  чаще образуют  $sp^3$ -связи, чем радикалы  $C_2H_x$ , в реакциях газ–поверхность. Следовательно, увеличение отношения содержания радикала  $C_2$  к  $CH$  в смеси может приводить к большему образованию неалмазной фазы в осажденных структурах. Для анализа воспользуемся данными об интенсивностях излучения  $I_0$  линий молекул  $CH$  (434.1 нм) и  $C_2$  (516 нм), отражающих содержание данных молекул в плазме [17, 18]. Добавле-

ние аргона привело к увеличению интенсивностей излучения линий  $CH$  и  $C_2$  в 4.8 раза и в 6 раз соответственно. Это позволяет судить о достаточно небольшом смещении переработки метана в сторону  $C_2$ . Таким образом, полученные методом оптической эмиссионной спектроскопии данные свидетельствуют о возможности существенного увеличения скорости синтеза алмаза при использовании аргона в условиях газоструйного осаждения.

Проведен газоструйный синтез алмазных структур из смеси водорода, метана и аргона. Эксперименты были выполнены с использованием оборудования УНУ ВГК ИТ СО РАН. 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. В центральной части подложки представленного образца сформировался кристалл, размер грани которого составил 126 мкм.

На рис. 3 приведен спектр комбинационного рассеяния поверхности образца, который свидетельствует о хорошем качестве алмазного покрытия. В спектре присутствует только одна линия на частоте  $1334\text{ см}^{-1}$ , ширина линии на полувысоте составляет 8.5 обратных сантиметров. Спектр получен на оборудовании центра коллективного пользования НГУ (спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства Horiba Jobin Yvon).

Толщина осажденного за 1 ч покрытия составила около 130 мкм. Измерение толщины алмазного слоя проведено толщинометром “TESA DIGICO 10”, имеющим погрешность 2 мкм. Отметим, что скорость роста грани алмаза составила около 126 мкм/ч (рис. 2а). Достигнутая скорость синтеза значительно превышает скорость [7], полученную газоструйным методом в близких условиях из смеси водорода с метаном. Таким обра-

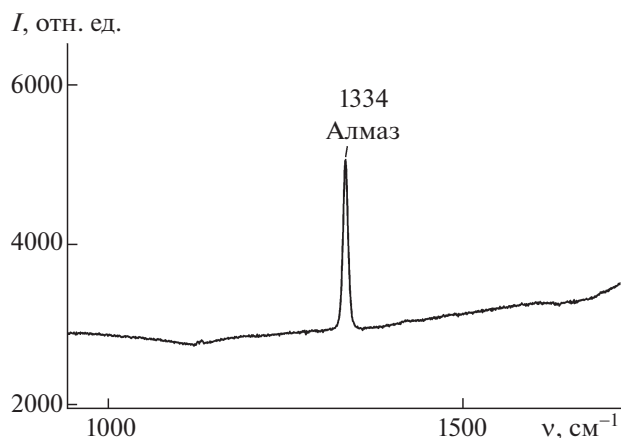


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния поверхности осажденной пленки.

зом, добавление аргона приводит к заметному увеличению скорости осаждения. Отметим, что в настоящей работе и работе [7] чистота газов и, соответственно, содержание примесей было одинаково.

Известно, что примеси азота также могут способствовать увеличению скорости осаждения алмаза [19, 20]. В частности, получены скорости осаждения 165 мкм/ч при давлении 300 торр [20]. При этом в [20] отмечают существенный рост скорости синтеза из метановодородной смеси с добавлением азота при увеличении давления. В частности, это объясняется увеличением плотности микроволновой мощности. Также было продемонстрировано, что в условиях [20] атомарный водород не является ключевым фактором, повышающим скорость роста при высоких давлениях синтеза. В нашем случае мы считаем, что именно увеличение количества атомарного водорода способствовало увеличению скорости роста.

Достигнутая скорость осаждения превосходит значение, полученное “классическим” MPCVD-методом (например, из смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2/20\%\text{Ar}$  в [5] получены скорости синтеза 20 мкм/ч при 4% концентрации метана и 105 мкм/ч при 15% концентрации метана). При этом в [5] используется более мощный магнетрон (5 кВт), что обеспечило увеличение плотности микроволновой мощности и соответственно ускорение синтеза алмазов [4, 5]. Отметим, что работа [5] ориентирована на выращивание монокристаллического алмаза и при этом особое внимание в ней уделено чистоте используемых газов.

Присутствие аргона в смеси газов-предшественников приводит к росту температуры в плазменном облаке в обеих реализациях метода MPCVD, а более высокие скорости зарождения и роста алмазных кристаллов в газоструйном методе достигаются, в частности, за счет струйной, более на-

правленной, подачи активированной смеси к подложке. Полученный результат является стимулом для расширения исследований газоструйного метода синтеза алмаза.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания (бюджетный грант № 121031800218-5) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-19069).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 2. С. 143–159. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201502b.0143>
2. Сергейчев К.Ф. Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор) // Успехи прикл. физики. 2015. Т. 3. № 4. С. 342–376.
3. 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>
4. Tallaire A., Achard J., Silva F., et al. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges // C.R. Physique. 2013. V. 14. P. 169–184. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.10.008>
5. Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Yurov V.Y., et al. High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  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>
6. 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>
7. Ребров А.К., Емельянов А.А., Плотников М.Ю. и др. Синтез алмаза из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // Доклады РАН. Физика, техн. науки. 2020. Т. 490. № 1. С. 48–51. <https://doi.org/10.31857/S2686740020010198>
8. Emelyanov A.A., Pinaev V.A., Plotnikov M.Yu., et al. Effect of methane flow rate on gas-jet MPCVD diamond synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 205202: 1–11. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac526e>
9. Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Ребров А.К. и др. Использование сверхзвуковой струи газа, активированного в микроволновом разряде, для осаждения алмаза // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2021. № 1. С. 106–114. <https://doi.org/10.31857/S0568528121010035>
10. Hrebtov M.Yu. and Bobrov M.S. Numerical optimization of hydrogen microwave plasma reactor for diamond film deposition // J. Phys: Conf. Ser. 2019.

- V. 1359. P. 012010: 1–6.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1382/1/012010>
11. *Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma J.*, Plasma-chemical processes in microwave plasma enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 113304: 1–11.  
<https://doi.org/10.1063/1.3035850>
  12. *Bai B., Sawin H.H., Cruden B.A.* Neutral gas temperature measurements of high-power-density fluorocarbon plasmas by fitting swan bands of C<sub>2</sub> molecules // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 013308: 1–11.  
<https://doi.org/10.1063/1.2159545>
  13. *Lombardi G., Benedic F., Mohasseb F., et al.* Determination of gas temperature and C<sub>2</sub> absolute density in Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C<sub>2</sub> Mulliken system // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2004. V. 13. P. 375–386.  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/13/3/003>
  14. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука; 1972.
  15. *Johnson C.E., Weimer W.A. and Cerio F.M.* Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 1427–1431.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1427>
  16. *Han Y.-S., Kim Y.-K. and Lee J.-Y.* Effect of argon and oxygen addition to the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films.* 1997. V. 310. P. 39–46.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00339-8)
  17. *Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A.* Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 043302: 1–12.  
<https://doi.org/10.1063/1.3078032>
  18. *Goyette A.N., Lawler J.E., Anderson L.W., et al.* C<sub>2</sub> Swan band emission intensity as a function of density // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998. V. 7. P. 149–153.  
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/7/2/009>
  19. *Tallaire A., Achard J., Silva F., Brinza O. and Gicquel A.* Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges // *C. R. Physique.* 2013. V. 14. P. 169–184.  
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.10.008>
  20. *Liang Q., Chin C.Y., Lai J., Yan C.S, Meng Y., Mao H.K., and Hemley R.J.* 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: 1–4.  
<https://doi.org/10.1063/1.3072352>

## GAS-JET SYNTHESIS OF DIAMOND STRUCTURES FROM A MIXTURE OF H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+AR, ACTIVATED IN A MICROWAVE DISCHARGE

Academician of the RAS **A. K. Rebrov<sup>a</sup>, A. A. Emelyanov<sup>a</sup>, V. A. Pinaev<sup>a</sup>,  
M. Yu. Plotnikov<sup>a</sup>, N. I. Timoshenko<sup>a</sup>, and I. B. Yudin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Kutateladze Institute of Thermophysics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

A gas-jet method of diamond synthesis using a high-speed jet to transport gases activated in microwave plasma to the substrate is developed. Diamond was synthesized from a mixture of hydrogen, methane and argon. The rate of diamond synthesis (130 μm/h) exceeds that achieved earlier in experiments with activation in microwave plasma without the addition of argon.

*Keywords:* diamond, gas-phase synthesis, microwave plasma, gas-jet deposition