

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

НУКЛЕАЦИЯ АЛМАЗНЫХ КЛАСТЕРОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В УСЛОВИЯХ  
РЕЗКОГО РОСТА ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ  
CVD-СИНТЕЗА

© 2021 г. Н. И. Алексеев<sup>а,\*</sup>, В. С. Хадутин<sup>а</sup>, И. К. Хмельницкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”, 193076, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.02.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Показано, что преимущественная нуклеация алмазных (а не графитовых зародышей) в технологии CVD, стимулированной плазмой или разогретой проволокой, определяется резким ростом температуры в области движения исходной газовой смеси. При этом нуклеация алмазных зародышей происходит непосредственно в газовой фазе. Причиной такой преимущественной нуклеации является огромное пересыщение газовой смеси малыми углеводородными фрагментами, связанное с быстрым изменением температуры, а также существенные различия в динамиках реакций десорбции таких фрагментов с поверхности зародышей и реакций окисления зародышей. 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, квантовохимическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0044453721120025

Данная работа продолжает начатое нами в [1] исследование образования зародышей углеродных кластеров в газовой фазе при условии, гипотетическое выявляющем преимущественное возникновение и рост алмазных (а не графитовых) кластеров. Условие состоит в быстром (порядка 1000 К/с) нагреве газовой среды углеродного носителя при приближении к подложке, как это имеет место в модификациях технологии CVD, применяемых при получении алмаза. Такими модификациями являются PECVD (plasma enhanced CVD), – стимуляции плазмой СВЧ-разряда (используется также аббревиатура MWCVD) или разогретой проволокой тугоплавкого металла – HFCVD (hot filament CVD). То же условие проявляется, по-видимому, и в технологии HPHT – получении алмаза из твердофазного углеродного носителя – графита при высоких давлении и температуре  $T$  [2].

Нами поставлена задача выявить смысл этого условия (названного нами в [1] критерием быстрого нагрева) в процессах CVD с точки зрения задачи нуклеации новой фазы с тем, чтобы сформулировать возможные подходы к синтезу массивных алмазов, не связанные с ограничениями их качества в методах HPHT, MWCVD, HFCVD.

*Влияние замедленной динамики десорбции малых углеводородных фрагментов относительно роста температуры на величину пересыщения*

Согласно модели, предложенной в [1], нуклеация зародышевых кластеров графита или алмаза происходит при пересыщении источника нуклеации – пара малых углеводородных фрагментов (метильных и этильных радикалов), образование которых из исходной газовой смеси (водород–метан–кислород) растет с ростом температуры быстрее, чем концентрация тех же фрагментов, десорбируемых с поверхности кластеров. В основном это связано с тем, что в отличие от синтеза пара-источника, десорбция – гораздо более многостадийная реакция, не успевающая за ростом температуры. Уравнение, описывающее динамику выхода концентрации источника  $N_1^{(\text{source})}$  на равновесное значение  $N_1^{(\text{source,eq})}(T(t))$  при мгновенной текущей температуре  $T(t)$ , имеет вид:

$$\dot{y}_1 + y_1 \frac{d \ln N_1^{(\text{source,eq})}}{dt} = w_{01} \frac{N}{N_1^{(\text{source,eq})}} (1 - y_1), \quad (1)$$

где  $y_1 = N_1^{(\text{source})} / N_1^{(\text{source,eq})}(T(t))$  – относительная концентрация,

$w_{01} = (T/h)(\Omega_{\text{btn}}/\Omega_0) \exp(-E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}/T)$  – эффективная вероятность диссоциации метана в рамках теории переходного состояния [3],  $N \gg N_1^{(\text{source,eq})}$  – совокупная концентрация углеродных атомов в исходном метане и в источнике,  $N_1^{(\text{source,eq})}(T(t)) = (\Omega_1/\Omega_0) \exp(-E_1/T)$ ,  $E_1 \approx 1.6$  эВ – разность необходимых энергий диссоциации конечных и исходных продуктов реакции синтеза метильного радикала из метана и водорода в расчете на один радикал  $\text{CH}_3$ ,  $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} > E_1$  – активационный барьер синтеза источника,  $\Omega$  – колебательные и вращательные составляющие статусум исходного продукта (метана), переходного состояния, и источника нуклеации, верхняя точка – символ дифференцирования по времени.

В (1) генерация метильных радикалов полагается для простоты одностадийным процессом диссоциации метана, а энергия активации  $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$  – единственным узким местом (bottleneck) процесса. Если радикал возникает в результате взаимодействия метана с кислородом или водяным паром, “вырывающим” из молекулы  $\text{CH}_4$  один атом водорода, то, по данным HyperChem – используемого нами пакета квантовохимических программ [1], энергия  $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$  не превышает 6 эВ.

Точное решение уравнения (1) не представляет сложностей, но в случае многостадийной реакции десорбции, обратной к процессу нуклеации и рассматриваемой ниже, аналог такого решения из решения уравнения в частных производных возможен лишь численно. Поэтому решение строилось интерполированием между предельными случаями. В случае

$$\dot{y}_1 \ll y_1(d/dt)(\ln N_1^{(\text{source,eq})}), \quad (2)$$

отвечающем сравнительно высоким температурам, (1) имеет решение:

$$y_1 = \left( 1 + \frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \exp\left( \frac{E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1}{T} \right) \right)^{-1} \approx 1 - \frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \exp\left( \frac{E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1}{T} \right), \quad (3)$$

в противоположном случае:

$$y_1 \approx 1 - \exp\left[ - \frac{T^3}{(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1) h \dot{T}} \frac{\Omega_{\text{btn}}}{\Omega_1} \times \exp\left( - \frac{E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1}{T} \right) \right]. \quad (4)$$

Концентрация  $N_1^{(\text{source,eq})}(T)$  оценивается законом действующих масс:

$$N_1^{(\text{source,eq})} \approx N_{\text{H}_2}^{1/2} N_{\text{CH}_4} (h^2 / 2\pi m_{\text{H}_2} T)^{3/4} \times (m_{\text{CH}_3} / m_{\text{CH}_4})^{3/2} v' \exp(-E_1/T), \quad (5)$$

где  $v' \sim 1$  – отношение статусум участников правой части уравнения реакции к статусумам участников левой части реакции – слабая функция  $T$ .

Процесс, обратный к нуклеации углеродных кластеров из пара-источника – десорбция малых фрагментов из этих кластеров. Цепочка реакций, формирующих такой процесс, рассмотрена в [1]. Показано, что для кластеров алмаза эффективный активационный барьер цепочки реакций  $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$  учитывает необходимость диссоциации молекул  $\text{H}_2$  до атомарного водорода, заполняющего оборванные валентности поверхностных атомов углерода;  $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$  составляет около 6 эВ как в канале алмаза, так и в канале графита.

В такой многостадийной реакции десорбции получение решения в условиях быстро меняющейся температуры требует сильных упрощений. Приближенное выражение, описывающее динамику изменения концентрации десорбированных фрагментов в том же случае (2) и выведенное в приложении 1, имеет вид:

$$N_1^{(\text{des})} / N_1^{(\text{des,eq})} \approx \exp\left( - \frac{h \dot{T}}{T^2} \times \int_0^{s_{\text{btn}}} \frac{q_s^{(\text{des})}}{(d/ds)(q_s^{(\text{des})} + q_{a,s}^{(\text{des})})} \exp\left( \frac{q_{a,s}^{(\text{des})}}{T} \right) ds \right),$$

где  $N_1^{(\text{des,eq})}(T(t))$  – равновесная концентрация десорбированных фрагментов в предположении неизменной концентрации метана, переменная интегрирования  $s$  – номер стадии реакции,  $q_{a,s}^{(\text{des})}$  –

энергия активации стадии “ $s$ ”,  $q_s^{(\text{des})}$  – совокупная энергия диссоциации продуктов на стадии “ $s$ ”, отсчитанная от аналогичной величины для исходных реагентов процесса десорбции. Если  $q_s^{(\text{des})}$  зависит от  $s$  линейно, а энергия активации постоянна:  $q_{a,s}^{(\text{des})} = q_a^{(\text{des})}$ , то

$$N_1^{(\text{des})} / N_1^{(\text{des,eq})} \approx \exp\left( - \frac{h \dot{T}}{T^2} \frac{s_{\text{btn}}}{2} \exp\left( \frac{q_a^{(\text{des})}}{T} \right) \right). \quad (6)$$

Аналогичное выражение при условии, противоположном (2), (низкая температура) выписано в приложении 1.

При оценке равновесной концентрации фрагментов  $N_1^{(\text{des,eq})}(T)$  будем считать (как в расчете в [1]), что десорбция из алмазного или графенового кластера  $\text{C}_n\text{H}_k$  протекает по реакции  $\text{C}_n\text{H}_k + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{n-2}\text{H}_k + \text{C}_2\text{H}_4$ , где  $n$  и  $k$  – числа

углеродных и водородных атомов в кластере. Так как концентрации кластеров  $C_nH_k$  и  $C_{n-2}H_k$  близки, закон действующих масс дает

$$N_1^{(des,eq)} \approx N_{H_2}^2 (h^2 / 2\pi m_{H_2} T)^{3/2} v \exp(-q_1 / T), \quad (7)$$

где  $q_1 = E_{C_2H_4} - 2E_{H_2} + E_{C_{n-2}H_k} - E_{C_nH_k}$  — изменение совокупной энергии диссоциации участников при реакции десорбции этилена — компоненты, доминирующей среди малых десорбируемых углеводородных фрагментов; смысл константы  $v$  — тот же, что и  $v'$  в (3).

#### *Оценка момента наступления нуклеации в условиях спадающего пересыщения пара малых углеводородных кластеров*

Из (3)–(7) следует, что концентрация  $N_1^{(des)}$  экспоненциально падает с ростом  $\dot{T}$ , пересыщение — экспоненциально растет; зависимость же от  $T$  (на уровне модели) — сверхэкспоненциальная. При этом логарифм пересыщения  $\zeta = \ln S$ , составляющий величину

$$\zeta \approx \left[ \ln \frac{N_{H_2}}{N_{CH_4}} + \frac{1}{T} (q_1 - E_1) + \frac{h\dot{T}}{T^3} \left( \frac{T_s m^2}{2} \exp\left(\frac{q_a^{(des)}}{T}\right) - E_1 \exp\left(\frac{E_a - E_1}{T}\right) \right) \right], \quad (8)$$

резко падает при росте  $T$ , а его отрицательная производная  $(d\zeta/dt)_{nat}$ , связанная с естественным (natural) изменением пересыщения, столь же резко уменьшается по абсолютной величине.

Определим момент, когда  $(d\zeta/dT)_{nat}$  на кривой  $\zeta(T)$  окажется меньше по абсолютной величине, чем скорость нуклеации  $(d\zeta/dT)_{nucl}$ . Известно [4], что при больших и относительно низких пересыщениях  $(d\zeta/dT)_{nucl}$  должна описываться по-разному. В первом случае нуклеация происходит практически безбарьерно, во втором — как взрывная нуклеация со скоростью, пропорциональной  $\exp(-\Delta G_c^{(m)}/T)$  с барьером образования критического зародыша  $G_c^{(m)}$  при заранее неизвестном максимальном пересыщении; для его определения необходимо решать задачу взрывной нуклеации [5].

В нашем случае концентрация насыщенного пара над поверхностью кластеров формируется с большой задержкой, конденсация развивается со стороны предельно больших пересыщений, и начинать надо с безбарьерного случая. Запишем тогда для скорости изменения  $\zeta$  при конденсации

$$(d\zeta/dt)_{nucl} = \dot{T} (\zeta / N_1^{(source)}) (dN_1^{(source)}/dT), \quad (9)$$

и оценим убыль концентрации малых фрагментов — источника нуклеации  $dN_1^{(source)}/dt$  (индекс 1 имеет смысл условного “мономера”) скоростью димеризации:

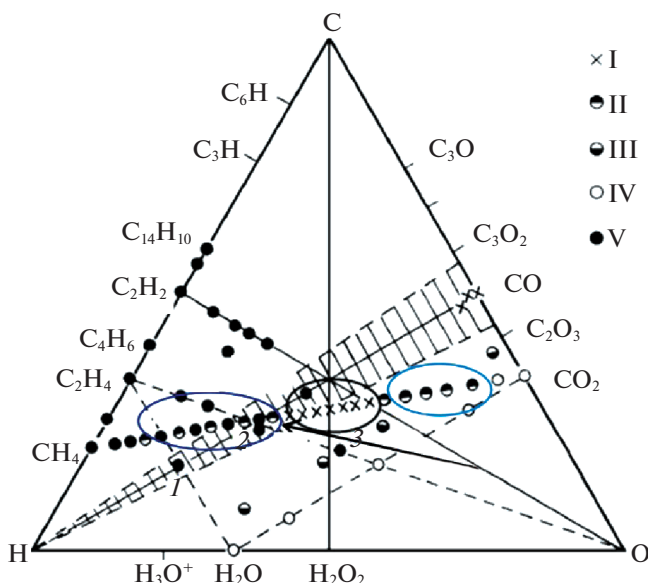
$$dN_1^{(source)}/dT = -(\sigma_{crs} v_T / \dot{T}) \times (N_1^{(source)})^2 \exp(-E_{rep}/T), \quad (10)$$

индекс  $\sigma_{crs}$  (cross section) в сечении столкновения фрагментов подчеркивает отличие от поверхностного натяжения (также обозначаемого  $\sigma$ ), энергия  $E_{rep}$  — энергия отталкивания (repulsion) при слиянии фрагментов. С учетом (2) нетрудно показать тогда, что температура  $T_{cross}$ , отвечающая пересечению кривых  $|(d\zeta/dT)_{nat}|$  и  $|(d\zeta/dT)_{nucl}|$ , зависит от  $q_a^{(des)}$  логарифмически и составляет  $\sim 1500$  К при  $\dot{T} = 1000$  К/с и концентрации  $N_{CH_4} = 100$  Тор. Смысл этого результата состоит в том, что конденсация не может начаться, пока температура не достигнет определенной величины.

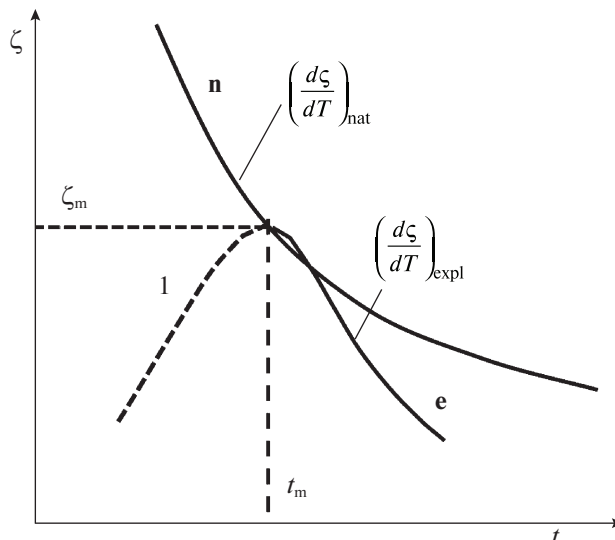
При примерном равенстве параметра  $q_a^{(des)}$  у графита и алмаза нуклеация зародышей может начаться в обоих каналах. Если у алмаза  $q_{bin}^{(eff)}$  все же несколько выше, чем у графита, условия конденсации в канале графита наступают раньше. Однако, если нуклеация кластеров графита по тем или иным причинам невозможна, практически мгновенно происходит нуклеация кластеров алмаза. Причиной невозможности может быть наличие кислорода. В MWCVD и HFCVD-синтезах именно присутствие кислорода обеспечивает выбор канала алмаза, а не графита, и связано это с тем, что более устойчивые алмазные зародыши окисляются гораздо в меньшей степени, чем графитовые — как в объеме, так и на поверхности. Этот факт виден и на хорошо известной диаграмме Бахмана (рис. 1), показывающей, что именно для синтеза алмаза присутствие значительного количества кислорода совершенно необходимо.

Поэтому естественно думать, что именно в канале алмаза и должна происходить нуклеация углеродных кластеров. Однако для более корректной оценки следует рассмотреть возможность взрывной нуклеации при любых текущих значениях  $T$  и пересыщения  $\zeta(T)$ , приняв, что эти значения отвечают некоторому метастабильному состоянию. Предыстория возникновения такого состояния могла бы лежать на рис. 2 левее момента  $t_m$ , для нашей задачи несущественна и отмечена пунктиром 1.

Таким образом, должна решаться задача релаксации метастабильного состояния с параметрами  $\zeta_m$ ,  $t_m$ ,  $T_m$ , которые ассоциируются с текущи-



**Рис. 1.** Диаграмма стехиометрических условий алмазной и графитовой поликонденсации, а также конверсии алмаза и графита окислителями (график заимствован из [7] и существенно упрощен): I (центральная область треугольника с крестиками) – образование алмаза на подложке нарастанием алмазного материала, II – графитизация алмаза (при использовании смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>), III – селективное окисление графита и сохранение алмаза, IV – полное окисление графита и алмаза, V – органика (без детализации).



**Рис. 2.** Схема оценки температуры наступления взрывной нуклеации при естественном спаде пересыщения, вызванном ростом температуры. Кривые “n” и “e” – спад логарифма пересыщения ζ: естественный спад (natural) и explosive – вызванный взрывной нуклеацией: I – фиктивная пред история возникновения метастабильного состояния с заданным логарифмом пересыщения ζ<sub>m</sub>.

ми значениями ζ, t, T. Взрывной (expl. – explosive) этап релаксации завершается в момент, когда скорость спада пересыщения |(dS/dT)<sub>expl</sub>| достигает максимума и начинает уменьшаться (нижняя стрелка на рис. 2). При полуаналитическом решении “классической” задачи нуклеации [5–7] эта скорость оценивается в предположении квадратичного закона спада ζ(T) за максимумом ζ<sub>m</sub>; тогда скорость спада ζ можно считать максимальной в момент, когда снижение фактической концентрации источника N<sub>1</sub> относительно величины N<sub>1</sub><sup>(source)</sup>, описываемой формулой (1), составляет 1–1/e: ΔN<sub>1</sub>/N<sub>1</sub><sup>(source)</sup> ≈ 1–1/e. Если взрывная стадия протекает слишком медленно по сравнению с величиной |(dζ/dT)<sub>nat</sub>|, конденсация при данном законе изменения ζ(T) невозможна. Напротив, если полуширина максимума кривой взрывной конденсации мала, конденсация определяется моментом пересечения кривых |(dζ/dT)<sub>nat</sub>(T)| и |(dζ/dT)<sub>expl</sub>(T)|.

Как и в “классической” задаче нуклеации [5–7], процесс рассчитывается из уравнения баланса концентрации вещества (углерода) в углеродных фрагментах и продуктах их нуклеации – алмазных или графитовых кластерах: убыль концентра-

ции источника N<sub>1</sub> относительно величины N<sub>1</sub><sup>(source)</sup> в (2) равна количеству сконденсированных фрагментов ΔN<sub>1</sub>:

$$N_1^{(source)} - N_1 = \Delta N_1 = \int_0^t J(\tau)g(\tau \rightarrow t)d\tau \quad (11)$$

– малых фрагментов СН<sub>n</sub>, С<sub>2</sub>H<sub>m</sub>, слияние и перестройка которых формируют зародышевый кластер. Будем для простоты полагать, что концентрация источника нуклеации алмазных или графитовых кластеров меняется незначительно и описывать поток кластеров J [см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>] через узкое место в пространстве размеров (x<sub>c</sub>, ΔG<sub>c</sub>) в (11) одним из вариантов формулы Зельдовича. Будем исходить из квазистационарного подхода, считая, что поток мгновенно отслеживает изменение пересыщения, а плотность пространственного потока фрагментов на растущий зародыш определяется кнудсеновским выражением 1/4N<sub>1</sub>v<sub>T</sub>:

$$\begin{aligned} J^{-1} &= (1/N_1) \sum_{g=1}^{\infty} (w_g \Omega_g)^{-1} \approx \\ &\approx (\pi N_1^2 v_T)^{-1} (4\pi c/3g_c)^{2/3} \int_1^{\infty} dg/\Omega_g; \\ J &\approx \frac{N_1^2 v_T}{6Sc} \left(\frac{4\pi c}{3}\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{T}\right) \sqrt{\frac{2\pi T \Theta \sigma_1}{(\sigma_1 - \zeta T)^2}} \end{aligned} \quad (12)$$

где  $c$  – концентрация атомов углерода в конденсированной фазе углерода,  $v_T$  – тепловая скорость частиц источника; в знаменатель “руками” добавлен фактор Кортни – пересыщение  $S$ . Критический барьер нуклеации  $\Delta G_c$  определялся в [1] минимизацией изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_g$  ансамбля из  $g$  атомов при возникновении из них кластера [1]:

$$\Delta G_g = \sigma_1 g (1 + \varpi x)^{-1} - g \zeta T, \quad \text{где}$$

$$\varpi = (36\pi)^{-1/3} \approx 0.207, \quad x = g^{1/3}.$$

Второй множитель в подынтегральном выражении в (11) – скорость роста числа атомов  $g$  в кластере:

$$\frac{dg}{dt} = 4\pi r_g^2 c \frac{dr_g}{dt} = N_1 v_T \pi r_g^2, \quad (13)$$

откуда следует, что радиус кластера  $r_g$  растет как

$$r_g = \frac{N_1 v_T t}{4c} + r_c, \quad \text{и при } r_g \gg r_c$$

$$g = \frac{4}{3} \pi c \left( \frac{N_1 v_T t}{4c} \right)^3 = \frac{\pi N_1^3 v_T^3 t^3}{48c^2}.$$

Таким образом, оба множителя под интегралом в уравнении (12) определены. Техника сведения уравнения (11) к системе алгебраических уравнений в [5–7] состоит в одно- и затем двукратном дифференцировании по времени и замыканию системы уравнением для равновесной концентрации пара-источника. В данном случае в этих процедурах нет необходимости. Стартовые пересыщения и температура являются параметрами, а подынтегральную функцию в (12) можно записать, выделяя степени  $N_1$  и учитывая отличие  $N_1$  от  $N_1^{(\text{source})}$  в результате нуклеации кластеров и перехода в них части газа-источника к моменту  $t$ :

$$J(\tau)g(\tau, t) = \theta \sum_{p=0}^5 \left[ C_5^p \left( -\frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \times \right. \\ \left. \times \exp \left( [p(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1) - (\Delta G_c + 5E_1)]/T - \zeta \right) \times \right. \\ \left. \times (t - \tau)^3, \right] \quad (14)$$

где  $\Delta G_c = \sigma_1 x_c^4 / (4T)$ ,  $C_5^p$  – факториальный множитель в биноме Ньютона,

$$\theta = \frac{\pi v_T^4}{288c^3} \left( \frac{4\pi c}{3} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{2\pi T \varpi \sigma_1}{(\sigma_1 - \zeta T)^2}} \times \\ \times \left[ N_{\text{H}_2}^{1/2} N_{\text{CH}_4} \left( \frac{h^2}{2\pi m_{\text{H}_2} T} \right)^{3/4} \left( \frac{m_{\text{CH}_3}}{m_{\text{CH}_4}} \right)^{3/2} v' \right]^5. \quad (15)$$

Каждое из пяти слагаемых суммы в выражении (14) имеет вид

$$\theta C_5^p \left( -\frac{E_1}{T^3} h \dot{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \exp(-f_p)(t - \tau)^3,$$

где

$$f_p = [(\Delta G_c + 5E_1) - p(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1)]/T + \zeta \quad (16)$$

резко меняющаяся функция  $\zeta$ . Так как структура слагаемых одинакова, поэтому приведем для краткости результат решения уравнения (11), учитывая лишь одно из них – при  $p = 0$ : максимальная скорость спадания логарифма пересыщения за максимумом нуклеации составляет

$$\left( \frac{d\zeta}{dT} \right)_{\text{expl}} = -(\dot{T})^{-1} \sqrt{\frac{8}{g_c^{(m)}} \left( \frac{\theta}{2\Delta N_1} \right)^{1/2}} \exp(-f_0^{(m)}/2), \quad (17)$$

где  $f_0^{(m)} = \zeta_m + \Delta G_c^{(m)}/T_m$ ,  $\Delta G_c^{(m)} = \sigma_1 \varpi (x_c^{(m)})^4 / 4$ , верхний либо нижний значок “ $m$ ” отвечает критическим параметрам в момент максимального пересыщения. Результат (17) получен в приложении 2.

Из сравнения типичных кривых  $(d\zeta/dT)_{\text{nat}}$  и  $(d\zeta/dT)_{\text{expl}}$  (рис. 3) видно, что условие  $|(d\zeta/dT)_{\text{nat}}| \geq |(d\zeta/dT)_{\text{expl}}|$  как для графита, так и для алмаза выполняется в узком диапазоне температур – не более нескольких десятков К. При этом температура в точке пересечения кривых  $|(d\zeta/dT)_{\text{nat}}|$  и  $|(d\zeta/dT)_{\text{expl}}|$  весьма слабо зависит от производной  $\dot{T}$  – кривые (точнее, почти прямые) 1 и 2 на рис. 4 отвечают весьма сильно различающимся значениям  $\dot{T} = 800$  и  $1300$  К/с). Однако отметим, что модель изначально построена для больших значений  $\dot{T}$  и результат нельзя экстраполировать к  $\dot{T} \rightarrow 0$ .

Напротив, как следует из того же рис. 4, момент наступления нуклеации сильно зависит от величины  $q_a^{(\text{des})}$ . Естественно считать, что она ведет себя аналогично величине  $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$ , отличие которой в каналах алмаза и графита, как получено нами в [1], лежит в пределах разброса исходных кластеров и методах их расчета. Положим, однако, что  $q_a^{(\text{des})}$  в точности равно  $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$  и несколько выше алмаза, чем у графита:  $q_a^{(\text{des}, \text{diam})} = 6.4$  эВ,  $q_a^{(\text{des}, \text{graph})} = 6.0$  эВ. Тогда условия нуклеации в канале графита достигаются при несколько меньшей температуре, т.е. в более ранний момент времени, и можно было бы ожидать нуклеации графитовых кластеров. Однако требование неокисления малых кластеров устанавливает между условиями синтеза графитовых и алмазных кластеров обратное соотношение. Его можно учесть, оценив скорость роста числа частиц в кла-

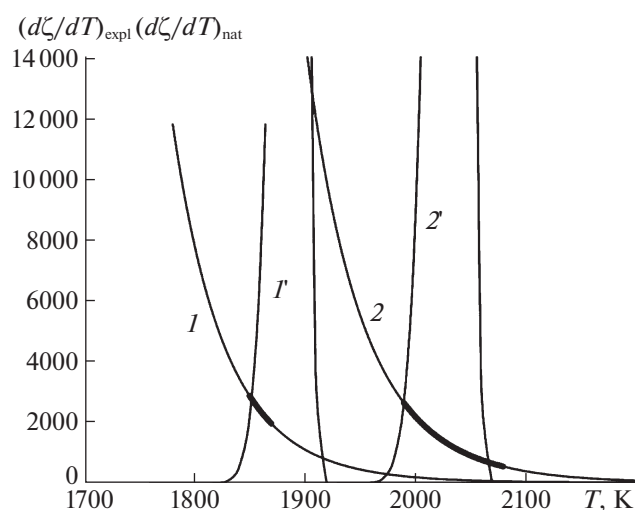


Рис. 3. Изменения скорости спадания логарифма пересыщения в канале графита (1, 1') и алмаза (2, 2'); 1, 2 — естественного спада за счет роста температуры, 1', 2' — спада, вызванного взрывной нуклеацией кластеров.

стере (хотя бы на уровне капельной модели) уравнением:

$$\begin{aligned} dg/dt \sim & \\ \sim & (N_1 v_T^{(1)} \sigma_{crs}^{(1)} - N_{ox} v_T^{(ox)} \sigma_{crs}^{(ox)} \exp(-E_{ox}/T)) g^{2/3}, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $N_{ox}$  — концентрация окислителя,  $v_T^{(1)}$ ,  $\sigma_{crs}^{(1)}$ ,  $v_T^{(ox)}$ ,  $\sigma_{crs}^{(ox)}$  — тепловые скорости и газокинетические сечения столкновения кластера с фрагментом и окислителем, соответственно,  $E_{ox}$  — барьер активации в реакции окисления углеродного кластера, сопровождающейся появлением фрагмента типа CO<sub>x</sub>, а первое слагаемое содержит концентрацию источника  $N_1$ , т.е. пропорционально  $\exp(\zeta)$ . Углеродный кластер будет расти, если правая часть (18) положительна. Для этого необходимо выполнение условия

$$\zeta \geq \ln(N_{ox}/N_{CH_4}) - (E_{ox} - E_{btm}^{(diss)} - E_1)/T + \text{Const.}$$

На “графитовой” кривой на рис. 3 ему удовлетворяет совсем короткий участок изменения температуры (жирный участок кривой на кривой 1), на “алмазной” кривой (кривой 2) — существенно более протяженный. Смысл этого результата состоит в следующем. Разность эффективных энергий окисления  $E_{ox}^{(diam)} - E_{ox}^{(graph)}$  между алмазным и графитовым каналами значительно больше аналогичной разности узких мест десорбции малых углеводородных фрагментов  $q_a^{(des, diam)} - q_a^{(des, graph)}$  [1]. Таким образом, энергия окисления графитовых кластеров  $E_{ox}^{(graph)}$  в (18) существенно меньше, и их возникновение требует более высокого пере-

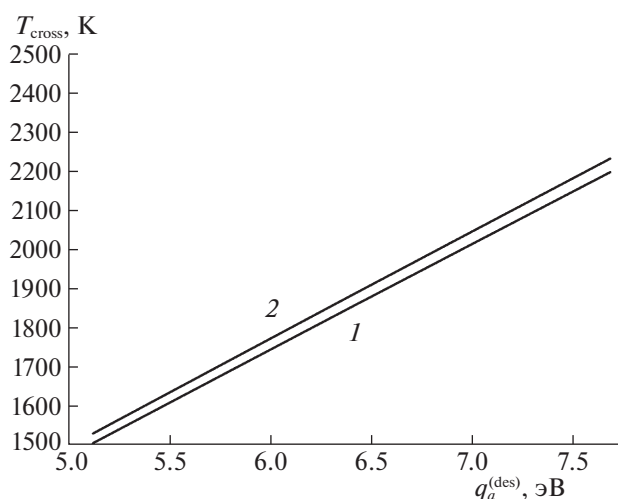


Рис. 4. Зависимости температуры наступления нуклеации от энергии активации десорбции с поверхности алмазного кластера, рассматриваемой как варьируемый параметр. Скорость роста температуры  $T$  на кривых 1, 2 составляет (К/с): 1 — 800, 2 — 1300.

сыщения. При возникновении алмазных зародышей энергия окисления значительно ниже, ниже может быть и допустимое пересыщение, фактически же оно оказывается выше, чем в графитовом канале (рис. 5), а возникающие алмазные кластеры — жизнеспособными.

Таким образом, при рассмотрении синтеза углеродных кластеров при резком росте температуры возникновение зародышей алмазов выгоднее, чем зародышей графита. Как уже сказано выше, модель указывает на рост температуры нуклеации

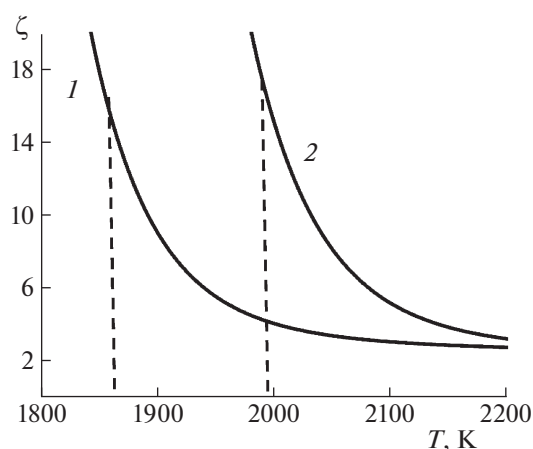


Рис. 5. Изменения величины  $\zeta = \ln S$  в канале графита (1) и алмаза (2) при росте температуры (момент начала нуклеации отмечен для обоих каналов пунктиром). Началу нуклеации алмазных кластеров соответствует несколько более высокое пересыщение.

$T_{\text{cross}}$  по мере роста  $\dot{T}$  (рис. 4). С ростом  $\dot{T}$  уменьшаются также концентрация алмазных зародышей  $N_{\bar{g}}^{(\text{diam})}$  и “контрастность”  $N_{\bar{g}}^{(\text{diam})}/N_{\bar{g}}^{(\text{graph})}$  – отношение концентраций кластеров некоторого среднего размера  $\bar{g}$ . Обе эти величины определялись на том же оценочном уровне, что и (18):

$$dN_{\bar{g}}/dt = aS^2 \exp(-2E_1/T) - bN_{\text{Ox}}N_{\bar{g}} \exp(-E_{\text{Ox}}^{(\text{diam})}/T), \quad (19)$$

где  $a$  и  $b$  – константы, универсальные (но различные, разумеется) для графита и алмаза. Тогда на завершающем этапе нуклеации, когда левая часть (19) обращается в ноль, концентрация алмазных зародышей

$$N_{\bar{g}} \sim \exp((E_{\text{Ox}}^{(\text{diam})} - 2E_1)/T), \quad (20)$$

уменьшается с ростом температуры, как и отношение

$$\begin{aligned} N_{\bar{g}}^{(\text{diam})}/N_{\bar{g}}^{(\text{graph})} &\sim (S_{\text{diam}}^2/S_{\text{graph}}^2) \times \\ &\times \exp((E_{\text{Ox}}^{(\text{diam})} - E_{\text{Ox}}^{(\text{graph})})/T), \\ E_{\text{Ox}}^{(\text{diam})} &> E_{\text{Ox}}^{(\text{graph})}. \end{aligned}$$

Число атомов  $g$  в алмазном кластере с ростом  $T$  также становится меньше в силу условия (19): кластеры менее интенсивно растут и быстрее окисляются.

После нуклеации кластеров, протекающей в температурном интервале в несколько десятков К, эти кластеры могут сохраняться лишь при условии перехода от роста к снижению температуры в направлении подложки. Такой переход как в методе HFCVD, так и в MWCVD, действительно происходит. В MWCVD он достигается тем, что пучность колебаний электрического поля, где концентрация поля максимальна, всегда располагается на некотором расстоянии от подложки. Оценку температуры нуклеации углеродных кластеров в 1900–2000 К в самосогласованном решении следует соотносить с температурой подложки  $T_s$  и газовой температурой  $T_g$ , характерными для процесса CVD. Оценка получается явно завышенной по сравнению с известными значениями  $T_s$  и  $T_g$ . Однако в процессе HFCVD она хорошо соответствует температуре раскаленной проволоочки. Что касается типичных условий MWCVD-синтеза алмаза, активированного плазмой СВЧ-разряда и протекающего в быстром потоке газа, то единая температура тяжелой компоненты  $T_g$ , электронов  $T_e$  и колебаний  $T_v$  в углеродных кластерах установиться не успевает. В то же время различные составляющие процесса синтеза углеродных зародышей чувствительны к различным температурам.

Для малых кластеров и для водорода в равновесных распределениях и вероятностях реакций

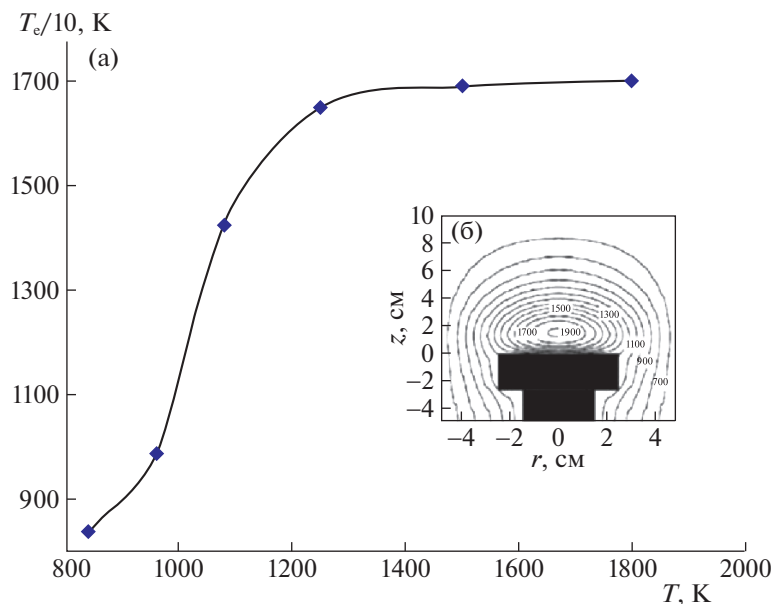
эффективную температуру  $T_{\text{eff}}$  можно оценивать как среднюю геометрическую температур  $T_g$  и  $T_e$ . Если позаимствовать предэкспоненту в прямой реакции диссоциации  $\text{H}_2$  из результатов численных расчетов в изотермической водородной плазме [8, 9] и знать независимое соотношение между  $T_g$  и  $T_e$ , можно найти эти величины порознь и соотнести  $T_g$  с известными температурами синтеза алмаза. Для оценки соотношения  $T_g$  и  $T_e$  можно использовать результаты расчета чисто водородной плазмы, имитировавшего газодинамику MWCVD в геометрии синтеза алмаза [10, 11].

Распределение  $T_e(\mathbf{r})$  из [11] приведено на вставке рис. 6; сам же рис. 6 восстанавливает зависимость  $T_e(T)$  из распределений  $T(\mathbf{r})$  и  $T_e(\mathbf{r})$ . Хотя расчет [11] проводился при определенной СВЧ-мощности, генерирующей плазму, скорости потока и геометрии электродов, динамика изменения соотношения  $(T_e - T)$  полагалась универсальной. Тогда при эффективной температуре наступления нуклеации в ~2000 К газовая температура лежит ниже 1000 К. Как и должно быть, это значение несколько выше температуры подложки, типичной для синтеза алмаза. Оценки показывают, далее, что  $T_{\text{eff}}$ , найденная выше, отвечает соотношению между  $T_g$  и  $T_{\text{eff}}$  и в том случае, если понимать под  $T_{\text{eff}}$  характерную колебательную температуру кластеров  $T_v$ . Действительно, отличия  $T_v$  от  $T_g$  определяются не изотермическими эффектами нуклеации в малых кластерах:  $T_v$  выше, чем  $T_g$ , за счет адсорбции фрагментов из пересыщенного пара и выделения теплоты десорбции, при этом выравнивание температур идет за счет неупругих столкновений кластера с молекулами водорода. Тогда скорость  $(d/dt)(T_v - T_g)$  изменения разности температур  $T_g$  и  $T_v$  можно оценить соотношением

$$\begin{aligned} 3g(T_v - T_g)'_i &= (1/4)A_g v_T^{\text{CH}_3} (N_1 q_1 (1 - S^{-1}) - \\ &- N_{\text{H}_2} \sqrt{m_{\text{H}_2}/m_{\text{CH}_3}} (2m_{\text{H}_2}/m_g)(T_v - T_g)), \end{aligned}$$

где  $v_T^{(\text{CH}_3)}$  – тепловая скорость метильных радикалов,  $A_g$  – площадь поверхности кластера, оцениваемая как половина произведения числа поверхностных атомов кластера  $g_0(g)$  на площади неплоской гексагональной ячейки  $A_1$ , включающей два атома углерода. Приравнявая на уровне оценки логарифмические производные от  $T_v - T_g$  и от  $T_g$ , получим

$$\begin{aligned} (T_v - T_g)/q_1 \approx ((A_g/4)v_T^{(\text{CH}_3)} N_1) &\left( 3g(\dot{T}/T) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} A_g (m_{\text{H}_2}/m_{\text{CH}_3})^{3/2} v_T^{(\text{CH}_3)} N_{\text{H}_2} (2m_{\text{CH}_3}/m_g) \right)^{-1}. \end{aligned}$$



**Рис. 6.** Зависимость электронной температуры от газовой в газоплазменном потоке водородной плазмы, обтекающем подложку, по данным расчета [11].

В различных режимах  $T_g$  оказывается меньше  $T_v$  в 1.5–2 раза.

Таким образом, применительно к типичным условиям эффективного CVD- метода синтеза алмазов (PECVD или HFCVD), т.е. резкому росту температуры вблизи поверхности подложки — справедлив критерий быстрого нагрева для условий предпочтительной нуклеации углеродных кластеров по пути алмаза, а не по пути графита. Критерий состоит в резком росте температуры во времени (или роста с координатой в условиях быстрого потока газа). При этом абсолютное значение  $T$  составляет около 1000 К, что существенно ниже типичных температур графитизации.

Причина необходимости быстрого нагрева состоит в том, что концентрация источника нуклеации — малых фрагментов, формирующих строительный материал углеродных зародышей из метан-углеродно-кислородной смеси, растет с ростом температуры практически безынерционно, а концентрация тех же фрагментов как насыщенного пара над поверхностью растущего кластера — гораздо медленнее.

Поэтому синтез углеродных кластеров, как графитового, так и алмазного типа происходит в условиях огромного вначале, но быстро спадающего затем пересыщения. При этом пересыщение пара малых углеродных фрагментов, стимулирующих конденсацию, значительно больше в канале алмаза, нежели графена (или графита). Кроме того, при наличии окислителя скорость окисления алмазных зародышей значительно ниже, чем графитовых. Оба эти результата связаны с

тем, что и окисление, и десорбция углеродных фрагментов с поверхности алмазных кластеров сопровождается разрывом большого числа углеродных связей.

В проведенном рассмотрении подложка как таковая не участвует; зародыши алмаза, возникающие в газовой фазе, оседают на подложке в готовом виде. Однако критерий быстрого нагрева играет важную роль в технологии CVD-синтеза алмаза на любых подложках. Потому, считая идеологию CVD-синтеза алмазов массивных алмазов высокого качества принципиально исчерпанной, можно применить этот критерий к другим возможностям получения алмазов. Идея нестационарной динамики температуры и возможность с ее помощью управлять каналами газозольной конденсации может сработать в условиях такого синтеза, но не на подложке, а в объеме среды, исключающей свободный рост алмаза. Такая задача рассмотрена в заключительной части нашего рассмотрения — работе [12].

#### Приложения

##### 1. Скорость многостадийной реакции десорбции малых фрагментов с поверхности кластера

Уравнение для относительной (по отношению к равновесной) концентрации  $y_s$  промежуточного продукта реакции на стадии “s” можно записать в диффузионном приближении как

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_s^{(0)} y) = \frac{\partial}{\partial s} \left( w_s N_s^{(0)} \frac{\partial y}{\partial s} \right), \quad (1s)$$



где  $w_s$  – вероятность прямой реакции на стадии “s”,  $N_s^{(0)}$  – равновесная концентрация кластеров на стадии “s”. Если учесть, что  $\partial \ln N_s^{(0)}/\partial t = (q_s/T^2)\dot{T}$ ;  $\partial \ln(w_s N_s^{(0)})/\partial s = -(\partial(q_s + q_{a,s})/\partial s)/T$  (где  $q_s$  – совокупная энергия диссоциации продукта на стадии “s” относительно продукта “0”) и принять для оценок решение Зельдовича [8], т.е. решение уравнения (1s) без левой части, то в области узкого места многостадийной реакции  $s_{\text{btн}}$  соотношение порядков величины  $y$  и ее производных:

$$y(s_{\text{btн}}) = \left( \int_{s_{\text{btн}}}^{\infty} ds (w N_s^{(0)})^{-1} \right) \left( \int_0^{\infty} ds (w N_s^{(0)})^{-1} \right)^{-1} \sim \frac{1}{2},$$

$$\partial y/\partial s \sim 1/2s_{\text{btн}}, \quad \partial^2 y/\partial s^2 \sim 1/2s_{\text{btн}}^2.$$

Так как  $s_{\text{btн}}$  велико, член с первой производной в правой части доминирует:

$(\partial \ln(w_s N_s^{(0)})/\partial s)(\partial y/\partial s) \gg \partial^2 y/\partial s^2$ , и при  $q_s > T$  (1s) превращается в уравнение первого порядка в переменных  $(t,s)$ :

$$\dot{y} + \frac{q_s^{(\text{des})}}{T^2} \dot{T} y = \frac{(d/ds)(q_s^{(\text{des})} + q_a^{(\text{des})}(s))}{h} \times \exp\left(-\frac{q_a^{(\text{des})}(s)}{T}\right) \frac{\partial y}{\partial s}, \quad (2s)$$

(где энергии  $q$  дополнительно снабжены для конкретности верхним значком “des”, конкретизирующим описываемый процесс десорбции).

Если принять, как и в (2), что производную  $\dot{y}$  в левой части (2s) можно отбросить, получаем обыкновенное дифференциальное уравнение от  $s$ , имеющее при  $q_s^{(\text{des})} > T$  решение

$$y(s) \approx y(s=0) \times \exp\left(-\frac{h\dot{T}}{T^2} \int_0^s \frac{q_s^{(\text{des})}}{(d/ds')(q_s^{(\text{des})} + q_{a,s'}^{(\text{des})})} \exp\left(\frac{q_{a,s'}^{(\text{des})}}{T}\right) ds'\right); \quad (3s)$$

в области узкого места следует положить  $s = s_{\text{btн}}$ .

Возможность пренебречь производной  $\dot{y}$  определяется условием

$$\dot{y} / \left( (q_s^{(\text{des})}/T^2) \dot{T} y \right) \approx \left( h\dot{T} q_a^{(\text{des})} s_{\text{btн}}^2 / 2q_s^{(\text{des})} T^2 \right) \times \exp(q_a^{(\text{des})}/T) \ll 1. \quad (4s)$$

При энергии активации в 5 эВ это условие выполняется при температурах выше 0.15 эВ, и эта температура лежит в интересной нам области нуклеации углеродных кластеров. При условии,

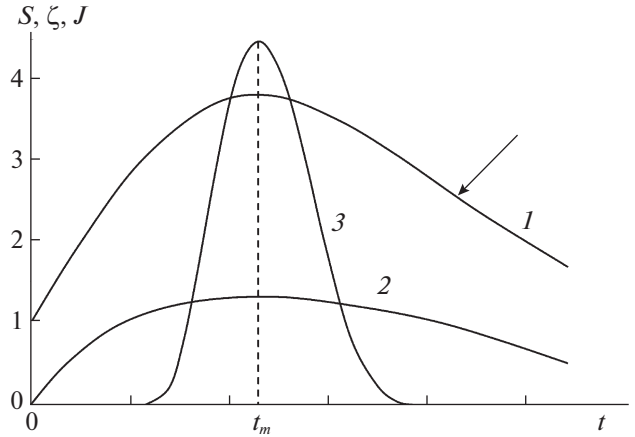


Рис. 7. Иерархия характерных времен, заложенная в традиционную модель взрывной стадии нуклеации [8, 9]. Кривые 1 и 2 – пересыщение  $S$  и  $\zeta = \ln S$ ;  $J$  – плотность потока генерируемых кластеров через узкое место в пространстве размеров. Масштаб величины потока – условный. Стрелкой отмечен момент максимальной скорости спадания пересыщения.

противоположном (4s), решение имеет вид произвольной функции от аргумента

$$s - \left[ (dq_s^{(\text{des})}/ds) T^2 / h\dot{T} q_{a,s}^{(\text{des})} \right] \exp(-q_a^{(\text{des})}/T), \quad (5s)$$

например,  $y(\phi) = \exp(-\phi^2)$ , спадающей в начальный момент времени в  $e^2$  раз на интервале изменения  $s$  от 0 до 1. Зависимость такого вида нетрудно сшить с (3s), например, на интервале значений величины  $\left( h\dot{T} q_a^{(\text{des})} s_{\text{btн}}^2 / 2q_s^{(\text{des})} T^2 \right) \exp(q_a^{(\text{des})}/T)$  от 1/2 до 2 по значению и производной.

2. Как и в классической задаче взрывной нуклеации, интеграл в правой части (11) берется методом перевала. Для этого показатель экспоненты в функции  $f$  раскладывается по степеням  $(\zeta_m - \zeta)$  до квадратичного члена, а сама разность – по степеням разности  $t_m - t$ , где  $t_m$  – момент достижения максимума  $\zeta = \zeta_m$ . Такой подход возможен, если в окрестности максимума экспонента функции “минус  $f$ ” меняется резко по сравнению с самим  $\zeta$  (рис. 7). При переменной температуре необходимо еще дополнительное условие: температура должна меняться гораздо более полого, чем  $\zeta$ . Тогда  $\exp(-f_0(\tau)) = \exp(-f_0^{(m)}) \exp((\alpha/2 - \sigma_1 \Phi(x_c^4))_n(t=t_m)/6T^{(m)})(\tau - t_m)^2)$ , где  $\alpha = |\zeta''_n(t=t_m)|$ .

С использованием определений, введенных ранее, экспонента подынтегрального выражения в (14) имеет гауссову форму

$$\exp(-f_0) = \exp(-f_0^{(m)}) \exp[-\gamma(t_m - \tau)^2], \quad (6s)$$

$$\gamma = (\alpha/2)(g_c^{(m)}/2 - 1),$$

а  $J(\tau)g(\tau, t_m) = \theta \exp(-f_0^{(m)}) \exp[-\gamma(t_m - \tau)^2](t_m - \tau)^3$ .

В момент максимума  $t_m$  интеграл  $\int_0^{t_m} J(\tau)g(\tau, t) d\tau \approx \theta \exp(-f_0^{(m)}) \int_0^{\infty} \exp[-\gamma\tau^2] \tau^3 d\tau$ , а к моменту завершения взрывной стадии нуклеации (когда  $\Delta N_1 = N_1/2$ ), (11) приобретает вид

$$\Delta N_1 = \theta \exp(-f_0^{(m)}) / \gamma^2.$$

При учете всех экспонент этот результат заменяется на

$$\Delta N_1 = (\theta/\gamma^2) \sum_{p=0}^5 C_5^p \left( -(E_1 h \dot{T} / T^3) (\Omega_1 / \Omega_{\text{btn}}) \right)^p \times \exp(-f_p^{(m)}), \quad (7s)$$

где  $f_p^{(m)} = [(\Delta G_c^{(m)} + 5E_1) - p(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1)] / T + \zeta_m$ .

По (7s) из известных  $\Delta N_1$  и  $f_m$  находится полуширина кривой пересыщения, входящая в множитель  $\gamma$ , и скорость спадания  $\zeta$  за максимумом нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // ЖФХ. 2021. Вып. 11. В печати.
2. 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. 235 с.
3. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
4. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
5. Райзер Ю.П. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 6 (12). С. 1741.
6. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 5. С. 982.
7. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 6. С. 1197.
8. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
9. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
10. Butler J.E., Mankelevich Y.A., Cheeseman A. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. № 21. 364201. P. 1.
11. Hassouni K., Lombardi G., Duten X. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2006. № 15. P. 117.
12. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К., Орешко И.В. // ЖФХ. 2021. Вып. 1. В печати.