

На правах рукописи

Манкелевич Юрий Александрович

**ПЛАЗМЕННО И ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ  
АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК: МНОГОМЕРНЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Специальность 01.04.08 – физика плазмы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в Отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”

Официальные оппоненты **Александров Николай Леонидович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, Московский физико-технический институт,  
зам. зав. кафедрой прикладной физики

**Лебедев Юрий Анатольевич**  
доктор физико-математических наук,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
РАН, зав. лабораторией плазмохимии и физикохимии  
импульсных процессов

**Трушкин Николай Иванович**  
доктор физико-математических наук,  
ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и  
термоядерных исследований,  
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация Национальный исследовательский центр  
"Курчатовский институт"

Защита состоится «19» февраля 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного Совета Д 501.001.45 на базе Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова), ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «19» декабря 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 501.001.45 на базе МГУ имени М.В. Ломоносова,  
кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

## I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы и степень ее разработанности.

Развитие многих отраслей электроники, оптики и техники зачастую сдерживается фундаментальными свойствами традиционно используемых в них материалов. В этой связи резко возрос интерес к материалам с предельными свойствами и методам их создания. К числу таких легированных и нелегированных материалов можно отнести монокристаллический алмаз и поликристаллические алмазные пленки (АП): микрокристаллические (МКАП, английская аббревиатура MCD), нанокристаллические (НКАП, NCD) и ультрананокристаллические (УНКАП, UNCD) с характерными размерами кристаллитов от долей микрона до микронов (МКАП), ~10-100 нм (НКАП) и порядка и менее 10 нм (УНКАП). Повышенный интерес к алмазным материалам связан с тем, что они могут обладать уникальными физико-химическими свойствами: высокой теплопроводностью, твердостью, электрической прочностью, высокой подвижностью электронов и дырок, оптической прозрачностью в широком интервале видимого и инфракрасного излучения, химической стойкостью.

В природе очень редко встречаются кристаллы с размерами более нескольких миллиметров, и их высокая стоимость затрудняет практическое использование изделий на основе природного алмаза. Для технических применений, например, в абразивных и режущих инструментах, в ювелирной промышленности малоразмерные кристаллы алмаза могут быть синтезированы при высоких давлениях и температурах (метод ВДВТ). Начиная с 80-х годов с открытием и развитием практического способа газофазного химического осаждения (ГХО, в англоязычной литературе CVD – Chemical Vapor Deposition) АП на алмазные и неалмазные подложки различной площади (от квадратных миллиметров до ~0.5 квадратного метра) появилось и исследуется масса новых приложений таких CVD пленок. Углеродные пленки уже нашли применение в электрохимии в качестве электродов для работы в агрессивных средах, в оптике, в инструментах, а также в качестве теплоотводящих структур и полевых эмиттеров электронов.

С этого же времени начинают испытываться и использоваться разные углеродсодержащие рабочие смеси (как правило, разбавленные водородом,  $C_xH_yO_z/H_2$ ) и открываются различные способы их активации в соответствующих реакторах ГХО с использованием горячей нити (ГН), пламени газовой горелки, дугового плазмотрона (ДП), плазмы разряда постоянного тока (РПТ) и сверхвысокочастотного разряда (СВЧР). Это бурное развитие и экспериментальный поиск различных способов, конфигураций и режимов реакторов ГХО АП, как правило, происходили методом проб и ошибок, без должного теоретического сопровождения и понимания процессов активации смесей, за исключением, может быть простейшего реактора с горячей нитью (ГХОГН). Понимание механизмов осаждения АП и целенаправленная оптимизация ГХО реакторов крайне затруднительны без адекватных и полноразмерных моделей реакторов и моделирования комплекса различных процессов в таких реакторах.

Именно разработке и развитию таких пространственно двумерных (2-D) моделей для четырех типов реакторов ГХОДП, ГХОРПТ, ГХОСВЧР и ГХОГН (для последнего развита и трехмерная 3-D(x,y,z) модель), выявлению и объяснению основных механизмов активации различных смесей и осаждения АП и посвящена настоящая диссертационная работа. Кроме практических целей разработка таких моделей имеет и самостоятельную методическую и образовательную ценность как способ исследования разнородных, сложно взаимодействующих и взаимозависимых фундаментальных процессов. Например, для реактора ГХОДП необходимо самосогласованное описание таких взаимовлияющих друг на друга процессов как нагрев до экстремально высоких температур (>10000 K) и ионизация газа в дуговом разряде, расширение горячей плазменной струи в реакционной камере плазмотрона с образованием ударной волны, конверсия ионов и рекомбинация

заряженных частиц плазмы, перенос массы, тепла и излучения, перепоглощение излучения, циркуляция газа вне струи, диффузия, термодиффузия и бародиффузия, сложная плазмохимия и химия углеводородных и водородных компонент в сильно различающихся по температуре зонах реактора. Подобные проблемы, а также слабо исследованные смеси с малыми добавками для легирования пленок, возникают и в других ГХО реакторах. Даже в самом простом реакторе с ГН есть загадочное экспериментально измеряемое поведение атомов Н и N как функций давления газа ( $H_2$  или  $N_2$ ) и температуры нити, проблемы в объяснении каталитической диссоциации на поверхности горячей нити. Для понимания подобных сложных процессов и достижения достоверности результатов моделирования требуется разработка полноразмерных моделей реакторов ГХО АП с их верификации на широком и, по возможности, разнообразном массиве экспериментальных данных.

**Целью диссертационной работы** является разработка полноразмерных моделей и моделирование плазмохимических (химических) и транспортных процессов активации Н/С смесей (с различными добавками борных, азотных, кислородных компонент и/или инертных газов) газоразрядными источниками (дуговым плазмотроном, разрядом постоянного тока, СВЧ разрядом) или термическим источником (горячей нитью) для газофазного химического осаждения алмазных пленок, а также формирование целостной картины функционирования этих реакторов с помощью развитых моделей и их обязательным тестированием на массивах разнообразных экспериментальных данных. В реакторах с ГН специальное исследование посвящено важному для активации рабочих смесей процессу каталитической диссоциации молекул водорода и азота на горячей нити.

#### **Научная новизна работы и основные положения, выносимые на защиту.**

1. Впервые разработаны полноразмерные модели четырех типов реакторов ГХО АП с самосогласованным учетом транспортных и газофазно-поверхностных процессов, сложной химии (плазмохимии) реальных рабочих смесей, таких как Н/С, Н/С/Аг, Н/С/Н и Н/С/В/Аг/О. Полученная с помощью моделирования реакторов (с систематическим варьированием их параметров и анализом возникающих эффектов) детальная количественная картина работы этих реакторов и выведенная зависимость скорости роста АП от потоков  $CH_x$ ,  $x=0-3$ , Н,  $H_2$  на подложку и температуры подложки  $T_s$  хорошо согласовались с разнообразными экспериментальными данными, в том числе и пространственно разрешенными, по оптической и лазерной спектроскопии, лазерно-индуцированной флуоресценции и ионизации, калориметрии.

2. Детально описаны пространственно-разделенные механизмы конверсий компонент реакционных смесей в рассматриваемых реакторах ГХО АП. В реакторе ГХОСВЧР обнаружены три области (центральная, горячая плазменная зона **А** с температурами газа  $2200 < T < 3000$  К и близким к равновесным распределением  $C_xH_y$  компонент и две полусферические кольцевые оболочки **В** и **С**) с различной направленностью конверсий углеводородов внутри семейств  $CH_x$  ( $x=0-4$ ),  $C_2H_y$  ( $y=0-6$ ) и между ними, а также сжатые копии этих зон у подложки. В средней зоне **В**, при температурах  $1400 < T < 2200$  К идет преимущественная конверсия метана в ацетилен с расходом Н атомов. Обратная конверсия ацетилена в метан происходит в зоне **С** при газовых температурах  $500 < T < 1400$  К и не потребляет в итоге Н атомы, выступающие в роли активатора этой многоступенчатой конверсии. Подобные механизмы и параметры реакционной смеси характерны и для реактора ГХОРПТ.

В реакторах ГХОГН выявлены механизмы активации  $CH_4/NH_3/H_2$  смесей с наработкой заметных, порядка  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>, концентраций атомов азота и их ролью (в реакциях с  $CH_3$ ) в конверсии исходных  $NH_3$  и  $CH_4$  в стабильные продукты, такие как HCN. Также выявлены особенности активации  $CH_4/B_2H_6/H_2$  смесей с наработкой атомов бора (из

$\text{NH}_3$  в результате H-shifting реакций), его гибелью на поверхности ГН и важной ролью В атомов в легировании АП.

3. Получены параметры газофазно-поверхностного двухстадийного механизма каталитической диссоциации молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  на поверхности горячей нити. Этот механизм совместно с развитым аналитическим подходом для описания высокоградиентных профилей температуры газа  $T$  концентраций атомов Н у нити и 2-D модельными расчетами распределений  $T$  и концентраций атомов Н позволяет получить скорости каталитической диссоциации  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  и впервые объясняет наблюдаемые парадоксальные зависимости концентраций Н и N атомов от давления газа  $p$ , а также энергии активации образования атомов, измеряемые при вариации температуры нити  $T_f$  и составляющие порядка половины энергии связи соответствующих молекул.

В 2-D и 3-D модельных расчетах в азоте обнаружено также, что, несмотря на наличие источника колебательно-возбужденного азота  $\text{N}_2(v=1)$  на поверхности горячей нити, населенность  $\text{N}_2(v=1)$  ниже равновесной в некоторой горячей области вокруг нити и сверхравновесна в более отдаленных от нити областях.

4. Разработана 2-D( $r, z$ ) модель реактора ГХОДП с самосогласованным учетом плазмохимии рекомбинирующей Н/С/Аг плазмы, транспортных процессов (тепло и массо-перенос, диффузия, термодиффузия и бародиффузия), переноса излучения, газофазно-поверхностных процессов на подложке и предложена экспериментально-теоретическая методика для определения неизвестных параметров плазменной струи на входе в реакционную камеру и перераспределении вложенной мощности по затратам на нагрев газа и стенок плазмотрона, на диссоциацию  $\text{H}_2$  и на ионизацию Н/Аг смеси.

5. В результате систематических расчетов Н/Аг и Н/С/Аг смесей в двух реакторах ГХОДП различной мощности (более 6 кВт и менее 2 кВт) получена целостная картина взаимодействия различных процессов в сильно отличающихся условиях горячей плазменной струи и холодной зоны рециркуляции газа, позволившая впервые объяснить и описать ряд эффектов и экспериментальных результатов:

- парадоксальное падение на порядки измеряемой линейной плотности Н( $n=2$ ) при увеличении в разы доли водорода в Н/Аг смеси из-за ускоренного при больших долях  $\text{H}_2$  распада плазмы в результате диссоциативной электрон-ионной рекомбинации;
- разделения содержания компонент Н и Аг в зоне ударной волны за счет бародиффузии;
- критически важный эффект радиальных профилей концентраций Н( $n=2$ ) и электронов на измеряемые по Штарковскому уширению линий Бальмера концентрации электронов;
- излучения плазмы в результате химической люминесценции и диссоциативной электрон-ионной рекомбинации, а также эволюцию параметров плазменной струи, бомбардирующей подложку и обеспечивающей скорости роста АП порядка 100 мкм/ч за счет наиболее вероятных предшественников алмаза - атомов углерода и молекул СН;

6. Для реакторов ГХОСВЧР с типичными рабочими плотностями вложенной мощности 20-40 Вт/см<sup>3</sup> установлен детальный энергобаланс с расчетом потоков тепла на все стенки реактора, подложку и подложкодержатель, выявлены и количественно описаны плазмохимические процессы, радиационные потери и основные каналы трансформации поглощенной мощности с доминирующей в используемых смесях 0%-10%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  долей колебательно-вращательного возбуждения  $\text{H}_2$  электронным ударом с последующей диссипацией энергии посредством VT и RT релаксации молекул на атомах Н в нагрев газа и, как следствие, в термическую диссоциацию  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Объяснены наблюдаемые в плазменной зоне функциональные зависимости мольных долей углеводородов  $X(\text{C}_x\text{H}_y) \sim (X^0_{\text{C}})^{0.5}$ ,  $X(\text{C}_2\text{H}_x) \sim X^0_{\text{C}}$  от доли  $X^0_{\text{C}}$  углеродной компоненты (метана) в рабочей смеси, получены оценка мольной доли метила (основного газофазного предшественника алмаза) над подложкой  $X_{\text{CH}_3} \approx 5 \times 10^{-4} \times (X^0_{\text{C}})^{0.5}$  и зависимости скорости роста АП  $G \sim (X^0_{\text{C}})^{0.5}$ .

7. В рабочих режимах реактора ГХОСВЧР в  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  смесях при вариации доли аргона  $X_{\text{Ar}}$  от 0 до 98.5% установлены диапазоны изменения параметров плазмы (рост температуры электронов  $T_e$  от ~1.3 до ~2.5 эВ, максимальных отношений  $[\text{H}]/[\text{H}_2]$  от ~0.09

до  $\sim 2$ , падение средних плотностей вложенной мощности при примерно постоянных максимальных температурах газа  $T_{\max} \sim 3000 \pm 100$  К и вариации максимальных концентраций электронов в диапазоне  $n_e \sim (3 \pm 1.5) \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>). Получена оценка предела допустимой вложенной мощности в Н/С/Аг смесях в реакторе ГХОСВЧР заданного объема, объяснены причины резкого роста излучательных потерь в Аг-доминирующих смесях при  $X_{\text{Аг}} > 80\%$ . Установлена ограниченная доля (в диапазоне  $\sim 10$ -30%) реакции адсорбции атомарного водорода на нагрев подложки на фоне основного вклада газовой теплопроводности. Осаждение ультрананокристаллических (UNCD) пленок проанализировано для 0.5% СН<sub>4</sub>/1% Н<sub>2</sub>/Аг и 0.5% СН<sub>4</sub>/1% Н<sub>2</sub>/Не смесей, где обнаружено, что концентрация над подложкой СН<sub>3</sub>, как наиболее вероятного предшественника UNCD, превосходит на порядки концентрацию С<sub>2</sub>.

8. В Н/В/С/Аг смесях с примесью О<sub>2</sub> выявлены ключевые конверсии борных компонент (в реакциях с участием С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>О, СН<sub>х</sub> и Н и сохранением бора в более стабильных НВО и Н<sub>2</sub>СОВН<sub>у</sub> компонентах), позволившие объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост В и ВН концентраций при добавлении 1-2 sccm СН<sub>4</sub> в Н/В/Аг/О плазму, свечение внеплазменных зон реактора за счет хемиллюминесценции ВН\*, а также основной вклад атомов бора в легирование АП.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается результатами тестирования основных элементов разработанных моделей на аналитических решениях и разнообразных и многочисленных данных экспериментов, что говорит об обоснованности научных положений, лежащих в основе представленных моделей и достоверности полученных в диссертации результатов.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в работе данные о механизмах активации рабочих смесей, о пространственных распределениях компонент смесей и параметрах плазмы (газа) в реакторах ГХО АП могут быть использованы для решения целого ряда задач физики низкотемпературной плазмы, применения плазменно и термически стимулированных методов осаждения тонких пленок, в частности, оптимизации работы современных реакторов ГХО. Размерное моделирование реакторов ГХО АП позволило объяснить ряд наблюдаемых эффектов и экспериментальных зависимостей. Были получены формулы для скорости роста АП и оценки предельной мощности в реакторе ГХОСВЧР. Некоторые результаты работы (полученные кольцеобразные распределения метила с максимумами вне горячей плазменной зоны) уже использовались для модификации реактора ГХОСВЧР с результирующим двукратным увеличением скорости осаждения АП (глава 6).

Реализованные в работе совместные экспериментально-теоретические методики могут быть использованы в различных химических реакторах для получения характеристик активированных смесей и контроля режимов осаждения. Так с применением калориметрических методов были получены детальные значения параметров влетающей в реакционную камеру горячей плазменной струи дугового плазмотрона, а в реакторе ГХОСВЧР проведены сравнения с расчетными распределениями потоков тепла на стенки и подложку реактора.

Предложенный для реакторов ГХОГН самосогласованный подход с применением 2-D и 3-D модельных расчетов и аналитических методов может быть использован для изучения сред с резкими градиентами газовой температуры, мольных долей компонент и их взаимодействия с горячей поверхностью, а также для получения или исправления абсолютных калибровок экспериментальных методов измерения концентраций радикалов. 2-D модель реактора ГХОГН была также использована для оптимизации параметров многонитевого реактора ГХОГН (главы 1-3).

Численные методы в развитых моделях и результаты моделирования различных процессов и характеристик реакторов ГХО АП могут быть использованы для анализа и изучения сложных систем (реакторов) с набором разнообразных взаимодействующих процессов, широкой вариацией плазменных (газовых) условий и резких градиентов параметров реагирующих потоков.

### **Апробация работы**

Результаты работы являются итогом 20-летних исследований автора в области физики и химии газоразрядной плазмы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на Международных симпозиумах и конференциях по ГХО АП: Международном симпозиуме по алмазным пленкам, 2thISDF (Минск, 1994) и 3thISDF (Санкт-Петербург, 1996), Международном симпозиуме Fourth International Symposium on Diamond Materials (Рино, США, 1995), Симпозиуме EURODIAMOND'96 (Турин, Италия, 1996), Конференции Электрохимического Общества (США) в рамках симпозиума Fifth Internat. Symposium On Diamond Materials (Париж, Франция, 1997), Международной конференции "Lasers in Synthesis, Characterization and Processing of Diamond" (Ташкент, Узбекистан, 1997), Европейских конференциях European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide (Будапешт, Венгрия, 2001) и (Гранада, Испания 2002), Международных конференциях Hot Wire CVD6 (Париж, Франция, 2010), а также на семинарах НИИ Ядерной физики МГУ, Химического факультета Бристольского университета, (Бристоль, Англия), Микроэлектронного Центра ИМЕС (Левен, Бельгия), ИНХС им. А.В. Топчиева РАН (Москва) и др.

### **Публикации**

Список основных публикаций по теме диссертации включает 55 работ [A1-A55], в том числе 47 статей в реферируемых журналах, 8 статей в научных сборниках и материалах конференций.

**Личный вклад автора.** Изложенные в диссертации полноразмерные модели различных реакторов ГХО АП разработаны автором самостоятельно, результаты моделирования, аналитических и численных расчетов также получены соискателем самостоятельно.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 315 страницах, включает 107 рисунков, 28 таблиц и списка цитируемой литературы из 314 наименований. Далее приводится краткое изложение диссертации по главам.

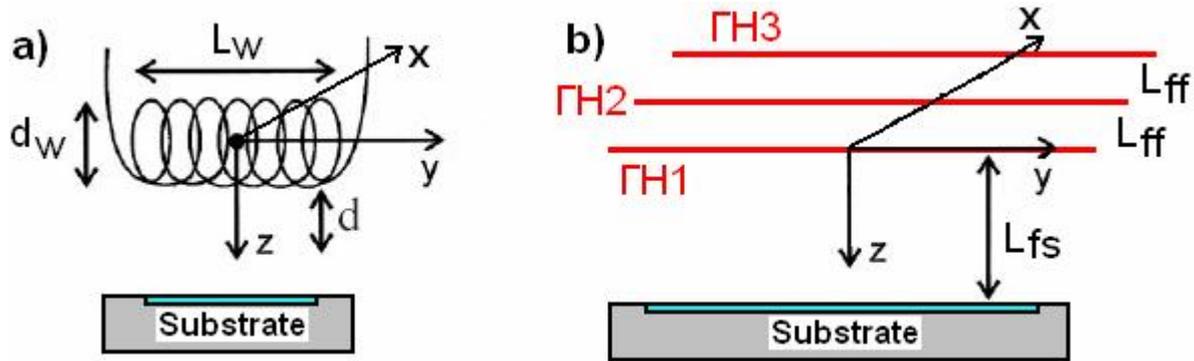
## **II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В **Главе 1** представлен обзор основных исследований, выполненных по теме диссертации, к моменту ее написания. Обзор включает теоретические работы по моделированию процессов в четырех типах реакторов ГХО АП и механизмам роста АП, а также ограниченный ряд экспериментальных работ, результаты которых использовались и были важны для развития моделей изучаемых реакторов и направления ГХО АП, активно разрабатывающегося с 80-х годов после публикации [1].

**Глава 2. Активация Н/С, Н/С/Н и Н/В/С/О смесей горячей нитью (ГН) для газофазного химического осаждения алмазных пленок. Пространственно двумерное и трехмерное моделирование процессов в реакторах ГХОГН.**

Первым в диссертационной работе рассматривается один из наиболее простых и распространенных типов реакторов ГХО - реактор с горячей нитью (ГХОГН). В **Главе 2** представлены разработанные пространственно трехмерные 3-D(x,y,z) и двумерные 2-

$D(x,z)$  (в декартовых координатах) и  $2-D(r,z)$  (в цилиндрической геометрии) модели различных реакторов ГХОГН (рис.1), а также механизмы роста АП, результаты моделирования реакторов ГХОГН в  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$  смесях,  $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  смесях с примесью кислорода. В §2.1 кратко описывается устройство реакторов, приводится система уравнений сохранения массы газа, компонент смеси, импульсов и энергии разработанной  $3-D(x,y,z)$  модели. Для замыкания этой системы использовались термическое и калорическое уравнения состояния газовых смесей, для компонент которых учитывался диффузионный и термодиффузионный перенос и подробная химическая кинетика.



**Рис. 1.** Схема реакторов ГХОГН с активацией смеси (а) одиночной горячей спиралью или (б) системой параллельных горячих нитей ГН $i$  для осаждения алмазных пленок на подложке (substrate), лежащей на подложкодержателе.

Система газофазных химических реакций обрабатывалась с помощью разработанного транслятора химических реакций, который автоматически формировал правые части ( $R_i=S_i - L_i n_i$ ) системы уравнений химической кинетики и рассчитывал константы скоростей обратных реакций по термохимическим данным. Для решения уравнений модели использовалась явная схема консервативного конечно-разностного метода, подобная схеме метода крупных частиц, и полуявная схема только для кинетики “быстрых” компонент. Нестационарные уравнения модели с учетом граничных условий на нити, подложке и стенках реактора решались численно на равномерных сетках до установления стационарного режима. Подобный подход к построению размерных моделей использовался и для остальных реакторов ГХО с учетом специфики их активации.

Также общим для всех моделей был и механизм газофазно-поверхностных реакций роста АП, включавший стандартную модель роста АП из  $\text{CH}_3$  [2,3] и других  $\text{CH}_x$ ,  $x=0-2$ , адсорбирующихся на радикальных поверхностных сайтах  $\text{C}_d^*$ , а также адсорбцию метила на бирадикальном сайте  $\text{C}_d^*-\text{C}_d^*$  и образование/пассивация сайтов ( $\text{C}_d^* \leftrightarrow \text{C}_d\text{H}$ ) в реакциях с  $\text{H}$  и  $\text{H}_2$ . Из этого механизма была выведена формула для оценки скорости  $G$  осаждения АП по расчетным концентрациям  $[\text{H}]$ ,  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{CH}_x]$  ( $\text{см}^{-3}$ ),  $x=0-3$ , над подложкой:

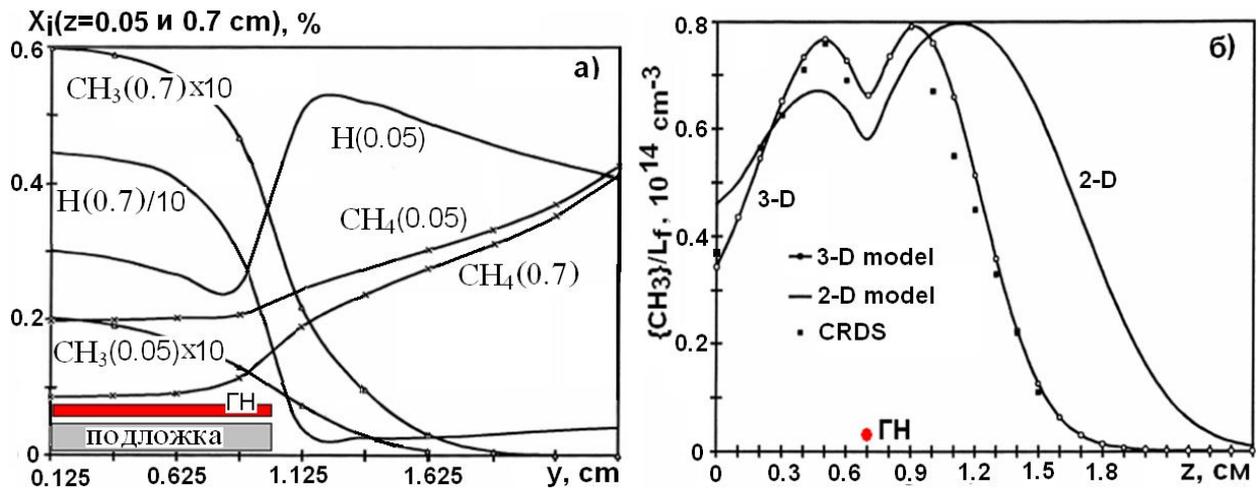
$$G[\text{мкм/ч}] \approx 3.3 \cdot 10^{-14} \times T_{ns}^{0.5} \times F^* \times \{ (0.1 + F^*) \times [\text{CH}_3] + \sum [\text{CH}_x] \}$$

Здесь  $T_{ns}$  – температура газа у подложки, близкая к температуре подложки  $T_s$ ,  $F^* = [\text{C}_d^*] / ([\text{C}_d^*] + [\text{C}_d\text{H}]) \approx 1 / \{ 1 + 0.3 \times \exp(3430/T_s) + 0.1 \times ([\text{H}_2]/[\text{H}]) \times \exp(-4420/T_s) \}$  – доля радикальных сайтов на поверхности АП. С типичными температурой подложки  $T_s = 1073$  К, отношением  $[\text{H}]/[\text{H}_2] \sim 0.01$ ,  $[\text{CH}_3] = 10^{13}$   $\text{см}^{-3}$  и  $T_{ns} \approx T_s$  получаются характерные значения  $F^* \approx 0.12$ , вероятности гибели атомов водорода  $\gamma_{\text{H}} \approx 0.1$  и  $G(\text{CH}_3) \approx 0.3$   $\text{мкм/час}$ . Полученная формула для  $G$  позволяла неплохо описывать экспериментальные скорости роста во всех исследованных реакторах ГХО.

По результатам полноразмерного моделирования можно составить картину основных процессов в реакторе ГХОГН в стандартных условиях осаждения микрокристаллических АП (МКАП) (например, в смеси 1%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  с давлением газа  $p = 20$  Тор,  $T_f \sim 2300-2700$  К,  $T_s \sim 1100$  К, расстоянием между ГН и подложкой  $L_{fs} \sim 1$  см). Метан,

поступающий в камеру с потоком газа и диффундирующий из холодных областей реактора, достигает прогретых областей с температурой  $T > 1000$  К и разлагается там в реакциях с атомами водорода, концентрация которого сверхравновесна в ГХОГН реакторах из-за каталитической диссоциации  $H_2$  на нити (детально ее механизм рассматривается в Главе 3). В результате быстрых Н-сдвиговых (Н-shifting) реакций  $CH_x + H \leftrightarrow CH_{x-1} + H_2$ ,  $x=1-4$ , образуются  $CH_x$ ,  $x=0-3$ , которые вместе с Н атомами диффундируют к специально предобработанной подложке и определяют скорость роста и свойства АП. Моделирование позволило выявить особенности пространственно нелокального баланса процессов активированной атомарным водородом интерконверсии  $C1 \leftrightarrow C2$  семейств  $CH_x$  и  $C_2H_y$ , обеспечиваемого диффузионным переносом компонент и являющегося характерным для большинства реакторов ГХО. Радикалы  $CH_x$  рекомбинируют преимущественно в холодных областях ( $T < 1000$  К) в трехтельных реакциях, таких как  $H + CH_3 + M \rightarrow CH_4 + M$ , восстанавливая метан и замыкая цикл.

В ГХОГН реакторах описанный механизм конверсий  $C_xH_y$  плюс каталитическая диссоциация  $H_2$  на поверхности нити и распределение температуры  $T(x,y,z)$  определяют пространственные распределения компонент, важнейшие из которых приведены на рис. 2 на примере 3-D модельных расчетов Стэнфордского реактора ГХОГН [4]. От нити к подложке наблюдается монотонный спад мольных долей Н и  $CH_3$  и рост  $CH_4$ , а также уменьшение в горячей зоне полной доли углерода (на 60% и более процентов от исходной, рис. 2а,  $z=0.7$  см) из-за термодиффузионного выноса в холодные области реактора  $C_xH_y$  компонент. Резкий рост  $X_H$  (рис. 2а) и  $[H]$  при переходе от области над подложкой (и подложкодержателем) за пределы их границ (как по оси  $x$ , так и  $y$ ) вследствие удаления от поверхности существенной гетерогенной гибели Н атомов. Локальные минимумы профиля  $[CH_3]$  у нити по оси  $z$  (рис. 2б) и подобные же по оси  $x$  характерны для реакторов ГХОГН и наблюдались в разных экспериментах, например, в [4] с помощью метода лазерного многопроходного поглощения (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS). Этот минимум не противоречит расчетным максимумам скорости производства  $R_{CH_3}$  метила у нити и мольной доля метила  $X_{CH_3} = [CH_3]/N$ . Рис. 2б демонстрирует также ограниченную применимость 2-D( $x,z$ ) модели для описания коротких нитей  $L_f \ll 10$  см из-за не учета выноса тепла и компонент по оси  $y$  (оси нити).



**Рис. 2.** а) Рассчитанные по 3-D( $x,y,z$ ) модели распределения по оси  $y$  (ось нити) мольных долей Н,  $CH_3$  и  $CH_4$  у нити ( $x=0$ ,  $z=0.7$  см) и над подложкой ( $x=0$ ,  $z=0.05$  см) в Стэнфордском реакторе [4]. б)  $z$ -профили осредненных по оси  $y$  концентраций метила  $\{CH_3(z)\}/L_f$ , измеренные методом CRDS [4] и рассчитанные по 3-D( $x,z,y$ ) и 2-D( $x,z$ ) моделям с каталитическим источником Н атомов на нити  $Q=2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Параметры реактора [4]:  $p=20$  Тор,  $0.5\% CH_4/H_2$ ,  $T_f \approx 2500$  К, длина прямой ГН  $L_f=2$  см, температура подложки  $T_s=1173$  К, расход  $F=100$  sccm.

С помощью развитых моделей удалось объяснить эффекты вариации параметров реактора (§2.3) и имеющиеся в литературе экспериментальные зависимости для Н, СН<sub>3</sub>, СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и температуры газа  $T$ . Так, при вариации температуры нити  $T_f$  от 2100 до 2600 К в реакторе [4] в 3-D моделировании наблюдался рост концентраций над центром подложки Н атомов от  $1.4 \times 10^{14}$  до  $7.5 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и четырехкратный рост [СН<sub>3</sub>] до  $4 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Для того же реактора были проведены 3-D расчеты для температур подложки  $T_s=773, 973, 1173$  и  $1373$  К, показавшие падение  $[N(z=0.05 \text{ см})]/(10^{14} \text{ см}^{-3})=16, 8, 5$  и  $4$  (из-за увеличения вероятности гибели Н на подложке) и немонотонность метила  $[CH_3]/(10^{13} \text{ см}^{-3})=1.6, 3.4, 3.3$  и  $2.7$ , неплохо коррелировавшую с CRDS измерениями {СН<sub>3</sub>} [4]. Для схожих условий осаждения МКАП увеличение расстояния  $L_{fs}$  между ГН и подложкой  $L_{fs}$  от 7 до 9 и 11 мм вполне ожидаемо приводило к падению над подложкой концентраций Н, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> и росту СН<sub>4</sub>. Эффекты вариации давления от  $p=0.76$  до 38 Тор были рассмотрены на примере 2-D(x,z) моделирования 10-нитевого реактора с длинными параллельными нитями [5] (смесь 1%СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub>,  $T_f=2673$  К,  $T_s=1123$  К,  $L_{fs}=2$  см, расстояние между нитями  $L_{ff}=2$  см). В результате были получены немонотонные зависимости от давления концентраций Н, С, СН<sub>3</sub>, СН<sub>4</sub> над центром подложки, а также скоростей роста G с максимумом при  $p=2.28$  Тор (как и в эксперименте) и заметными вкладами атомов С (в дополнение к вкладам СН<sub>3</sub>) в рост АП. Кроме крупномасштабной неоднородности в многонитевых реакторах возможны также периодические неоднородности с периодом  $L_{ff}$  при чрезмерной разреженности нитей  $L_{ff} > (1.5-2) \times L_{fs}$ .

В связи с проблемой легирования азотом АП в §2.5 рассматривались процессы осаждения АП в Н/С/Н смесях, газофазная Н/С/Н химия и влияние азотсодержащих компонент на поверхность и каталитические свойства ГН. 3-D(x,y,z) модель для Н/С смесей дополнялась реакциями с азотными компонентами. Модель тестировалась на обширном экспериментальном материале, полученном в Бристольском реакторе ГХОГН в NH<sub>3</sub>/СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>/СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub> смесях: профилях относительных концентраций Н и СН<sub>3</sub>, измеряемых методом REMPI, и абсолютных линейных концентраций {NH}, измеряемых методом CRDS. Добавление N<sub>2</sub> (молекул с большой энергией связи  $D_0(N \equiv N) \sim 9.77$  eV) в смесь 1%СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub> ни влияло видимым образом на свойства ГН и концентрации Н и СН<sub>3</sub>. Напротив, аммиак NH<sub>3</sub> легко диссоциирует в реакторах ГХОГН ( $D_0(H_2N-H) \sim 4.6$  eV), и компоненты NH<sub>x</sub>,  $x=0-3$ , реагируя с поверхностью ГН, пассивируют ее способность каталитической диссоциации Н<sub>2</sub> и проваливают концентрации Н и СН<sub>3</sub> (вплоть до 3 раз при добавлении 2%NH<sub>3</sub> в смесь 1%СН<sub>4</sub>/Н<sub>2</sub>). Моделирование показало, что аммиак активно разлагается в газофазных реакциях (в Н-shifting реакциях  $NH_x + H \leftrightarrow NH_{x-1} + H_2$ ,  $x=3,2,1$ ), приводя к заметным концентрациям ( $>10^{13}$  см<sup>-3</sup>) основного азотного радикала – N атомов. В свою очередь, N атомы реагируют с СН<sub>3</sub>, уменьшая концентрацию углеводородов посредством их дальнейшей трансформации в более стабильные продукты, такие как HCN.

Активация горячей нитью Н/С смесей с добавлением малой доли борсодержащей компоненты (например, 10-1000 ppm В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>) приводит к встраиванию бора в алмазную пленку с возможным применением легированных бором АП в электронике, оптике и других областях. Для этих приложений требуется технология контроля уровня легирования и, значит, более полное понимание Н/В/С химии, влияние примеси О<sub>2</sub> на ВН<sub>x</sub> компоненты. Для этого был развит Н/В/С/О химический механизм и проведены исследования 2-D/3-D моделях ключевых конверсий внутри и между группами компонент С<sub>x</sub>Н<sub>y</sub> и В<sub>x</sub>Н<sub>y</sub>С<sub>x1</sub>О<sub>z</sub>, взаимодействия бора и ГН. Расчетные отношения  $[V]/[CH_3] \sim 0.07-0.12$  над поверхностью растущей АП были близки к отношениям расходов рабочих газов  $2F(B_2H_6)/F(CH_4) \approx 0.1$  и при сравнимых вероятностях встраивания В и СН<sub>3</sub> в АП степень легирования АП бором будет того же порядка  $2F(B_2H_6)/F(CH_4)$ .

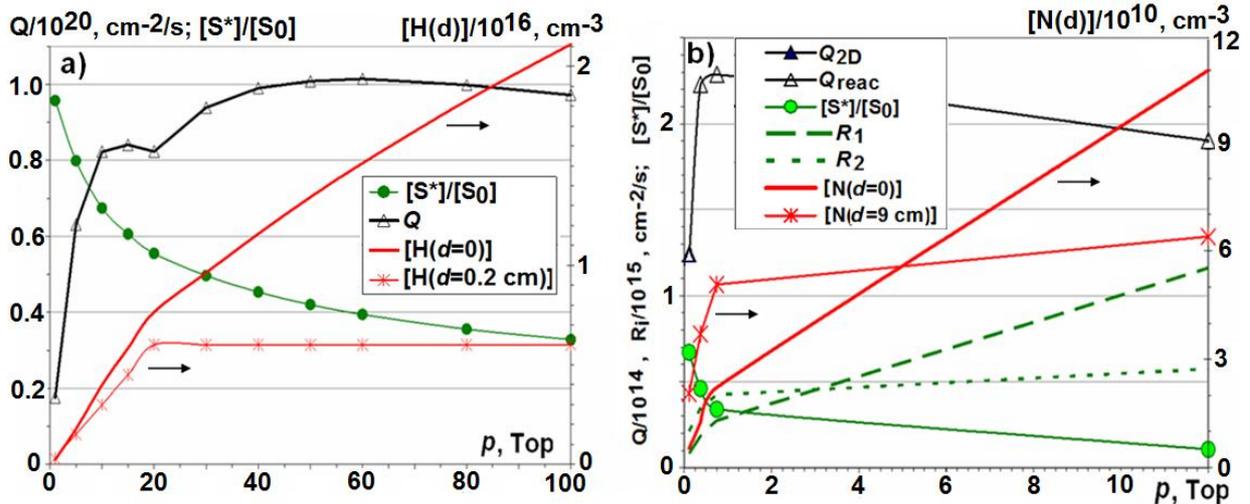
**Глава 3. Каталитическая диссоциация молекул  $H_2$  и  $N_2$  на поверхности горячей нити. Поведение и распределения H и N атомов в зависимости от температуры ГН и давления газа  $H_2$  или  $N_2$ . Колебательное возбуждение азота на нити и пространственная неравновесность концентраций  $N_2(v=1)$ .**

В Главе 3 исследуется один из важнейших процессов активации смесей в реакторах ГХОГН – каталитическая диссоциация молекул  $H_2$  и  $N_2$  на поверхности нити и поведение концентраций атомов H (§3.1, §3.2) и N (§3.3) как функций давления газа  $p$  и температуры нити  $T_f$ . Уже около ста лет, начиная с работы Ленгмюра и Макау [6], хорошо известны экспериментальные зависимости концентрации атомарного водорода (или мощности, идущей на диссоциацию  $H_2$ ) как функции давления  $H_2$ , материала и температуры ГН. Однако удивительные особенности этих зависимостей  $[H(p, T_f)]$  (рост  $[H]$  с давлением до  $p \sim 10-20$  Тор с дальнейшим насыщением, энергия активации образования H на ГН порядка половины энергии диссоциации  $H_2$ ) так и не получили удовлетворительного объяснения.

В §3.1, §3.2 предприняты попытки объяснения этих наблюдений в рамках эффективного двухступенчатого механизма диссоциации – двух обратимых газофазно-поверхностных реакций на ГН



Здесь реакция (1) - диссоциация  $H_2$  на радикальном поверхностном центре  $S^*$  (например,  $Ta^*$  для танталовой нити,  $C^*$  для карбидизированной  $TaC$  нити), обратная реакция, (-1), - рекомбинация атома H на поверхностном центре SH ( $TaH$ ,  $CH$ , соответственно), реакции (2) и (-2) - десорбция и адсорбция атомов H. В процессе работы ГН в условиях быстрого установления квазистационарного равновесия процессов (1,2) должны быть равны скорости наработки и гибели поверхностных сайтов  $S^*$  и SH в реакциях  $i=\pm 1, \pm 2$ :  $R_1 - R_{-1} = R_2 - R_{-2}$ . Тогда каталитический источник  $Q \equiv R_1 - R_{-1} + R_2 - R_{-2} > 0$  (или сток, если  $Q < 0$ ) атомов H на нити, также как и  $[S^*]$  и  $[SH]$ , можно найти из решения системы уравнений кинетики реакций (1,2) в зависимости от коэффициентов скоростей реакций  $k_i$  и концентраций  $[H(d=0)]$  и  $[H_2(d=0)]$  у ГН. Следует отметить один важный момент: для нахождения  $Q$ ,  $[S^*]$  и  $[SH]$  нужны концентрации при  $d=0$ , а в эксперименте  $[H]$  измеряется на расстоянии от ГН  $d$ , много большем, чем радиус ГН  $R_f$ , например,  $d=0.2$  см,  $R_f=0.0125$  см в Бристольском реакторе. Оказалось, что только при учете резких градиентов температуры газа  $T(d)$  и  $[H(d)]$  вблизи нити в аналитическом подходе, согласованном с двухступенчатым механизмом, удастся получить качественное и количественное объяснение всех упомянутых особенностей каталитической диссоциации. При этом также требовалось наличие на поверхности ГН регулярных сайтов SH с энергией связи  $D_0(S-H)$  не менее 3.6 эВ. В зависимости от давления газа ( $H_2$ ) на рис. 3а приведено получающиеся для  $T_f=2440$  К поведение концентраций  $[H(d=0)]$ ,  $[H(d=0.2 \text{ см})]$ , каталитического источника  $Q$  и доли свободных сайтов  $[S^*]/[S_0]$ ,  $[S_0]=[S^*]+[SH]$ . Эти зависимости проясняют механизм насыщения каталитического источника  $Q$  при изменении  $p$  от 10 до 100 Тор. А именно двукратное падение доли свободных сайтов  $S^*$  и шестикратный рост  $[H(d=0, p)]$  компенсируют примерно десятикратный рост концентрации  $H_2$  (частоты реакции диссоциации (1)). Полученные решения были также в согласии с калориметрическими измерениями потерь мощности нагрева по разным каналам. Так, мощность омического нагрева  $P_{tot} \sim 70-75$  Вт танталовой некарбидизированной нити в базовом режиме (температура  $T_f=2440$  К, давление  $H_2$   $p=20$  Тор) распределялась по каналам потерь: на излучение  $P_{rad} \sim 22-24$  Вт, нагрев газа  $P_{cond} \sim 27-33$  Вт и диссоциацию  $H_2$   $P_{diss} \sim 15-18$  Вт, что соответствовало скачку температуры у нити  $\Delta T \approx 490$  К. Следует отметить важнейшее различие в поведении  $[H(d=0)]$  и  $[H(d=0.2 \text{ см})]$  с ростом давления.



**Рис. 3.** Зависимости от давления атомарных концентраций, каталитических источников  $Q$ , доли свободных сайтов  $[S^*]/S_0$  для **а)** водорода с  $[H(d=0 \text{ и } 0.2 \text{ см от ГН})]$  (температура танталовой ГН  $T_f=2440 \text{ К}$ ) и **б)** азота с  $[N(d=0 \text{ и } 9 \text{ см от ГН})]$  и скоростями диссоциации  $N_2$  ( $R_1$ ) и десорбции ( $R_2$ ) двухстадийного механизма (1,2) (температура горячей нити из вольфрама  $T_f=2680 \text{ К}$ ).

Согласованный подход с подобным двухстадийным механизмом и 2-D( $r,z$ ) моделированием реактора (вместо аналитических профилей в предыдущем случае) был использован для изучения каталитической диссоциации  $N_2$  на вольфрамовой ГН в экспериментах группы Х. Умемото[7]. Здесь 2-D моделирование потребовалось для установления соответствия между  $[N(d=0, p)]$  и измеряемой на расстоянии  $d=9 \text{ см}$  от ГН абсолютной концентрации  $[N(d=9 \text{ см}, p)]$  и необходимых для этих  $[N(d=9 \text{ см}, p)]$  каталитических источников  $Q(p)$ , поскольку на таких расстояниях от ГН важна неоднородность распределений  $[N]$ , определяемых балансом источника  $Q$  и гибелью атомов на стенках реактора. В энергетической и кинетической схемах ( $k_i(T_f)$ ,  $i=1,2,-1,-2$ ) учитывались особенности азота, имеющиеся в литературе указания на возможность многовалентных поверхностных связей  $W=N$ ,  $W\equiv N$ , двух и трех координатных связей  $W-N-W$ ,  $W_3N$ . В результате проведенных расчетов и анализа параметров двухстадийного механизма диссоциации удалось установить диапазон энергий неординарной связи сайтов  $WN$   $D_0(W-N)=7\pm 0.35 \text{ эВ}$ , за пределами которого нельзя было объяснить экспериментальную зависимость от давления концентрации  $[N(d=9 \text{ см}, p)]$  (рис. 3б). Косвенно на существование подобных азотных сайтов с энергией связи  $\sim 7.35 \text{ эВ}$  на танталовой карбидизированной нити указывают данные экспериментов в смеси  $2\%NH_3/1\%CH_4/H_2$  по времени восстановления температуры ГН после прекращения подачи аммиака (§2.4). На рис. 3б, также как и для водорода (рис. 3а), наблюдается различный характер зависимостей от давления атомных концентраций у нити ( $d=0$ ) и на некотором расстоянии от нее, спад доли свободных сайтов с давлением и насыщение источника  $Q$ . Как и в водороде, наблюдаемые экспериментально при варьировании  $T_f$  энергии активации образования атомов  $N$ , в два раза меньше, чем энергия связи  $D_0(N\equiv N)$  изолированной молекулы  $N_2$ , вполне объясняются двухступенчатостью процесса каталитической диссоциации на нити. Обе стадии идут с примерно одинаковыми энергиями активации  $\sim D_0(N\equiv N)/2$  и нет сильно лимитирующей одной стадии, как и должно быть в эффективном каталитическом процессе.

Сильная взаимосвязь газофазно-поверхностных реакций и профилей газофазных параметров у нити, обнаруженная при изучении каталитической диссоциации, проявляется также и в необычном характере колебательной неравновесности азота в реакторах с ГН. Локальная колебательная неравновесность (колебательная температура  $N_2$  больше вращательной  $T_{vib} > T_{rot}$ ) была обнаружена в серии экспериментов той же группы проф. Х. Умемото [7] при измерении  $N_2(v=1)$  на расстоянии  $d=2 \text{ см}$  от нити и там сверхравновесная

$T_{\text{vib}} > T$  в горячей зоне объяснялась наличием источника  $N_2(v=1)$  на поверхности нити. Однако 2-D моделирование показало, что даже с необходимым источником  $N_2(v=1)$  на ГН устойчиво наблюдается дефицит  $N_2(v=1)$  в горячей околонитевой области эллипсоидной формы ( $d < 1.7-2.5$  см), где температура газа  $T(d) > T_{\text{vib}}(d) \sim 1100-1600$  К, и наоборот, в холодных областях  $T(d) < T_{\text{vib}}(d)$ . Это еще одна иллюстрация пространственно разнесенного баланса: молекулы  $N_2(v=1)$  нарабатываются на поверхности ГН и в горячей области вокруг нити, выносятся диффузионно в объем холодного газа к стенкам реактора, где преимущественно гибнут.

#### **Глава 4. Активация Н/С/Аг смесей дуговым плазмотроном (ДП) для осаждения алмазных пленок. Двумерное моделирование плазмохимических и транспортных процессов в реакторах ГХОДП.**

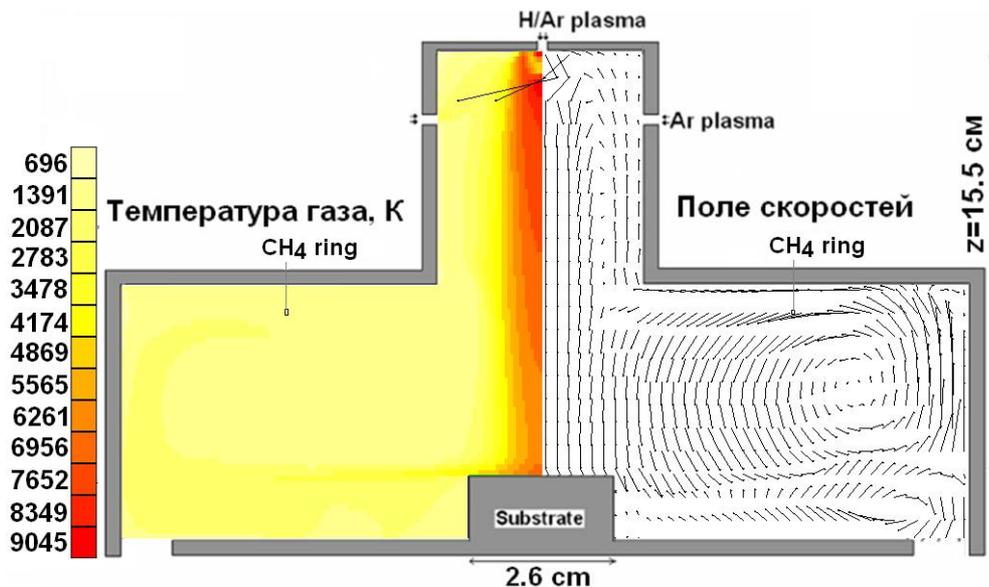
В Главе 4 изучаются процессы активации С/Н/Аг смесей и осаждения АП в дуговых плазмотронах с помощью разработанной 2-D(r,z) модели, самосогласованно описывающей разнородные процессы расширения и рекомбинации дуговой плазмы в реакционной камере расширения, циркуляции газа вне струи, радиационного переноса, конверсии углеводородов и заряженных частиц на фоне широкой вариации параметров струи и внеплазменных зон. Несмотря на достигнутые скорости осаждения порядка  $\sim 100$  мкм/ч и более, сейчас реакторы ГХОДП используются редко ввиду проблем с неоднородностью и ограниченным диаметром получаемых покрытий, больших расходов газа и мощности. Знаний о рабочих процессах, параметрах струи, плазмохимии, предшественниках АП было крайне недостаточно даже на пике использования реакторов ГХОДП в 1990-х - начале 2000-х годов. Это не удивительно ввиду неизвестности входных параметров струи и сложности описания расширяющейся струи с резкими вариациями состава и параметров плазмы, с комплексом разнородных процессов, погранслоев и ударных волн.

Эти сложности удалось преодолеть в совместном теоретическом (с разработкой 2-D(r,z) модели) и экспериментальном (Бристольский университет, группа проф. М. Ашфолда) исследовании Бристольского реактора ГХОДП с известными расходами газов Аг,  $H_2$  и  $CH_4$ , вложенной мощностью 5-10 кВт и максимальными скоростями осаждения АП  $G \sim 100$  мкм/ч. Этот реактор включал в себя основной дуговой разряд в аргоне (давление 4 атм, расход 10 стандартных литров в минуту, 10 slm), промежуточную камеру, где горячая аргоновая плазма смешивается с холодной Аг/ $H_2$  струей (с расходом 3.2-3.5 slm) и далее эта смесь с околосвуковыми скоростями поступает в реакционную камеру с давлением 50 Тор. Здесь плазменная струя расширяется и рекомбинирует, и в нее подмешивается метан, поступающий в реактор из кругового циркулятора, расположенного в нижней широкой части реакционной камеры (рис. 4). Н/С/Аг струя с  $C_xH_y$  радикалами падает нормально на подложку, на которой и осаждается АП.

Для получения детальной картины такого расширения струи плазмы и ее смешения с рабочим газом потребовалась разработка 2-D(r,z) модели (§4.3) с численным решением уравнений сохранения импульсов, энергии, нейтральных и заряженных компонент с подробной плазмохимической кинетикой и радиационным переносом. Модель позволяла рассчитывать распределения концентраций компонент, температур и скоростей газа в реакционной камере и сравнивать их с температурными измерениями (по Доплеровскому уширению линий водорода  $H(n>2) \rightarrow H(n=2) + h\nu$ ), измерениями линейных концентраций СН,  $C_2(a)$  и  $H(n=2)$  по поглощению лазерного излучения (§4.4). Но для применения 2-D модели необходимо было сначала установить параметры плазменной струи на входе в реакционную камеру, для чего была разработана специальная теоретическая методика (опирающаяся на законы газовой динамики, сохранение компонент и энергии газа, предположения равновесной плазмы с единой температурой  $T$ , §4.2) и инициировано проведение калориметрических измерений отводимой мощности при охлаждении водяным потоком стенок камеры ДР и промежуточной камеры. Кроме параметров плазменного

потока были получены и расходы вложенной мощности по разным каналам. Так для базового режима (расходы газов  $F_{Ar}^0=11.4$  slm,  $F_{H_2}^0=1.8$  slm) из вложенной в основной ДР мощности  $P_{total}\approx 6250$  Вт более трети ( $P_{loss}\sim 1800$  Вт) отводилось водным контуром охлаждения, оставшаяся часть  $P_{total} - P_{loss} = 4450$  W сохранялась в основном потоке плазмы, поступающем сверху в реакционную камеру (дополнительный поток аргоновой плазмы от дуги малой мощности  $\sim 150$  Вт впрыскивался в расширяющуюся струю основного потока, рис. 4). При этом запасенная энергия ( $\epsilon\sim 4.7$  эВ на частицу) распределялась по энергетическим резервуарам следующим образом:  $\sim 600$  Вт шло на диссоциацию  $H_2$  (молярная доля атомов H во входном потоке  $X_H=0.208$ ),  $\sim 1800$  Вт - на нагрев газа, а оставшиеся  $\sim 2050$  Вт шли на ионизацию (доля электронов в смеси  $X_e\approx 0.11$ ). Другие параметры струи, состоящей практически только из атомарных частиц Ar, H, электронов и ионов  $Ar^+$ ,  $H^+$ , были следующими в критическом сечении на входе в реакционную камеру: температура  $T_{cr} \approx 12100$  К, концентрация  $N_{cr}\approx 7.2\times 10^{17}$  см $^{-3}$ , скорость потока  $v\sim 2.5$  км/с, давление  $p_{cr}\approx 900$  Тор. Также определялись входные данные для 2-D модели и для других, меньших, потоков водорода.

Для иллюстрации общего тепло- и массопереноса на рис. 4 приведены 2-D( $r,z$ ) распределения температуры газа и поля скоростей в реакционной камере для базовых условий Бристольского реактора ГХОДП. Здесь видна зона циркуляции газа в холодной широкой части реакционной камеры и центральная горячая струя плазмы с провалом температуры  $T_{min}\sim 4300$  К и давления  $p_{min}\sim 9$  Тор в области ударной волны на расстоянии  $z\sim 0.75$  см от входа в камеру. Расчетное положение скачка  $z_m=0.7\times d\times(p_{cr}/p_{RC})^{0.5}\approx 0.75$  см [8]. В этом минимуме  $T$  и  $p$  и сразу же за ним в 2-D модельных расчетах проявился максимум молярной доли атомарного водорода  $X_H$  (ее рост на  $\sim 85\%$  по сравнению начальной  $X_H^0=0.208$ ). Такое неожиданное разделение H и Ar компонент по массам в 2-D модели обязано исключительно эффекту бародиффузии, никогда не проявляющемуся в других реакторах ГХО в отсутствии значительных градиентов давления. Оказалось, что подобное разделение легкого H и тяжелого Ar наблюдалось экспериментально в расширяющейся Ar/H плазме в реакторе [9], где его тоже можно объяснить эффектом бародиффузии.



**Рис. 4.** Расчетные ( $r,z$ ) распределения температуры газа (левая половина) и поля скоростей газа (правая половина) в реакторе ГХОДП. Поток метана  $F(CH_4)=80$  sccm= $1.33$  sccs подается через круговой инжектор радиусом  $R_{ring}=4.47$  см. Здесь и далее в силу цилиндрической симметрии задачи представляются только половины распределений. Длина стрелок в поле скоростей не прямо пропорциональна величине локальной скорости газа для визуализации зоны циркуляции газа в широкой части реакционной камеры.

2-D модель позволила также объяснить другой парадоксальный результат измерений линейной концентрации  $\{N(n=2)\}(z,x)[\text{см}^{-2}]$  (интеграла по диаметру или хордам струи, отстоящим на расстоянии  $x$  от оси  $z$ ) по поглощению излучения диодного лазера в плоскости, пересекающей плазменную струю в осевой координате  $z=14$  см ( $z=0$  – вход в реакционную камеру). Уже первая и затем многократно перепроверенная серия измерений  $\{N(n=2)\}$  для базового значения  $x=0$  и разных расходов водорода  $F_{H_2}^0$  показала, что при увеличении потока водорода в 3 раза (от 0.5 slm до 1.5 slm) вместо ожидаемого роста  $\{N(n=2)\}(z=14$  см) было зарегистрировано ее падение на 2 порядка! Анализ и расчет процессов рождения и гибели  $N(n=2)$  показал, что пространственное распределение концентрации  $N(n=2)$  (с внеосевыми максимумами на границе струи) формируется в результате баланса ряда процессов: основной наработки в рекомбинации  $\text{ArH}^+ + e \rightarrow \text{Ar} + \text{H}(n>1)$ , диффузии, переноса газа, радиационного переноса и перепоглощения в резонансной линии  $\text{H}(n=2) \leftrightarrow \text{H}(n=1)$ , также учитываемого в модели. В свою очередь, основным источником ионов  $\text{ArH}^+$  является быстрая реакция  $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ . Чем больше расход водорода, тем быстрее расходуется запас исходных ионов  $\text{Ar}^+$  и для расхода 1.8 slm концентрация  $\text{Ar}^+$  истощается задолго до зоны измерения, уже к  $z \sim 8$  см – к середине между входным соплом и подложкой. Как результат, падение там  $[\text{ArH}^+]$  и  $[N(n=2)]$  на два-три порядка в отличие от случая малых расходов  $F_{H_2}^0 \leq 0.5$  slm, когда  $\text{Ar}^+$  остается основным ионом вплоть до подложки ( $z=15.5$  см).

Другие молекулярные компоненты – различные углеводороды  $\text{C}_x\text{H}_y$ , вовлекающиеся в струю из холодных областей зоны круговой циркуляции (рис. 4), имеют меньший эффект, чем  $\text{H}_2$ , на распад струи в силу используемых расходов  $F(\text{H}_2) \gg F(\text{CH}_4) = 80$  sccm. Компоненты  $\text{C}_x\text{H}_y$  с низкими потенциалами ионизации способствуют гибели обоих начальных ионов  $\text{Ar}^+$  и  $\text{H}^+$  в реакциях перезарядки и дополнительному радиальному поджатию конуса исходных заряженных частиц. Это позволило объяснить казавшееся невероятным зарегистрированное при вводе метана увеличение концентраций электронов  $n_e$ , измеряемых по Штарковскому уширению линий поглощения  $\text{H}(n=2) \rightarrow \text{H}(n=3,4)$  в условиях резкого радиального спада  $n_e(r)$ . Процессы разложения молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_x\text{H}_y$  в струе в ион-молекулярных реакциях усложняют и без того сложную неравновесную картину конверсий углеводородов.  $\text{CH}_4$  из кольцевого инжектора попадает в область рециркуляции (рис. 4) с прогретым  $\text{Ar}/\text{H}_2$  газом (с температурой  $T \sim 1300\text{--}1800$  К и локальными концентрациями  $\text{H}$  атомов  $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) и быстро разлагается в последовательных  $\text{H}$ -сдвиговых реакциях с наработкой радикалов  $\text{CH}_x$ ,  $x < 4$ , и далее  $\text{C}_2\text{H}_x$ ,  $\text{C}_3\text{H}_x$  и более тяжелых компонент с накоплением в основном в  $\text{C}_2\text{H}_2$  – наиболее стабильной компоненте в этой области. Реакционная струя, падающая на подложку со скоростями порядка 1 км/с и температурой  $T \sim 6000$  К формируют над подложкой (температура которой  $T_s \sim 1200$  К) тонкий пограничный слой, требующий отдельного рассмотрения с использованием подходов, не предполагающих равновесных распределений частиц по скоростям и энергиям. 2-D моделирование дает представление о концентрациях компонент над этим слоем (например, в базовом режиме в 1 мм над центром подложки  $[\text{H}] \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и основные углеводородные радикалы  $[\text{C}] \sim 1.1 \times 10^{14}$ ,  $[\text{CH}] \sim 7.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$  с их более чем двукратным спадом по радиусу на  $r=1$  мм). Эти концентрации  $[\text{C}]$  и  $[\text{CH}]$  могут обеспечить расчетную скорость роста АП  $G(r=0) \sim 100$  мкм/ч и ее заметную неоднородность по  $r$ .

В §4.4 обсуждаются также эффекты вариации параметров реактора (расходов  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) на поведение углеводородов и результаты многочисленных сравнений расчетных радиальных профилей с измерениями методом CRDS профилями линейных концентраций  $\text{CH}(v=0)$  и  $\text{C}_2(a,v=0)$  и их вращательных температур. Кроме того, развитый подход проверялся на другом, менее мощном (характерная мощность  $P=1600$  Вт,  $\sim 2$  эВ на частицу) реакторе ГХОДП Стэнфордского исследовательского института (SRI), для которого имеется в литературе обширный и разнообразный экспериментальный материал

по газовой температуре и скорости струи;  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{H}$  концентрациям [10], распределениям возбужденных частиц  $\text{H}^*$ ,  $\text{C}^*$ ,  $\text{CH}^*$ ,  $\text{C}_2^*$  [11]. Сравнения и полученные корреляции с такими обширными массивами разнообразных экспериментальных данных представляют собой строгое тестирование разработанной 2-D(r,z) модели и методики определения параметров входной плазменной струи.

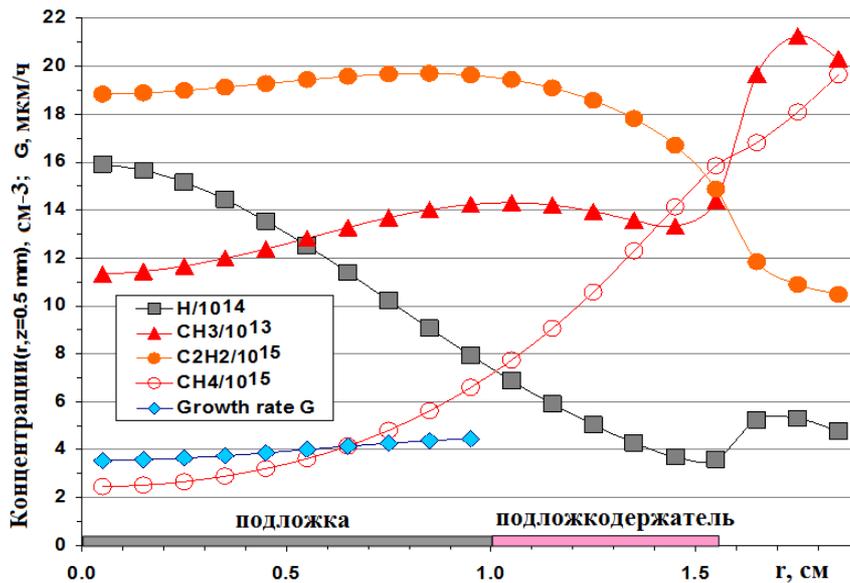
### Глава 5. Активация Н/С И Н/С/О смесей разрядом постоянного тока (РПТ) для осаждения алмазных пленок. Двумерное моделирование плазмохимических и транспортных процессов в реакторах ГХОРПТ.

В Главе 5 с помощью разработанной 2-D(r,z) модели изучаются процессы активации Н/С и Н/С/О смесей разрядом постоянного тока. В реакторах ГХОРПТ с мощностью порядка и выше 1 кВт и субатмосферными давлениями ~100-200 Тор обычные скорости осаждения алмазных пленок – микрометры в час на площади нескольких квадратных сантиметров, но возможно достижение скоростей роста в десятки микрон в час и увеличение площади осаждения в много-катодном реакторе. В главе 5 рассматриваются два реактора ГХОРПТ с рабочими смесями  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  и  $\text{CO}/\text{H}_2$ , разработанные в ОМЭ НИИЯФ МГУ. Базовый реактор с типичными смесями (1-10%)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  включает в себя цилиндрическую разрядную камеру, с торцов которого вводятся цилиндрические катод (с системой миллиметровых отверстий для ввода газа) и анод-подложкодержатель. Теоретическое исследование таких РПТ с температурами газа  $T \sim 2000-3000$  К в положительном столбе и электронов  $T_e \sim 1-1.5$  эВ с неравновесной функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) потребовало самосогласованного рассмотрения процессов тепломассопереноса, переноса компонент и их химической кинетики (с соответствующими уравнениями сохранения, как и в 2-D(r,z) моделях глав 2, 4 и 5), а также плазмохимической кинетики и электродинамики (с расчетом ФРЭЭ, коэффициентов скорости электронных реакций, амбиполярной диффузии заряженных частиц, 2-D(r,z) распределений потенциала электрического поля и проводимости плазмы). В нашем РПТ высокого давления разрядная плазма почти всюду за исключением тонких приэлектродных слоев является квазинейтральной ( $\sum n_i^+ \approx n_e$ , радиус Дебая порядка  $10^{-3}$  см) с амбиполярной диффузией электронов и основных ионов:  $\text{H}_3^+$  в чистом  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  в  $\text{H}_2$  с малой примесью  $\text{O}_2$ , и  $\text{C}_x\text{H}_y^+$  в смесях водорода с метаном. Для определения распределений потенциала  $f(r,z)$  и напряженности электрического поля  $E = -\tilde{\nabla}f$  вместо уравнения Пуассона использовалось уравнение сохранения полного тока  $\text{div } j = 0$  в приближении доминирующего электронного тока  $j \gg j_e = sE$ ,  $s$  - коэффициент проводимости. Величина полного тока  $I$  и площадь катодного пятна задаются из экспериментальных данных как внешние параметры. На катоде реализовывался режим с однородной, близкой к нормальной, плотностью тока  $j \sim 0.2$  А/см<sup>2</sup> с захватом части боковой поверхности катода.

2-D(r,z) модельные расчеты были проведены для экспериментальных режимов с варьируемым межэлектродным зазором  $d=1-3$  см, температурой подложки  $T_s=1150$  К, напряжениями 500-800 В, разрядным током  $I=1.3$  А, давлением  $p=132$  Тора и рабочей смесью 7%  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Для базового зазора  $d=2$  см было получено расчетное падение напряжения в положительном столбе разряда  $U_{\text{пс}} \sim 400$  В, характерное приведенное электрическое поле  $E/N$  в разрядной плазме порядка  $\sim 40$  Тд, максимальные (в центре разрядной области) газовая температура  $T \sim 3000$  К, мольная доля атомарного водорода  $X_{\text{H}} \sim 5.5\%$ , электронная температура  $T_e \sim 1.3$  эВ и концентрации  $n_e \sim 5 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. От горячего центра  $T$  и  $X_{\text{H}}$  спадали плавно в радиальном направлении и более резко к электродам. Моделирование показало, что основными процессами, определяющими распределение концентраций ионов и электронов, являются ионизация углеводородов (в основном  $\text{C}_2\text{H}_2$ ),  $\text{H}_2$  и  $\text{H}$ , диссоциативная электрон-ионная рекомбинация и амбиполярная диффузия. Средний удельный энергозатрат  $PW$  был порядка  $\sim 50$  Вт/см<sup>3</sup>. Набираемую в поле  $E$  энергию электроны тратят в основном на колебательное (более 60%) и вращательное (более 15%) возбуждение  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_x\text{H}_y$ , на их диссоциацию (более 10%), а оставшиеся

проценты - на упругие столкновения, ионизацию и возбуждение электронных уровней. Одними из важнейших процессов для нейтральной химии являются диссоциация  $H_2$  электронным ударом и термическая диссоциация (последняя становится преобладающей при  $T > 2750-2800$  К) с последующей активацией (термической и атомами Н) разложения углеводородов, что обеспечивает необходимые для роста АП потоки радикалов на подложку (главным образом Н и  $CH_3$ ).

Расчетные концентрации важных компонент над подложкой и подложкодержателем (на высоте  $z=0.5$  мм от их поверхности) и расчетная скорость ( $G$ , мкм/ч) осаждения алмазной пленки приведены на рис. 5 для базовых параметров реактора ГХОРПТ. Стоит отметить значительную степень разложения метана даже далеко не в самой горячей области газовых температур  $T \sim 1350-1550$  К над подложкодержателем и подложкой: отношение концентраций  $[CH_4(r=0, z=0.5 \text{ мм})]/[C_2H_2(r=0, z=0.5 \text{ мм})] \sim 0.12$  над центром подложки, где  $T \sim 1550$  К. Из рис. 5 видна также характерная для реакторов всех типов область скачка концентраций атомарного водорода за краем подложкодержателя ( $r > R_{sh}$ ), где ослабевает влияние гетерогенной гибели Н атомов. Там же наблюдается резкий рост концентраций  $CH_3$  и падение  $C_2H_2$ . Расчетные скорости роста АП  $G \sim 4$  микрон в час (в основном за счет  $CH_3$ ) были на уровне экспериментальных  $G$  в реакторе ГХОРПТ и того же порядка скорости ( $G \sim 2-3$  мкм/ч) были получены в изучаемом в главе 6 реакторе ГХОСВЧР. Как и в других реакторах ГХО, полная доля углерода в смеси в центральной горячей зоне падает на 50% и более процентов из-за термодиффузионного выноса  $C_xH_y$  компонент в холодные внеплазменные зоны.



**Рис. 5.** Расчетные концентрации компонент над подложкой и подложкодержателем (на высоте  $z=0.5$  мм от их поверхности) и скорость  $G$  (в микронах в час) осаждения алмазной пленки для базовых параметров реактора ГХОРПТ. Смесь 7%  $CH_4/H_2$ , давление  $p=132$  Тор, полный ток  $I=1.3$  А, температура подложки 1150 К, межэлектродный зазор  $d=2$  см, диаметр катода 2.4 см, диаметр анода-подложкодержателя 3.2 см.

Варьирование величины межэлектродного зазора  $d$  приводит к значительным изменениям характеристик РПТ. Расчеты показывают, что максимальная газовая температура  $T$  в центре разряда меняется от  $T \sim 2400$  К для  $d=1.25$  см до  $T \sim 2800$  К для  $d=1.6$  см и  $T \sim 3020$  К для  $d=2$  см при постоянном токе  $I=1.3$  А и типичных значениях  $E/N$  в положительном столбе на уровне  $38 \pm 3$  Тд и концентрации электронов  $n_e \sim (1-5) \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Рост  $T$  и  $X_H$  в центре плазменной зоны с увеличением зазора объясняется удалением от этого центра относительно холодных электродов – основных стоков тепла и Н атомов. Следует отметить, что в РПТ в  $H_2$  расчетные температуры газа, степени диссоциации  $H_2$  и

$E/N$  заметно меньше, чем в смесях с метаном при одинаковых  $I$ . Эксперимент также подтверждает изменения разрядных характеристик при добавлении в водородную плазму 7% метана. Основные ионы  $H_3^+$  (или  $H_3O^+$ ) при вводе метана перезаряжаются на молекулах  $C_xH_y$ . Коэффициенты диссоциативной электрон-ионной рекомбинации ионов  $C_xH_y^+$  на 1-2 порядка больше, чем ионов  $H_3O^+$  и  $H_3^+$ , и такое значительное увеличение скорости гибели заряженных частиц приводит в Н/С смесях к увеличению  $E/N$ , несмотря на возрастающую полную скорость ионизации за счет ионизации  $C_2H_2$ . Из расчетных падений напряжения  $U_{nc}$  в положительном столбе и экспериментальных разрядных напряжений  $U_{pнт}$  при различных зазорах  $d$  и смесях определялась величина катодного падения  $U_{kc} \approx U_{pнт} - U_{nc} \approx 270-285$  В, которая примерно на 10% превосходила справочное нормальное катодное падение в  $H_2$ . Расчетные скорости осаждения алмазной пленки для базового режима слабо росли от центра к краю подложки и были в пределах  $G=4 \pm 0.45$  мкм/ч для подложки радиусом 1 см (рис. 5).

2-D( $r, z$ ) моделирование ГХОРПТ реактора замкнутого цикла в (1%-15%)CO/ $H_2$  смесях наряду с подобием плазменных параметров выявило ряд особенностей плазмохимии таких смесей с молекулами CO, заметная термическая диссоциация которых начинается при более высоких температурах, чем газовые температуры  $T < 2500$  К в рассматриваемом разряде. Важнейшим источником радикалов здесь является диссоциация CO электронным ударом с возможным дополнительным вкладом реакции  $CO(a^3\Pi) + CO \rightarrow C + CO_2$ . Образующиеся атомы C могут непосредственно являться строительным материалом АП, а также конвертироваться в другие  $CH_x$  компоненты.

## **Глава 6. Активация Н/С, Н/С/Ar(He) и Н/В/С/О смесей сверхвысокочастотным разрядом для осаждения алмазных пленок. Двумерное моделирование плазмохимических и транспортных процессов в реакторах ГХОСВЧР.**

В Главе 6 представлены разработанная для цилиндрической геометрии 2-D( $r, z$ ) модель реактора ГХОСВЧР и результаты систематических расчетов Бристольского реактора, для которого имеется множество разнообразных экспериментальных данных, измеряемых при варьировании параметров реактора в различных Н/С/Ar, Н/Ar/O, Н/В/Ar/O и Н/В/С/Ar/O смесях. Одним из важнейших преимуществ реактора ГХОСВЧР для синтеза АП является отсутствие загрязнений от электродов, нитей или стенок камеры, поскольку плазма существует лишь около подложки и изолирована от стенок. Рассматриваемая установка резонаторного типа включает цилиндрическую стальную разрядную камеру - реактор с подложкодержателем на нижнем торце и верхним кварцевым окном для ввода до 2 кВт СВЧ мощности от магнетронного генератора частоты  $f=2.45$  ГГц. СВЧ излучение проходит через диэлектрическое кварцевое окно и отражается от металлических стенок реактора. Отраженная волна интерферирует с падающей и при надлежащем выборе размеров реактора (в модельном реакторе радиус  $R_r$  и высота  $h_r$  были порядка 6 см) образуются стоячие волны различных мод (в ГХОСВЧР реакторах обычно используют  $TM_{0mn}$  моды с компонентами электрического и магнитного поля в направлении распространения волны  $E_z \neq 0$ ,  $H_z = 0$ ) [12]). В области максимальных электрических полей происходит начальный пробой газа, а оптимальные условия для пробоя реализуются при давлении  $p \sim 1-10$  Тор, когда транспортная частота электронов  $v_m$  порядка частоты СВЧ поля  $\omega = 2\pi f = 1.54 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$  [13]. После пробоя и повышения давления до рабочего  $p \sim 100-300$  Тор плазменная область цилиндрической или полусферической формы локализуется над подложкодержателем. Энергия СВЧ волны поглощается электронами в результате их столкновений с частицами газа. При этом типичные концентрации электронов в центральной области плазмы  $n_e \sim (1.5-3) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$  больше критической (для бесстолкновительной плазмы) концентрации  $n_c = m_e \omega^2 / (4\pi e^2) = 7.44 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$  (здесь  $m_e$  – масса электрона) [13]. В рассматриваемых рабочих режимах плазма не является бесстолкновительной например, в базовом для осаждения МКАП режиме (смесь

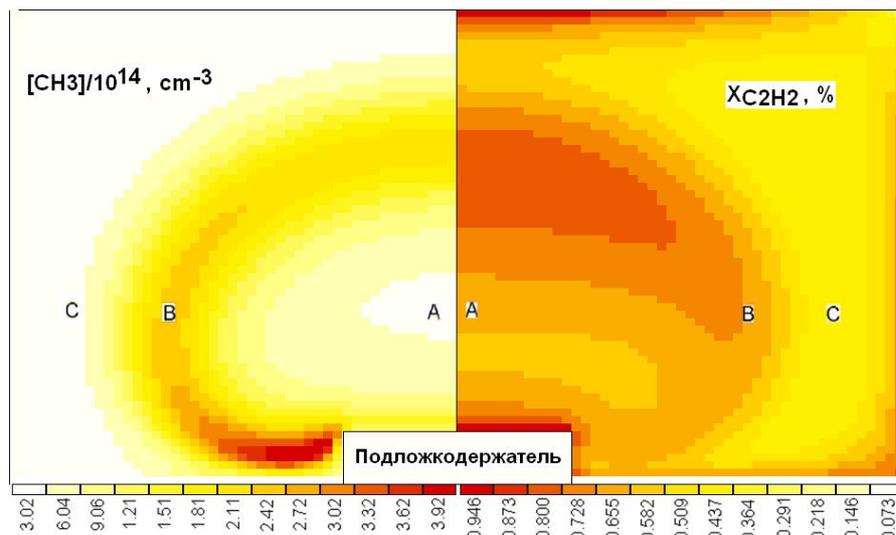
4.4% CH<sub>4</sub>/7% Ar/H<sub>2</sub>,  $p=150$  Тор, вложенная мощность  $P\sim 1500$  Вт, температура подложки  $T_s=973$  К, полный расход газа  $F=565$  sccm, максимальная температура газа  $T\sim 2900$  К и температура электронов  $T_e\sim 1.3$  эВ) соотношение частот  $\omega=1.54\times 10^{10} < v_m\approx 7.2\times 10^{10}$  с<sup>-1</sup>, а коэффициент поглощения СВЧ волны в плазме [13]  $\mu_\omega\approx 0.4$  см<sup>-1</sup> для  $n_e\sim 2.5\times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Соответствующая ему оценка толщина плазменного слоя  $H_{pl}\approx 0.75/\mu_\omega\sim 2$  см близка к экспериментальной высоте плазменной области по оси  $z$  реактора. Компоненты ( $E, H$ ) электромагнитного поля в реакторе при наличии поглощающей плазмы [14, A8] кардинально перестраиваются (становятся более плавными) по сравнению с вакуумным случаем [A13]. Электронная кинетика и ФРЭЭ в осциллирующих полях  $E\sin(\omega t)$  зависят от  $E^2/(\omega^2+v_m^2)$ , но для рассматриваемых условий  $\omega^2\ll v_m^2$ , и в качестве приведенного электрического поля можно использовать величину среднеквадратичного  $E/N$ . Плавное, без больших градиентов, пространственное распределение  $E/N$  приводит к почти однородному распределению температуры электронов  $T_e$  в плазменной зоне [14].

Параметры плазмы и процессы конверсии компонент реакционных смесей в реакторах ГХОСВЧР близки к плазменным условиям ГХОРПТ реактора (глава 5) с той же неравновесной плазменной и термической активацией смеси. Соответственно, разработанная 2-D( $r, z$ ) модель ГХОСВЧР реактора включала в себя схожие блоки взаимозависимых процессов и уравнений (§6.2): сохранения массы, импульсов, энергии и компонент с плазмохимической кинетикой, амбиполярной диффузией заряженных частиц, расчетом поглощаемой мощности  $P$ , полей  $E/N$ , ФРЭЭ и температуры электронов  $T_e$ , а также блок поверхностных процессов на осаждаемой АП (рост АП, гибель атомов Н и СН<sub>x</sub> радикалов). В модели поля определялись не из численного решения нестационарных уравнений Максвелла, а косвенным образом, из условия поглощения данной мощности в заданном из эксперимента плазменном объеме  $V_{pl}$  в предположении однородного или слабонеоднородного распределения  $T_e$ . Размеры плазмы (высота  $H_{pl}$  и радиус  $R_{pl}$  в случае цилиндрической плазменной области объемом  $V_{pl}=pR_{pl}^2H_{pl}$ ) находились из пространственно разрешенных данных оптической спектроскопии (OES) и H( $n=2$ ) профилей. В процессе численного решения нестационарных уравнений модели вслед за изменениями состава и параметров плазмы уровень  $T_e$  плавно варьировался (увеличивался при  $P>PW dV_{pl}$  и падал при  $P<PW dV_{pl}$ ) для обеспечения поглощения заданной мощности  $P$ . Плотность мощности  $PW$  в каждой ячейке разностной сетки с данными локальными параметрами ( $E/N$ ,  $T_e$ ,  $n_e$ ,  $T$ ,  $p$ ) и химическим составом газа рассчитывалась непосредственно как сумма потерь и набора энергии электронов в различных процессах. Базовый плазмохимический механизм для Н/С/Ar смесей включал порядка 250 (прямых и обратных) реакций для 30 нейтральных и 8 заряженных компонент и термохимические данные для них. Для более сложных Н/В/С/Ar/O смесей использовались расширенные версии (с добавлением борных и кислородных компонент).

В §6.3 представлены результаты моделирования и их сравнение с экспериментальными CRDS и OES результатами Бристольской группы для базового режима осаждения МКАП. Этот режим был также исходным при систематическом варьировании параметров реактора: доли метана 0%, 0.88% и 4.4% в смеси 7% Ar/H<sub>2</sub>, давления газа  $p$  и мощности  $P$  при постоянном расходе газа  $F=565$  sccm (§6.4). Для понимания пространственного механизма активации смеси и конверсии углеводородов в СВЧР необходимо иметь представление о типичных расчетных параметрах плазмы ( $T_e\sim 1-1.5$  эВ,  $n_e\sim (1-3)\times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>,  $E/N\sim 35-50$  Td), каналах диссипации мощности и распределениях газовой температуры  $T$  и Н атомов – основных активаторов газофазной химии. Из-за охлаждающего эффекта подложки максимумы температуры газа  $T_{max}\sim 2900$  К и доли Н атомов  $X_H\approx 0.076$  достигаются в приосевой области ( $r=0$ ,  $z\approx 1.15-1.25$  см) выше центра плазменной области, локализованной в цилиндре ( $r\sim 0-3.2$  см,  $z\sim 0-1.8$  см), начало координат ( $r=0$ ,  $z=0$ ) соответствует центру подложки.

Локальный уровень концентраций электронов и ионов  $n_i$  квазинейтральной плазмы  $n_e \approx \sum n_i$  устанавливается в результате баланса скоростей ионизации  $C_xH_y$ ,  $H_2$  и  $H$  и гибели зарядов в реакциях диссоциативной рекомбинации основных ионов  $C_xH_y^+$  с электронами. Расчеты показывают, что подавляющая часть ( $>85\%$ ) поглощенной электронами СВЧ мощности тратится на колебательное и вращательное возбуждение молекул  $H_2$ ,  $\sim 10\%$  - на упругие потери электронов в столкновениях с  $H_2$  и  $H$ , остальное - на диссоциацию  $H_2$  и  $C_xH_y$  электронным ударом, на колебательное возбуждение  $C_xH_y$ , на электронное возбуждение компонент и ионизацию. Быстрая  $V \rightarrow T$  и  $R \rightarrow T$  релаксация колебательно-вращательных уровней молекул  $H_2$  и  $C_2H_2$  (доминирующей в плазме углеводородной компоненты) на атомах  $H$  приводит к нагреву  $H$  атомов с последующей быстрой диссипацией их кинетической энергии в упругих столкновениях с  $H_2$ ,  $H$  и  $C_xH_y$ , что делает затруднительным отрыв температур компонент  $T_{C_xH_y} \approx T_{H_2} \approx T_H \approx T_{vibr}$ . Однако экспериментально с помощью CRDS метода по Доплеровскому профилю поглощения в Balmer- $\alpha$  линии детектировалась повышенная температура  $T_H \sim 4750$  К возбужденного водорода  $H(n=2)$ . Анализ показывает, что такое уширение профиля  $\sigma_{23}$  Balmer- $\alpha$  линии поглощения  $H(n=2) \rightarrow H(n=3)$  может быть объяснено уменьшением концентрации поглотителей  $H(n=2)$  в канале лазерного луча. Максимальное уменьшение  $H(n=2)$  порядка 30% для частоты лазерного излучения, соответствующей центру Balmer- $\alpha$  линии, и отсутствие уменьшения  $H(n=2)$  в крыльях линии (где поглощение слабое) позволяет объяснить трансформацию Доплеровского профиля от реального (соответствующего  $T \sim 2900$  К) до кажущегося (соответствующего  $T = 4750$  К).

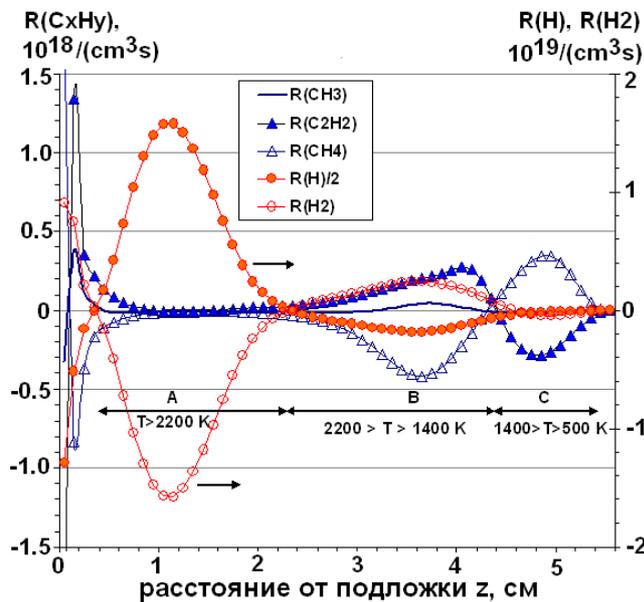
2-D модель позволяет проследить дальнейшую трансформацию энергии СВЧ поля, потраченную через электронную подсистему на активацию газовой смеси. Большая часть этой энергии, идущая посредством  $V \rightarrow T$  релаксации на поддержание высокой газовой температуры  $T$ , отводится газовой теплопроводностью к стенкам реактора в различных пропорциях. Существенно меньшая часть поглощенной энергии СВЧ поля идет на химические трансформации компонент (изначально, главным образом, на термическую диссоциацию  $H_2$ ). Кроме активации  $C_xH_y$  конверсий и поверхности АП,  $H$  атомы вносят вклад в нагрев подложки при их адсорбции  $C^* + H \rightarrow CH$  на поверхности АП, обеспечивая поток  $\sim 5.8$  Вт/см<sup>2</sup>, много меньший теплопроводностного потока  $\sim 38$  Вт/см<sup>2</sup> на подложку.



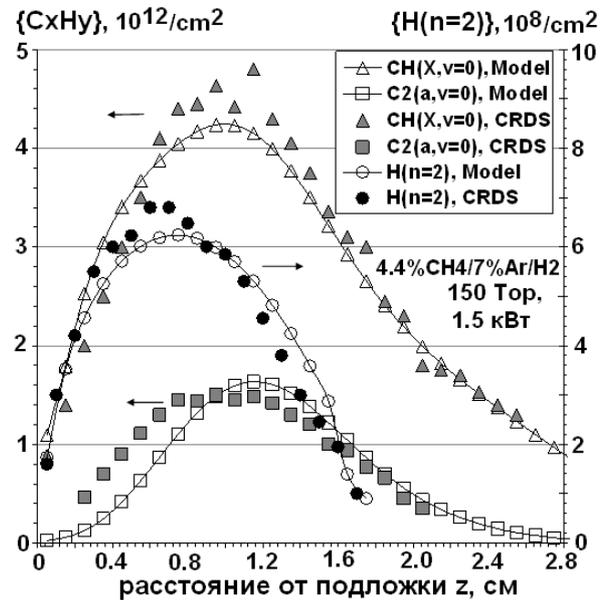
**Рис. 6.** Расчетные 2-D( $r,z$ ) распределения мольных долей (в %)  $CH_3$  и  $C_2H_2$  для базовых условий реактора и смеси 4.4%  $CH_4$ /7%  $Ar$ / $H_2$ . Три области А, В и С различного характера преимущественных конверсий углеводородов отмечены на правой панели.

2-D модель позволила выявить интересную трехзонную пространственную структуру конверсий углеводородных компонент от  $CH_4$  в  $CH_x$  радикалы и  $C_2H_2$  компоненты и обратно в  $CH_4$ . На рис. 6 для базового режима приведены ( $r,z$ )

распределения концентрации метила и мольной доли ацетилена с тремя отмеченными характерными областями (**A**, **B** и **C**) с разными  $T$ ,  $X_H$  и, как следствие, различной направленностью конверсий  $C_xH_y$ . В средней полусферической кольцевой оболочке **B**, при температурах  $1400 < T < 2200$  К, метан, поступающий из холодных пристеночных областей, разлагается на  $CH_x$  радикалы в Н-сдвиговых реакциях с последующей конверсией в  $C_2H_y$  компоненты (преимущественно в  $C_2H_2$ , рис. 6, 7). Это конверсия сопровождается значительным потреблением Н атомов (порядка четырех атомов на конверсию  $2CH_4 \rightarrow C_2H_2$ ). Обратная конверсия  $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$  происходит во внешней кольцевой зоне **C**, при газовых температурах  $500 < T < 1400$  К и не потребляет в итоге Н атомы (рис. 7), хотя они и играют ключевую роль в этой многоступенчатой конверсии. Взаимные конверсии в этих зонах детально объясняют известный факт [15, А39] слабой зависимости результатов осаждения МКАП от сорта исходного углеводорода в рабочей смеси. Точнее, сходные результаты получаются не при одних и тех же поступлениях  $xF(C_xH_y)$  углерода в реактор, а при одинаковых элементных отношениях С/Н в рабочей смеси [А39].



**Рис. 7.** Аксиальные  $z$ -профили ( $r=0$ ) нетто-скоростей  $R(n_i)=S_i-L_i n_i$  (сумма реакций производства  $S_i$  минус сумма реакций гибели  $L_i n_i$  компоненты  $i$ ) в базовом режиме.



**Рис. 8.**  $z$ -профили экспериментальных и расчетных линейных концентраций  $\{CH(X,v=0)\}$ ,  $\{C_2(a,v=0)\}$  и  $\{H(n=2)\}$  для базового режима реактора ГХОСВЧР.

В горячей плазменной зоне **A** имеется близкое к равновесному распределение компонент в группах C1 ( $CH_x$  ( $x=0-4$ )) и C2 ( $C_2H_y$  ( $y=0-6$ )), зависящее главным образом от локальных  $[H]$ ,  $[H_2]$  и  $T$ . Из-за квази-равновесия в реакциях обмена между группами C1 и C2 мы здесь имеем корневую  $[CH_x] \sim (X_C^0)^{0.5}$  и линейную  $[C_2H_y] \sim X_C^0$  зависимости концентраций  $CH_x$  и  $C_2H_y$  компонент от доли исходного углеводорода в рабочей смеси  $X_C^0$  ( $X_C^0 = X_{CH_4}^0 = 0.044$  для метана в базовом режиме). Как видно из рис. 7, в зоне **A** имеются значительные нетто-скорости  $S_i - L_i n_i$  только для Н атомов (источник) и  $H_2$  (сток). Лишь у подложки в тонком (в несколько мм) слое резкого градиента  $T$  наблюдаются сжатые реплики зон **B** и **C** (копии, подобные в смысле характера конверсий  $C_xH_y$ , рис. 7). Условия в зоне **A** и, в частности, в этом тонком слое определяют потоки радикалов на подложку. Полученные зависимости и 2-D расчеты позволяют дать полезную для практики численную оценку мольной доли метила (основного предшественника алмаза в подобных ГХОСВЧР реакторах) над подложкой и скорости  $G$  роста АП из метила:

$$X_{CH_3} \approx 5 \times 10^{-4} \times (X_C^0)^{0.5}; \quad G[\text{мкм/час}] \approx a_0 \times (X_C^0)^{0.5} \times p[\text{Тор}] \quad (3)$$

Здесь характерные значения коэффициента  $a_0 \approx 0.05-0.1$  ( $a_0 = 0.067$  для базового режима с  $T_s = 973$  К и  $T_{ns} \approx 1300$  К). В базовом режиме в  $z = 0.05$  см над подложкой достигаются практически однородные концентрации метила  $[\text{CH}_3] \approx 1.1 \times 10^{14}$  и  $[\text{H}] \approx 7.6 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, обеспечивая скорости  $G \approx 2$  мкм/ч, такие же, как в эксперименте. Корневая зависимость  $G(X^0_c)$  (формула 3) также наблюдалась в ряде работ, например, в [16], для  $X^0_c < 5\%$ . Как видно из рис. 6, условия в горячей плазме с температурой газа  $T \sim 2900$  К являются перегретыми для  $\text{CH}_3$ . Обратив внимание на этот результат [A36], группа Мичиганского университета [17], изменив геометрию своего реактора и отодвинув плазменную область подальше от подложки, смогла в  $\sim 2$  раза увеличить скорость осаждения АП (до 9.5 мкм/ч).

Как всегда при разработке и использовании комплексной многогранной модели со сложной плазмохимией возникает вопрос о достоверности полученных результатов. Строгой проверкой модели служила ее способность описывать пространственные CRDS профили линейных концентраций  $\{\text{CH}(X, v=0)\}$ ,  $\{\text{C}_2(a, v=0)\}$  и  $\{\text{H}(n=2)\}$  и ряд других экспериментальных данных, полученных при варьировании параметров реактора, например,  $p$ ,  $P$  и  $\% \text{CH}_4$ , чему и посвящен в основном §6.4. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты сравнения измеренных методом CRDS и расчетных распределений линейных концентраций  $\{\text{CH}(X, v=0)\}$ ,  $\{\text{C}_2(a, v=0)\}$  и  $\{\text{H}(n=2)\}$  для базового режима. Средняя по диаметру вращательная температура  $T_{\text{rot}}(\text{C}_2(a), z=1 \text{ см}) \sim 3000$  К, приблизительно извлекаемая из вращательного спектра  $\text{C}_2(a)$ , также была близка соответствующей расчетной температуре. Из эффектов вариации параметров стоит отметить скачкообразно изменение параметров плазмы при добавлении метана в смесь 7% Ar/93% H<sub>2</sub>. Так, CRDS измерения показали, что при добавлении 0.88% CH<sub>4</sub> в два раза вырастает линейная концентрация  $\{\text{H}(n=2)\}$ . При появлении C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> компонент происходит резкая смена главного иона с H<sub>3</sub><sup>+</sup> (или H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> при наличии примеси O<sub>2</sub>) на C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup> в результате реакций ионной конверсии с ростом более чем на порядок скорости электрон-ионной рекомбинации ( $k(\text{C}_2\text{H}_2^+ + e) \gg k(\text{H}_3^+ + e)$ ), а скорость ионизации растет с CH<sub>4</sub> далеко не так резко (вклад ионизации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в полную скорость ионизации составляет примерно 50% при 0.88% CH<sub>4</sub>). В результате добавление 0.88% CH<sub>4</sub> в Ar/H плазму приводит к возрастанию температуры электронов (на  $\sim 10\%$ ), возрастанию средней расчетной плотности мощности  $PW_{\text{aver}}$  с 19 Вт/см<sup>3</sup> для 0% CH<sub>4</sub> до 26 Вт/см<sup>3</sup> при 0.88% CH<sub>4</sub> и 29 Вт/см<sup>3</sup> при 4.4% CH<sub>4</sub>. В заключительном подразделе §6.4 затронута проблема осаждения монокристаллического алмаза (МНКА, в английской литературе SCD, single crystal diamond) на примере 2-D моделирования ГХОСВЧР реактора бельгийской группы Hasselt University/IMEC [18]. Моделирование показало, что здесь реализовывались большие плотности мощности  $PW_{\text{aver}} \sim 100$  Вт/см<sup>3</sup> и более высокие, необходимые для роста МНКА, отношения потоков  $F(\text{H})/\sum F(\text{CH}_x)$  на подложку.

В §6.5 исследуется изменение плазменных параметров и условий осаждения АП в ГХОСВЧР реакторах при варьировании доли аргона в H/C/Ar плазме от незначительной, как в рассмотренной выше 4.4% CH<sub>4</sub>/88.6% H<sub>2</sub>/7% Ar смеси, до доминирующей в смеси 0.5% CH<sub>4</sub>/1% H<sub>2</sub>/98.5% Ar (в реакторе ГХОСВЧР с температурой подложки  $T_s = 750$  К, и мощностью  $P = 500$  Вт) для осаждения ультрананокристаллических пленок (UNCD) с размером кристаллитов порядка и менее 10 нм [19]. Также рассматривались две промежуточные смеси 0.5% CH<sub>4</sub>/14.7% H<sub>2</sub>/84.8% Ar с  $T_s = 1130$  К,  $P = 1$  кВт и 0.5% CH<sub>4</sub>/25% H<sub>2</sub>/74.5% Ar с  $T_s = 1200$  К,  $P = 1$  кВт для нанокристаллических (NCD) пленок. Для этих трех новых смесей, расхода 525 sccm и давления 150 Тор проводились, как и ранее, сравнения расчетных результатов с детальными OES и CRDS измерениями. Провести эту серию при постоянной исходной вложенной мощности  $P = 1500$  Вт не представляется возможным поскольку для аргон-доминирующей смеси плазма начинает заполнять весь объем реактора уже для заметно меньших, чем 1500 Вт, мощностях.

2-D модель выявила в этой серии следующие эффекты роста доли Ar в смеси от 7% до 98.5%: монотонный спад средней плотности мощности  $PW_{\text{aver}}$  от 29 до 2.4 Вт/см<sup>3</sup> (с соответствующим ростом объема плазмы  $V_{pl} \approx P/PW_{\text{aver}}$ ) несмотря на монотонный рост  $T_e$

(от 1.3 до 2.45 эВ), рост степени диссоциации водорода (максимальное отношение  $[H]/[H_2]$  меняется от  $\sim 0.09$  до  $\sim 2$ ), и примерно постоянные максимальные газовые температуры  $T_{\max} \sim 3000 \pm 100$  К. В Ar-доминирующей плазме падение мощности  $PW_{aver}$ , идущей, как и в  $H_2$ -доминирующей плазме, в основном на колебательно-вращательное возбуждение  $H_2$  и  $C_xH_y$ , вызвано недостатком молекулярных компонент. Объем плазмы растет с долей Ar в смеси, а газовая температура в центре плазменной зоны практически не меняется, несмотря на падение на порядок коэффициента теплопроводности  $(\lambda_{Ar}/\lambda_{H_2}) \sim 0.1$  и удаление этого центра от подложки. Постоянство  $T_{\max}$  наблюдается как раз потому, что два последних эффекта нивелируются значительным (более порядка) падением  $PW$  в горячем ядре Ar-доминирующей плазмы. За рост  $[H]/[H_2]$  с ростом доли аргона  $X_0(Ar)$  в смеси ответственны: 1) большой объем горячей плазмы, 2) меньший коэффициент диффузии H атомов в Ar (чем в  $H_2$ ) и 3) более высокие  $T_e$ , делающие плазменную диссоциацию  $H_2 + e \rightarrow 2H + e$  сравнимой с термической в UNCD условиях. Проведенный в данной главе анализ и плазмохимические расчеты позволяют оценить предельную мощность  $P_{\max} = PW_{aver} \times V_{\text{реактор}}$ , которая может быть вложена в H/C/Ar плазму в гипотетическом случае заполнения почти всего объема реактора  $V_{\text{реактор}}$ :

$$P_{\max} [\text{Вт}] \approx 2 \times V_{\text{реактор}} \times (p/T) \times (5.5 + 26 \times X(H_2))^2 \times (n_e/10^{12}) \quad (4)$$

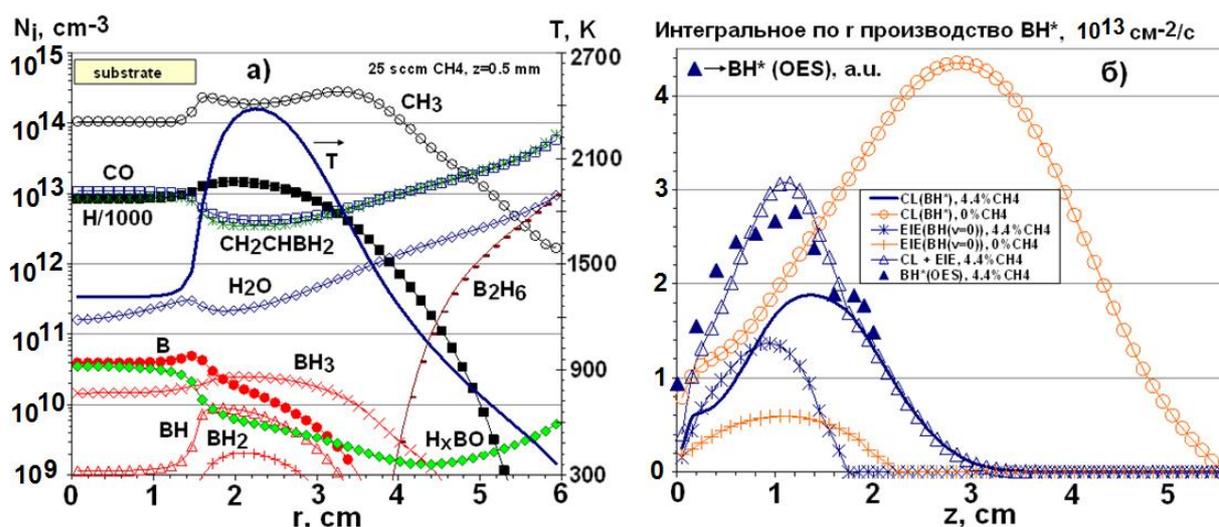
Для моделируемых плазменных условий в 0.5%  $CH_4/1\% H_2/Ar$  смеси (средняя мольная доля водорода  $X(H_2) \sim 0.01$  и концентрация электронов  $n_e \sim 3.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , температура  $T \sim 3000$  К и давление  $p = 150$  Тор) мы получим  $P_{\max} \sim 810$  Вт, что неплохо соответствует экспериментальным данным, где режим с  $P = 1000$  Вт был за пределами устойчивой работы ввиду перегрева реактора, в частности, кварцевого окна. Для МКАП смеси с  $X(H_2) \sim 0.9$  и концентрацией электронов  $n_e \sim 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и температурой газа  $T \sim 2900$  К получим  $P_{\max} \sim 12$  кВт, что сильно превышает мощность имеющегося магнетрона (2 кВт). Однако это не противоречит масштабированию объема  $V_{pl} = 52 \text{ см}^3$  при  $P = 1.5$  кВт:  $V_{pl}(P = 1.5 \text{ кВт}) \times 12/1.5 \approx 420 \text{ см}^3$ , что все еще меньше объема реактора  $V_{\text{реактор}} \sim 700 \text{ см}^3$ .

2-D моделирование этой серии режимов с разным содержанием Ar в реакционных смесях позволило описать возникающие при этом изменения ионизационно-рекомбинационного баланса, каналов диссипации энергии, резкий рост радиационных потерь за счет электронно-возбужденных состояний  $C_3^*$ ,  $C_2^*$  при  $X_0(Ar) > 80\%$  (достигавший  $\sim 20-30\%$  от вложенной мощности для UNCD условий) и множество результатов CRDS, OES и калориметрических измерений. Более 10 лет с середины 1990-х годов считалась общепризнанной выдвинутая группой из Argonne National Laboratory теория роста UNCD пленок из молекул  $C_2$ , базировавшаяся на корреляции излучения  $C_2^*$  из горячих областей плазмы со скоростью осаждения UNCD пленок [19]. 2-D модельные расчеты условий осаждения UNCD пленок показали падение  $[C_2]$  на 4 и более порядков по мере приближения от центра плазмы к подложке, опровергая рост UNCD из  $C_2$ . Появились также и прямыми экспериментальные антикорреляции поведения  $C_2$  и роста UNCD [20]. В 2-D модели наиболее вероятным предшественником UNCD был метил, распределение  $[CH_3]$  здесь также огибало горячую зону, прижимаясь к подложке. Последний подраздел §6.5 посвящен использованию других инертных газов (He, Ne или Kr вместо Ar) для осаждения UNCD пленок. 2-D моделирование показало, что на активацию H/C компонент в 0.5%  $CH_4/1\% H_2/Ar$  и 0.5%  $CH_4/1\% H_2/He$  смесях тратится примерно одинаковая мощность, а основным  $CH_x$  радикалом над подложкой является метил с концентрацией  $[CH_3] > 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , превосходящей на порядки концентрацию  $C_2$ .

Всестороннему экспериментально-теоретическому исследованию H/B/Ar и H/C/B/Ar смесей с малой примесью  $O_2$  в ГХОСВЧР реакторе посвящен §6.6. Легированный алмаз со свойствами полупроводника p-типа может быть получен путем встраивания атомов бора в решетку алмаза во время осаждения АП. Изучение химии, термодинамики и поведения  $B_xH_y$  компонент, начатое в ГХОГН реакторе, §2.5, было детализировано и расширено в связи с обнаруженным воздействием малой примеси

кислорода (~10 ppm) на борные компоненты  $BH_x$ ,  $B_xH_yC_z$ ,  $B_xH_yC_zO_z$ , появляющиеся в результате добавки диборана  $B_2H_6$  (5-50 ppm) в ранее изученные смеси 7%Ar/ $H_2$  и 4.4% $CH_4$ /7%Ar/ $H_2$ . При этом ни экспериментально, ни в модели введение столь малой добавки  $B_2H_6$  (<0.005%) никакого серьезного эффекта на плазменные параметры не оказывало, но увеличивалась светящаяся область реактора (в Н/В/Ar смесях – вплоть до всего объема реактора). Как видно из рис. 9б, это свечение хорошо объясняется хемилюминесценцией (chemiluminescence, CL) – наработкой возбужденного  $BH^*$ , в частности, состояния  $BH(A^1\Pi)$ , в реакции ассоциации  $B + H + M \rightarrow BH^* + M$ , в дополнение к возбуждению электронным ударом (electron impact excitation, EIE)  $BH + e \rightarrow BH^* + e$  в плазменной зоне.

Основные превращения начинаются с термической диссоциации  $B_2H_6$  уже во внеплазменной зоне ( $B_2H_6$  активно саморазлагается уже при нагреве на несколько сот градусов [21]). Образующиеся  $BH_3$  служат источником других  $BH_x$  компонент в результате H-shifting реакций:  $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$ ,  $x=1-3$ . Сложный пространственный баланс  $BH_x$  компонент достигается за счет их диффузионного переноса, осаждения на стенках реактора и гибели в реакциях с  $H_2O$ , например,  $B + H_2O \rightarrow HBO + H$  (или  $BOH + H$ ). В смесях Н/С/В/Ar/O кислород конвертируется и сохраняется, в основном, как видно из рис. 9а, в CO (а не в  $H_2O$ , как в Н/В/Ar/O смесях), поэтому и возникает масса различий в пространственном и временном поведении  $BH_x$  компонент в смесях с метаном и без него. История дальнейших превращений  $BH_x$  компонент в смесях Н/С/В/Ar/O более сложная и запутанная:  $BH_x \leftrightarrow H_yBC_z$ ;  $BH_x \rightarrow (HBO/H_2BO) \rightarrow H_2COBH_y \rightarrow BH_x$  (рис. 9а). Эти конверсии позволили объяснить качественно и количественно CRDS и OES результаты, в том числе 2 различных режима с  $F(B_2H_6) > F(O_2)$  и  $F(B_2H_6) < F(O_2)$  в Н/В/Ar/O смесях, взрывной рост В и ВН концентраций при добавлении 1-2 sccm  $CH_4$  в Н/В/Ar/O плазму, кардинальное различие пространственных распределений концентраций  $BH_x$  компонент в Н/В/Ar/O смесях и Н/С/В/Ar/O смесях (рис. 9). 2-D моделирование показало, что степень легирования АП определяется, главным образом, потоками атомов бора на подложку (рис. 9а) и отношение  $R_B/R_C \sim 10^{-3}$  скоростей встраивания бора и углерода (степень легирования) того же порядка, что и отношение расходов  $2 \times F(B_2H_6)/F(CH_4) \sim 7 \times 10^{-4}$ .



**Рис. 9.** а) Радиальные распределения температуры газа  $T$  и концентраций  $[H]$ ,  $[CH_3]$ , CO,  $H_2O$  и основных бор-содержащих компонент для  $z = 0.5$  мм (непосредственно над поверхностью подложки) в базовом режиме ( $p = 150$  Torr,  $P = 1.5$  кВт, расходы  $F(CH_4)=25$  sccm,  $F(B_2H_6) = 0.009$  sccm,  $F(O_2)=0.0057$  sccm).

б) Расчетные аксиальные профили вкладов хемилюминесценции (CL) и возбуждения электронным ударом (EIE) в интегральную (по диаметру реактора) скорость производства  $BH(A)$  ( $cm^{-2}c^{-1}$ ) в базовых условиях Н/В/Ar/O ( $F(CH_4)=0$ ) и Н/В/С/Ar/O плазмы.

### III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработаны полноразмерные (2-D и 3-D) модели реакторов ГХОГН для осаждения алмазных пленок с самосогласованным учетом сложной химии реальных рабочих Н/С, Н/С/Н и Н/С/В/О смесей, транспортных процессов и газофазно-поверхностных процессов на подложке и горячей нити. Проведены систематические расчеты и впервые получены 2-D и 3-D распределения концентраций компонент различных смесей, температуры газа и их зависимостей от параметров реактора, его конфигурации (однонитового реактора для Н/С, Н/С/Н и Н/С/В/О смесей и многонитового для Н/С смесей). Расчеты для  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  смесей позволили описать пространственно-разделенный механизм конверсий внутри семейств  $\text{CH}_x$  ( $x=0-4$ ),  $\text{C}_2\text{H}_y$  ( $y=0-6$ ) и между ними, промоделировать эффекты вариации параметров реактора на процессы осаждения, сравнить расчетные результаты с экспериментальным поведением Н,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и скоростей роста АП.

Исследованы особенности активации и химии  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  (с примесью  $\text{O}_2$ ) смесей и гетерогенных процессов на горячей нити, получены потоки радикалов на подложку, определяющие рост алмазных пленок и их легирование азотом и бором. В  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$  смесях обнаружена наработка заметных ( $[\text{N}] > 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) концентраций атомов азота и их роль (в реакциях с  $\text{CH}_3$ ) в конверсии  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  в стабильные продукты, такие как  $\text{HCN}$ . Количественно описан массив разнородных экспериментальных результатов и тенденций (относительные концентрации  $[\text{H}]$ ,  $[\text{CH}_3]$  как функции  $T_f$  и  $\% \text{NH}_3$ , линейные плотности  $\text{NH}$  как функции расстояния от нити  $z$  и доли аммиака  $\text{NH}_3$  в смеси). Выявлены механизмы взаимодействия водородных, углеводородных и борных компонент в  $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  смесях, проведено сравнение профилей В атомов в эксперименте и модели.

2. Получены параметры коэффициентов скорости газофазно-поверхностных реакций двухстадийного механизма каталитической диссоциации молекул  $\text{H}_2$  на поверхности нити. Этот механизм совместно с развитым аналитическим подходом для описания высокоградиентных распределений температуры газа и атомов Н у нити позволил впервые объяснить наблюдаемую парадоксальную зависимость поведения Н атомов от давления газа  $p$  (с насыщением измеряемых  $[\text{H}]$  при  $p \sim 10-20 \text{ Тор}$ ) и температуры нити  $T_f$ , выявить интересную картину сложной взаимосвязи скорости каталитической диссоциации  $\text{H}_2$ , газофазно-поверхностных процессов и условий на нити и их зависимостей от  $p$  и  $T_f$ . Из калориметрических данных выведены потери мощности на излучение нити, диссоциацию  $\text{H}_2$  и нагрев газа для типичных в реакторах ГХОГН  $p$  и  $T_f$ .

- Двухстадийный механизм развит и для каталитической диссоциации  $\text{N}_2$ . Его использование совместно с 2-D моделью реактора с ГН в азоте позволило объяснить экспериментальное поведение атомов N в зависимости от  $p$  и  $T_f$ . Измеряемые энергии активации производства Н и N атомов, примерно в два раза меньшие, чем энергии связи  $D_0(\text{H-H})$  и  $D_0(\text{N}\equiv\text{N})$  в изолированных молекулах, были объяснены наличием двух близких по эффективности стадий каталитического процесса.

- Особенности пространственной картины колебательной неравновесности  $\text{N}_2(v=1)$  (населенность ниже равновесной в горячей около нитевой области и сверхравновесная населенность в более отдаленных от нити областях) обнаружены в специальных 2-D модельных расчетах экспериментов по измерению населенности  $\text{N}_2(v=1)$ .

3. Разработана 2-D( $r,z$ ) модель реактора ГХОДП с самосогласованным учетом плазмохимии рекомбинирующей Н/С/Ag плазмы, транспортных процессов (тепло и массоперенос, диффузия, термодиффузия и бародиффузия), переноса излучения, газофазно-поверхностных процессов на подложке. Проведены систематические расчеты Н/Ag и Н/С/Ag смесей в двух реакторах ГХОДП различной мощности (более 6 кВт и менее 2 кВт) и сравнения расчетных результатов и многочисленных экспериментальных данных. Предложена методика определения параметров плазменной струи на входе в реакционную камеру. Проведенное 2-D моделирование позволило объяснить:

парадоксальное падение на порядки измеряемой линейной плотности  $N(n=2)$  при увеличении в разы доли водорода в  $H/Ar$  смеси из-за ускоренного распада плазмы; критически важный эффект радиальных профилей концентраций  $N(n=2)$  с внеосевыми максимумами на измеряемые концентрации электронов; наблюдаемое разделение содержания компонент  $H$  и  $Ar$  в зоне ударной волны за счет процесса бародиффузии; излучение плазмы в результате химической люминесценции и диссоциативной электрон-ионной рекомбинации; а также поведение в разных режимах и реакторах ГХОДП измеренных параметров струи, концентраций компонент и скоростей роста АП.

**4.** Для реакторов ГХОРПТ разработана 2-D( $r,z$ ) модель плазмохимических и транспортных процессов с расчетом электронной кинетики, 2-D распределений потенциала электрического поля и газофазно-поверхностных процессов на подложке. Проведенное моделирование в  $H_2$ ,  $CH_4/H_2$  и  $CO/H_2$  смесях позволило впервые получить целостную, пространственно-разрешенную картину процессов активации смесей в разрядах постоянного тока, распределений концентраций компонент плазмы, электрических полей (с типичными максимальными температурами газа  $T \sim 3000$  К, концентрациями электронов  $n_e \sim 5 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, приведенными полями  $E/N \sim 40$  Td в положительном столбе в смеси 7%  $CH_4/H_2$  и расчетными скоростями  $G \sim 4$  мкм/ч роста АП. 2-D моделирование показало, что температура газа и степень диссоциации водорода значительно падают с уменьшением межэлектродного зазора  $d$ , а также с прекращением подачи метана. Последний эффект модель объясняет сменой основных ионов и изменением баланса электрон-ионной рекомбинации и ионизации. В  $CO/H_2$  смесях основными источниками первичных углеродсодержащих радикалов являются плазменные источники, в частности, диссоциация  $CO$  электронным ударом.

**5.** Для реакторов ГХОСВЧР разработана в цилиндрической геометрии 2-D( $r,z$ ) модель плазмохимических и транспортных процессов с расчетом электронной кинетики, 2-D распределений удельных вложенных мощностей, газофазно-поверхностных процессов на подложке и всесторонним тестированием модели на массивах экспериментальных данных. Проведенные систематические расчеты для  $C/H$ ,  $C/H/O$ ,  $C/H/Ar$ ,  $H/V/Ar/O$  и  $H/V/C/Ar/O$  смесей позволили

- получить пространственную картину распределений компонент и параметров плазмы. Например, в базовом режиме осаждения МКАП в смеси 4.4%  $CH_4/7\% Ar/H_2$  для вложенной мощности 1500 Вт (с типичными плотностями мощности 20-40 Вт/см<sup>3</sup>) характерные значения в центре плазменной области (температура газа  $T \sim 2900$  К и электронов  $T_e \sim 1.3$  эВ, доля атомов водорода  $X_H \sim 8\%$ , концентрация электронов  $n_e \sim 2.4 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>) и расчетные концентрации у подложки ( $[H] \sim 7.6 \times 10^{15}$ ,  $[CH_3] \sim 1.1 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>) обеспечивали близкую к экспериментальной скорость осаждения АП  $G \sim 2$  мкм/ч.

- промоделировать эффекты вариации давления газа, вложенной мощности, доли метана и сравнить их с экспериментальными результатами;

- выявить основные плазмохимические процессы (баланс скоростей ионизации  $C_xH_y$ ,  $H_2$ ,  $H$  и гибели зарядов в реакциях диссоциативной рекомбинации), выделить три области, центральную, горячую плазменную зону **A** с температурами газа  $2200 < T < 3000$  К и околоравновесным распределением  $C_xH_y$  компонент, и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C** с различными  $T$ ,  $X_H$  и направленностью конверсий углеводородов  $C_xH_y$ . В средней зоне **B** с газовыми температурами  $1400 < T < 2200$  К идет преимущественная конверсия метана в ацетилен с расходом  $H$  атомов. Обратная конверсия  $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$  происходит в зоне **C** с температурами  $500 < T < 1400$  К и не потребляет в итоге  $H$  атомы, выступающие здесь в роли активатора этой многоступенчатой конверсии;

- количественно описать энергетический баланс плазмы и каналы трансформации СВЧ мощности, поглощаемой электронной подсистемой и затрачиваемой на активацию газовой смеси с доминирующими затратами на колебательно-вращательное возбуждение  $H_2$  и их дальнейшей трансформацией посредством VT и RT релаксации молекул на  $H$  атомах в нагрев газа и, как следствие, в термическую диссоциацию  $H_2$  и  $C_xH_y$ .

- объяснить наблюдаемые зависимости мольных долей углеводородов  $X(\text{CH}_x) \sim (X^0_{\text{C}})^{0.5}$ ,  $X(\text{C}_2\text{H}_y) \sim X^0_{\text{C}}$  от доли  $X^0_{\text{C}}$  углеродной компоненты (метана) в рабочей смеси и, как следствие, корневую зависимость скорости роста алмазных пленок  $G \sim [\text{CH}_x] \sim (X^0_{\text{C}})^{0.5}$ ;
- провести систематическое исследование активации  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  смесей при вариации доли аргона  $X_{\text{Ar}}$  от 7% до 98.5% и проследить изменения параметров плазмы с ростом  $X_{\text{Ar}}$ : падение средних плотностей мощности, температуры электронов  $T_e$  от  $\sim 1.3$  до  $\sim 2.5$  эВ, рост максимальных отношений  $[\text{H}]/[\text{H}_2]$  от  $\sim 0.09$  до  $\sim 2$  при примерно постоянных максимальных температурах газа  $T_{\text{max}} \sim 3000 \pm 100$  К, рассчитать распределения потоков тепла на стенки реактора, подложку и подложкодержатель, объяснить резкий рост излучательных потерь при  $X_{\text{Ar}} > 80\%$  и получить для  $\text{H}/\text{C}/\text{Ar}$  смесей оценку предельной допустимой мощности  $P_{\text{max}}$  в реакторе заданного объема;
- промоделировать процессы осаждения UNCD пленок с разными инертными газами на примере  $0.5\% \text{CH}_4/1\% \text{H}_2/\text{Ar}$  и  $0.5\% \text{CH}_4/1\% \text{H}_2/\text{He}$  смесей и установить, что концентрация  $\text{CH}_3$  над подложкой превосходит на порядки концентрацию  $\text{C}_2$ , считавшегося основным предшественником UNCD, и что потери энергии электронов в упругих столкновениях с атомами He приходится аномально много (порядка половины) вложенной мощности;
- промоделировать различные  $\text{H}/\text{B}/\text{Ar}$  и  $\text{H}/\text{B}/\text{C}/\text{Ar}$  смеси с примесью  $\text{O}_2$  ( $\sim 10$  ppm), сравнимой с используемыми долями диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  и влияющей на поведение борных компонент, выявить ключевые механизмы конверсии борных компонент:  $\text{BH}_x \leftrightarrow \text{H}_y\text{BC}_z$  (с участием  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ );  $\text{BH}_x \rightarrow (\text{HBO}/\text{H}_2\text{BO}) \rightarrow \text{H}_z\text{COBH}_y \rightarrow \text{BH}_x$  (с участием или активацией посредством таких компонент, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_x$  и/или  $\text{H}$ ). Эти конверсии позволили объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост концентраций  $\text{B}$  и  $\text{BH}$  при добавлении 1-2 sccm  $\text{CH}_4$  в  $\text{H}/\text{B}/\text{Ar}/\text{O}$  плазму. Был выявлен существенный вклад хемилюминесценции в излучение  $\text{BH}^*$  в плазменных и внеплазменных зонах реактора. Расчетные концентрации  $\text{BH}_x$  позволили дать оценку степени легирования бором АП в ГХОСВЧР реакторе за счет, в основном, атомов бора.

Разработанные полноразмерные модели реакторов ГХО АП и полученные с их помощью результаты систематических расчетов представляют собой внутренне согласованное и достаточно полное исследование темы диссертации. Наиболее принципиальной перспективной разработкой темы представляется самосогласованное добавление в модель реактора ГХОСВЧР блока расчета электромагнитного поля в реакционной камере и его поглощение в плазме реальных рабочих смесей, что позволит избавиться от внешних параметров в имеющейся модели.

### Цитируемая литература

1. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V. // J. Cryst. Growth 1981, v.52. c.219-226.
2. Harris S.J., Weiner A.M., J. Appl. Phys. 1990. v.67. p.6520-6526.
3. Skokov S., Weiner B., Frenklach M. J. // Phys. Chem. 1994. v.98. p.7073-7082.
4. Wahl E.H., Owano T.G., Kruger C.H., Zalicki P., Ma Y., Zare R.N. // Diam. Relat. Mater. 1996. v.5. p.373-377.
5. Schwarz S., Rosiwal S.M., Frank M. et al. // Diam. Rel. Mater. 2002. v.11. p.589-595.
6. Langmuir I., Mackay G.M.J. // J. Am.Chem.Soc. 1914. v.36. p.1708-1722.
7. Umemoto H. // Appl. Phys. Express. 2010. v.3. 076701
8. Young W. S. // Phys. Fluids. 1975. v.18. p.1421-1425.
9. Mazouffre S., Boogaarts M.G.H., Bakker I.S.J., Vankan P., Engeln R., Schram D.C. // Physical Rev. E. 2001. v.64. p.016411.
10. Luque J., Juchmann W., Jeffries J.B. // J. Appl. Phys. 1997. v.82. p.2072-2081.
11. Luque J., Juchmann W., Jeffries J.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. v.16. p.397-408.
12. Silva F., Bonnin X., Scharpf J., Pasquarelli A. // Diam. Relat. Mater. 2009. v.19. p.397-403.
13. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. Москва: Наука. 1987. 591 с.

14. Hassouni K., Grotjohn T.A., Gicquel A. // *J. Appl. Phys.* 1999. v.86. p.134-151.
15. McMaster M.C., Hsu W.L., Coltrin M.E. et al. // *Diam. Relat. Materials.* 1995. v.4. p.1000.
16. Sternschulte H., Bauer T., Schreck M., Stritzker B. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. v.15. p.542.
17. Hemawan K.W., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. // *Diam. Relat. Materials.* 2010. v.19. p.1446-1452.
18. Bogdan G., K. De Corte, Deferme W., Haenen K., Nesládek M. Thick single crystal CVD diamond prepared from CH<sub>4</sub>-rich mixtures // *Phys. Status Solidi (a)*. 2006. v.203. p.3063-3069.
19. Zhou D., McCauley T.G., Qin L.C., Krauss A.R., Gruen D.M. // *J. Appl.Phys.* 1998. v.83. p.540-543.
20. Csikvari P., Somogyi A., Veres M., Hars G., Toth A. // *Diam. Rel. Mater.* 2009. v.18. p.1459
21. Clarke R.P., Pease R.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. v.73. p.2132-2134.

### **Список работ по теме диссертации**

- A1. Манкелевич Ю. А., Рахимов А. Т., Суетин Н. В. Моделирование процессов осаждения алмазных пленок в реакторе с активацией смеси разрядом постоянного тока // *Физика плазмы.* 1995. т.21. с.921-927.
- A2. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Two-dimensional model of a reactive gas flow in a diamond film CVD reactor // *Diamond and Related Materials.* 1995. v.4. p.1065-1068.
- A3. Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Kostyuk S.V. // *Diamond growth enhancement in dc discharge CVD reactors. Effects of noble gas addition and pulsed mode application.* *Diamond and Related Materials.* 1996. v.5. p.964-967.
- A4. Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Kostyuk S.V. Two-dimensional models of CVD reactors for diamond deposition // *Proceedings of "EURODIAMOND'96", Torino, Italy, 1996, Manfredotti C. and Vittone E. (eds.)*. v.52 of the *Italian Phys. Soc. Conf. Proc.* p.27-34.
- A5. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Two-dimensional simulation of a hot-filament CVD reactor // *Diamond and Related Materials.* 1996. v.5. p.888-894.
- A6. Manfredotti C., Fizzotti F., Giudice A.L., Mucera G., Polesello P., Vittone E., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Growth and characterization of CVD diamond wires for X-ray detection // *Diamond and Related Materials.* 1997. v.6. p.1051-1056.
- A7. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Three-dimensional reactive flow simulations of filament-assisted diamond deposition // *Proc. of the Fifth Internat. Sympos. On Diamond Materials, The Electrochemical Society, Paris, France.* 1997. v. 97-32. Editors: J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. p.161-170.
- A8. Kostyuk S.V., Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Two-dimensional simulation of diamond deposition processes in microwave discharge reactors // *Proc. 5th Int. Symp. on Diamond Materials, The Electrochem. Soc., Paris, France.* Eds. J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. 1997. v.97-32. p.152-160.
- A9. Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Kostyuk S.V. Diamond deposition in plasma activated CVD reactors. Two-dimensional modeling. // in book "Diamond&Diamond-Like Film Applications" *Proceedings of Third Internat. Symp. On Diamond Films, S.-Petersburg, 1996, edit. P. J. Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovichi, M. Prelas, Technomic Publishing Corp.* 1998. p.210-218.
- A10. Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Three-dimensional distributions of methyl density in a hot-filament CVD reactor. Comparison with cavity ring-down spectroscopy measurements // *Proceedings of SPIE, Lasers in Synthesis, Characterization, and Processing of Diamond, Editor(s): Konov V.I., Ralchenko V.G.* 1998. v.3484. p.43-49.
- A11. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor // *Diamond Relat. Mater.* 1998. v.7. p.1133-1137.
- A12. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Aparin Y.J. 2D model DC discharge reactor for diamond deposition // *Ceramics International.* 1998. v.24. p.255-257.

- A13. Kostiuk S.V., Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Reactive mixture activation by dc and mw discharges. Two-dimensional simulation // Proc. of Physics and Technology Institute. 2000. v.16. p. 38-47.
- A14. Манкелевич Ю.А., Суетин Н.В. Получение углеродных пленок // Энциклопедия низкотемпературной плазмы, под ред. В.Е. Фортова, М: Наука. 2000. т. IV, с.404-414.
- A15. Ashfold M.N.R., May P.W., Petherbridge J.R., Rosser K.N., Smith J.A., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Unraveling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. v.3. p.3471-3485.
- A16. Mankelevich Yu.A., Suetin N.V., Ashfold M.N.R., Smith J.A., Cameron E. Experimental data versus 3-D model calculations of HFCVD processes: Correlations and discrepancies // Diamond and Related Materials. 2001. v.10. p.364-369.
- A17. Smith J.A., Cameron E., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. On the mechanism of CH<sub>3</sub> radical formation in hot filament activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // Diamond and Related Materials. 2001. v.10. p.358-363.
- A18. Mankelevich Yu.A., Suetin N.V., Smith J.A., Ashfold M.N.R. Investigations of the gas phase chemistry in a hot filament CVD reactor operating with CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // Diamond and Related Materials. 2002. v.11. p.567-572.
- A19. Smith J.A., J.B. Wills, H.S. Moores, Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Effects of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub> additions to hot filament activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // J. Appl. Phys. 2002. v.92. p.672-681.
- A20. Filippov A.V., Mankelevich Yu.A., Pal A.F., Rakhimov A.T., Serov A.O., Suetin N.V. Spectroscopy, actinometry and simulation of a DC discharge in CO/H<sub>2</sub> gas mixtures // Proc. of SPIE, Select. Res. Papers on Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at Elevated Pressures, Ed. V.N. Ochkin. 2002. v.4460. p.285-295.
- A21. Wills J.B., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Number densities and temperatures of acetylene in hot filament and arc-jet activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures measured using diode laser cavity ring-down spectroscopy // Diamond and Related Materials. 2003. v.12. p.1346-1356.
- A22. Mankelevich Yu.A., Suetin N.V., Ashfold M.N.R., Boxford W.E., Orr-Ewing A.J., Smith J.A., Wills J.B. Chemical kinetics in carbon depositing dc-arc jet CVD reactors // Diamond and Related Materials. 2003. v.12. p.383-390.
- A23. Rennick C.J., Smith A.G., Smith J.A., Wills J.B., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Improved characterisation of C<sub>2</sub> and CH radical number density distributions in a DC arc jet used for diamond chemical vapour deposition // Diamond and Related Materials. 2004. v.13. p.561-568.
- A24. Rennick C.J., Engeln R., Smith J.A., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Measurement and modeling of a diamond deposition reactor: Hydrogen atom and electron number densities in an Ar/H<sub>2</sub> arc jet discharge // J. Appl. Phys. 2005. v.97. p.113306-113320.
- A25. C.J. Rennick, Ma J., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J., Mankelevich Yu.A. Spatial profiling of H(n=2) atom number densities in a DC arc jet reactor // Plasma Sources Sci. Technology. 2006. v.15. p.432-440.
- A26. Comerford D.W., Cheesman A., Carpenter T.P.F., Davies D.M.E., Fox N.A., Sage R.S., Smith J.A., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Experimental and Modeling Studies of B Atom Number Density Distributions in Hot Filament Activated B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixtures // J. Phys. Chem. A, 2006. v.110. p.2868-2875.
- A27. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // Diamond and Related Mater. 2006. v.15. p.345-352.
- A28. May P.W., Mankelevich Yu.A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: a generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth // J. Appl. Phys. 2006. v.100. p.024301.

- A29. May P.W., Mankelevich Yu.A., Harvey J.N., Smith J.A., Re-evaluation of the mechanism for UNCD deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2006. v.99. p.104907.
- A30. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J. Measurement and modelling of Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> arc jet discharge CVD reactors II: modelling of the spatial dependence of expanded plasma parameters and species number densities // *J. Appl. Phys.* 2007. v.102. p.063310.
- A31. Rennick C.J., Ma J., Henney J.J., Wills J.B., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J., Mankelevich Yu.A. Measurement and modelling of Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> arc jet discharge CVD reactors I: inter-comparison of derived spatial variations of H atom, C<sub>2</sub> and CH radical densities // *J. Appl. Phys.* 2007. v.102. p.063309.
- A32. May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond CVD: Experiment and modelling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size // *J. Appl. Phys.* 2007. v.101. p.053115.
- A33. Comerford D.W., D'Haenens-Johansson U.F.S., Smith J.A., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Filament seasoning and its effect on the chemistry prevailing in hot filament activated gas mixtures used in diamond chemical vapour deposition // *Thin Solid Films.* 2008. v.516. p.521–525.
- A34. May P.W., Mankelevich Yu.A. From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes // *J. Phys. Chem. C*, 2008. v.112. p.12432–12441.
- A35. Mankelevich Yu.A., May P.W. New insights into the mechanism of CVD diamond growth. Single crystal diamond in MW PECVD reactors // *Diamond and Related Materials.* 2008. v.17. p.1021–1028.
- A36. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma J., Plasma-chemical processes in microwave plasma enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2008. v.104. p.113304.
- A37. Ma J., Richley J.C., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Probing the plasma chemistry in a microwave reactor used for diamond chemical vapor deposition by cavity ring down spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2008. v.104. p.103305.
- A38. Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. v.105. p.043302.
- A39. Ma J., Cheesman A., Ashfold M.N.R., Hay K.G., Wright S., Langford N., Duxbury G., Mankelevich Yu.A. Quantum cascade laser investigations of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> interconversion in hydrocarbon/H<sub>2</sub> gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 2009. v.106. p.033305.
- A40. Butler J.E., Mankelevich Yu.A., Cheesman A., Ma J., Ashfold M.N.R. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. v.21. p.364201.
- A41. Comerford D.W., Smith J.A., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. On the mechanism of H atom production in hot filament activated H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 2009. v.131. p.044326.
- A42. Fox O.J.L., Ma J., May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. The role of inert gas in MW-enhanced plasmas for the deposition of nanocrystalline diamond thin films // *Diamond Relat. Mater.* 2009. v.18. p.750-758.
- A43. May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., Richley J.C., Mankelevich Yu.A. Simplified Monte Carlo simulations of chemical vapour deposition diamond growth // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009. v.21. p.364203.
- A44. May P.W., Harvey J.N., Allan N.L., Richley J.C., Mankelevich Yu.A. Simulations of CVD Diamond Film Growth Using a Kinetic Monte Carlo Model and 2D Models of Microwave plasma and Hot Filament CVD reactors. *J. Appl. Phys.* 2010. v.108. p.114909.

- A45. Ma J., Richley J.C., Davies D.R., Cheesman A., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Spectroscopic and Modeling Investigations of the Gas-Phase Chemistry and Composition in MW Plasma Activated  $B_2H_6/Ar/H_2$  Mixtures // *J. Phys. Chem. A*. 2010. v.114. p.2447–2463.
- A46. Ma J., Richley J.C., Davies D.R.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Spectroscopic and Modeling Investigations of the Gas Phase Chemistry and Composition in Microwave Plasma Activated  $B_2H_6/CH_4/Ar/H_2$  Mixtures // *J. Phys. Chem. A*, 2010. v.114. p.10076–10089.
- A47. May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., J.C. Richley, Mankelevich Yu.A. Simulations of polycrystalline CVD diamond film growth using a simplified Monte Carlo model // *Diamond and Related Materials*, 2010. v.19. p.389–396.
- A48. May P.W., Harvey J.N., Allan N.L., J.C. Richley, Mankelevich Yu.A. Simulations of CVD diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model // *J. Appl. Phys.* 2010. v.108. p.014905
- A49. Richley J.C., Fox O.J.L., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Combined experimental and modeling studies of mw activated  $CH_4/H_2/Ar$  plasmas for microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 2011. v.109. p.063307.
- A50. Umemoto H., Funae T., Mankelevich Yu.A. Activation and decomposition of  $N_2$  on heated tungsten filament surfaces // *J. Phys. Chem. C*, 2011. v.115. p.6748–6756.
- A51. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., D.W. Comerford, J.Ma, Richley J.C. Boron doping: B/H/C/O gas phase chemistry; H atom density dependences on pressure and wire temperature; puzzles regarding the gas-surface mechanism // *Thin Solid Films*. 2011. v.519. p.4421-4425.
- A52. Qiuping W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Yu Z.M., Liu P.Z., Ma L. Diamond growth on WC-Co substrates by hot filament chemical vapor deposition: Effect of filament-substrate separation // *Diamond and Related Mater.* 2011. v.20. p.641-650.
- A53. Kelly M.W., Richley J.C., Western C.M., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Exploring the plasma chemistry in microwave chemical vapour deposition of diamond from C/H/O gas mixtures // *J. Phys. Chem. A*, 2012. v.116. p.9431–9446.
- A54. Kelly M.W., Richley J.C., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Optical emission from microwave activated C/H/O gas mixtures for diamond chemical vapour deposition // *J. Phys. Chem. A*. 2012. v.116. p.9447-9458.
- A55. Belousov M.E., Mankelevich Yu.A., Minakov P.V., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Khmel'nitskiy R.A., Tal' A.A., Khomich A.V. Boron-doped homoepitaxial diamond CVD from microwave plasma-activated ethanol/trimethyl borate/hydrogen mixtures // *Chemical Vapor Deposition*. 2012. v.18. p.302-308.

Напечатано с готового оригинал-макета

Издательство ООО “МАКС Пресс”

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

Подписано в печать 06.11.2013.

Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 353.

Тел./Факс: (495) 939-3890, 939-3891.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
2-й учебный корпус, 527 к.