

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ПРОЦЕССОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЗАРОЖДЕНИЕ КЛАСТЕРОВ
АЛМАЗА И ГРАФИТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В ОТСУТСТВИЕ ПОДЛОЖКИ

© 2021 г. Н. И. Алексеев^{а,*}, В. С. Хадутин^а, И. К. Хмельницкий^а

^а Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”, 193076, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

Рассмотрены элементарные процессы в ходе эволюции газовой смеси, стандартной для CVD-синтеза алмаза, при быстром росте температуры. Проведенный анализ создает основу для решения задачи нуклеации углеродных зародышей, которое показывает: быстрый рост температуры стимулирует преимущественную нуклеацию алмазных (а не графитовых зародышей). На уровне элементарных процессов причина состоит в схожести процессов испарения графитового и алмазного зародышей и заметном отличии процессов окисления, контрастно проявляющемся именно при быстрой динамике условий нуклеации. Проведенное рассмотрение намечает путь синтеза массивных алмазов, не связанный с необходимостью использования высоких давлений, а также с технологией CVD в ее традиционной форме

Ключевые слова: синтез алмаза, химическое осаждение из газовой фазы, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453721110030

Алмаз – материал, исключительный по своим электронным и механическим характеристикам; с ним связывается ряд перспектив в области экстремальной, силовой, СВЧ-электроники, акустоэлектроники [1–4]. Для ряда задач достаточен поликристаллический алмаз, получаемый по технологии CVD (chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы) с алмазной затравкой на множестве весьма доступных подложек [2]. Но гораздо больше возможностей дает монокристаллический алмаз (SCD – single crystal diamond). В виде больших природных SCD-алмазов такой материал очень дорог. Искусственные же SCD, получаемые при высоком давлении и температуре (НРНТ: high pressure – high temperature), также дороги; кроме того, они всегда имеют секториальную структуру и включения металлического катализатора.

Другой, помимо НРНТ, возможностью синтеза SCD является CVD-рост на существующей SCD-подложке – природном алмазе или алмазе, синтезированном при НРНТ. Известен и вариант неомогенной подложки – иттриевая подложка, почти столь же дорогостоящая, как и сам алмаз. Кроме того, CVD-метод не обеспечивает качественного разрастания SCD до большого размера в силу ряда факторов. Рост различных граней в

нестесненное пространство, граничащее с подложкой, остро зависит от примесей, происходит в разных направлениях с различными скоростями и в конечном счете всегда ведет к появлению поликристаллической “шубы”.

Все изложенное относится к массивным SCD-алмазам. Задача создания монокристаллической алмазной пленки, возможно, ближе к решению: в 2018 г. SCD-пленка была синтезирована на монокристаллической пленке кубического политипа карбида кремния 3C-SiC, обрабатываемой газовой фазой CF₄ [5]. Предложенный метод аналогичен синтезу самой исходной пленки SiC из кремниевой подложки, обрабатываемой газовой фазой CO [6, 7]. Особенностью метода [5–7], относящегося к методам твердофазного замещения, можно считать то, что он проводится без алмазоподобной кристаллической матрицы-подложки и никак не апеллирует к высокому давлению. Это роднит технологию [5] с особенностью ряда месторождений природных алмазов, также не несущих следов высокого давления и в то же время не имеющих готовой кристаллической матрицы (каковыми могли бы быть зародышевые алмазы из глубин Земли) [8].

Поэтому естественен поиск пути синтеза массивных SCD-алмазов, который мог бы заимство-

вать черты такого природного механизма, т.е. не апеллировал бы ни к высокому давлению, ни к алмазной матрице. Определение точных условий такого синтеза – совершенно нетривиальная задача. Это связано с тем, что методы НРНТ и традиционный CVD, усиленный СВЧ-плазмой (MWCVD – microwave CVD) или раскаленной проволокой (HFCVD – hot filament CVD) исчерпывают возможности синтеза SCD, если оставаться в рамках традиционных представлений о термодинамических условиях синтеза алмаза и стандартной модели его роста [9–11], базирующихся на концепции графита и алмаза как двух аллотропных модификаций чистого углерода. Графит воспринимается в этой концепции как форма, термодинамически более устойчивая при нормальных условиях, стабильный алмаз попадает в область высоких давлений и считается метастабильным при малых давлениях. Граница между двумя модификациями на плоскости pT -диаграмме Банди [9] строится теоретически на основе закона Генри, подразумевающего одинаковый химизм реакций окисления графита и алмаза как чистых углеродных форм. Из диаграммы следует, что SCD должен зарождаться либо в области высоких давлений, как природный алмаз в наиболее распространенных геологических моделях, либо на готовой алмазоподобной матрице, как в технологии CVD.

С нашей точки зрения, изложенное представление скорее традиционное, нежели обоснованное. В альтернативной концепции [12] алмаз является единственной формой чистого углерода, абсолютно стабильной при нормальных условиях и не преобразующейся в графит без участия катализатора (водорода или водяного пара); графит же принципиально является углеводородом. Теоретическая фазовая диаграмма Банди, включающая различные твердотельные модификации чистого углерода, становится тогда некорректной, так как сопоставляются химически различные вещества. Наиболее полный набор аргументов в пользу такой концепции приведен в работах С.В. Дигонского [12, 13].

Представление о необязательности высокого давления и чисто химической природе превращения “графит–алмаз” сформулировано также (и весьма давно) в обзоре [8] в УФН, где представлен большой объем феноменологической информации об алмазной и графитовой поликонденсации углеводородов. Обобщающей идеей [8] служит концепция гетерогенно-каталитического реактора, в котором можно создать кинетические условия, направляющие процесс (например, протекающий по формальному уравнению: $2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) по пути синтеза алмаза, а не графита. Эти условия дополняют стехиометрические условия, задаваемые из-

вестной диаграммой Бахмана [11] – необходимым соотношением компонентов C–O–H.

Рассуждения о том, в каком случае поликонденсация идет по пути алмаза, а не графита, носят в [8] весьма общий характер. Рецепт ограничивается тем, что более окислительная среда способствует образованию алмаза, а не графита (при этом скорость роста алмаза ниже, но он обладает лучшей устойчивостью к окислению). Предложить на такой основе эффективную технологию синтеза массивного SCD-алмаза вряд ли возможно. Сложно воспроизвести и гипотетический альтернативный механизм природного синтеза алмаза – механизм Портнова [14, 15], где оптимальные условия возникают в условиях резкого изменения редокс-условий газового флюида при перепадах давления на гигантских пространственных масштабах земной коры и мантии.

Нам представляется более перспективным положение о том, что появление зародышей алмаза связано с быстрым ростом температуры в пространстве или во времени [12, 13]. При этом сама температура может быть ниже, чем необходимо для образования графита. Применимость этого положения, которое мы будем называть критерием быстрого нагрева, прослеживается как в установках НРНТ, где температура растет со скоростью ~ 1000 К/с, так и в эффективных вариантах технологии CVD (MWCVD и HFCVD), где газовая температура при приближении к подложке также резко растет, а затем снижается [16, 17]. Смысл критерия, сформулированного в [12, 13] эмпирически, остался невыясненным. Мы поставили целью проанализировать его на языке теории зарождения новой фазы (нуклеации), хотя бы для условий CVD-синтеза. Затем можно было бы сформулировать экспериментальные условия, а, возможно, и технологию синтеза SCD, не требующую экстремальных параметров.

Проведенное ниже рассмотрение не отменяет традиционной схемы формирования алмазных слоев на алмазной или неалмазной подложке в процессах CVD, но дополняет ее. Действительно, если при росте на алмазной подложке схема процесса более или менее ясна, нуклеация алмаза на несоразмерных с алмазом подложках типа кремниевой не выглядит единственным механизмом. Синтез зародышей еще в газовой фазе имеет тогда право на существование, хотя бы как параллельный процесс.

ОБЩАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА

Ниже для интерпретации критерия быстрого нагрева предлагается и затем обосновывается расчетом следующий физический механизм. Графеновые, а затем графитовые зародыши (кластеры) имеют большую величину энергии диссоциа-

ции, чем алмазные кластеры, т.е. более выгодны. Этот результат получается при моделировании кластеров как с помощью полуэмпирических методов, так и DFT (следует отметить, однако, что параметры и функционалы этих методов сами базируются на традиционной модели) и тем более справедлив для поверхностной энергии графитовых кластеров: в энтропийном слагаемом энергии Гиббса графитовых кластеров присутствует низкочастотная составляющая, связанная с изгибными и вращательными колебаниями отдельных графеновых плоскостей.

Тем не менее, при быстром росте температуры пересыщение для пара источника конденсации оказывается выше (или более долгодействующим) именно для алмазных кластеров, а не графитовых (далее — в канале алмаза, а не в канале графита). В исходной газовой смеси “метан + водород + + кислород”, стандартной для выращивания алмаза, таким паром является пар малых углеводородных фрагментов CH_3 , C_2H_4 , а также CH_2 , CH , C , концентрации которых существенно ниже. Пересыщение определяется соотношением концентрации пара источника и пара тех же компонентов, испаряемых (десорбируемых) с поверхности углеродного кластера. При медленном росте температуры пересыщение выражается через разность эффективных теплот синтеза источника и десорбции с поверхности кластера.

Формальная внешняя схема реакций десорбции и участвующие в ней компоненты для графита и алмаза в принципе идентичны как при участии в десорбции кислорода, так и в его отсутствие. Однако в кластере алмаза в цепочку реакций десорбции входит дополнительный акт разрыва C—C-связи, т.е. длина такой цепочки реакций больше, как и энергия узкого места цепочки. Поэтому пересыщение в канале алмаза характеризуется при медленно меняющейся температуре меньшим положительным (или даже вовсе отрицательным) показателем экспоненты, и взрыв конденсации происходит в канале графита.

При быстром росте температуры все происходит иначе. Концентрация насыщенного пара малых фрагментов над поверхностью растущего кластера растет гораздо медленнее, причем задержка больше именно в канале алмаза, у которого длиннее цепочка реакций десорбции и больше энергия активации в узком месте цепочки. Поэтому большее пересыщение формируется именно в канале алмаза, причем контраст между двумя пересыщениями растет как с ростом скорости изменения температуры, так и с ростом концентрации кислорода. Обсудим вначале элементарные процессы этой картины.

Отметим, что при исследовании критерия быстрого нагрева, сформулированного в терминах одной температуры, мы отбросили специфиче-

ские факторы, связанные в методе MWCVD с плазмой (ионы, заряженные радикал-ионы, наличие нескольких температур и т.д.). Они существенны, но в методе, предлагаемом в конечном счете и использующем критерий быстрого нагрева, вряд ли могут быть использованы.

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ РОСТ ГАЗОФАЗНЫХ КЛАСТЕРОВ АЛМАЗА И ГРАФИТА И ТЕХНИКА ИХ ОПИСАНИЯ

Число поверхностных атомов в кластерах алмаза и графита и поверхностная энергия кластеров

Проблема зарождения газофазного алмаза связана с оценками, показывающими, что нуклеация малого кластера алмаза требует преодоления большой поверхностной энергии. Действительно, стандартный показатель экспоненты в формуле Зельдовича [18, 19] для потока возникающих кластеров через узкое место ΔG_c (критический барьер величины энергии Гиббса при нуклеации зародыша) в пространстве размеров $-f = -\Delta G_c/T = -(16/3)(\pi\sigma^3/\zeta^2 c^2 T^3)$ (здесь и далее нижний индекс “с” отвечает критическим параметрам). В этой формуле ζ — логарифм пересыщения S (supersaturation), определенного как отношение $N_1/N_1^{(\text{des})}$ концентрации газофазных углеводородных фрагментов (источника роста алмазного кластера) к концентрации насыщенного пара тех же фрагментов, десорбированных с поверхности кластера, c — концентрация атомов в конденсированной фазе, σ — плотность поверхностной энергии на единицу площади, оцениваемая при стандартных температурах CVD-синтеза ~ 1000 К величиной ~ 11000 эрг/см²), а f может быть порядка единиц лишь при гигантских пересыщениях, когда критическое число атомов в кластере $g_c < 1$ и говорить об алмазе или графите вообще не приходится.

Однако такая оценка предполагает, что поверхностная энергия, формируемая оборванными валентностями поверхностных углеродных атомов числом g_0 , пропорциональна $g^{2/3}$ (где g — полное число атомов в кластере). Но при небольшом g_c это неверно, барьер нуклеации ниже, и его необходимо рассчитывать точнее.

Нами был построен ряд газофазных кластеров, эволюционирующих от самых малых размеров по пути роста числа гексагональных ячеек в канале графита и пути “кресельный циклогексан → адмантан → элементарная ячейка алмаза и т.д.” в канале алмаза. Эти пути — предельные варианты гомологических рядов C—H [8], включающие чистые формы sp^3 и sp^2 . Для определения термодинамики кластеров использовался пакет приклад-

ных квантово-химических программ HyperChem [20].

Так как зародыши графита и алмаза в условиях CVD формируются в среде водорода, поверхностные атомы моделируемых кластеров “нагружали” водородными атомами, частично компенсируя поверхностную энергию кластеров. Построение ряда алмазных зародышей показало, что “объемные” (или внутренние) атомы углерода С, связанные с четырьмя соседними атомами С, появляются, начиная с $g \sim 20$. Ориентируясь тогда на асимптотику $g_0 \rightarrow (36\pi)^{1/3} g^{2/3}$, можно написать

$$g_0^{(\text{diam})} = g[1 + (g/36\pi)^{1/3}]^{-1} \quad (1)$$

(значок “diam” отвечает алмазу – diamond), так что при $g < 20$ число $g_0^{(\text{diam})} \approx g$. Множитель $(36\pi)^{1/3}$ в (1) соответствует концентрации поверхностных атомов С в “лицевой” подплоскости алмазной плоскости (111). Для графита форма зависимости $g_0(g)$ сложнее. При малом g (в однослойном графене) для числа атомов на кромке графеновой плоскости можно написать по аналогии с (1):

$$g_0^{(\text{graph})} = g[1 + (g/4\pi)^{1/2}]^{-1}. \quad (2)$$

С ростом g топология графена сменяется на графит. Действительно, при некотором радиусе кластера r_0 возможно как расширение кластера: $r_0 \rightarrow r_0'$ с удвоением числа атомов, так и формирование второй графеновой плоскости. В первом случае изменение энергии диссоциации кластера есть

$$(R(r_0') - R(r_0))E_{\text{rad}} - E_{\text{CC}}(\pi(r_0'^2 - r_0^2))/a_{\text{CC}}^2,$$

во втором

$$R(r_0)E_{\text{rad}} - E_{\text{CC}}(\pi(r_0'^2 - r_0^2))/a_{\text{CC}}^2 - (\pi r_0^2/a_{\text{CC}}^2)E_{\parallel},$$

где $R(r_0) \approx 2\pi(r_0' - r_0)/a_{\text{CC}}$ – число “радикалов” на кромке кластера – атомов С, имеющих два углеродных соседа и соединенных с атомом водорода, $a_{\text{CC}} = 1.42 \text{ \AA}$ – длина С–С-связи в графене, энергия E_{rad} , приходящаяся на один радикал, определяется разностью энергий химической С–С-связи (5.5 эВ) в графене и связи С–Н (4.05 эВ), энергия взаимодействия атома монослоя графита с параллельным слоем $E_{\parallel} = 0.04 \text{ эВ}$. Если принять для оценки $r_0' \approx r_0\sqrt{2}$ и не учитывать энтропийный вклад, максимальный размер графенового листа составляет

$$\frac{r_0'}{a_{\text{CC}}} \approx \frac{E_{\text{rad}}}{E_{\parallel}} \frac{1}{2(2-\sqrt{2})} \sim \frac{E_{\text{rad}}}{E_{\parallel}}. \quad (3)$$

Тогда величина отношения $(E_{\text{rad}}/E_{\parallel}) \sim 40$ отвечает $g \sim 8000$.

Соотношение (3) легко обобщить на N -слойный графит:

$$r_0/a_{\text{CC}} \approx (E_{\text{rad}}/E_{\parallel})2(N+1-\sqrt{N(N+1)}) \approx E_{\text{rad}}/E_{\parallel}.$$

Таким образом, растущий графит стремится сформировать пачку слоев ограниченного размера и наращивать число слоев, а не диаметр. При больших g :

$$g_0^{(\text{graph})} \approx \frac{2\pi r_0 N}{\langle a \rangle} = g \frac{2A_1}{r_0 \langle a \rangle} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{E_{\parallel}}{E_{\text{rad}}} \right), \quad (4)$$

где $\langle a \rangle \approx a_{\text{CC}}\sqrt{3}$ – расстояние между углеродными атомами вдоль кромки графена, $A_1 = (3/4)a_{\text{CC}}^2\sqrt{3}$ – площадь, приходящаяся на атом С в графене.

Хотя (2) и (4) для графитового кластера трудно объединить, адекватно описать его топологию и кинетику роста сложнее, чем алмаза. Поэтому, поставив целью предложить методику синтеза алмаза (а не графита), мы исходили из “алмазного” соотношения (1) во всех случаях.

Модель изменения свободной энергии Гиббса при нуклеации зародышевого кластера

В технике расчета нуклеации новой фазы полную поверхностную энергию [19], определенную на основе зависимости $g_0(g)$, подставляют в выражение для изменения энергии Гиббса ΔG_g ансамбля из g атомов при возникновении из них кластера в результате флуктуации. При постоянной поверхностной энергии алмаза σ_1 (с размерностью энергии на один поверхностный атом С) выражение для ΔG_g , вытекающее из (2), имеет вид

$$\Delta G(g) = \sigma_1 g(1 + \overline{\omega}x)^{-1} - \zeta g T, \quad (5)$$

где $\overline{\omega} = (36\pi)^{-1/3} \approx 0.207$, $x = g^{1/3}$ (при $g \rightarrow \infty$ $x \rightarrow$ безразмерному радиусу кластера). Оно имеет максимум при критическом значении x_c :

$$\overline{\omega}x_c = (\sigma_1 - 3\zeta T + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\zeta T \sigma_1})/3\zeta T. \quad (6)$$

Если $\overline{\omega}g_c^{1/3} \ll 1$, то

$$\Delta G(g) \approx \sigma_1 g(1 - \overline{\omega}g^{1/3}) - \zeta g T, \quad (7)$$

положение максимума x_c и его величина ΔG_c :

$$x_c = \frac{3(\sigma_1 - \zeta T)}{4\sigma_1 \overline{\omega}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_c \equiv \Delta G_{g=g_c} = \frac{27}{256} \frac{(\sigma_1 - \zeta T)^4}{(\sigma_1 \overline{\omega})^3} = \frac{g_c(\sigma_1 - \zeta T)}{4}.$$

Напротив, при $\overline{\omega}g_c^{1/3} \gg 1$ имеем стандартные выражения “капельной” модели [19]. Однако при $T \sim 0.1 \text{ эВ}$ и критическом размере $g_c \geq 40$ и в знаменателе (5) равноценны оба слагаемых. На рис. 1 и 2 приведены зависимости x_c и ΔG_c от логарифма

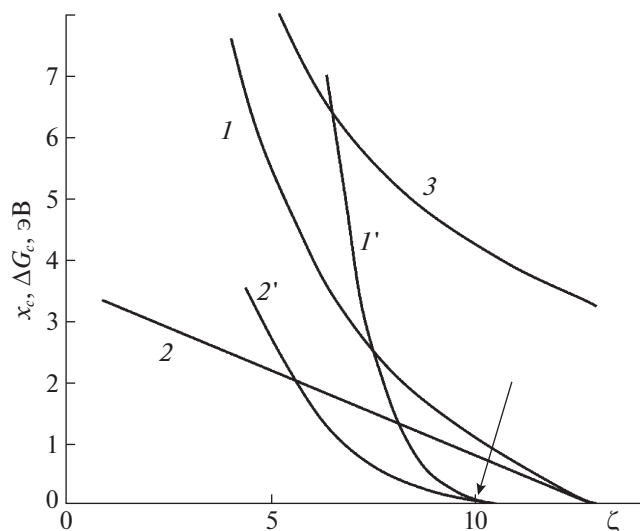


Рис. 1. Зависимости положения максимума кривой свободной энергии нуклеации кластеров (1, 2, 3) и его величины ΔG_c (1', 2', 3') от логарифма пересыщения ($T = 0.1$ эВ): 1, 1' – по точным формулам (6), (7); 2, 2' – в предположении $\overline{\omega}x_c \ll 1$; 3, 3' – $\overline{\omega}x_c \gg 1$. Для капельной модели величина ΔG_c в показанном диапазоне ζT очень велика и на рис. не показана. Рисунок дан в диапазоне значений параметра ζT , в котором барьер нуклеации имеет разумное значение $\Delta G_c \leq 8$ эВ, т.е. $\zeta T \geq 0.6$ (при $T = 1000$ К это отвечает логарифму пересыщения $\zeta \geq 6$).

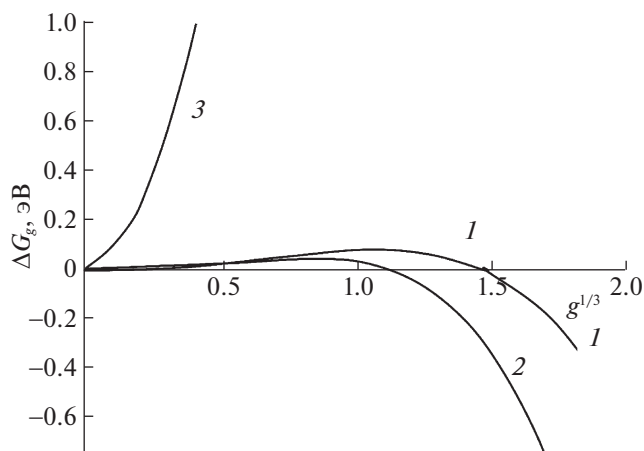


Рис. 2. Зависимости изменения свободной энергии при нуклеации от функции $g^{1/3}$ числа атомов в кластере: параметр $\zeta T = 1$ (стрелка на рис. 1): 1 – по точным формулам (6), (7); 2, 3 – в предположении: 2 – $\overline{\omega}x_c \ll 1$; 3 – $\overline{\omega}x_c \gg 1$ (капельная модель), соответственно.

пересыщения ζ по приближенным формулам – при $\overline{\omega}x_c \ll 1$, $\overline{\omega}x_c \gg 1$ ($T = 0.1$ эВ) и “точным” (5), (6). Уже при $\zeta T \geq 1.2$ нуклеация, рассчитанная по “точным” формулам становится безбарьерной (рис. 2). Напротив, в капельной модели барьер имеет разумное значение лишь при $\zeta T \geq 3$, что отвечает огромным ζ и очень малым зародышам, когда капельная модель неприменима.

Таким образом, отказ от капельной модели убеждает, что нуклеация объемных зародышей алмаза возможна и при небольшом пересыщении, т.е. подложка не является обязательным элементом задачи. Для алмазного кластера в водородной среде, т.е. при насыщении свободных валентностей всех поверхностных атомов С атомами Н с энергией С–Н-связи в 4 эВ (т.е. при $\sigma_1 \approx 1.3$ эВ) пересыщение $S = \exp(\zeta) = \exp(13)$ обеспечивают обнуление барьера нуклеации даже при температуре 0.1 эВ (1160 К). Критический размер составляет при этом несколько десятков атомов. Остается лишь понять, возникают ли эти значения в самосогласованном решении.

Сравнительная поверхностная энергия алмазных и графитовых зародышевых кластеров

Поверхностная энергия σ_1 формирует барьер нуклеации ΔG_c , критичный для задачи нуклеации

твердой фазы; ΔG_c складывается из дефицита энергии связи и энтропии, формируемой поверхностью кластера. В пакете NucleoChem энергию связи E_c атома С в бесконечном кластере можно оценить как убыль этой величины при экстрагировании атома из центральной области кластера (без оптимизации геометрии кластера с возникшей вакансией). Тогда при $g > 100$ величина E_c в алмазе составляет ~ 16.5 эВ (распределяясь на 4 связи) и ~ 17.6 эВ в графите (на три связи). Дефицит энергии связи при появлении поверхности можно оценить как $(g_c E_c / 2 - E_{tot}(g)) / g_0$, где $E_{tot}(g)$ – полная энергия связи кластера с гидрированной поверхностью. Как для алмаза, так и для графита, этот дефицит энергии оказывается на уровне сотых эВ и имеет нестабильный знак. Более значителен вклад поверхностной энтропии. Для его оценки средние колебательные частоты в объеме кластера ν_b (bulk) и на его поверхности ν_{surf} (surface) полагались не зависящими от размера кластера, а средняя частота колебаний кластера данного размера $\bar{\nu}(g)$ рассчитывалась. При этом g_c , g_0 для каждого рассматриваемого кластера известны. Сопоставляя два больших кластера с известными средними частотами колебаний, легко восстановить поверхностную частоту и энтропию из соотношения:

$$\left(\frac{\hbar \bar{\nu}(g)}{T}\right)^{3g-6} \leftrightarrow \left(\frac{\hbar \nu_b}{T}\right)^{3(g-g_0)-6} \left(\frac{\hbar \nu_{surf}}{T}\right)^{3g_0-6}$$

При температуре 1000 К значение σ_1 в расчете на один атом поверхности возрастало от 1.0 ± 0.1 и 0.9 ± 0.1 эВ соответственно для алмаза и графе-

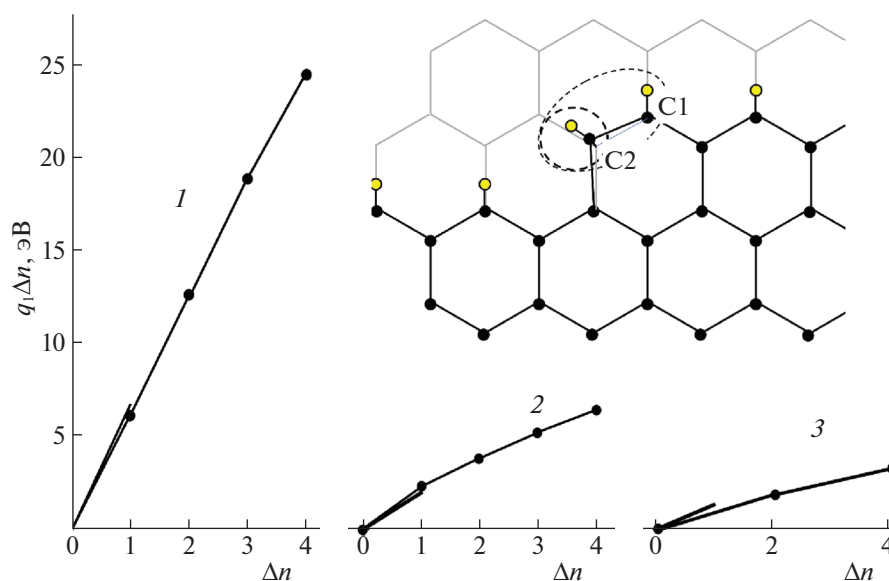


Рис. 3. Изменение суммарной энергии диссоциации продуктов реакции при десорбции алмазного кластера: 1 – по реакции $C_nH_k + (1/2)H_2 \leftrightarrow (C_{n-1}H_k) + CH$; 2 – по реакции $C_nH_m + (3/2)H_2 \leftrightarrow (C_{n-1}H_k) + CH_3$; 3 – по реакции $C_nH_k + H_2 \leftrightarrow C_{n-1}H_k + (1/2)C_2H_4$. Для каждой из реакций жирный отрезок показывает крутизну наклона как необходимую энергию генерации молекулы из метана в расчете на один атом С. Горизонтальная ось – число углеродных атомов Δn , испаренных со ступени. На вставке – кромка испаряемой ступени алмазного кластера с атомами углерода С2, С1, испаряемыми по очереди в составе радикалов CH_3 или вместе с радикалом C_2H_{4-5} . Для наглядности атом С2 выдвинут по отношению к расположенному ниже слою.

на при $g \sim 10$ до 1.25 ± 0.1 и 1.2 ± 0.2 эВ при $g \sim (50-60)$, выходя на насыщение. Разброс результатов для алмаза связан с различной “огранкой” кластеров, для графитовых кластеров форма выбиралась близкой к сферической, т.е. с минимальным вкладом внешних графеновых плоскостей. Таким образом, алмазные кластеры имеют более высокую поверхностную энергию, чем графитовые и графеновые, при всех g . Величина σ_1 полагалась в дальнейшем не зависящей от температуры.

Десорбция малых углеводородных фрагментов с поверхности алмазных и графеновых кластеров и формирование аналогичных фрагментов из исходной газовой смеси

Нуклеация кластеров определяется балансом поступления малых углеводородных фрагментов на их поверхность и десорбцией фрагментов с поверхности кластеров. В нашей задаче первый фактор (источник нуклеации) формируется динамически из исходной газовой смеси при резко меняющейся температуре. Поэтому для определения динамики нуклеации необходима информация как о суммарной теплоте реакций формирования источника и десорбции (достаточная в равновесной задаче), так и о всей цепочке промежуточных шагов каждой из этих реакций, характеризующейся длиной и неким узким местом. Реакция десорбции охарактеризована на рис. 3. Показаны изменения совокупной энергии дис-

социации открытой системы кластер–пар от числа десорбируемых малых фрагментов Δn . Система включала большой алмазный кластер C_nH_k с локально нарушенной ступенью (вставка на рис. 3, атом С2), десорбируемый фрагмент (CH , CH_3 , или C_2H_4), и водородные атомы, насыщающие свободные валентности атомов С на поверхности большого кластера.

Исходной реакцией десорбции фрагментов с кромки ступени (вставка рис. 3) является разрыв одной из С–С-связей углового атома С2. Разрыв частично компенсируется адсорбцией водородных атомов на образовавшиеся радикалы С; образование этих атомов требует дополнительных затрат энергии на диссоциацию молекулярного водорода. Для десорбции атома С1 вслед за атомом С2 необходимо разрывать еще три С–С-связи. После десорбции двух атомов С топология кромки ступени восстанавливается. Из вставки рис. 3 видно, что CH_3 , CH_2 , CH или C_2H_{4-6} действительно являются наиболее естественными формами десорбируемых фрагментов.

Топохимический смысл первых шагов цепочки реакции десорбции показан более детально на рис. 4 на примере десорбции радикала CH_3 с алмазного кластера. Поэтапный смысл этих и последующих шагов выписан в Приложении. На рис. 5 изображена динамика изменения совокупной энергии диссоциации всех участников реакции десорбции на промежуточных шагах для ал-

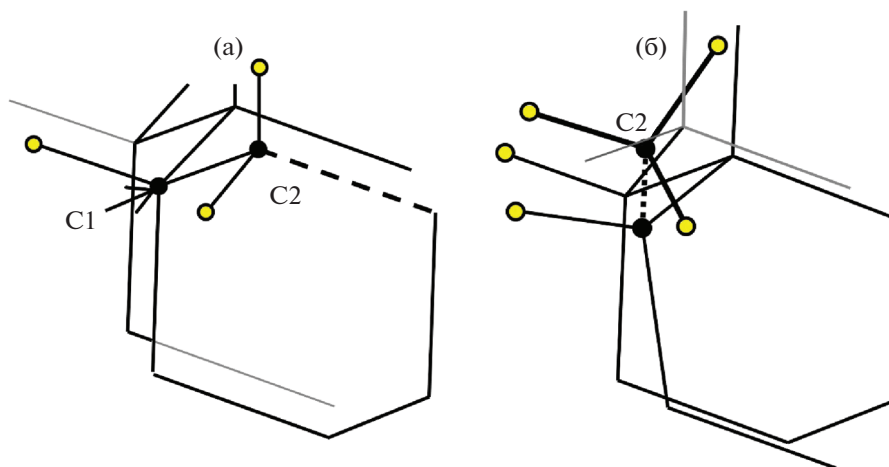


Рис. 4. Топохимический смысл первых двух шагов в цепочке реакций десорбции метильного радикала; конечный результат цепочки – испарение двух атомов С в составе радикалов CH_3 (пояснения в тексте); а – исходная конфигурация, разрыв С–С-связи (пунктир) и присоединение двух атомов Н на концах пунктира, б – отрыв радикала C2-H3 (выделенного жирными линиями; разрываемая связь показана пунктиром).

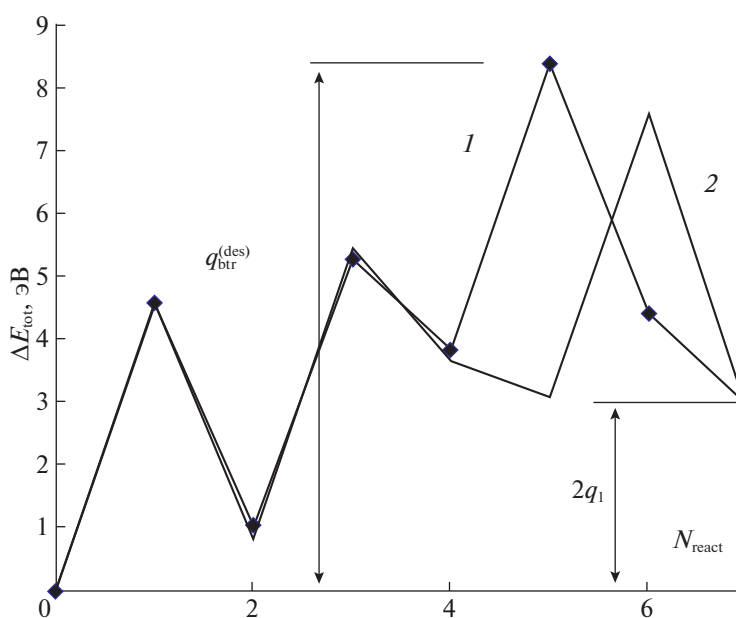


Рис. 5. Изменение совокупной энергии диссоциации кластеров (алмазного и графенового), реагентов и продуктов, участвующих в последовательной десорбции двух метильных радикалов с кластеров (пояснения в тексте): 1 – десорбция с алмаза, 2 – десорбция с графена (графита).

мазного и графенового кластеров. Конечная точка графика отвечает десорбции двух радикалов CH_3 в реакции $2\text{C}_n\text{H}_k + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{C}_{n-2}\text{H}_k + 2\text{CH}_3$ (для характерных энергий реакций десорбции используется буква “ q ” с теми или иными значками, для характерных энергетических параметров газофазного источника – буква “ E ”, также с различными значками). Видно, что основной вклад в эффективную активационную энергию цепочки

реакций $q_{\text{btr}}^{(\text{des})}$ вносит расщепление молекул водорода (значок “btr” – bottleneck – подчеркивает узкое место цепочки реакций).

Реакции разрыва связей С–С на поверхности кластера менее заметны, так как разрывы компенсируются атомами водорода, занимающими освободившиеся валентности. Поэтому величины $q_{\text{btr}}^{(\text{des})}$ алмазных и графитовых кластеров отличны

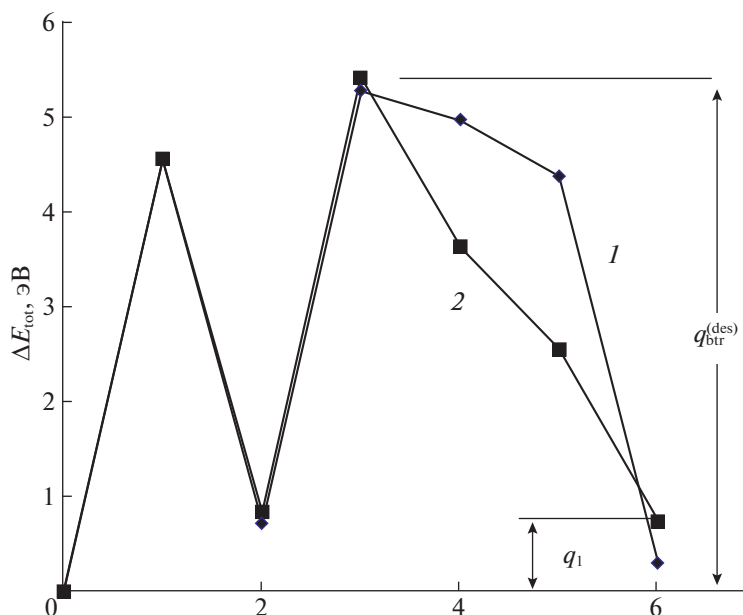


Рис. 6. Изменение совокупной энергии диссоциации алмазного и графенового кластеров, реагентов и продуктов, участвующих в десорбции молекулы этилена (пояснения в тексте); 1 – десорбция с алмаза, 2 – десорбция с графена (графита).

чаются незначительно: $\Delta q_{btr}^{(des)} \approx 0.6$ эВ. Отличие связано с тем, что для десорбции двух атомов С из алмазного кластера необходимо разрушить четыре С–С-связи, а из графитового кластера – три.

На рис. 6 аналогичная цепочка реакций построена для десорбции этилена C_2H_4 . Так как углеродный димер атомов С1 и С2 отрывается теперь целиком, экономится энергия диссоциации одной молекулы H_2 , и узкое место цепочки реакций десорбции становится ниже: $\Delta q_{btr}^{(des)} \approx 5.4$ эВ для алмазного кластера превышает аналогичную величину для графенового кластера не более, чем на 0.1 эВ, т.е. в пределах разброса в выборе исходных изомеров. Таким образом, в качестве основного канала десорбции кластеров с поверхности кластеров можно принять десорбцию этилена C_2H_4 .

Десорбируемые фрагменты CH_3 , CH_2 , CH или C_2H_{4-6} на рис. 3–5, естественны для состава активированной газовой смеси, исходно включающей набор CH_4 , H_2 и кислород (в том или ином соединении). На рис. 7 представлены изменения необходимой энергии диссоциации малых углеводородов: в расчете на один атом С на левой половине рисунка (кривая 1, левая вертикальная ось) и изменение суммарной необходимой энергии диссоциации по реакции $CH_4 \leftrightarrow (1/n)C_nH_m + [(4n - m)/2]H_2$ (кривые 2, 3, 4, правая вертикальная ось). По горизонтальной оси откладывается число углеродных атомов в молекуле n , точки левее $n = 2$ отвечают

радикалам CH_3 , CH_2 , CH . В качестве нуля выбрана энергия молекулы метана.

Видно, что: 1) в качестве объекта нуклеации молекулы CH_2 и CH можно не рассматривать; 2) среди малых кластеров в гомологических рядах плоского (предельного) алмаза и неплюского (предельного) графита наиболее выгоден с точки зрения энергии в расчете на один атом плоский графит, а алмаз и предельные углеводороды графитового ряда примерно равноценны; 3) при образовании алмазов, предельных углеводородов графитового ряда, и плоских графенов изменения энергии диссоциации практически не происходит, и энергии всех связей почти постоянны: энергия С–Н-связи 4.05 эВ (как в метане), $E_{C-C} = 3.88$ эВ у предельных углеводородов графитового ряда, $E_{C-C} = (4.5-5.0)$ эВ у непредельных углеводородов графитового ряда.

Поэтому при быстром потоке газовой смеси и неустановившемся равновесии основным строительным материалом нуклеации служат метильные радикалы CH_3 , образование которых требует наименьших затрат энергии, и этильные радикалы $C_2H_4-C_2H_6$, формирование которых требует минимального числа бинарных столкновений.

Эффективный активационный барьер $E_{btr}^{(diss)}$ диссоциации метана $H_2 \rightarrow 2H$, $2CH_4 + 2H \leftrightarrow 2CH_3$ весьма велик (>8 эВ). Однако известно, что CVD-синтез алмаза невозможен без значительного количества кислорода. Частично это связано с тем, что поверхность графита окисляется значительно

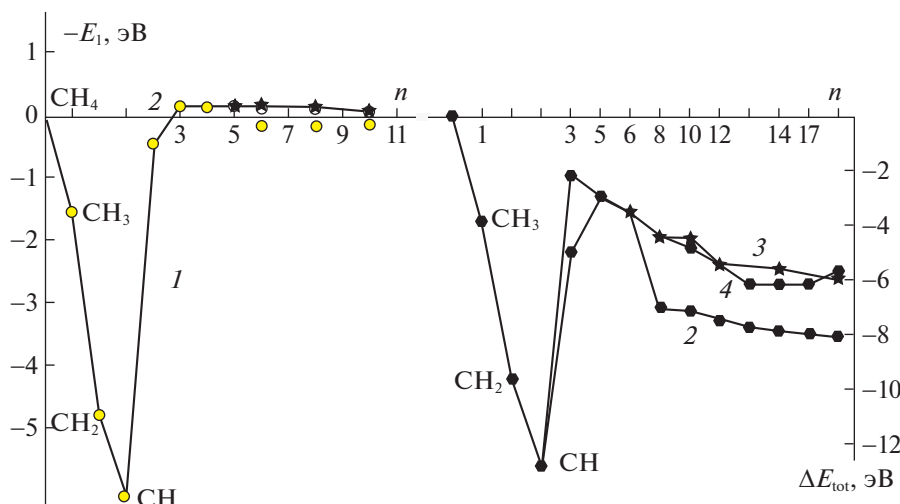


Рис. 7. Энергетика диссоциации углеводородных молекул C_nH_m ; I – величина энергии диссоциации углеводородных молекул C_nH_m в расчете на один атом углерода, рассчитанная как отношение энергии диссоциации к числу атомов С (левая вертикальная ось); 2, 3, 4 – изменение суммарной энергии диссоциации углеводородных молекул C_nH_m по реакции $CH_4 = (1/n)C_nH_m + [(4n - m)/2]H_2$ (правая вертикальная ось).

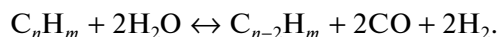
интенсивнее, чем поверхность алмаза. С другой стороны, для формирования источника нуклеации кислород (или водяной пар) создает механизм отрыва атома водорода от CH_4 с гораздо меньшей энергией $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} \approx (5.5-6)$ эВ, так что значения $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$ и $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$ примерно равны. В дальнейшем величина $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$ рассматривается как узкое место формирования источника нуклеации как целого.

Энергии диссоциации фрагментов CH_3 , CH , C_2H_4 по формальной реакции с исходным метаном показаны на рис. 3 в виде касательных жирных отрезков кривых I , 2 , 3 вместе с энергиями десорбции тех же фрагментов. Видно, что для всех фрагментов разность $E_1 - q_1 > 0$ (E_1 и q_1 определены как положительные), но мала по сравнению с E_1 и q_1 . Поэтому при очень медленном росте температуры нуклеация алмаза вряд ли возможна. Очевидно, однако, что цепочка реакций десорбции значительно длиннее, чем цепочки реакций формирования источника нуклеации. При резко меняющейся температуре этот фактор столь же существен, как и соотношение величин узкого места этих цепочек. Поэтому при быстром росте температуры пересыщение становится очень большим уже в самом начале картины, описанной выше. Во второй части данной работы [21] показано, что гораздо более эффективно зарождение алмазов происходит именно в этих условиях.

Окисление алмазных и графеновых кластеров

На рис. 8 приведены энергии окисления поверхности алмаза и поверхности графита. То,

что графит окисляется значительно интенсивнее, проиллюстрировано на тех же самых исходных кластерах, на которых рассматривалась десорбция углеводородных фрагментов. Общее уравнение реакции окисления водяным паром имело вид



Постатийный смысл первых шагов цепочки реакций, показанной на рис. 8, и связанных с присоединением первой молекулы воды, описан в Приложении. Видно, что эффективный барьер окисления алмаза превышает аналогичную величину для графена (графита) на 0.7–0.8 эВ. Примерно те же цифры показывает реакция окисления чистым кислородом. Для дальнейшего более всего существенно то, что разность энергий окисления заметно выше, чем разность энергий узких мест десорбции: $\Delta q_{\text{btn}}^{(\text{ox})} > \Delta q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$. Это связано с тем, что при захвате кислородом поверхностного атома углерода С электронная плотность на С–С-связях в приповерхностной области кластера смещается в сторону этого атома. Появляется ионная составляющая С–С-связей, разрыв которых требует дополнительных затрат энергии (хотя бы даже на одну дополнительную С–С-связь у алмаза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На данном этапе работы, подготовительном для решения задачи нуклеации алмазных зародышей, рассмотрены энергетика нуклеации кластеров в зависимости от их размера. В частности, алмазные кластеры с адсорбированными на них атомами водорода характеризуются большей по-

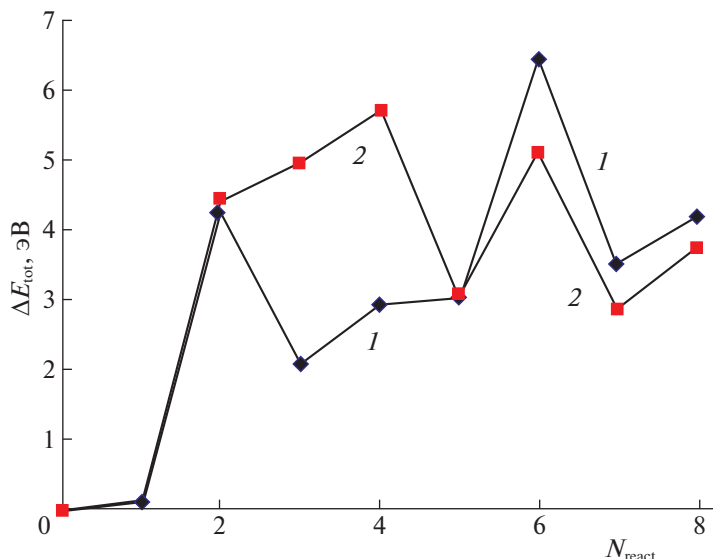


Рис. 8. Изменение совокупной энергии связи кластеров (алмазного или графенового), реагентов и продуктов, участвующих в последовательном окислении кластеров двумя молекулами водяного пара (пояснения в тексте); 1 – окисление алмазного кластера, 2 – окисление графенового (графитового) кластера.

верхностной энергией σ_1 , нежели графитовые кластеры. В то же время энергия узкого места десорбции метильных и этильных радикалов с поверхности алмазного кластера лишь ненамного больше аналогичной величины для графитовых кластеров. Значительно большее различие наблюдается в кинетике окислительной десорбции.

Основные фрагменты в процессе нуклеации, приводящей к синтезу алмаза, – метильный радикал CH_3 и этильный C_2H_4 . Энергия активации радикала CH_3 при его генерации из исходной газовой смеси примерно равна энергии десорбции аналогичных радикалов с поверхности малых алмазных кластеров (или незначительно превышает ее). То же самое относится к этильным радикалам. Поэтому при очень медленном росте температуры слабый рост пересыщения и нуклеация углеродных кластеров возможны, но процесс должен быть выражен весьма слабо, и синтезироваться должен в первую очередь графит. Напротив, при быстром росте температуры многостадийная реакция десорбции метильных радикалов с поверхности углеродного кластера существенно задержана относительно роста температуры и может формировать значительное динамическое пересыщение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Промежуточные шаги цепочки реакций, показанных на рис. 5, в случае испаряемого алмазного кластера:

1) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

2) разрыв С–С-связи и заполнение оборванных валентностей: $\text{C}_n\text{H}_m + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{m+2}$,

3) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

4) десорбция метильного радикала и заполнение оборванной валентности на атоме С1: $\text{C}_n\text{H}_{m+2} + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_m + \text{CH}_3$,

5) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

6) насыщение оборванной валентности на атоме, С1: $\text{C}_{n-1}\text{H}_m + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{m+2}$,

7) десорбция метильного радикала: $\text{C}_{n-1}\text{H}_{m+2} + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-2}\text{H}_m + \text{CH}_3$.

Первые промежуточные шаги цепочки реакций, показанной на рис. 8:

– присоединение молекулы воды: $\text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{m-1}\text{OH}_2 + \text{H}$,

– разрыв С–С-связи и присоединение Н к свободной валентности: $\text{C}_n\text{H}_{m-1}\text{OH}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m\text{OH}_2$,

– десорбция окисленного атома С в составе метанала: $\text{C}_n\text{H}_m\text{OH}_2 \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_m + \text{COH}_2$,

– диссоциация метанала: $\text{COH}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shikata S. // *Diamond & Related Materials*. 2016. V. 65. P. 168.
2. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: Изд-во ИКАР, 2017. 228 с.
3. Алексеев Н.И., Лучинин В.В. Электроника алмаза. Санкт-Петербург. Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2019. 144 с.

4. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. Ed. by S.Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2019. 468 p.
5. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 3. С. 587.
6. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Докл. АН. 2012. Т. 444. № 3. С. 266.
7. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 763.
8. Руденко П.Н., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. // Успехи химии. 1993. Т. 62. Т. 2. С. 115.
<https://doi.org/10.1070/RC1993v062n02ABEH000007>
9. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. et al. // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 141.
10. Anthony T.R. // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 356.
11. Bachmann P.K. // in: Gordon Davies (Ed.). Properties and Growth of Diamond. Institution of Electrical Engineers. London, 1994. P. 349.
12. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). С.-Петербург: Наука, 2006.
13. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. Вып. 2. С. 8.
14. Портнов А.М. // Бюлл. МОИП. Отд. Геол. 1984. Т. 59. № 6. С. 42.
15. Портнов А.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 416.
16. Hassouni K., Lombardi G., Duten X. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2006. № 15. P. 117.
17. Goodwin D.G., Butler J.E. Theory of diamond chemical vapor deposition. // In Prelas M.A., Popovici G. Eds. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films. Marcel Dekker. New York, 1998. P. 527–581.
18. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
19. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. Вып. 9. С. 5.
20. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyper-chm.ru.html>
21. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // Журн. физ. химии. В печати.