

УДК 537.534.2

## ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОТОКА ГАЗОВОЙ СМЕСИ $H_2 + CH_4$

А. А. Емельянов, А. К. Ребров, И. Б. Юдин

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mails: alemelyanov@gmail.com, rebrov@itp.nsc.ru, yudinib@gmail.com

Экспериментально изучен процесс синтеза алмазоподобных покрытий из высокоскоростного потока газовых смесей в режимах течения от свободномолекулярного до континуального со скоростями потока от сотен до тысяч метров в секунду при различных удельных расходах и температурах в случае активации газов на горячих поверхностях. Исследовано осаждение углеродных пленок при низком (менее 0,15 Па) и высоком (2600 Па) давлениях из смеси водорода и метана. Проведено прямое статистическое моделирование течения водорода в соответствии с условиями эксперимента с заданными температурами поверхностей и химическими превращениями на них. Установлено, что полученные при высоком давлении покрытия содержат характерные для алмаза частицы, а также необычные включения в виде призм с гексагональным сечением.

**Ключевые слова:** алмазоподобные пленки, газоструйное осаждение, прямое статистическое моделирование.

Исследования синтеза углеродных пленочных алмазоподобных наноструктур обусловлены использованием наноструктурных материалов, которые должны иметь высокую твердость, малый коэффициент трения, прозрачность в видимой области спектра, высокую теплопроводность, хорошие диэлектрические свойства, быть химически инертными и биологически совместимыми, кроме того, для них должна существовать возможность создания структур с проводимостью  $n$ -типа. Этим объясняется появление большого количества работ (более 1000 в последние годы), посвященных изучению различных проблем осаждения углеродных пленок. Направления исследований, их результаты изложены в ряде обзорных работ [1–6]. Одним из лучших методов осаждения пленок углерода, имеющего кристаллическую или аморфную структуру, в широком диапазоне  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизаций при достаточно малых скоростях роста является осаждение из паровой фазы с активацией на горячей проволоке (метод HWCVD или Cat-CVD). Этот метод имеет ограничения по диапазону значений массового расхода и давлений в камере осаждения.

Новые подходы можно реализовать при использовании струйных течений, взяв за основу идеи метода HWCVD [7–9]. В условиях газоструйного осаждения углеродных пленок, когда активатором газовой фазы служит высокотемпературная проницаемая преграда, происходят разрушение сверхзвукового потока и рассеяние активированных компонентов газовой смеси. Эти явления были обнаружены с использованием прямого статистического моделирования высокоскоростного течения сквозь нагретую металлическую сетку [10, 11]. Для реализации газоструйного осаждения разработан реактор, важней-

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 14-08-31399, 14-08-00839).

© Емельянов А. А., Ребров А. К., Юдин И. Б., 2014

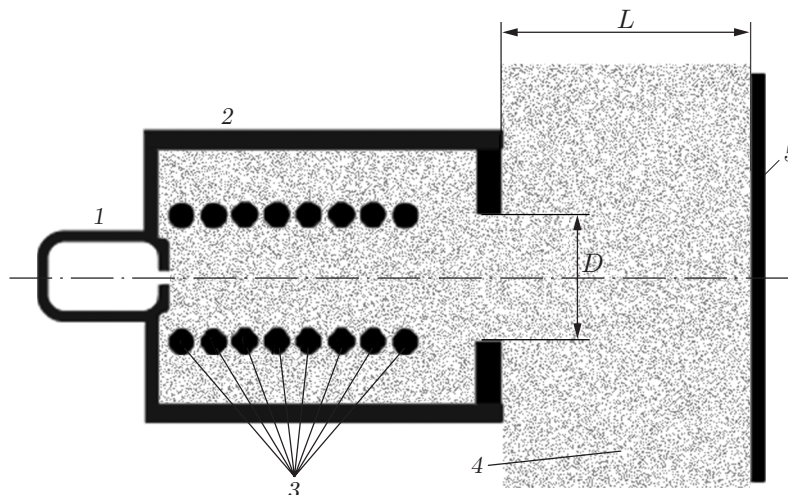


Рис. 1. Схема активатора, используемого для газоструйного осаждения алмазоподобных пленок ( $L = 10$  мм,  $D = 5$  мм):

1 — форкамера, 2 — экран, 3 — вольфрамовая спираль, образующая канал, 4 — вакуумная камера, 5 — подложка, заштрихованная область — газодинамический тракт

шим элементом которого является плотная вольфрамовая спираль, окруженная экраном из высокотемпературной керамики. Спираль образует канал, имеющий каталитическую поверхность (рис. 1), в котором активация газовой смеси  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  происходит фактически без потери активированных компонентов [8]. Целью данной работы является исследование процесса осаждения углеродных пленок при низком (менее 0,15 Па) и высоком (2600 Па) давлениях в камере осаждения в потоке смеси водорода и метана.

При анализе течения газа через активатор при заданном давлении и температуре, равной температуре окружающей среды, необходимо исследовать влияние геометрии канала, температуры поверхностей, степеней диссоциации газов и коэффициентов аккомодации.

На рис. 1 показана схема активатора, используемого для газоструйного осаждения пленок. Спираль образует канал, в котором происходит сверхзвуковое расширение газовой смеси  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ , истекающей из звукового сопла диаметром 0,5 мм с температурой торможения 800 К. После активации газ распространяется в область между реактором и подложкой. Система установлена в вакуумной камере объемом около 1 м<sup>3</sup>, откачиваемой диффузионным и форвакуумным насосами или только форвакуумным насосом. Описываемый метод имеет весьма широкий диапазон условий: температура вольфрамовой проволоки 2100 ÷ 2500 К, температура подложки 300 ÷ 1300 К, давление в вакуумной камере (камере осаждения) от 0,01 до 6000 Па, объемный расход водорода 50 ÷ 2000 нсм<sup>3</sup>/мин, молярная доля  $\text{CH}_4$  в смеси с водородом от 0,005 до 5, расстояние от подложки до реактора 5 ÷ 30 мм. В экспериментах возможна подача любой смеси углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и др.) и газов-носителей ( $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ). В качестве материала подложки могут использоваться молибден, сталь, кремний и другие металлы и неметаллы; подложка может устанавливаться под углом к потоку, составляющим от 0 до 90°. Некоторые показатели, в частности вариации массового расхода и давления в камере, свидетельствуют о том, что разрабатываемый метод имеет преимущества по сравнению с классическим методом HWCVD.

Результаты предварительных экспериментов [8, 11] показывают, что в описанных выше условиях эксперимента можно осаждать тонкие углеродные пленки любого состава (от графитовых до алмазных). Не исключена возможность получения пленок с новыми неиз-

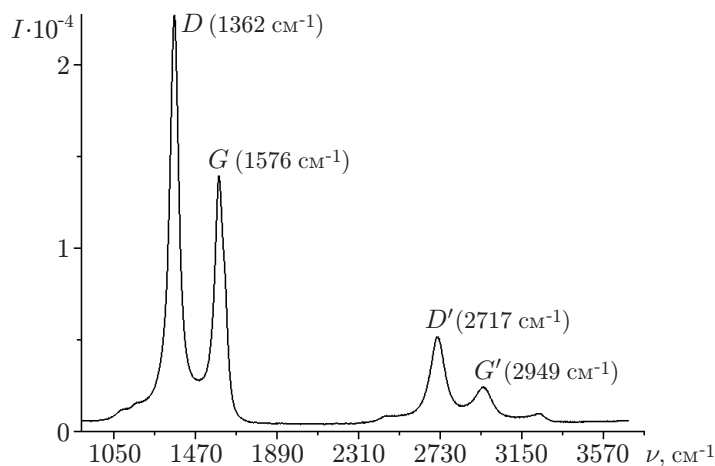


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света для покрытия, полученного при малых давлениях и расходах компонентов:

$D$  — пики, соответствующие наличию мелкодисперсной углеродной фазы,  $G$  — пики, соответствующие всем  $sp^2$ -связям углеродных молекул

вестными свойствами. Необычные для метода HWCVD условия формирования наноалмазных структур также являются неисследованными.

Осаждение проводилось при давлении в вакуумной камере 0,013 Па, температуре в реакторе 2400 К, расходе водорода 100 нсм<sup>3</sup>/мин, расходе метана 1 нсм<sup>3</sup>/мин, температуре молибденовой подложки 1100 К, расстоянии от реактора до подложки 10 мм. Время осаждения составляло 3 ÷ 6 ч при скоростях роста пленки около 0,5 мкм/ч. Перед экспериментом проводилась обработка поверхности для создания центров роста алмазной фазы: полировка на наждачном круге (размер зерна 7 мкм), промывка в смеси этилового спирта и ацетона в соотношении 1 : 1, натирание поверхности алмазным порошком с размером зерен 1 ÷ 3 мкм. После проведения обработки подложка тщательно промывалась этиловым спиртом.

Спектр комбинационного рассеяния света для покрытий, полученных при малых расходах и низком давлении (рис. 2), зарегистрирован прибором Т64000 (Horiba Jobin Yvon) при использовании лазера с длиной волны 514,5 нм. Наличие четко выраженных пиков  $D$  (на частоте 1362 см<sup>-1</sup>) и  $G$  (на частоте 1576 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о преобладании  $sp^2$ -гибридизации в конфигурации углеродной структуры. Соотношение углеродных пиков — относительно малая ширина (100 см<sup>-1</sup>) и превышение пика  $D$  в 1,8 раза — свидетельствует о наличии мелкодисперсной кристаллической фазы, так называемого стекловидного углерода. Обычный для алмаза пик на частоте 1333 см<sup>-1</sup> не зафиксирован.

При осаждении с большими расходами давление в вакуумной камере составляло 2600 Па, объемный расход водорода — 1500 нсм<sup>3</sup>/мин, объемный расход метана — 10 нсм<sup>3</sup>/мин. Температура в реакторе приблизительно равна 2400 К, расстояние от подложки до реактора 10 мм. Предварительно поверхность подложки подвергалась такой же обработке, как и в экспериментах при низком давлении. Осаждение происходило в течение 3 ч, скорость увеличения размера кристаллитов составляла 1,3 мкм/ч. Давление было таким же, как при использовании метода HWCVD, но удельный массовый поток значительно больше.

На рис. 3 показан рамановский спектр, получаемый при возбуждении покрытия лазерным излучением на частоте 514,5 нм (кривая 1). На длине волны, равной 1337 см<sup>-1</sup>, имеется пик, характерный для алмаза, а при рассеянии на графитовых структурах с  $sp^2$ -гибри-

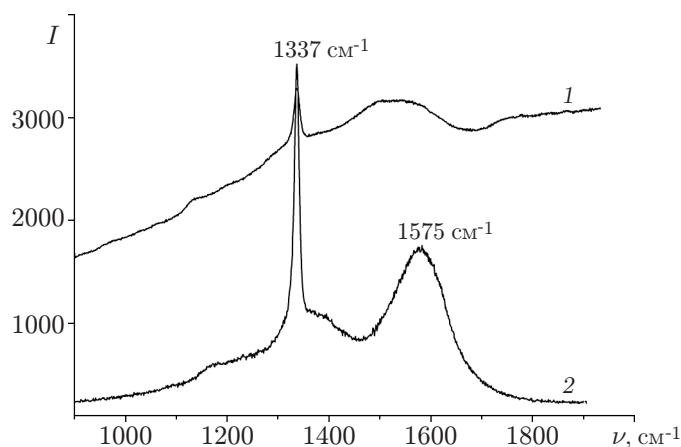


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света при возбуждении покрытия:  
 1 — видимым излучением ( $\lambda = 514,5$  нм), 2 — ультрафиолетовым излучением ( $\lambda = 325$  нм)

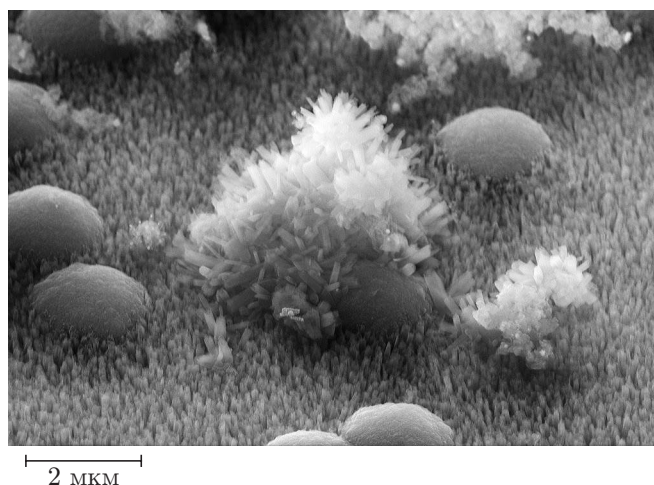


Рис. 4. Структура пленки, содержащей алмазные зерна

дизацией вместо пика имеет место пологий сигнал  $G$ . При возбуждении покрытия ультрафиолетовым излучением на приборе LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) в спектре обнаруживаются “алмазный” пик на частоте  $1337 \text{ см}^{-1}$  и широкий сигнал в области пика  $G$  на частоте  $1575 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2 на рис. 3). Осаждаемые пленки оказываются непроводящими. На рис. 4 приведена фотография микроструктуры, полученная с помощью электронного микроскопа Karl Zeiss LEO-420. Полусферические кристаллические образования представляют собой алмазные зерна зарождающейся пленки (при большем увеличении на них заметны грани роста). Вокруг них обнаружены скопления призм гексагонального сечения с характерным размером, приблизительно равным  $100 \text{ нм}$ , и длиной около  $1 \text{ мкм}$ . Природа этих кристаллов изучается. На дифрактограмме, полученной на приборе D8 Bruker New (рис. 5), имеется только два пика. Первый из этих пиков (угол сканирования  $2\theta = 58^\circ$ ) соответствует молибдену (материалу подложки). Главной особенностью дифракционной картины является наличие большого пика при угле сканирования  $2\theta \approx 42 \div 43^\circ$ , соответствующем межплоскостному расстоянию  $2,19 \text{ \AA}$ .

Численное моделирование проводилось внутри реактора и в промежутке между реактором и подложкой (заштрихованная область на рис. 1). Использование метода прямого статистического моделирования позволяет определить поле макроскопических парамет-

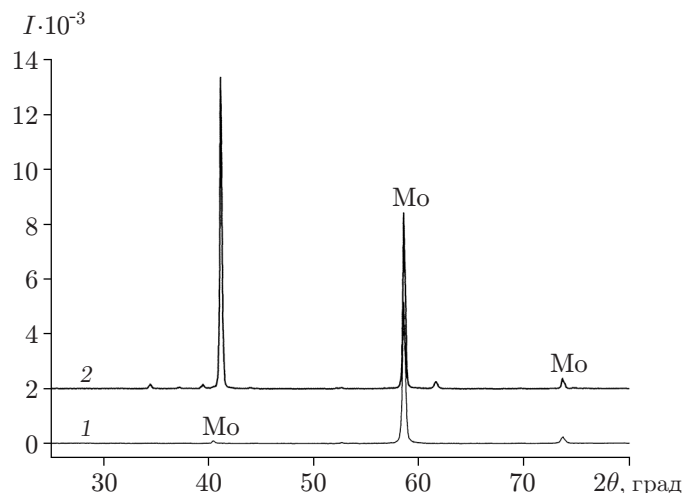


Рис. 5. Спектральные линии:

1 — для алмазоподобной пленки, 2 — для молибдена

ров во всем тракте системы осаждения пленки, а также оценить энергетическое состояние частиц в окрестности пленки и парциальные потоки частиц на поверхность формирующейся пленки. Для исследования возможностей предлагаемого метода выполнены расчеты с помощью метода прямого статистического моделирования [12], что позволило получить некоторые данные о течении атомарного водорода. Рассматривались режимы описанных выше экспериментов с учетом того, что частицы метана вследствие его малой молярной концентрации (0,6 %) не влияют на параметры течения водорода.

При расчете течения газа за звуковым соплом, в канале активатора и перед подложкой учтены химические реакции, происходящие на стенках, и определены макроскопические параметры потока в условиях существенной неравновесности. Задача решалась в аксиально-симметричной постановке. Водород вводился через звуковое сопло диаметром 0,5 мм при температуре торможения 800 К. Пространство, окружающее расчетную область, считалось заполненным молекулярным водородом, имеющим температуру 300 К. Температура горячей спирали принята равной 2400 К, температура подложки — 1200 К; температуры поверхностей камеры торможения и стенки реактора равны 1200 и 1700 К соответственно. Как известно, при столкновениях молекул  $H_2$  с поверхностью вольфрама в интервале температур  $2300 \div 2600$  К происходят частичная диссоциация и возбуждение внутренней энергии молекул [13]. Вероятность диссоциации водорода на вольфраме при  $T = 2400$  К принята равной 0,24 [13]. На поверхностях с температурами менее 2000 К атомарный водород полностью восстанавливается до молекулярного. В данной работе принято, что релаксационные процессы, обусловленные влиянием внутренней энергии молекул, и химические реакции в газовой фазе “заморожены”. При низком давлении это допущение очевидно, при высоком его использование вызвано приближенным характером расчета.

В настоящей работе представлены только результаты расчетов осевой скорости  $V$  атомарного водорода (рис. 6,а) и удельных потоков  $nV$  атомарного водорода на оси симметрии реактора (рис. 6,б). Кривые 1 соответствуют малым расходам ( $100 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ), кривые 2 — большим ( $1500 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ). При анализе результатов следует учитывать числа Кнудсена  $Kn$  для атомарного водорода ( $Kn = \lambda/d$ ;  $\lambda$  — длина свободного пробега для атомарного водорода;  $d$  — характерный размер), определенные на срезе канала реактора и на половине расстояния от среза реактора до подложки. В этих двух случаях характерными размерами, используемыми при вычислении числа Кнудсена, являются диаметр

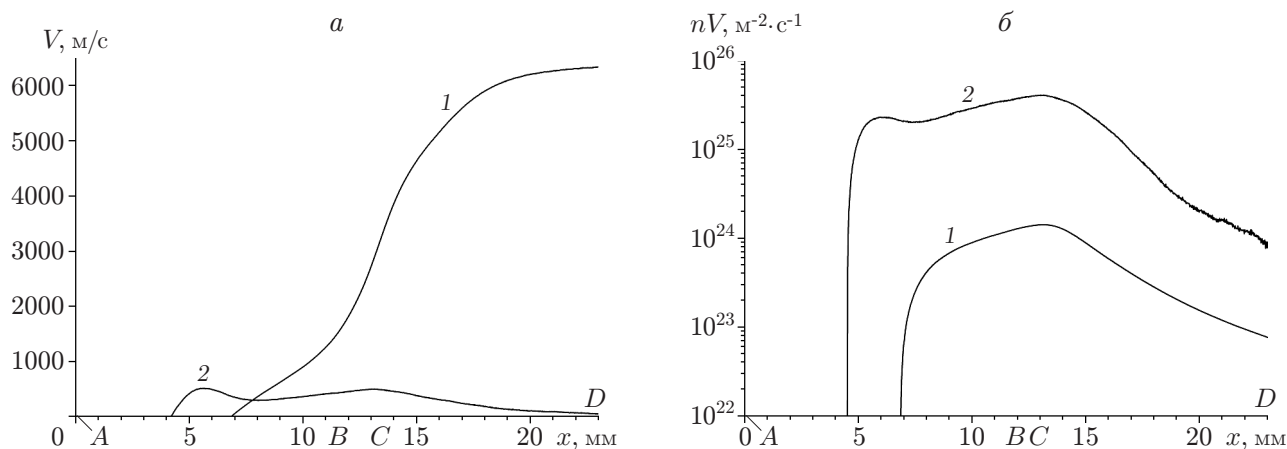


Рис. 6. Скорость (а) и плотность потока (б) атомарного водорода на оси симметрии для случаев малого (1) и большого (2) расходов водорода:  $AB$  — длина реактора,  $BC$  — толщина крышки активатора,  $CD$  — расстояние от реактора до подложки

выходного отверстия активатора  $D$  и расстояние между активатором и подложкой  $L$ . При низком давлении (кривые 1 на рис. 6)  $\text{Kn} = 16,0; 8,5$ , а при высоком давлении (кривые 2)  $\text{Kn} = 0,09; 0,06$ . При низком давлении скорость атомарного водорода соответствует почти свободномолекулярному режиму течения, а при высоком давлении близка к скорости диффузии (см. рис. 6,а). Из приведенных данных следует, что отношение удельных потоков атомарного водорода приблизительно равно отношению исходных расходов молекулярного водорода.

Значения энергии и потока атомарного водорода на подложку являются важными характеристиками процесса осаждения и могут быть использованы при построении модели формирования структуры пленки.

**Заключение.** Формирование алмазных структур при больших массовых потоках свидетельствует о возможности применения предлагаемого высокоскоростного плазменного метода для получения алмазоподобных пленок. Проведенные исследования показывают, что значения массового потока существенно влияют на процесс осаждения пленки и возможность формирования алмазных структур при массовых расходах, на несколько порядков превышающих массовые расходы, используемые в методе HWCVD. Как при планировании экспериментов, так и при анализе процессов получения пленок важным инструментом является метод прямого статистического моделирования газодинамики процесса газоструйного осаждения с учетом химических реакций, происходящих на поверхности.

Авторы выражают благодарность С. С. Косолюбову, В. А. Володину, С. В. Рыхлицкому, И. Н. Куприянову, А. В. Цыбуле за проведение анализа пленок в центрах коллективного пользования СО РАН, а также М. Ю. Плотникову за ценные замечания при обсуждении данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Буйлов Л. Л., Спицын Б. В. и др. Синтез кристаллов алмаза на неалмазных подложках // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 2. С. 333–344.
2. Butler J., Mankelevich Y., Cheesman A., et al. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. 364201.

3. **Yarbrough W., Messier R.** Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond // Science. 1990. V. 247. P. 688–696.
4. **Butler J., Windischmann H.** Developments in CVD-diamond synthesis during the past decade // Materials Res. Soc. Bull. 1998. V. 23. P. 22.
5. **Paul Chu, Liuhe Li.** Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 253–277.
6. **Butler J., Sumant A.** The CVD of nanodiamond materials // Chem. Vapor Depos. 2008. V. 14. P. 145–160.
7. **Rebrov A. K.** Review on gas jet deposition // Proc. of the 4th Intern. conf. on coating on glass, Braunschweig, Nov. 3–7, 2002. Stadthalle: S. n., 2002. P. 131–142.
8. **Володин В. А., Емельянов А. А., Ребров А. К. и др.** Опыт осаждения углеродных покрытий газоструйным методом // Инж.-физ. журн. 2012. Т. 85, № 1. С. 93–101.
9. **Rebrov A. K., Maltsev R. V., Safonov A. I., Timoshenko N. I.** Activated gas jet deposition // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4542–4544.
10. **Плотников М. Ю.** Сверхзвуковое обтекание проволочной решетки потоком разреженного газа // ПМТФ. 2012. Т. 53, № 4. С. 16–25.
11. **Юдин И. Б., Емельянов А. А., Ребров А. К.** Исследование струйного течения в условиях активации проницаемой преградой методом прямого статистического моделирования Монте-Карло // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сб. науч. ст. Киев: НПВК Триакон, 2011. Вып. 2. С. 208–214.
12. **Bird G. A.** Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
13. **Joe Smith, Wade Fitc.** Reflection and dissociation of H<sub>2</sub> on tungsten // J. Chem. Phys. 1962. V. 37, N 4. P. 898–904.

*Поступила в редакцию 24/V 2013 г.*

---