

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Возможности газофазного синтеза алмазных структур из смесей водорода и углеводородов

А.К. Ребров

До настоящего времени нет устоявшихся представлений о каналах формирования алмазных структур из газовой фазы. Набор фрагментов, определяющих этот процесс, различается для разных методов активации. Сведения об элементарных процессах взаимодействия молекул водорода, углеводородов и их фрагментов с поверхностями активации и поверхностями синтеза в литературе имеются, но весьма ограничены. Новые задачи исследований относятся не только к проблеме синтеза углеродных структур; важным является решение проблемы описания неравновесных процессов при течи газов в каналах с гетерогенными химическими реакциями. Представлено современное состояние и результаты исследований взаимодействия водорода, метана и их фрагментов с поверхностями вольфрама при высокой температуре и поверхностями алмаза при температуре в окрестности 1300 К.

Ключевые слова: газофазный синтез алмазных структур, взаимодействие молекул и атомов с поверхностью

PACS numbers: 34.35. + a, 68.43. – h, 81.05.ug

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037794>

Содержание

1. Введение (193).
2. Термическая активация водорода (195).
3. Метан как предшественник строительных фрагментов алмаза (196).
4. Взаимодействие молекул метана с вольфрамом (196).
5. Взаимодействие фрагментов C_xH_y , H и H_2 с поверхностью формирующихся алмазных структур (198).
6. Заключение (199).

Список литературы (200).

1. Введение

Впечатляющие успехи экспериментальных методов и созданных технологий синтеза поликристаллических и монокристаллических алмазных продуктов из газовой фазы достигнуты в последние 10–25 лет в ситуации, когда ещё нет устоявшихся представлений о каналах формирования алмазных структур. Это означает, что нет теорий предсказательного уровня, заранее определяющих пути создания и развития новых методов. Появление новых методов, таких как, например, использование активации газов на протяжённых поверхностях, может происходить только в результате экспериментальных поисков.

Объективной причиной отставания теоретических представлений является необозримое многообразие про-

цессов, приводящих к появлению необходимого состава активных фрагментов на молекулярном уровне для конкретных условий по энергии частиц, плотности, температуре и структуре поверхности, на которой осуществляется осаждение.

В представленном обзоре, ориентированном в значительной мере на использование термической активации на протяжённых поверхностях, сделан акцент на использовании продуктов активации на практически чистых вольфрамовых поверхностях. Это позволило вскрыть поле знаний, где отсутствуют данные о константах элементарных реакций взаимодействия молекулярных фрагментов с твёрдой поверхностью. Удалось понять роль гетерогенных реакций при течи газов в высокотемпературных каналах и определить пути исследования таких течений в условиях, переходных от свободномолекулярного режима к сплошному режиму.

Термодинамические закономерности, определяющие области существования графита и алмаза, были установлены О.И. Лейпунским в 1939 г. [1]. Термодинамически стабильный алмаз впервые получен при высокой температуре и высоком давлении в 1955 г. [2]. При снижении температуры и давления он сохраняется метастабильным. Синтез алмаза из газовой фазы при низком давлении и низкой температуре (т.е. в метастабильном состоянии) был осуществлён в СССР и США в 1960-х годах [3, 4]. Одним из недостатков синтеза алмаза при высоком давлении и высокой температуре, т.е. в условиях, близких к природным, является производство монокристаллов алмаза ограниченных размеров (от нескольких нанометров до нескольких миллиметров). Кроме того, невозможно создавать плёнки, протяжённые покрытия или покрытия поверхностей сложной формы. Методы осаждения из газовой фазы имеют в настоящее время большие возможности даже в синтезе монокристаллов. Эти методы бурно развиваются, однако стоимость алмазов

А.К. Ребров. Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, просп. Лаврентьева 1, 630090 Новосибирск, Российская Федерация
Тел. (383) 3308018. E-mail: rebrov@itp.nsc.ru

Статья поступила 1 апреля 2016 г.,
после доработки 20 апреля 2016 г.

Таблица 1. Сравнение CVD процессов синтеза алмаза

Метод \ Условия	Температура, К	Давление, Па	Поток H_2 , $см^3 \text{ мин}^{-1}$	Скорость осаждения, $мкм \text{ ч}^{-1}$	Площадь осаждения, $см^2$
Термический	2200–2500	$10^3 - 5 \times 10^3$	1–100	1–15	до 10^4
Плазменный	~ 5000	$10^{-4} - 10^5$	до 10^3	до 10^3	~ 1
Микроволн. разряд	до 5000	$10^3 - 5 \times 10^3$	~ 1	до 30	до 100
При горении	до 4000	10^5	$\sim 10^3$	до 30	~ 1
Лазерный	до 15000	10^5	$\sim 10^3$	до 120	~ 1

такого производства превосходит стоимость природных.

За процессом осаждения алмаза из смеси газов устоялся термин "химическое осаждение из газовой фазы" (chemical vapor deposition, CVD — в английской терминологии). Для краткости используем термин "газофазное осаждение". За последние десятилетия появилось несколько ветвей этого метода. Они основаны на использовании смесей водорода и углеродсодержащих газов, активированных (фрагментированных и возбуждённых) различными способами и взаимодействующих при осаждении с относительно холодной поверхностью. Не оценивая практическую важность каждого из способов, отметим их физическое разнообразие на примере использования водорода и метана. При термической активации [5, 6] молекулы H_2 и CH_4 частично диссоциируют и возбуждаются при столкновении с нагретой поверхностью. Электрическая активация происходит либо в плазме дугового разряда [7], либо в плазме радиочастотного разряда или микроволнового разряда [8–10]; химическая активация — в пламени горелки [11]. Лазерная активация осуществляется в результате взаимодействия лазерного излучения с исходными веществами в газовой или конденсированной фазе [12]. Представление о современном уровне CVD методов синтеза алмаза можно получить из табл. 1, где сравниваются условия осаждения. Опубликовано большое количество отличных обзоров, где подробно рассматриваются процессы осаждения алмаза в конкретных условиях [13–15]. Встречаются и обзоры специализированных направлений, например, опубликованные в *УФН* [16, 17].

При любых методах активации газофазный синтез определяется процессами столкновения с поверхностью атомных и молекулярных фрагментов, находящихся в атмосфере, прилегающей к поверхности осаждения. Её состав и состояние зависят от способа активации и транспортировки образовавшейся смеси к поверхности. В настоящем обзоре обсуждаются методы, основанные на термической активации. Значительная часть его посвящена экспериментальным и теоретическим достижениям в определении вероятностей физико-химических преобразований. При анализе термической активации внимание уделено процессам при контакте с протяжёнными активирующими поверхностями, например, при течении в канале [6]. Его отличительной особенностью являются гетерогенные процессы возбуждения и диссоциации при многократном столкновении молекул с горячей поверхностью. Многолетними исследованиями определено важнейшее условие осаждения алмаза: формирование структур SP^3 -гибридизации под воздействием атомарного водорода на осевших на алмазную-углеродной поверхности соединениях $C-C$ и $C-N_x$. В частности, определяющим фактором является химическая реакция соединения атомов водорода с атомами углерода и унос углеводородных фрагментов от поверх-

ности осаждения. Доказано, что так разрушаются структуры SP^3 и SP^2 , но последние во много раз быстрее. Нет необходимости приводить литературный обзор многочисленных работ. Это является общепринятым знанием и используется в данной работе.

В качестве протяжённой поверхности весьма удобно использовать внутреннюю поверхность цилиндрического канала, по которому движутся газы-предшественники. Создание активной газовой смеси происходит как в канале, так и в области перед подложкой. На рисунке 1 показана схема эксперимента из работы [6] и иллюстрация результатов расчёта методом Монте-Карло удельного потока атомарного водорода для случая активации в цилиндрическом канале, сформированном вольфрамовой спиралью. Оптимальные условия для синтеза алмаза рассматриваемым способом неизвестны. Анализ и исследованию подлежит спектр режимов с широким набором условий и параметров, а именно: материал поверхности канала, температура активирующей поверхности канала, геометрические размеры канала, геометрия выхода из канала (отверстие или сверхзвуковое сопло), расстояние от среза канала (сопла) до подложки, состав газа, расход газа, давление окружающего газа, температура подложки, способ подвода газов-предшественников (активация при совместной подаче или раздельная подача активированных газов). Решение поставленной задачи при возможном существенном влиянии каждого из параметров или условий возможно только при накоплении экспериментальных и расчётных данных в широком диапазоне параметров. Отметим, что интерес представляют течения от свободномолекулярных до континуумных с локальными особенностями неравновесных про-

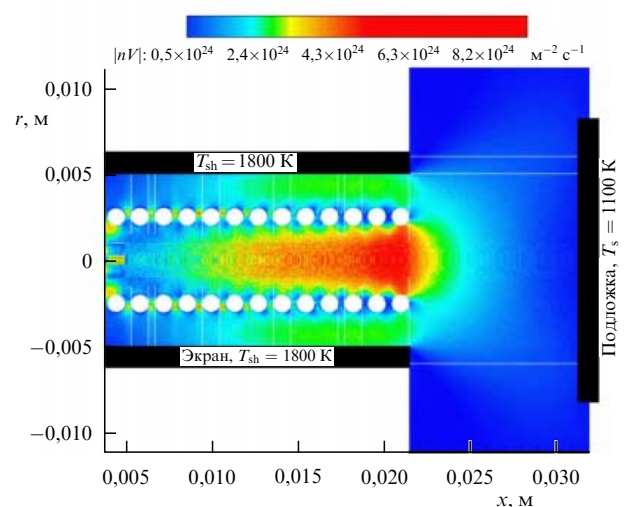


Рис. 1. Схема эксперимента с протяжённой поверхностью активации. Температура спирали 2400 К, давление в камере осаждения 266 Па, скорость потока на выходе из спирали 1300 м с^{-1} .

цессов, т.е. течения с определяющим влиянием гетерогенных каталитических процессов, переходные и близкие к термодинамически равновесным.

Последующее рассмотрение сужено до анализа процессов только с водородом и метаном.

2. Термическая активация водорода

Термическая активация водорода является частью общей проблемы взаимодействия водорода с поверхностями, важной с позиций фундаментальных исследований и многих приложений. Важнейшие из них — это живучесть материалов в атмосфере водорода в технических устройствах, воздействие молекулярного и атомарного водорода на поверхности перспективных термоядерных реакторов, энергетические задачи гидролиза углеводородов и хранения водорода, наконец, активация водорода в устройствах газофазного осаждения алмаза, что является предметом данного анализа. Граничные условия, определяющие поток атомарного водорода от поверхности в газ, имеют сложную и до конца не изученную природу. С этим связаны следующие процессы: диссоциация молекул водорода при столкновении с поверхностью, адсорбция водорода с последующим распадом молекул и десорбцией атомарных фрагментов, столкновение атомов с поверхностью и последующим отражением после аккомодации или адсорбции, рекомбинация атомов различного происхождения, растворение водорода в металлах, наконец, возбуждение внутренней энергии молекул водорода при столкновении с поверхностью. Учёт указанных процессов важен как при определении энергетических эффектов и химической кинетики элементарных актов столкновения при численном моделировании, так и при описании граничных условий для сплошных потоков.

Ограничимся рассмотрением взаимодействия водорода с вольфрамом. Описание этого процесса в широком диапазоне температур осложняется сильной зависимостью от состояния поверхности, в частности, от вида кристаллической грани, с которой сталкиваются частицы, от состояния сорбированных частиц, которое, в свою очередь, зависит от температуры и давления. Задача несколько облегчается в случае высоких температур (больше 2000 °С) и глубокого вакуума, когда поверхности становятся более чистыми. Отметим, что границы между различными состояниями поверхностей весьма размыты.

По-видимому, первый, наиболее значимый, вклад в изучение проблемы взаимодействия водорода с вольфрамом внёс Ленгмюр [18, 19]. Им установлен хемосорбционный процесс разложения водорода на горячей поверхности вольфрама, выведен закон адсорбции в виде изотермы, названной его именем. Исследования последних нескольких десятилетий весьма многочисленны. Это объясняется, с одной стороны, наличием ряда нерешённых фундаментальных задач, а с другой — практической потребностью в детальных знаниях о происходящих процессах. Например, в одном из обзоров 1975 г. [20] отмечалось, что не достигнута ясность, сорбируется ли водород в виде молекулы H_2 , не установлена роль взаимодействия атомов адсорбат–адсорбат, расчётная плотность атомов в монослое отличается от экспериментальной (последнее означает неоднозначность изотермы Ленгмюра). Эти вопросы не решены и до настоящего времени. Важным фактом, отмеченным в этой работе на основании оже-спектра, является чистота поверхности (отсутствие углерода и кислорода), достигае-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии

T, K	500	900	1450
$D, m^2 c^{-1}$	$1,38 \times 10^{-10}$	$6,81 \times 10^{-9}$	$4,33 \times 10^{-8}$

мая в результате флэш-очистки при температуре 2200 К. Ценг и Галлагер в 2006 г. [21] убедительно показали, что при температуре 2200 К вероятность диссоциации водорода на поверхности вольфрама не зависит от давления.

Приведём некоторые данные из опубликованных исследований, полезные для дальнейшего обзора и использования в расчётах. Длина связи $H-H$ равна 0,74 Å; энергия диссоциации — 434,6–458,8 кДж моль⁻¹; глубина ямы хемосорбции молекулы H_2 на поверхности $W(100)$ — 146 кДж моль⁻¹ [21]; энергия связи $W-H$ — 293 кДж моль⁻¹ [22]; начальная теплота адсорбции молекулы H_2 — 133–167 кДж моль⁻¹ [22]; эндотермическая энергия растворения атомов H — 135,2 кДж моль⁻¹ [23]; энергия активации для диффузии атомов H — 37,7 кДж моль⁻¹ [23]; энергия адсорбции атомов H на поверхности $W(001)$ — от 47,3 до 96,6 кДж моль⁻¹ [23] в зависимости от канала адсорбции; энергия адсорбции атомов H на поверхности $W(110)$ — 72,4 кДж моль⁻¹ [23]; коэффициент прилипания атомов H к поверхности $W(001,110)$ меньше 0,6 при энергии атомов, меньшей 29 кДж [23]. Коэффициент диффузии атомов H в вольфраме определялся по формуле $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ [22]. Данные для коэффициентов диффузии по расчётам [23] приведены в табл. 2.

Важные сведения содержатся в работе Зоммера и Смита [24]. Они представили результаты исследования активности вольфрама и рения при взаимодействии со смесями $H_2 + CH_4$ и $H_2 + C_2H_2$. Ими, по-видимому, впервые показано, что при низких давлениях (при 1200 Па) в смеси 1,5% $C_2H_2 + H_2$ поверхность вольфрама до температуры примерно 2600 К настолько карбидизирована, что степень черноты достигает примерно 0,85. При температуре выше 2600 К она снижается до 0,5, т.е. до уровня излучения с поверхности чистого вольфрама. Кандидатом для использования в качестве жаростойкого материала для создания активатора может быть рений. В отличие от вольфрама, у рениевой поверхности в смеси $H_2 + CH_4$ карбидизация сохраняется до 2200 К. При повышении температуры поверхность рения очищается и её степень черноты понижается до 0,43–0,45. Полученные результаты определяют условия работы активирующих поверхностей, когда карбидизация практически не вносит неопределённости в оценку состояния поверхности вольфрама, а значит, и в вероятность образования атомарного водорода на поверхности.

В работе Отсука и др. [25] экспериментально изучалась диссоциация молекул водорода на танталовой и вольфрамовой проволоках в покоящемся газе при температуре 2000 К, 2300 К и 2500 К. Хотя обработка экспериментальных данных в работе [25] вызывает вопросы, можно считать достаточно обоснованной полезную информацию: для оценки типичных технологий осаждения при активации горячими проволоками газофазными реакциями можно пренебречь при давлении меньше 1330 Па. Ки и др. [26] в своих обобщениях обработали данные работы [24] и показали, что энергия активации на рении в широком диапазоне температур, обеспечивающем генерацию атомарного водорода, составляет величину 100 кДж моль⁻¹, в то время как на вольфраме — 166 кДж моль⁻¹. Это означает, что рений является более

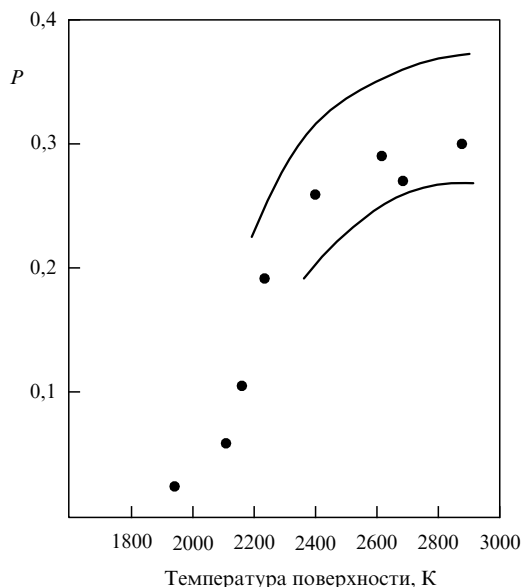


Рис. 2. Степень диссоциации водорода при столкновении молекул с вольфрамовой поверхностью при температуре 1800–3000 К.

предпочтительным для активации водорода в процессах газофазного синтеза алмаза.

Существенно раньше были получены фундаментальные результаты исследования взаимодействия водорода с вольфрамовой поверхностью на основании молекулярно-пучковых измерений (Смит и Фите [27]). На рисунке 2 по данным работы [27] представлена степень диссоциации водорода при столкновении молекул с поверхностью при температуре 1800–3000 К. Энергия налетающих молекул соответствовала комнатной температуре в источнике. Разброс полученных измерений авторы относят к влиянию состояния поверхности. Тем не менее можно принять, что вероятность диссоциации меняется от 0,03 до 0,35 при увеличении температуры поверхности вольфрама от 2000 К до 2600 К.

Измеренные коэффициенты аккомодации в литературе чаще всего представлены для низких температур. Поэтому их использование для сильно нагретых и очищенных поверхностей не обосновано. Данные о коэффициентах аккомодации молекул и атомов водорода при столкновении с поверхностью вольфрама весьма разноречивы. Причиной этого является существенная зависимость коэффициентов аккомодации от сорбционного покрытия. В последующем нас будут интересовать коэффициенты аккомодации при температурах выше 2200 К, когда поверхность можно считать избавленной от существенного покрытия водородным сорбатом. В этом случае можно пользоваться данными о взаимодействии атомов и молекул, представленными в работе [28].

3. Метан как предшественник строительных фрагментов алмаза

Одним из хорошо разработанных и практически используемых методов осаждения алмазных структур является

термическая активация смеси $H_2 + CH_4$ на горячих проволоках (HWCVD). Возможно использование и других углеводородов. В работе Мэи и др. [29] экспериментально установлено, что использование молекул с двумя атомами углерода может обеспечить скорость осаждения, лишь в три раза меньшую, чем при использовании метана. Плазменные методы могут обеспечить скорость осаждения, существенно более высокую, чем методы HWCVD, в том числе и при использовании ацетилена. Этим лишь утверждается мысль, что каждому методу, более того, каждому конкретным условиям осаждения алмаза соответствует свой оптимальный предшественник или оптимальный набор фрагментов предшественника. В этом смысле показательны приведённые в работе Эккерта и др. [30] данные о коэффициентах прилипания (γ_w) молекул различных углеводородов к граням алмаза (100) и (111), рассчитанные методом молекулярной динамики. Таблица 3 содержит сведения о коэффициентах прилипания при температуре газа 2120 К и температуре поверхности 800–1100 К.

Характерно, что коэффициент прилипания для молекул с одним и двумя атомами углерода увеличивается от нуля до единицы при уменьшении числа атомов водорода. Минимальное значение γ_w для метана объясняется отсутствием свободных электронов для связи. Тем же объясняется и очень низкое значение γ_w для этилена. Эти результаты подчёркивают важность присутствия в потоке взаимодействующих с алмазом фрагментов: С, СН, CH_2 , CH_3 , C_2 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 .

4. Взаимодействие молекул метана с вольфрамом

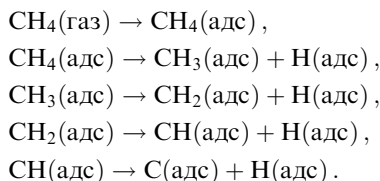
В литературе имеются сведения о рождении фрагментов молекул CH_4 при взаимодействии CH_4-W . Интерес к этому процессу определяется не просто его фундаментальным значением, но практическими потребностями защиты высокотемпературных поверхностей от карбидизации, самого производства карбидов вольфрама, созданием крупномасштабных производств чистого водорода каталитическими методами на металлизированных поверхностях или углеродных структурах и, наконец, решением вопросов активности и долговечности проволок в методе HWCVD. Последние вопросы приобретают особое значение в данной работе, ориентированной на использование взаимодействия молекул метана с протяжёнными поверхностями.

Основополагающие знания о взаимодействии метана с водородом получены более 40 лет назад в работе Уинтерса [31]. Ссылаясь на других авторов, Уинтерс приводит данные о теплоте адсорбции CH_4 , равной $104,8 \text{ кДж моль}^{-1}$, и дальнейшей диссоциативной адсорбции: $CH_4(адс) \rightarrow C(адс) + 4H(адс)$ — более $188,6 \text{ кДж моль}^{-1}$. Этот процесс реализуется при высоких температурах. Изыщно поставленными экспериментами в глубоком вакууме (при давлении меньше 10^{-3} Па) в диапазоне температур от 600 К до 2600 К определена энергия активации: $42,7 \text{ кДж моль}^{-1}$ в диапазоне температур 1250–2600 К и $113 \text{ кДж моль}^{-1}$ в диапазоне 600–1000 К, и, по существу, установлено, что же такое дис-

Таблица 3. Коэффициенты прилипания γ_w

Частица	CH_4	CH_3	CH_2	СН	С	C_2	C_2H_6	C_2H_5	C_2H_4	C_2H_2	C_2H
$\gamma_w(100)$	0	0,11	0,54	0,88	0,97	1	0	0,05	0,06	0,41	0,85
$\gamma_w(111)$	0	0,11	0,5	0,85	0,97	1	0	0,08	0,41	0,35	0,9

социативная хемосорбция CH_4 . Это канал: $\text{CH}_4(\text{газ}) \rightarrow \text{C}(\text{адс}) + 4\text{H}(\text{адс})$. Реализацию этого канала Герман и Шаинтух [32] представили как каскад реакций:



Судьба адсорбированных атомов Н очевидна: с течением времени происходит либо их десорбция, либо рекомбинация и последующая десорбция в виде молекул. Важным является неоспоримый факт, что адсорбируемая молекула CH_4 рождает атомарные продукты, из которых атомы углерода, как известно из литературных источников, либо образуют карбиды и растворяются в металле, либо покидают поверхность. Уинтерс [31] приводит данные, что при температуре 2500 К поверхность вольфрама освобождается от углерода и в дальнейшем отторгает сталкивающиеся с ней атомы С; другими словами, время жизни атомов С на поверхности слишком мало, чтобы отнести этот акт к адсорбции – десорбции.

Важным результатом экспериментов работы [31] являются также данные о вероятности прилипания молекул CH_4 ($\sim 3 \times 10^{-3}$ при 2500 К и $\sim 4 \times 10^{-4}$ при 1250 К). При температуре 2500 К и давлении метана $1,1 \times 10^{-3}$ Па углерод не осаждается, а при 1400 К заметная карбидизация начинается через 6 мин после начала контакта с газом. Из результатов работы [31] также следует, что вероятность прилипания молекул не зависит от давления, по крайней мере, при высоких температурах.

Реттнер и др. [33] впервые применили молекулярно-пучковую технику для изучения взаимодействия метана с вольфрамом. Энергия пучка варьировалась от 5 до 100 кДж моль⁻¹, температура поверхности была 800 К. Высокие энергии пучка достигались при изменении температуры сопла и ускорении молекул CH_4 водородом или гелием. Очень резкое увеличение коэффициента прилипания γ_w от 4×10^{-6} до 10^{-1} наблюдалось в указанном диапазоне энергий при температуре поверхности 800 К. Изменение температуры поверхности не оказывало влияния на величину γ_w . Это согласуется и с данными Уинтерса [31]. Реттнер и др. в работе [34] изучили влияние колебательной энергии на диссоциативную хемосорбцию метана. Они показали, что поступательная и колебательная энергии одинаково (или соизмеримо) ответственны за прилипание молекул CH_4 .

В работах [31, 33, 34] обсуждался вопрос, как объяснить физическую механику диссоциативной хемосорбции метана. Определяющей была проблема объяснения туннельного эффекта, возможного при наличии атомов водорода, имеющих малый размер. Эта дискуссия отражена в обзоре авторов [32] (137 ссылок) и в их собственных разработках. Из неё следует, что, несмотря на "глубокое" изучение механизмов диссоциации метана, количественное описание важных кинетических характеристик стоит перед серьезными проблемами. Их собственной идеей является использование модели молекул CH_x при анализе диссоциативной хемосорбции как двухатомных. К сожалению, теория представлена на примерах взаимодействия CH_4 только с Ni, Pt, Zn, Ru, Ir. Более ранний обзор Чаудери и др. [35] (326 ссылок) также не содержит количественных данных о хемосорбции метана на вольфраме.

Важные сведения о взаимодействии атомов углерода с вольфрамом содержатся в работе Суареза и Лёффлера [36], в частности, данные о коэффициенте диффузии углерода при различных температурах вольфрама. Коэффициент диффузии $D[\text{см}^2 \text{с}^{-1}] = 0,22 \exp(-55000/RT)$. Из рисунка 3 следует, что при температуре около 2200 К коэффициент диффузии $D \approx 10^{-6} \text{см}^2 \text{с}^{-1}$. Такая высокая скорость диффузии обеспечивает практически полное науглероживание фольги толщиной 0,03 мм, применяемой в типичных экспериментах работы [6].

Из приведённых сведений в работах [37–40] следует, что взаимодействие молекул CH_4 с поверхностью вольфрама при низких температурах реализуется в образовании карбидов, растворении углерода в объёме, адсорбции атомарного водорода и его десорбции в атомарном или молекулярном виде. Сведения в литературе о поступательной, вращательной и колебательной энергиях отражённых молекул CH_4 практически отсутствуют. При высокой температуре (~ 2200 К и выше) адсорбированные молекулы подвергаются фрагментации на С и Н с малым временем жизни на поверхности, таким что можно принимать их десорбцию мгновенной. Об аккомодации отражённых молекул при высокой температуре также мало сведений. Таким образом, в области интересующих нас высоких температур активной поверхности поток молекул CH_4 около протяжённой поверхности превращается в поток возбуждённых молекул CH_4^* и фрагментов С и Н по схеме $n\text{CH}_4 \rightarrow p\text{CH}_4^* + (n-p)\text{C} + 4(n-p)\text{H}$.

Отсюда неизбежен вывод, что активные фрагменты для синтеза алмаза, кроме атома С, образуются либо в потоке молекул к подложке, либо при взаимодействии с подложкой. Низкий коэффициент прилипания CH_4 к поверхности практически исключает канал прямого образования метильной группы CH_3 при столкновении CH_4 с поверхностью алмаза. Появление CH_3 у поверхности возможно по каналу гидрогенизации других радикалов, адсорбированных к поверхности. Газофазное образование метильной группы в схемах HWCVD возможно практически в покоящемся газе. В потоках дуговой плазмы это возможно при малом времени пребывания молекул метана в высокоскоростном потоке, благодаря высокой температуре частиц и, вероятно, частичной ионизации потока.

Разумеется, сведения о процессах осаждения алмазных структур методами HWCVD полезны для анализа

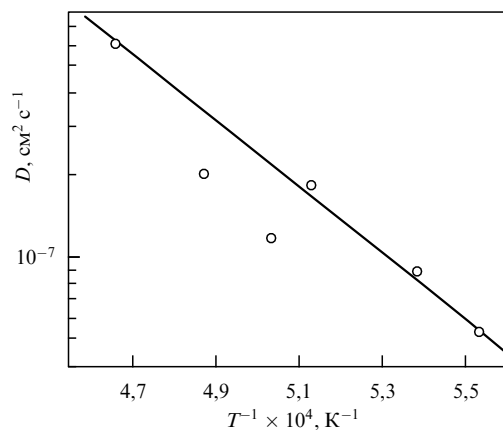


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в вольфраме.

условий синтеза около протяжённой поверхности. Однако имеются причины неоднозначности их толкования. При анализе экспериментов с горячими проволоками авторы работ [37–40] исходят из условия формирования равновесного состава продуктов разложения смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ в окрестности проволоки и дальнейшего его изменения при диффузии фрагментов в температурном поле между проволокой и подложкой. Следует заметить, что все эти анализы опираются на эксперименты, т.е. не являются чисто теоретическим поиском.

Важным в работе Гудвина и Гавилле [37] является вывод о том, что при типичных условиях HWCVD основными компонентами роста алмаза являются молекулы CH_3 и C_2H_2 . Зумбах и др. [38] анализировали свои эксперименты, проводя расчёты. Измерения температуры в газе показали температурные скачки у поверхностной проволоки и подложки в сотни градусов. В смеси метана и водорода увеличение температуры проволоки от 1400 К до 2400 К приводит к монотонному увеличению концентрации CH_3 , увеличение температуры подложки от 550 К до 1000 К приводит к увеличению концентрации C_2H_2 , а дальнейшее повышение температуры несколько снижает мольную долю C_2H_2 (всё это при давлении газа порядка 3000 Па). Концентрация CH_3 резко возрастает при увеличении температуры подложки от 600 К до 1000 К. Эксперименты со смесями $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ показали заметную конверсию C_2H_2 в зависимости от температуры подложки, что противоречит расчётному анализу газофазного процесса. Авторы высказали предположение, что у поверхности алмаза разрываются связи C–C. Этим ставится под сомнение правильность учёта гетерогенных реакций.

Анализ потоков в экспериментах с термической плазмой определён показывает большой набор участвующих в синтезе алмаза фрагментов, кроме метильной группы. Например, измеренные составы потока в плазменных экспериментах Курихара и др. [41] оказались богатыми на фрагменты C, C_2 и CH , активные при синтезе алмазных структур. Другие исследования плазменных потоков [42–45] представляют обширные сведения, свидетельствующие о разнообразии схем синтеза алмазных структур, что означает перспективность поисков новых методов осаждения алмаза.

5. Взаимодействие фрагментов C_xH_y , H и H_2 с поверхностью формирующихся алмазных структур

Потоки отдельных фрагментов, достигающие поверхности подложки, где формируются алмазные структуры, зависят не только от состава газов, поступающих из реактора (или источника предшественников), но также и от процессов взаимодействия частиц с поверхностью подложки. Последние определяются поступательной скоростью частиц, их внутренней энергией, температурой подложки, блокированием углеродных сайтов водородными соединениями, адсорбцией частиц, их аккумуляцией, природой кристаллической грани, а также нарушениями кристаллической решётки. Эти отдельные факторы связаны между собой. При оценке состава атмосферы следует иметь в виду, что доля осажённых атомов в формирующейся структуре пренебрежимо мала по сравнению с исходным потоком. Это повышает ценность расчётного анализа состава газов методом прямого статистического моделирования, использующего пусть даже приближённые оценки вероятностей адсорбции, рекомбинации и значений коэффициентов аккомодации.

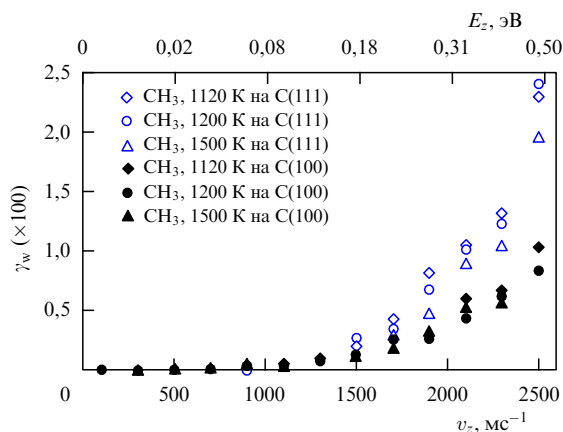
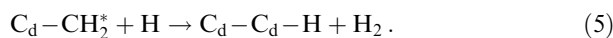
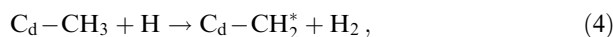


Рис. 4. Коэффициент прилипания молекул CH_3 к поверхности алмаза в зависимости от скорости молекул. E_z — кинетическая энергия CH_3 .

К настоящему времени наиболее изучен процесс формирования алмазных структур при взаимодействии молекул CH_3 и атомов H. В работе Шведерле и др. [46] приведена модель присоединения атома C к алмазной структуре (переход C в C_d , C_d — это уже атом sp^3 -гибридизации) с ключевой ролью CH_3 :



Звёздочкой обозначены ненасыщенные радикалы или молекулы.

Молекулярно-динамическими расчётами с использованием популярного потенциала Бреннера в работе [46] получены данные о коэффициенте прилипания γ_w на поверхности (111), (100) в зависимости от скорости молекул CH_3 , направленных к поверхности (рис. 4). Коэффициенты существенны уже при скоростях частиц 1500 m s^{-1} (3×10^{-3} для грани (111) и 2×10^{-3} для грани (100)). При скоростях молекул CH_3 порядка 2500 m s^{-1} , достижимых в экспериментах с цилиндрическими каналами, нагреваемыми до 2400 К, $\gamma_w \approx 2 \times 10^{-2}$ для грани (111) и $\gamma_w \approx 1 \times 10^{-2}$ для грани (100).

В 2001 г. фон Койдель и др. [47] опубликовали результаты изящного эксперимента по исследованию взаимодействия метильных радикалов и атомарного водорода с аморфной гидрогенизированной углеродной плёнкой, где определили, что наличие достаточно интенсивного потока атомарного водорода поднимает коэффициент прилипания молекулы CH_3 примерно на два порядка (!) — от 10^{-4} до 10^{-2} . Происходит это потому, что атомарный водород открывает на поверхности сайты на атомах углерода для осаждения молекул CH_3 . В их экспериментах использовались молекулярные пучки H и CH_3 с потоками $\text{H}_2 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ и $\text{CH}_4 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Для получения атомарного водорода путём термической диссоциации использовался резистивный источник в виде вольфрамового капилляра диаметром 1 мм при температуре 2100 К. Молекулы CH_3 рождались в результате разложения азотметана $\text{N}_2(\text{CH}_3)_2$ в вольфрамовом капилляре диаметром 1 мм при температуре 1150 К. Температура плёнки была на уровне 320 К. В обзоре [48] фон Койдель и др. приводят

новые данные экспериментов: при температуре газа 300 К $\gamma_w(\text{CH}_3) \sim 10^{-4}$, при температуре 600 К $\gamma_w(\text{CH}_3) < 10^{-4}$ (отрицательное значение свидетельствует об эрозии углеводорода), а при 700 К $\gamma_w(\text{CH}_3) > 10^{-4}$. Эти низкие значения коэффициентов прилипания получены без атомарного водорода.

Обнаруженный качественно и количественно синергический эффект при совместной подаче CH_3 и Н демонстрирует важность взаимного влияния отдельных фрагментов предшественников в смеси на осаждение углеродных структур и порождает вопрос о необходимости весьма скрупулёзного отношения к формированию состава газов-предшественников, транспортируемых к подложке.

Описанный синергизм обнаружен раньше (в 1992 г.) в работе Мутсукуры и др. [49], где исследовалось осаждение гидрогенизированных твёрдых углеродных плёнок при активации смеси радиочастотным разрядом. Эти работы рожают соображения о возможности существенно различающихся механизмов синтеза алмазных структур — в зависимости от состава газовых смесей и их термодинамических параметров. Теоретическое обоснование синергизма содержится в работе Майера и др. [50]. Проблема синергизма не нашла должного внимания в научном обосновании осаждения алмаза, возможно, из-за труднообозримого изобилия возможных комбинаций фрагментов-предшественников.

В исследованиях методами молекулярной динамики процессов адсорбции углеводородов на ступенчатой поверхности алмаза (100) Альфонсо и др. [51] установили, что радикал этинила C_2H так же активен в осаждении алмаза, как и CH_3 , но его концентрация может быть малой. Эти сведения подтверждены и усилены исследованиями Дика и др. [52] при изучении осаждения алмаза из микроволновой плазмы CH_4 и H_2 при давлении 100 мбар. Многократное увеличение концентрации этинила по сравнению с концентрацией CH_3 сопровождалось соответствующим ускорением роста алмаза.

Исследования гетерогенных реакций атомов Н и радикалов CH_3 на поверхности алмаза (Краснопёров и др. [53]) велись в диапазоне температур алмаза 300–1100 К при давлении 130 Па $< P < 260$ Па. Вероятность прилипания (адсорбции) определялась по данным масс-спектрометрических измерений в кювете. На рисунке 5 [53] представлено обобщение данных кривыми Аррениуса, согласно которым при изменении температуры алмаза от 500 К до 1100 К вероятность адсорбции Н возрастает от 6×10^{-3} до 4×10^{-1} , а CH_3 — от 5×10^{-5} до 5×10^{-2} . Авторы приводят и табличные данные для γ_w атомарного водорода (при температуре 501 К — $9,13 \times 10^{-3}$, 702 К — $1,91 \times 10^{-3}$, 897 К — $1,06 \times 10^{-1}$; 1119 К — $1,62 \times 10^{-1}$). Полезные сведения о коэффициентах прилипания получены методами молекулярной динамики. Расчёты коэффициентов прилипания молекул вида C_2H_x в зависимости от расстояния от ненасыщенного сайта углерода (Трэскелли и др. [54]) показали, что наиболее активны молекулы C_2 и C_2H . Активность молекул C_2H_2 оказалась на уровне молекул C_2H_3 (в 4–5 раз ниже). На расстоянии 2 Å от ненасыщенного сайта вероятность прилипания у всех молекул близка к нулю. Расчёты проводились для температур 300 К и 2100 К для случая взаимодействия газов с гидрогенизированной поверхностью (111) при направлении скорости молекул по нормали к поверхности. Время столкновения частиц с поверхностью определено как 1 пс. По-видимому, наиболее обстоятельные данные о коэффициентах прилипания для различных углеводородных молекул приведены в работах Эккерта и др. [30, 55]. В работе [55] использован алгоритм ММС (Metropolis Monte Carlo),

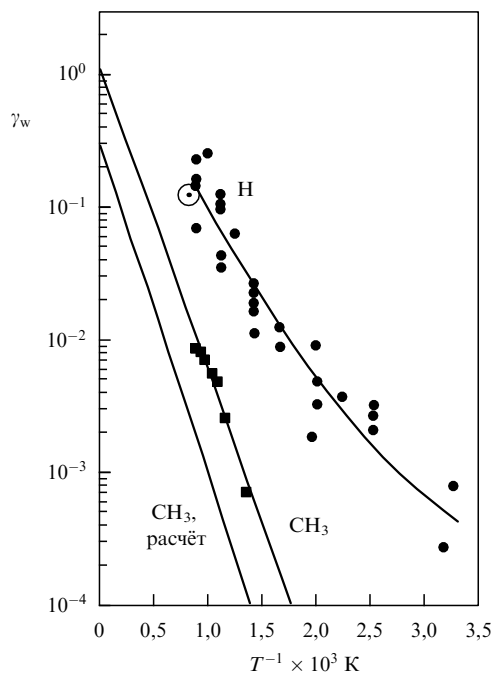


Рис. 5. Коэффициенты прилипания атомов Н и молекул CH_3 к поверхности алмаза.

комбинированный с кодом молекулярной динамики. Шаг по времени $10^{-4} - 10^{-6}$ пс. Длительность соударения ~ 2 пс. Энергия падающих частиц $\sim 0,274$ эВ близка к энергии частиц в типичных экспериментах со сверхзвуковым потоком частиц водорода при высокой температуре активации. Температура алмаза 1100 К. Атомы Н удаляются рекомбинацией Н–Н и частично при соударении с молекулами C_2 (с вероятностью 0,5 на грани (100) и 0,87 на грани (111)).

В 2012 г. появилась работа Кэнга [56]. Она замечательна тем, что содержит описание технологии получения гексагонального алмаза (возможно, лонсдейлита, материала с высочайшей твёрдостью). Эта работа заслуживает отдельного внимания. Столкновительные процессы на поверхности лонсдейлита не исследованы. Если описанным методом можно осаждать алмаз на поверхностях инструментальных материалов, развитие работ с лонсдейлитом представляет специальный интерес.

6. Заключение

Обзор исследований взаимодействия молекул водорода, метана и их фрагментов с поверхностью вольфрама и поверхностью формирующегося алмаза представляет данные, которые уже в настоящее время могут оказаться полезными в расчётах течений разреженного газа с гетерогенными химическими превращениями в каналах методами прямого статистического моделирования, а также для обоснованного определения граничных условий в течениях сплошной среды. Приведённые данные в работах обсуждаемого обзора могут быть использованы для оценки условий осаждения алмазных структур из высокоскоростного течения газа, активированного нагретой протяжённой поверхностью (в частности, в цилиндрическом канале). Важно обозначить уровень знаний элементарных процессов на уровне констант взаимодействия для описанных процессов, определяющих формирование алмазных структур из смеси метана и водорода.

1. Вероятности диссоциации водорода на поверхности вольфрама в области высоких температур можно считать достаточно хорошо известными.

2. Процессы рекомбинации атомов водорода на поверхности вольфрама, сорбированных из газовой фазы или появившихся от сорбции молекулярного водорода, не изучены.

3. Отсутствуют данные о коэффициентах прилипания молекул водорода на чистых поверхностях граней вольфрама 100, 110 и др. (кроме 001).

4. Взаимодействие метана с чистой горячей поверхностью вольфрама изучено для случая хемосорбции.

5. Данные о взаимодействии молекул CH_x (при $x < 4$) с вольфрамом отсутствуют.

6. Основные результаты о коэффициентах прилипания атомов и молекулярных структур к алмазу получены методами молекулярной динамики.

7. Коэффициенты аккомодации частиц H , H_2 , CH_x , принадлежащих к лёгким атомарным структурам, можно оценивать достаточно удовлетворительно для чистых поверхностей. Для поверхностей, покрытых сорбатом, можно пользоваться только результатами частных исследований для конкретно оговорённых условий.

В завершение приведённого обзорного анализа следует отметить, что проблема влияния гетерогенных реакций на течение разреженных газовых смесей в каналах освещена в недавно опубликованных работах [57, 58].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00061).

Автор благодарит за просмотр рукописи и ценные замечания М.Ю. Плотникова.

Список литературы

1. Лейпунский О И *Успехи химии* **8** 1519 (1939)
2. Bundy F P et al. *Nature* **176** 51 (1955)
3. Angus J C, Will H A, Stanko W S J. *Appl. Phys.* **39** 2915 (1968)
4. Derjaguin B V et al. *J. Cryst. Growth* **2** 380 (1968)
5. Matsumoto S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** L183 (1982)
6. Emelyanov A, Rebrov A, Yudin I *Phys. Status Solidi A* **211** 2279 (2014)
7. Kurihara K et al. *Appl. Phys. Lett.* **52** 437 (1988)
8. Kamo M et al. *J. Cryst. Growth* **62** 642 (1983)
9. Седов В С и др. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения* **10** (1–2) 79 (2010)
10. Вихарев А Л и др. *ФТП* **46** 274 (2012); Vikharev A L et al. *Semiconductors* **46** 263 (2012)
11. Hirose Y, Amanuma S, Komaki K J. *Appl. Phys.* **68** 6401 (1990)
12. Konov V I et al. *Appl. Phys. A* **66** 575 (1998)
13. Dandy D S, Coltrin M E, in *Diamond Films Handbook* (Eds J Asmussen, D K Reinhard) (New York: Marcel Dekker, 2002) Ch. 4
14. May P W *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358** 473 (2000)
15. Brenner D W, Shenderova O A *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **373** 20140139 (2015)
16. Вавилов В С *УФН* **167** 17 (1997); Vavilov V S *Phys. Usp.* **40** 15 (1997)
17. Хмельницкий Р А *УФН* **185** 143 (2015); Khmel'nitskii R A *Phys. Usp.* **58** 134 (2015)
18. Langmuir I "Surface chemistry" *Chem. Rev.* **13** 147 (1933) Nobel Lecture, December 14, 1932
19. Langmuir I, Mackay G M J J. *Am. Chem. Soc.* **36** 1708 (1914)
20. Withrow S P, Ph.D. Thesis (Urbana, IL: Univ. of Illinois, 1975)
21. Zheng W, Gallagher A *Surf. Sci.* **600** 2207 (2006)
22. Goodman D W, Ray R R, Sandia Report 97185 (Albuquerque, NM: Sandia Natl. Lab., 1986)
23. Johnson D F, Carter E A J. *Mater. Res.* **25** 315 (2010)
24. Sommer M, Smith F W J. *Mater. Res.* **5** 2433 (1990)
25. Otsuka T, Ihara M, Komiyama H J. *Appl. Phys.* **77** 893 (1995)
26. Qi X, Chen Z, Wang G J. *Mater. Sci. Technol.* **19** 235 (2003)
27. Smith J N (Jr.), Fite W L J. *Chem. Phys.* **37** 898 (1962)
28. Кошмаров Ю А *Конспект лекций по курсу "Термопередача"* (М.: МАИ, 1972) с. 164–166
29. May P W et al. *Appl. Surf. Sci.* **68** 299 (1993)
30. Eckert M, Neyts E, Bogaerts A J. *Phys. D* **41** 032006 (2008)
31. Winters H F J. *Chem. Phys.* **62** 2454 (1975)
32. German E D, Sheintuch M J. *Phys. Chem. C* **117** 22811 (2013)
33. Rettner C T, Pfnür H E, Auerbach D J *Phys. Rev. Lett.* **54** 2716 (1985)
34. Rettner C T, Pfnür H E, Auerbach D J J. *Chem. Phys.* **84** 4163 (1986)
35. Choudhary T V, Aksoylu E, Goodman D W *Catalysis Rev. Sci. Eng.* **45** 151 (2003)
36. Suárez M P, Löffler D G *React. Kinet. Catal. Lett.* **23** (1–2) 191 (1983)
37. Goodwin D G, Gavillet G G J. *Appl. Phys.* **68** 6393 (1990)
38. Zumbach V et al. *J. Chem. Phys.* **107** 5918 (1997)
39. Olivás-Martínez M et al. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15** 237 (2007)
40. Battaile C C, Srolovitz D J *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 297 (2002)
41. Kurihara K, Sasaki K, Kawarda M *Mater. Manufact. Proc.* **6** 241 (1991)
42. Yu B W, Girshick S L J. *Appl. Phys.* **75** 3914 (1994)
43. Dandy D S, Coltrin M E J. *Mater. Res.* **10** 1993 (1995)
44. Reeve S V, Weimer W A, Dandy D S J. *Mater. Res.* **11** 695 (1996)
45. Mankelevich Yu A, May P W *Diamond Related Mater.* **17** 1021 (2008)
46. Schwaedler L et al. *Plasma Proces. Polymers* **12** 764 (2015)
47. von Keudell A, Meier M, Schwarz-Selinger T *Appl. Phys. A* **72** 551 (2001)
48. von Keudell A *Thin Solid Films* **402** 1 (2002)
49. Mutsukura N, Inoue S, Machi Y J. *Appl. Phys.* **72** 43 (1992)
50. Meier M, Preuss R, Dose V *New J. Phys.* **5** 133 (2003)
51. Alfonso D R, Ulloa S E, Brenner D W *Phys. Rev. B* **49** 4948 (1994)
52. Deák P et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 051503 (2007)
53. Krasnoperov L N et al. *J. Phys. Chem.* **97** 11787 (1993)
54. Träskelin P, Saresoja O, Nordlund K J. *Nucl. Mater.* **375** 270 (2008)
55. Eckert M, Neyts E, Bogaerts A *Chem. Vapor Deposition* **14** 213 (2008)
56. Kang K N, Dissertation (Baton Rouge, LA: Louisiana State Univ., 2012)
57. Rebrov A, Yudin I *Phys. Status Solidi C* **12** 886 (2015)
58. Plotnikov M Yu, Shkarupa E V *Vacuum* **129** 31 (2016)

Possibilities of gas phase synthesis of diamond structures from mixtures of hydrogen and hydrocarbons

A.K. Rebrov

Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Lavrentieva 1, 630090 Novosibirsk, Russian Federation. Tel. +7 (383) 3308018. E-mail: rebrov@itp.nsc.ru

To date there is no universally recognized notions on diamond structure formation from gas phase. The set of fragments, determining this process is distinguished for different methods of activation. The information on elementary processes of interaction of hydrogen and hydrocarbon molecules with surface for activation and deposition can be found in the literature, but it is scarce. Scientific problems of thermal activation relate not only to carbon structure synthesis; the description of nonequilibrium processes in channel flows with heterogeneous chemical reactions has unquestionable importance. In this review the modern state of studies of interaction of hydrogen and methane molecule and their fragments with high temperature tungsten surfaces and diamond surfaces at the temperature close to 1300 K is considered, and accessible results are presented.

Keywords: gas-jet synthesis of diamond structures, atom–surface interaction

PACS numbers: **34.35**, + **a**, **68.43**, – **h**, 81.05.ug

Bibliography — 58 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (2) 193–200 (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037794>

Received 1 April 2016, revised 20 April 2016

Physics – Uspekhi **60** (2) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.04.037794>