

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

На правах рукописи

МАНКЕЛЕВИЧ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Специальность 01.04.08 – физика плазмы

Москва - 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
§1.1. Газофазное химическое осаждение (ГХО) алмазных пленок (АП)	15
§1.2. Реакторы ГХО с активацией смеси горячей нитью (ГН). Теория и эксперимент ..	19
§1.3. Реакторы ГХО с дуговым плазмотроном (ДП)	25
§1.4. Реакторы ГХО с разрядом постоянного тока (РПТ)	30
§1.5. Реакторы ГХО с активацией смеси сверхвысокочастотным разрядом (СВЧР)	31
§1.6. Механизмы роста АП	36
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	39
§2.1. Устройство реакторов ГХОГН и их размерные 2-D(r,z), 2-D(x,z) и 3-D(x,y,z) модели. Механизмы роста АП	39
2.1.1. Устройство и схема работы реакторов ГХОГН	39
2.1.2. Размерные модели реакторов ГХОГН. 3-D(x,y,z) модель	41
2.1.3. Газофазно-поверхностные реакции и механизмы роста АП	46
§2.2. Моделирование реакторов ГХОГН в Н/С смесях. Осаждение микрористаллических алмазных пленок (МКАП)	51
2.2.1. Основные механизмы химической конверсии углеводородов. Нелокальный баланс процессов рождения и гибели C_xH_y компонент в ГХОГН реакторах	51
2.2.2. Распределение CH_3 концентраций: теория и эксперимент. 3-D эффекты... ..	57
§2.3. Эффекты вариации параметров и геометрии реакторов ГХОГН в Н/С смесях	62
2.3.1. Эффекты вариации температуры нити T_f	62
2.3.2. Эффекты вариации температуры подложки T_s и расстояния между ГН и подложкой	64
2.3.3. Эффекты вариации давления газа. Расчетные и экспериментальные скорости роста АП	65
2.3.4. Многонитевые реакторы. Условия однородности скорости роста АП	67
§2.4. Моделирование реакторов ГХОГН в $CH_4/NH_3/H_2$ и $CH_4/N_2/H_2$ смесях Н/С/Н химический механизм. Процессы на поверхности нити	69
2.4.1. Газофазно-поверхностные процессы с участием азотных компонент	70
2.4.2. 3-D моделирование. Эффекты вариации доли NH_3 , N_2 и температуры ГН	73
2.4.3. Сравнение экспериментальных и расчетных распределений концентраций НН ..	79
§2.5. Моделирование реакторов ГХОГН в Н/В/С/О смесях. Химический механизм в V_2H_6/H_2 и $V_2H_6/CH_4/H_2$ смесях с примесью O_2	81
2.5.1. Каталитические свойства горячей нити в борсодержащих смесях. Диссоциация V_2H_6 . Н/В/С/О химический механизм	81
2.5.2. Моделирование процессов в Н/В/С и Н/В/С/О смесях реактора ГХОГН. Экспериментальное поведение концентрации атомов бора	87
§ 2.6. Выводы к Главе 2	94
Глава 3. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ H_2 И N_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ГОРЯЧЕЙ НИТИ. ПОВЕДЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Н 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 $N_2(v=1)$...	95

§3.1. Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации N_2 на поверхности ГН. Экспериментально-аналитический подход для самосогласованного нахождения каталитического источника $Q(p, T_f)$ и профилей концентрации атомарного водорода и температуры газа как функций давления p и температуры нити T_f	95
§3.2. Поведение распределений концентрации атомов Н как функций давления p и температуры нити T_f . Эффекты карбидизации ГН и колебательно-возбужденных молекул $N_2(v)$	104
§3.3. Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации N_2 на поверхности ГН. Экспериментально-модельный подход для нахождения каталитического источника $Q(p, T_f)$, распределений концентраций атомов Н и температуры газа как функций давления газа p и температуры нити T_f	111
§3.4. Колебательное возбуждение азота на нити и особенности пространственной неравновесности в распределении концентраций колебательно-возбужденных молекул азота $N_2(v=1)$	122
§ 3.5. Выводы к Главе 3	127
Глава 4. АКТИВАЦИЯ Н/С/Аг СМЕСЕЙ ДУГОВЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ (ДП) ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК. ДВУМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ ГХОДП	129
§4.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси дуговым плазмотроном	129
§4.2. Методика определения параметров плазмы в дуговом аргоновом разряде, промежуточной камере смешения и на входе в реакционную камеру плазмотрона.	132
§4.3. 2-D(r,z) модель реактора ГХОДП	136
§4.4. Моделирование реакторов ГХОДП в Н/С/Аг смесях	146
4.4.1. Газодинамические и плазмохимические процессы в реакционной камере плазмотрона	146
4.4.2. Эффекты вариации разрядных параметров. Сравнение 2-D модельных расчетов с CRDS измерениями {СН} и {C ₂ (a)}	158
§4.5. Моделирование реактора ГХОДП меньшей мощности (<2 кВт) с аргон-водородным дуговым разрядом	165
§ 4.6. Выводы к Главе 4	170
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	172
§5.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси плазмой РПТ	172
§5.2. 2-D(r,z) модель реактора ГХОРПТ	173
§5.3. Моделирование реактора ГХОРПТ в Н/С смесях	178
5.3.1. Плазмохимические процессы в водородной плазме	179
5.3.2. Плазмохимические процессы в Н/С смесях	181
5.3.3. Результаты численного моделирования. Эффекты вариации разрядных параметров реактора ГХОРПТ	184
§5.4. Моделирование реактора ГХОРПТ в Н/С/О смесях	190
§5.5. Выводы к Главе 5	192

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	194
§6.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси СВЧ разрядом	194
§6.2. 2-D(r,z) модель процессов в реакторе ГХОСВЧР	199
§6.3. Параметры плазмы и плазмохимические процессы, пространственный механизм конверсии углеводородов и распределения компонент в базовых условиях осаждения микрокристаллических АП (МКАП)	207
§6.4. Эффекты вариации доли метана и результаты моделирования для смесей 7%Ar/H₂, 0.88%СН₄/7%Ar/H₂, 4.4%СН₄/7%Ar/H₂ и 10%СН₄/H₂. Эффекты вариации давления и вложенной мощности	225
6.4.1 Эффекты вариации доли метана	225
6.4.2. Эффекты вариации давления и вложенной мощности	231
6.4.3. Моделирования условий осаждения монокристаллического алмаза (МНКА) (single crystal diamond, SCD) в смеси 10%СН ₄ /H ₂	232
§6.5. Моделирование реакторов ГХОСВЧР в смеси СН₄/H₂/(Ar или He) с доминирующей долей инертного газа. Условия для осаждения (ультра)нано-кристаллических АП ((У)НКАП)	235
6.5.1. Плазменные параметры в Н/С/Ar смесях при вариации доли аргона в широком диапазоне	235
6.5.2. Энергетический баланс Н/С/Ar плазмы и каналы диссипации мощности в эксперименте и модели. Предельные вкладываемые мощности P_{max} и газовые температуры T_{max}	238
6.5.3. Ионизационно-рекомбинационный баланс Н/Ar и Н/С/Ar плазмы	245
6.5.4. Эффекты вариации параметров ГХОСВЧР реактора: результаты 2-D моделирования в сравнении с экспериментальными данными и трендами для УНКАП (UNCD) смеси 0.5%СН ₄ /1%Н ₂ /Ar и НКАП (NCD) смесей 0.5%СН ₄ /14.7%Н ₂ /Ar и 0.5%СН ₄ /25%Н ₂ /Ar. Прекурсоры УНКАП	247
6.5.5. Влияние разных инертных газов X (X=He, Ne, Ar, Kr) на процессы и условия осаждения (У)НКАП в смесях СН ₄ /H ₂ /X	254
§6.6. Моделирование реакторов ГХОСВЧР в Н/В/С/О/Ar смесях	257
6.6.1. Н/В/О химический механизм. Данные экспериментов о В ₂ Н ₆ диссоциации и поведении В и ВН. Осаждения бора на стенках реактора	257
6.6.2. 2-D моделирование процессов активации В ₂ Н ₆ /H ₂ /Ar смесей с примесью О ₂	265
6.6.3. Н/В/С/О химический механизм. Экспериментальное поведение В и ВН при варьировании разрядных параметров	273
6.6.4. 2-D моделирование процессов активации В ₂ Н ₆ /СН ₄ /H ₂ /Ar смесей с примесью О ₂ . ВН хемиллюминесценция. Легирование бором АП	281
§ 6.7. Выводы к Главе 6	288
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	292
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	297
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	312

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

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 этим материалам связан с тем, что они обладают комплексами или отдельными уникальными физико-химическими свойствами из следующего ряда табличных данных: рекордно высокой твердостью, высокой электрической прочностью и уникальной теплопроводностью, превышающей в ~65 и ~16 раз соответствующие показатели кремния, оптической прозрачностью в широком интервале видимого и инфракрасного излучения, химической стойкостью по отношению к большинству агрессивных сред, высокой подвижностью электронов и дырок, превышающей в ~3 и ~8 раз соответствующие показатели в кремнии, радиационной стойкостью и т.д. Ряд рекордных параметров алмаза позволяют рассматривать его перспективы в качестве материала для мощной и радиационно-стойкой электроники, а также электроники, работающей в критических условиях, т.е. при высоких температурах (до 700° С), в химически агрессивной среде.

В природе очень редко встречаются кристаллы с размерами более нескольких миллиметров, и их высокая стоимость затрудняет практическое использование изделий на основе природного алмаза. В обычных условиях алмаз является метастабильной формой углерода, поэтому в термодинамически равновесных условиях малоразмерные кристаллы алмаза могут быть синтезированы при высоких давлениях и температурах (метод ВДВТ). Синтезируемые при высоких давлениях, статических или динамических (создаваемых при взрыве боеприпасов), кристаллы искусственного алмаза широко используются в абразивных и режущих инструментах, а в последнее время и в ювелирной промышленности (украшения из искусственных бриллиантов создают многие компании - Couleur Diamants, D.NEA, Ecoluxurydiamonds, Apollo Diamond, De Beers, Element Six, Sumitomo Electric Industries, Gemesis, Diamond Culture и др.).

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 (например, DiaChem электроды площадью $0.5 \times 1 \text{ м}^2$ с алмазной пленкой, осаждаемой с помощью активации C/H смеси системой горячих нитей в компании Diamond Technology при Fraunhofer Institute for Surface Engineering and Thin Films IST, Braunschweig, Germany), в режущих и абразивных инструментах, в оптике, а также в качестве теплоотводящих структур, полевых эмиттеров электронов.

С этого же времени начинают испытываться и использоваться разные углеродсодержащие рабочие смеси (как правило, разбавленные водородом, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z/\text{H}_2$) 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), проведению систематических расчетов процессов в этих реакторах, 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 ($>12000 \text{ К}$) и ионизация газа в дуговом разряде, течение с околосвуковыми скоростями горячей плазменной струи и ее расширение 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 слабоисследованные 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. Решения всех этих проблем в размерных моделях требует обязательной верификации моделей на широком и, по возможности, разнообразном массиве экспериментальных данных для достижения достоверности результатов моделирования и понимания сложных процессов в реакторах ГХО АП.

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 поверхности ГН.

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.

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 ГХО АП.

В **Главе 2** представлены разработанные пространственно трехмерные 3-D(x,y,z), двумерные 2-D(x,z) и 2-D(r,z) (в цилиндрической геометрии) модели реакторов ГХОГН, механизмы роста АП, результаты моделирования реакторов ГХОГН в CH_4/H_2 , $CH_4/NH_3/H_2$, $CH_4/N_2/H_2$ смесях, B_2H_6/H_2 и $CH_4/B_2H_6/H_2$ смесях с примесью кислорода.

В данной главе с помощью разработанных моделей (§2.1) изучаются процессы осаждения алмазных пленок в реакторе ГХО с активацией смеси горячей нитью (спиралевидной, как в лампе накаливания, или прямой) или системой параллельных нитей, натянутых над подложкой

на некотором расстоянии z от подложки. Сначала (§2.2) рассматриваются стандартные условия осаждения микрокристаллических АП (МКАП) в Н/С смесях, распределения основного газофазного прекурсора АП – метила CH_3 . Эффекты вариации параметров реактора и сравнения с экспериментальными данными, многонитевые реакторы обсуждаются в §2.3. Особенности газофазной химии и поверхностных процессов в Н/С/Н и Н/С/В смесях, исследуемых с точки зрения возможностей получения легированных АП, изучаются в §2.4 и §2.5 соответственно.

В **Главе 3** исследуется один из важнейших процессов активации смесей в реакторах ГХОГН – каталитическая диссоциация молекул водорода на поверхности нити и парадоксальное поведение концентраций Н атомов как функций давления газа p и температуры нити T_f (§3.1, §3.2). Использованный двухстадийный газофазно-поверхностный механизм каталитической диссоциации был также реализован в §3.3 для объяснения значительно менее эффективной диссоциации молекул азота на поверхности ГН на примере экспериментальных результатов в реакторе японской группы проф. Хиронобо Умемото (Shizuoka University). Интересная пространственная картина колебательной неравновесности $\text{N}_2(v=1)$ обнаружена в специальных 2-D модельных расчетах экспериментов той же группы (§3.4).

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 углеводов и заряженных частиц на фоне широкой вариации параметров струи и внеплазменных зон. Предложенная методика определения параметров струи на входе в камеру расширения и развитая 2-D модель позволили построить целостную картину этих тесно взаимосвязанных процессов и описать многие экспериментальные результаты и тренды, в том числе и такие неожиданные, когда при увеличении в два-три раза доли водорода в Н/Аг плазме измеряемая линейная плотность $\text{H}(n=2)$ падает на порядки. В рассматриваемых плазмотронах с помощью 2-D модели были выявлены многие ключевые процессы в реакционной камере и их эффекты, например, роль бародиффузии в регистрируемом изменении соотношения компонент Н и Аг в зоне ударной волны, химическая люминесценция и диссоциативная электрон-ионная рекомбинация как источники излучения, сильное влияние пространственных профилей концентрации электронов n_e и $\text{H}(n=2)$ на измеряемые n_e по Штарковскому уширению Балмер- α линии поглощения, рециркуляция газа в холодных внеплазменных зонах реактора и вовлечение в горячую струю молекулярных компонент и их диссоциация в ней. Полученная целостная картина процессов в реакторах ГХОДП и была основной целью предпринятого моделирования, на начало которого практически не было никаких полноразмерных расчетов и знаний о многих

параметрах плазменной струи, деталях процессов осаждения АП и пространственной картине конверсии углеводородов.

В **Главе 5** с помощью разработанной 2-D(r,z) модели изучаются процессы активации Н/С и Н/С/О смесей разрядом постоянного тока для осаждения алмазных пленок. 2-D модель и проведенное моделирование позволили впервые получить целостную пространственно-разрешенную картину основных плазмохимических процессов осаждения АП в реакторе ГХОРПТ, а также распределений концентраций компонент и параметров плазмы. Как и в СВЧР плазме, доминирующая углеводородная компонента в плазменной зоне РПТ в Н/С смесях – ацетилен, и для базовых параметров реактора ГХОРПТ в смеси 7%СН₄/Н₂ достигаемые максимальные значения температуры газа $T \sim 3000$ К, мольной доли атомарного водорода $X_H \sim 5.5\%$, концентрации электронов $n_e \sim 5 \times 10^{11}$ см⁻³, приведенного поля $E/N \sim 40$ Td и скорости роста АП $G \sim 4$ микрон в час.

В **Главе 6** представлены разработанная для цилиндрической геометрии 2-D(r,z) модель реактора ГХОСВЧР и результаты систематических расчетов для Н/С/Ar, Н/Ar/O, Н/В/Ar/O и Н/В/С/Ar/O смесей. Проведенное моделирование позволило построить целостную пространственную картину распределений компонент и параметров плазмы в реакторах ГХОСВЧР, выявить основные плазмохимические процессы, каналы трансформации поглощенной мощности и энергетический баланс плазмы, а также проследить за эффектами вариации давления газа, вложенной мощности, доли метана и влиянием примеси O₂ на электрон-ионную рекомбинацию в Н/Ar плазме. Для МКАП Н/С/Ar смесей были обнаружены три области (центральная, горячая плазменная зона **A** с околоравновесным распределением C_xH_y компонент) и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C** с различной направленностью конверсий углеводородов C_xH_y, а также сжатые копии этих зон у подложки. В средней зоне **B**, при температурах $1400 < T < 2200$ К, метан, разлагаясь на СН_x радикалы в Н-сдвиговых реакциях, конвертируется в С₂Н₂ с расходом Н атомов. Обратная конверсия ацетилена в метан происходит в зоне **C** при газовых температурах $500 < T < 1400$ К и не потребляет в итоге Н атомы, выступающие здесь в роли основного катализатора этой многоступенчатой конверсии.

Проведенное систематическое экспериментально-теоретическое исследование активации СН₄/Н₂/Ar смесей при вариации доли аргона X_{Ar} от 0 до 98.5% позволило проследить изменение параметров плазмы с ростом X_{Ar} (рост объема плазмы V_{pl} , температуры электронов T_e от ~ 1.3 до ~ 2.5 эВ, максимальных отношений $[H]/[H_2]$ от ~ 0.09 до ~ 2 , падение плотностей вложенной мощности при примерно постоянных максимальных температурах газа $T_{max} \sim 3000 \pm 100$ К), распределение потоков тепла на стенки реактора и подложку, ограниченный вклад реакций атомарного водорода в нагрев подложки, объяснить резкий рост излучательных потерь при

$X_{Ar} > 80\%$ и получить оценку предельных допустимых вложенных мощностей для Н/С/Аг смесей в реакторе заданного объема. Осаждение схожих по свойствам UNCD пленок, достигаемое с разными инертными газами, проанализировано на примере 0.5%CH₄/1%Н₂/Аг и 0.5%CH₄/1%Н₂/Не смесей, где концентрация радикалов СН₃ над подложкой превосходила концентрацию С₂ (считавшегося основным прекурсором UNCD). На активацию Н/С компонент тратилось примерно одинаковые мощности, несмотря на различные полные мощности в смесях с Аг и Не. Особенностью самого легкого инертного газа гелия, как буферного газа, является то, что на потери энергии электронов в упругих столкновениях с атомами Не приходится аномально много (порядка половины) вложенной мощности.

В §6.6 промоделированы различные Н/В/Аг и Н/В/С/Аг смеси с примесью О₂ (~10 ppm), сравнимой с малыми используемыми долями В₂Н₆ и влияющей на поведение борных компонент в Н/В/Аг смеси, и выявлены ключевые механизмы конверсии борных компонент и их сохранения в более стабильных Н_xВ_yС_zО_{z1} компонентах в результате следующих конверсий: ВН_x ↔ Н_yВС_z (с участием С₂Н₂ и С₂Н₄); ВН_x → (НВО/Н₂ВО) → Н₂СОВН_y → ВН_x (с участием или активацией посредством таких компонент, как Н₂О, СН_x и/или Н). Эти конверсии позволили объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост В и ВН концентраций при добавлении 1-2 sccm СН₄ в Н/В/Аг/О плазму. Дано объяснение свечения вне-плазменных зон реактора хемилюминесценцией ВН*. Расчетные концентрации ВН_x над поверхностью подложки позволили дать оценки возможной степени легирования бором АП в ГХОСВЧР реакторе с основным вкладом атомов бора в процесс легирования АП.

В Заключение приведены основные результаты диссертационной работы.

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.

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.

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/Ar, Н/С/Н и Н/С/В/Ar/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, N_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 **A** с температурами газа $2200 < T < 3000$ К и близким к равновесным распределением C_xH_y компонент и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C**) 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 **B**, при температурах $1400 < T < 2200$ К идет преимущественная конверсия метана в ацетилен с расходом Н атомов. Обратная конверсия ацетилена в метан происходит в зоне **C** 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 $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ смесей с наработкой заметных, порядка 10^{13} см^{-3} , 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 $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ смесей с наработкой атомов бора (из BH_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 H_2 и 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 N позволяет получить скорости каталитической диссоциации H_2 и 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 $N_2(v=1)$ 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 H/C/Ar 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 H_2 и на ионизацию H/Ar смеси.

5. В результате систематических расчетов H/Ar и H/C/Ar 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 $H(n=2)$ при увеличении в разы доли водорода в H/Ar смеси из-за ускоренного при больших долях H_2 распада плазмы в результате диссоциативной электрон-ионной рекомбинации;
- разделения содержания компонент H и Ar в зоне ударной волны за счет бародиффузии;
- критически важный эффект радиальных профилей концентраций $H(n=2)$ 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 CH;

6. Для реакторов ГХОСВЧР с типичными рабочими плотностями вложенной мощности 20-40 Вт/см³ 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%CH₄/H₂ долей колебательно-вращательного возбуждения H_2 электронным ударом с последующей диссипацией энергии посредством VT и RT релаксации молекул на атомах H в нагрев газа и, как следствие, в термическую диссоциацию H_2 и C_xH_y . Объяснены наблюдаемые в плазменной зоне функциональные зависимости мольных долей углеводородов $X(CH_x) \sim (X^0_C)^{0.5}$, $X(C_2H_x) \sim X^0_C$ от доли X^0_C углеродной компоненты (метана) в рабочей смеси, получены оценка мольной доли метила

(основного газофазного предшественника алмаза) над подложкой $X_{\text{CH}_3} \approx 5 \times 10^{-4} \times (X_{\text{C}}^0)^{0.5}$ и зависимости скорости роста АП $G \sim (X_{\text{C}}^0)^{0.5}$.

7. В рабочих режимах реактора ГХОСВЧР в $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ смесях при вариации доли аргона X_{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 ~ 2 , падение средних плотностей вложенной мощности при примерно постоянных максимальных температурах газа $T_{\text{max}} \sim 3000 \pm 100$ К и вариации максимальных концентраций электронов в диапазоне $n_e \sim (3 \pm 1.5) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$). Получена оценка предела допустимой вложенной мощности в $\text{H}/\text{C}/\text{Ar}$ смесях в реакторе ГХОСВЧР заданного объема, объяснены причины резкого роста излучательных потерь в Ar -доминирующих смесях при $X_{\text{Ar}} > 80\%$. Установлена ограниченная доля (в диапазоне ~ 10 -30%) реакции адсорбции атомарного водорода в нагрев подложки на фоне основного вклада газовой теплопроводности. Осаждение ультрананокристаллических (UNCD) пленок проанализировано для 0.5% $\text{CH}_4/1\% \text{H}_2/\text{Ar}$ и 0.5% $\text{CH}_4/1\% \text{H}_2/\text{He}$ смесей, где обнаружено, что концентрация над подложкой CH_3 , как наиболее вероятного предшественника UNCD, превосходит на порядки концентрацию C_2 .

8. В $\text{H}/\text{B}/\text{C}/\text{Ar}$ смесях с примесью O_2 выявлены ключевые конверсии борных компонент (в реакциях с участием C_2H_2 , C_2H_4 , H_2O , CH_x и H и сохранением бора в более стабильных HBO и H_2COBH_y компонентах), позволившие объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост концентраций B и BH при добавлении 1-2 sccm CH_4 в $\text{H}/\text{B}/\text{Ar}/\text{O}$ плазму, свечение внеплазменных зон реактора за счет хемилюминесценции BH^* , а также основной вклад атомов бора в легирование АП.

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 IMEC (Левен, Бельгия) и др.

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.

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.

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

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

§1.1. Газофазное химическое осаждение (ГХО) алмазных пленок (АП)

С середины 1980-х годов наблюдался взрывной рост интереса к газофазному химическому осаждению (ГХО) алмазных пленок (АП) и количества вовлеченных в эту тему исследовательских групп. Хотя история открытия и изучения ГХО АП началась намного раньше. Б. В. Спицыным, в 1953 году еще студентом третьего курса Томского университета, а позднее аспирантом Б. В. Дерягина в Институте физической химии АН СССР, была выдвинута и реализована с другими сотрудниками ИФХ АН СССР методика достройки при низком давлении алмазной (а не графитовой) структуры на алмазной кристаллической затравке из газофазного источника углерода - какого-нибудь соединения углерода (паров бромистого и иодистого углерода, метана), заполняющего объем вокруг затравки. Работа по выращиванию алмазных монокристаллов без высокого давления привела к заявке в 1956 г. Б. В. Спицыным и Б. В. Дерягиным «Способа наращивания граней алмаза» и позднее было получено авторское свидетельство № 339134. Наращивание алмазов проводилось при температуре 900-1000° С при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. В качестве нагревателя использовался тантал. Спицыну, Дерягину и другим сотрудникам Института физической химии АН СССР был также выдан в 1967 году диплом на открытие «Нитевидные кристаллы алмаза». Однако, размеры кристаллов искусственного алмаза, их стоимость и чистота все еще не удовлетворяли условиям их использования в электронике, оптике и ряде других применений.

Ситуация стала меняться в 80-х годах после получения широкой известности работ Спицына, Дерягина и др. по практическому способу газофазного химического осаждения алмазных пленок в неравновесных условиях при пониженном давлении (атмосфера и ниже) [1]. В их химико-термическом методе графит травился в атмосфере водорода, и одновременного осаждалась алмазная пленка на расположенной напротив подложке. Следует отметить, подробно результаты этих многолетних исследований были представлены ранее в диссертации Б. В. Спицына в середине 1970-х годов. После мировой презентации в журнале *J. Cryst. Growth* в 1981 году результатов их исследований [1], и годом позже работы японских ученых [2], метод газофазного химического осаждения алмазных пленок (АП) на алмазных и неалмазных (например, кремниевых) подложках привлек внимание и вызвал взрывной рост количества работ и групп исследователей в этой области. Первый блестящий систематический обзор этих работ был дан П.К. Бахманом с соавторами [3] в первом номере специально открытого по этой тематике журнала *Diamond and Related Materials*. Были предложены и стали применяться другие разновидности CVD метода с неравновесной активацией газовых углеводород-водородных смесей, например, с помощью горячей нити (ГН), пламени газовой горелки, плазмы дугового

плазмотрона (ДП), плазмы разряда постоянного тока (РПТ) и плазмы сверхвысокочастотного разряда (СВЧР). Эти перспективные CVD технологии синтеза алмазных материалов на дешевых подложках (например, кремниевых) открыли новое широкое направление исследований и попыток уникальных и широких применений АП (новых и альтернативных использованию природного алмаза) в электронной технике, оптике, электрохимии.

Как показали многочисленные исследования, стартовавшие в 80-х годах и бурно развивающиеся в 90-е и нулевые годы нынешнего века, для ГХО АП, как правило, необходимо обеспечение потоков углеродсодержащих радикалов (в подавляющем большинстве случаев это поток метила CH_3) и атомарного водорода H (в сверхравновесной концентрации) на подложку, поддерживаемую при температуре обычно на уровне 1000-1300 К и, как правило, специально обработанную для создания на ней центров нуклеации. Первоначально это достигалось механической обработкой поверхности подложки с помощью алмазной пудры, например, в ультразвуковой мойке. В последнее время разработаны и другие методы, например, предварительная обработка поверхности высшими углеводородами или предварительное осаждение алмазоподобной пленки в условиях ионной бомбардировки. Из-за разницы в шаге кристаллических решеток алмаза и материала подложки (например, кремния, металла, керамики) алмазные пленки осаждают в виде поликристаллических пленок. На рис. 1.1 приведены полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения поверхности типичных микрокристаллических алмазных пленок, полученных в ГХО реакторе с СВЧ плазменной активацией в отделе микроэлектроники НИИЯФ МГУ [4]. Осаждение монокристаллического алмаза возможно на алмазные подложки и подложки из кубического нитрида бора. Для осаждения углеродных пленок обычно используются смеси водорода (H_2) (или H_2 с инертным газом, например, H_2/Ar) с различными углеродсодержащими компонентами (метаном CH_4 , ацетиленом C_2H_2 , окисью углерода CO , углекислым газом CO_2 , пропаном C_3H_8 , метиловым спиртом CH_3OH , этиловым спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_4 , CH_3Cl , CF_4 , CCl_4 и другими). Что может осаждаться или не осаждаться в зависимости от соотношения содержания углеродных, водородных и кислородных элементов в смеси было наглядно показано с помощью так называемого треугольника Бахмана [3]. В нем систематизированы экспериментальные результаты и наблюдения, показывающие в каких исходных С/Н/О смесях (в координатах отношений содержания элементов $\text{H}/(\text{H}+\text{C})$, $\text{C}/(\text{C}+\text{O})$ и $\text{O}/(\text{O}+\text{H})$) осуществляется осаждение углеродных материалов неалмазного типа, алмазных пленок или не происходит никакого осаждения в результате, например, преобладания травления над осаждением. Наиболее часто используются Н/С смеси (1%-5% CH_4/H_2), в кислород-содержащих смесях диапазон вокруг CO линии (CO line, рабочие смеси с паритетным элементным содержанием в них O и C) [3], типичный диапазон давлений газа $p=10\text{-}200$ Тор.

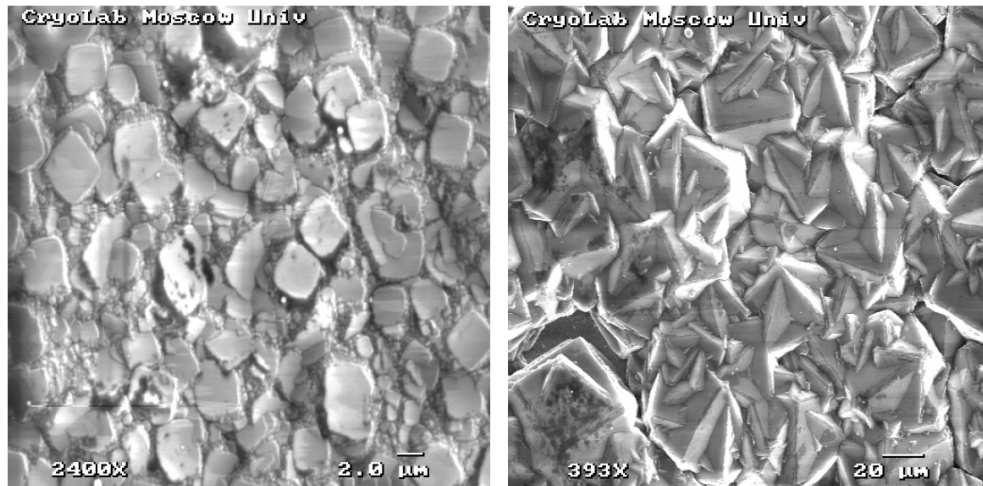


Рис. 1.1. Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) изображения поверхности типичных микрокристаллических алмазных пленок, осажденных в ГХО реакторе с СВЧ плазменной активацией и имеющих преимущественную текстуру (100) (слева) и (111) справа.

В научно-технической литературе имеются тысячи публикаций, посвященных исследованию различных методов осаждения как алмазных, так и алмазоподобных пленок. Алмазоподобными обычно называют аморфные, т.е. не имеющие выраженной кристаллической структуры углеродные и углеводородные пленки с существенным количеством алмазных sp^3 связей. Хотя физико-химические свойства таких пленок, как правило, существенно отличаются от свойств природного алмаза они, благодаря своим параметрам и относительной простоте получения, уже нашли ряд применений в качестве защитных, антикоррозионных, просветляющих и антифрикционных покрытий. Как правило, алмазоподобные покрытия синтезируются при существенно меньших температурах поверхности, давлении газа, доли водорода в смеси, более низкой степени активации газовой смеси. Изучение осаждения алмазоподобных покрытий составляет отдельное научное направление [5], выходящее за рамки содержания настоящей диссертации. Что касается алмазных пленок, то на сегодняшний день активно используется несколько различных способов осаждения алмазных пленок (АП) из газовой фазы. Характеристики АП и скорости роста, достигнутые в различных реакторах для осаждения АП, широко варьируются. Для многих реакторов ГХО за последние двадцать лет (в 1990-е и 2000-е годы) удалось добиться значительного прогресса в детальном понимании процессов и ключевых факторов, влияющих на рост АП. Однако имеется ряд нерешенных проблем, сдерживающих широкое использование приборов на основе алмазных пленок и их отдельные применения. В частности, стабильность и повторяемость технологии ГХО, стоимость алмазных пленок, отсутствие эпитаксиальных алмазных пленок больших размеров, есть проблемы с n-типа легированием алмаза (например, с легированием алмаза N атомами). Для решения всех этих проблем требуется дальнейшее изучение и развитие методов ГХО АП.

Неравновесные газофазные условия над подложкой в большинстве реакторов ГХО для алмазных пленок создаются за счет плазменной или термической активаций смесей, создающих высокие градиенты температуры газа и концентраций радикалов между зоной основной активации смеси и удаленной от нее на расстояние в несколько миллиметров или десятков мм подложки. В дуговом плазмотроне подложка может находиться и на расстоянии более 10 см от дуги. Деление на плазменную и термическую активации смесей нельзя понимать буквально, поскольку при плазменной активации зачастую рабочая смесь нагревается до таких высоких температур ($T \sim 3000$ К в плазме СВЧР), при которых термически стимулированные процессы (например, диссоциация H_2 , CH_4 и других углеводородов C_xH_y , конверсия углеводородов) преобладают над чисто плазменными процессами (например, диссоциацией H_2 , C_xH_y электронным ударом). Поэтому под реакторами ГХО с термической активацией здесь будут подразумеваться реакторы, в которых не используется газоразрядная плазма. Это в первую очередь реакторы с горячей нитью (реакторы ГХОГН). Сюда же можно отнести реакторы с активацией смеси пламенем с горением рабочего газа (углеродсодержащего топлива) при добавлении окислителя, изучавшиеся в 1990-х годах [6,7], но не получившие дальнейшего развития из-за ряда недостатков (неоднородность скорости осаждения и свойств АП, трудности с поддержанием стабильности и повторяемости режимов ГХО и т.д.). Поэтому далее в обзоре будут рассматриваться только четыре основных типа реакторов (термический реактор ГХОГН и три плазменных реактора ГХО с активацией дуговым плазмотроном, плазмой РПТ и СВЧ разряда), которые детально изучаются и моделируются в диссертационной работе с помощью разработанных пространственно полноразмерных двумерных (2-D) и трехмерных (3-D) моделей.

В реакторах ГХО с горячей нитью (ГХОГН) зона основной активации смеси реализуется непосредственно у ГН с типичными газовыми температурами порядка ~ 2000 К и на поверхности нити, где идет каталитическая диссоциация молекул H_2 . В реакторах ГХО с разрядом постоянного тока (ГХОРПТ) максимальные газовые температуры порядка $\sim 2500-3000$ К и основная термическая (и плазменная за счет высокой электронной температуры $T_e > 1$ эВ) диссоциация H_2 реализуется в положительном столбе РПТ, а подложка располагается на одном из электродов, как правило, аноде. В реакторах ГХО со сверхвысокочастотным разрядом (ГХОСВЧР) похожие плазменные условия реализуются в центральном плазменном ядре реактора, нависающем над подложкой и подложкодержателем. В реакторах ГХО с дуговым плазмотроном (ГХОДП) водород (или смесь H_2 /инертный газ) активируется в дуговом разряде (ДР) с достижением высоких газовых температур ($T > 5000$ К, и даже $T > 12000$ К при больших мощностях ДР, например, ~ 6 кВт), затем эта плазма высокого давления (> 1 атм) расширяется в реакционной камере до давлений в десятки Тор и, смешиваясь там с углеводородной

компонентой, налетает с высокой потоковой скоростью на расположенную в нескольких сантиметрах (или более 10 см) вниз по потоку подложку. Наиболее часто используемыми реакторами ГХО АП в настоящее время являются реакторы ГХОГН (отличающиеся относительной простотой и возможностью масштабирования области осаждения в многонитевых реакторах) и реакторы ГХОСВЧР, обеспечивающие качество АП (без примесей металла, как в ГХОГН), их масштабируемость (при увеличении мощности) и многообразие от ультрананокристаллических (УНКАП) до монокристаллического алмаза (в различных рабочих смесях).

Несмотря на активное использование реакторов ГХО многие параметры активированных смесей и детали (механизмы) активации смесей в этих реакторах не были известны или понятны в 80-90-х годах. В середине 90-х годов для автора диссертации это стало одним из побудительных мотивов начала работ по тематике настоящей диссертации – получению с помощью разработанных пространственно двух- и трехмерных (2-D и 3-D) моделей цельной теоретической картины физико–химических процессов в четырех типах реакторов ГХО АП: ГХОГН, ГХОДП, ГХОРПТ и ГХОСВЧР. Даже к настоящему времени, несмотря на множество публикаций, посвященных ГХО АП, исследования физико–химических процессов, определяющих качество и свойства получаемых пленок, завершены далеко не полностью. В этом ряду цикл работ автора диссертации в соавторстве с учеными ОМЭ НИИЯФ МГУ и Бристольского Университета (Англия) по совместному экспериментально-теоретическому исследованию этих четырех типов реакторов внесли весомый и зачастую пионерский вклад в понимание пространственно-разрешенных механизмов активации смесей и детальных параметров смесей (профилей концентраций десятков компонент смесей, температур газа T (и электронов T_e в плазменных реакторах), потоков газа, потоков радикалов на подложку), каталитической диссоциации водорода и азота на поверхности ГН, параметров плазмы и ключевых плазменных процессах в реакторах ГХОДП, ГХОРПТ и ГХОСВЧР.

В нижеследующем обзоре литературы основное внимание будет уделено работам по тематике диссертации, а именно, по моделированию процессов в упомянутых выше четырех типах реакторов ГХО, и некоторым экспериментальным результатам, использовавшимся в разработке и тестировании моделей.

§1.2. Реакторы ГХО с активацией смеси горячей нитью (ГН). Теория и эксперимент

Первым в настоящем обзоре будет рассмотрен один из наиболее простых и достаточно распространенных типов реакторов ГХО - реактор с горячей нитью (ГХОГН). В литературе по моделированию реакторов для осаждения АП имеется ряд примеров построения моделей

реакторов ГХОГН. Используемые модели различаются способом представления газодинамических течений (упрощенные, одномерные, двумерные), химического состава (равновесная химия, неравновесная химия с учетом процессов диффузии), различными подходами к учету процессов на поверхности подложки и нити.

Большинство из первых моделей в начале 90-х годов были пространственно одномерны [8-12]. В них распределение компонент C/H или C/H/O смеси и некоторых параметров газового потока рассчитываются вдоль оси, перпендикулярной горячей нити и поверхности подложки. Несмотря на достигнутое в одномерных моделях совпадение отдельных экспериментальных и расчетных параметров эти модели нельзя считать удовлетворительными, т.к. в них не учитываются вовсе (или не учитываются должным образом) важнейшие процессы переноса массы, компонент и энергии в плоскостях, параллельных поверхности подложки (размерные 2-D и 3-D эффекты). Этот факт признается в одной из работ [5]. В ней предпринимается попытка приближенно учесть эффект радиального выноса важного радикала - атомов водорода и показана принципиальная важность этого процесса. Одна из первых моделей (для экспериментального реактора ГХОГН [8]) была представлена в работе S.J. Harris и A.M. Weiner [8]. Модель учитывала диффузию и кинетику (92 реакции) в одномерном потоке $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$ смеси с варьируемым содержанием метана (0.5-3%) и кислорода. Профиль температуры газа задавался из эксперимента. Каталитической диссоциации H_2 на поверхности нити и поверхностных реакций на подложке не было в модели, но именно Harris S.J. позднее предложил одну из первых моделей роста АП из метила (об этом в параграфе 2.1.3). Путем сравнения экспериментальных скоростей $G \sim 0.1-1$ микрон в час ($\mu\text{m}/\text{h}$) с расчетными результатами авторы дали оценку, что только одно из 1000 столкновений метила с подложкой приводит к встраиванию углерода в АП.

Следующая важная для своего времени работа M. Frenklach и H. Wang [9] также предлагала одномерную модель с заданным распределением температуры и уравнениями сохранения импульса и компонент C/H/O смеси (50 компонент, 158 реакций в сокращенном наборе), решаемыми с помощью пакета SANDIA для различных давлений газа p , процента метана и температуры подложки T_s . Эта модель содержала также механизм из 52 поверхностных реакций и в стандартных условиях ГХОГН (давление $p=20$ Тор, температура нити $T_f=2600$ К) предсказывала, что ацетилен (C_2H_2) является основным газофазным предшественником алмаза (ГПА) и что концентрации компонент в газовой фазе не зависят от поверхностных процессов. Эти результаты не подтвердились дальнейшими исследованиями (по крайней мере, атомарный водород критически зависит от его рождения на поверхности ГН и гибели на подложке). Еще ряд 1-D моделей [10,11], важных для начального понимания процессов в реакторах ГХОГН, были построены по похожей схеме. В них одномерные

уравнения сохранения масс, импульсов и концентраций компонент были получены из трехмерной задачи для налетающего на подложку потока газа с помощью преобразования подобия, развитого в [13]. Такая попытка приближенного описания неоднородности реактора в рамках 1-D модели налетающего на стенку потока (stagnation flow model) все равно не позволяет адекватно учесть реальную 2-D или 3-D геометрию реактора. Профили концентраций компонент рассчитывались с газофазной химией (например, в [10] использовался механизм Harris S.J., Weiner A.M. [8]) для различных параметров реактора и сравнивались времена диффузии и скорости химических превращений для различных компонент. В [10] было выявлено, что C_2H_2 , H_2 и, в меньшей степени, H диффундируют от нити к подложке, мало меняясь за счет химических реакций. Как и [9], многие важные реакции находятся в равновесии с обратными реакциями. Расчетные потоки компонент на подложку показали, что только CH_3 , C_2H_2 и CH_4 способны физически обеспечить экспериментальные скорости роста АП. Один из важных результатов [10] – установление того факта, что только газофазной рекомбинацией атомарного водорода невозможно обеспечить экспериментально наблюдаемое уменьшение атомарного водорода с ростом содержания метана в рабочей смеси [14,15]. В [11] в рамках подобной же 1-D модели (stagnation flow модели с газофазной и поверхностной химией) согласие с экспериментальными [14] и расчетными [10] данными было получено только с учетом простой линейной модели пассивации каталитической активности нити, а также учета разрыва (в сотни градусов) между температурой нити и температурой газа непосредственно у нити. В экспериментально-теоретическом исследовании [12] эта модель была применена для объяснения масс-спектрометрических измерений мольных долей C_2H_2 , CH_4 , CH_3 и H над подложкой при вариации доли углеводорода $X_C < 8\%$ (метана $X_C = X_{CH_4}$ или ацетилена $X_C = 2 \times X_{C_2H_2}$) в смеси H_2 (расход 100 sccm)/Ar(12 sccm) и температуры подложки $T_S = 255-823^\circ C$, давление газа $p = 20$ Тор, единицы расхода газов sccm – стандартные (приведенные к нормальным условиям 1 атм и $0^\circ C$) кубические сантиметры в минуту. В этой работе была подтверждена независимость состава газа над подложкой от сорта используемого углеводорода $X_C < 2\%$ (зависимость только от отношения элементов C/H в рабочей смеси) и выявлено количественное падение на порядок концентрации $[H]$ при увеличении X_C . Такое падение не объяснялось одной газофазной химией, и авторы справедливо указывают на его основную причину – пассивацию каталитической способности поверхности нити углеродом. Зависимости от T_S мольных долей C_2H_2 и CH_3 имели одинаковую энергию активации 3 ± 1 ккал/моль, но, что удивительно, атомарный водород X_H не зависел от T_S . Вместо этого 1-D модель с известной энергией активации (~ 7.3 ккал/моль) гетерогенной гибели H на подложке предсказывала семикратный рост X_H с падением T_S . Авторы разрешили это противоречие, предположив, что гибель H определяется главным образом 3-D эффектами, а именно диффузионным выносом H к стенкам

реактора. Аккуратно учесть это можно только в рамках трехмерной (3-D) или цилиндрической 2-D моделей. Несмотря на такое следствие работы [12] позднее продолжали появляться одномерные stagnation flow модели [16] с очевидными проблемами при попытках описания своих же экспериментальных измерений профилей концентраций CH_3 , CH_4 , C_2H_2 (методом масс-спектрометрии и мультифотонной ионизации REMPI) и колебательно-возбужденного водорода $\text{H}_2(v=1)$ (методом CARS, coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) в 0.5% CH_4/H_2 и 0.25% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ смесях.

Из имеющихся в литературе двумерных моделей отметим ранние работы [17 - 21]. В этих моделях сделаны различные упрощающие предположения или опущены отдельные блоки процессов, что обусловлено сложностью реализации полной двумерной модели. Одна из первых двумерных моделей массовых и тепловых потоков (без химии в 2-D модели) представлена в работе [17]. В ней в цилиндрических координатах решались уравнения сохранения массы, импульсов и энтальпии. Смесь вблизи нити считалась химически равновесной при температуре нити, отдельно считался одномерный диффузионный транспорт CH_3 и C_2H_2 в доминирующем газе H_2 от нити к подложке, поверхностные процессы не рассматривались. 2-D расчеты и их же эксперименты по осаждению АП с 4 конфигурациями реактора (подложка под или над нитью, потоки газа от нити к подложке и наоборот) показали примерно одинаковые результаты для всех конфигураций реактора, что позволило авторам сделать важный вывод о доминировании теплопроводности в переносе тепла и диффузии в переносе компонент от нити к подложке. Позднее в эту 2-D модель авторы включили уравнение для концентрации Н атомов и зондовые измерения профиля [Н] в зависимости от расстояния d от нити [18]. Они обнаружили, что добавление 1% CH_4 в H_2 не влияет на относительный профиль [Н] (что говорит о малом влиянии газофазной химии на атомарный водород) и что рекомбинация Н атомов на поверхности подложки важный источник ее нагрева. Еще одна двумерная модель РГН представлена в работе [19]. В ней в декартовой системе координат решались стационарные уравнения сохранения массы, импульсов, энтальпии и концентраций компонент. При этом не учитывалась термодиффузия и процессы на поверхности нити и подложки, в уравнении баланса энтальпии смеси оставлены только главные члены: пространственные производные потока энтальпии и теплового потока. Базовые условия в моделируемом реакторе соответствовали их экспериментальному реактору ГХОГН с тремя параллельными нитями в 6 мм над подложкой, температура нитей $T_f=2323$ К, $T_s=1103$ К, $p=30$ Тор, смесь 1% CH_4/H_2 . В этой работе подтверждена важная роль молекулярной диффузии в переносе компонент от нитей к подложке, установлена корреляция поведения CH_3 и скорости роста АП, по крайней мере для случая большого отношения концентраций $[\text{H}]/[\text{CH}_3]$ у подложки ($[\text{H}]/[\text{CH}_3]\sim 10$ в данной работе). Расхождения на 2-3 порядка для полученных малых

мольных долей $X_{C_2H_2} \sim 10^{-6}$ и большой доле метана ($X_{CH_4} \leq 0.01$) по сравнению с другими реакторами ГХОГН авторы объясняют большими скоростями газового потока в их реакторе (600 sccm) и соответственно меньшими временами пребывания смеси в горячей зоне. В [20] двумерная модель для массо- и теплопереноса без информации об учитываемой кинетике использовалась наряду с измерениями концентраций атомов Н, С и радикала CH_3 по поглощению ВУФ (вакуумно-ультрафиолетового, VUV) излучения. Было показано, что концентрация атомов С недостаточна для объяснения наблюдаемых скоростей роста АП, но отмечается, что С атомы могут инициировать рост АП. Источник Н атомов – диссоциация H_2 на нити (которая пассивируется с ростом доли CH_4 в смеси с H_2), а газофазные реакции слабо влияют на степень диссоциации водорода. В работе [21] рассчитываются распределения температур и атомарного водорода в реакторе. При этом газофазная химия практически не учитывается, есть кинетика поверхностных реакций Н на подложке, и здесь предпринята одна из первых попыток количественного учета каталитической диссоциации водорода на поверхности нити в рамках простой поверхностной кинетики. Ранее в [22] было получено аналитическое распределение профиля Н атомов из интеграла радиального диффузионного потока с учетом гетерогенного источника Н на прямой ГН (длиной 15 см и диаметром $D=0.076$ см) и измеренного профиля температуры газа. При этом численно этот источник (нетто-поток Н атомов с единицы поверхности ГН $Q=6.87 \times 10^{20}$ атомов/(см² с) для вольфрамовой нити с температурой $T_f=2700$ К и мощностью нагрева 2 кВт) был оценен с помощью результатов измерения каналов диссипации энергии ГН в работе Ленгмюра и Маккау [23] (где для этой T_f на диссоциацию шло 78% мощности). Стоит отметить нечастый пример того, что детальные измерения работы [23] не потеряли своей актуальности за прошедшие почти сто лет с момента ее опубликования. В современных работах профили абсолютной и относительной концентрации Н атомов для разных давлений H_2 , температур и диаметров нити измеряются с помощью различных лазерных методик [24-27]. Стоит отметить, что в [27] калибровка с применением реакции титрования $NOCl + H \rightarrow HCl + NO$ не учитывала падение концентрации $NOCl$ при удалении от места его ввода в реактор. Обсуждение с одним из авторов этой работы (J.E. Butler) и специально проведенный 2-D модельный расчет разлета $NOCl$ показали, что абсолютная концентрация Н в этой работе могла быть в разы завышена (вплоть до 6 раз, параграф 2.3).

В этом ряду одна из первых достаточно полных 2-D моделей реактора ГХОГН с учетом тепло- и массопереноса, транспорта компонент Н/С смеси, газофазной кинетики Н/С смеси и простой кинетики на поверхности нити (диссоциация H_2 , рекомбинация, адсорбция и десорбция Н атомов) и подложки была представлена автором диссертации с соавторами в работе [28]. В этой модели нестационарные уравнения сохранения импульсов, энергии, массы и концентраций

компонент с учетом термического и калорического уравнений состояния идеального газа, граничных и начальных условий решались численно до установления стационарного режима. Через два года эта модель была развита до первой полной 3-D модели [29] реактора ГХОГН, что позволило количественно описать важные размерные эффекты (путем сравнения результатов расчетов по 2-D и 3-D модели), ключевые процессы активации смеси и осаждения АП, а также неплохо воспроизвести многие экспериментальные результаты (подробнее это описано в главе 2). (Стоит отметить типографскую ошибку в этой статье в таблице 2, перемещение цифры 3 из первого столбца во второй, так что T_s получились 117 и 137 вместо правильных значений 1173 и 1373 К). Позднее развитая 3-D модель тестировалась на измеренных в Бристольском Университете (группа проф. Асшфолда) методом REMPI (резонансной много-фотонной ионизации) профилей CH_3 [30].

В 2007 году мексиканские ученые представили краткий обзор моделей реакторов ГХОГН и 2-D модель [31] в декартовых координатах для одной или нескольких параллельных бесконечно длинных нитей, близкую по наполнению к модели [28]. В [31] модель тестировалась, также как и 3-D модель в [29], на экспериментальных данных [32] для распределений CH_3 (измеряемых по поглощению излучения, в данном случае УФ излучения на длине волны 213.9 нм, при его многопроходном прохождении между сильноотражающими зеркалами, в английской литературе это так называемый метод CRDS - cavity ring-down spectroscopy) и температуры газа T .

В упомянутых выше и многих других работах [14,15,26,33,34] было показано, что ключевую роль в активации разложения углеводородов газовой смеси и поверхностных процессов роста АП играет атомарный водород, основным источником которого в реакторах ГХОГН является каталитическая диссоциация на нити. Из экспериментальных работ, например [23-26], давно известно неочевидное и во многом неожиданное поведение Н атомов как функции T_f (энергия активации производства Н примерно равна половине энергии диссоциации молекулы H_2) и давления p водорода (насыщение измеренных [Н] при $p > 15$ -20 Тор. Попытки теоретического объяснения этих удивительных особенностей каталитической диссоциации на ГН были предприняты в работе [35] для водорода (и в [36] для подобных же особенностей диссоциации азота N_2) в рамках единого двухступенчатого механизма (детально это обсуждается далее в параграфах 2.6 и 2.7 соответственно).

Все эти теоретические и многочисленные экспериментальные работы позволили выявить ключевые механизмы (пространственно-разрешенного) преобразования исходной смеси и эффекты вариации различных параметров реакторов ГХОГН (давления, состава смеси, расхода газа, температур нити и подложки) на осаждение АП. Как эти эффекты и механизмы раскрываются с помощью разработанных 2-D и 3-D моделей, а также более специальные

проблемы поведения азотных и бор-содержащих добавок в реакторе ГХОГН обсуждаются далее в главе 2. Эти проблемы и другие аспекты функционирования реакторов ГХОГН представлены также в цикле работ с участием автора диссертации [26,28-30,35-52], конкретные тематики и направленность которых видна из приведенных названий статей.

§1.3. Реакторы ГХО с дуговым плазмотроном (ДП)

Максимальные скорости осаждения (порядка ~ 100 мкм/ч, было также сообщение о рекордной скорости порядка ~ 930 мкм/ч [53]) достигнуты в реакторах ГХО с активацией смеси дуговым плазмотроном. Однако диаметр осаждаемой пленки при этом ограничен примерно диаметром плазменной струи в реакционной камере расширения дуговой плазмы, и однородность осаждения достаточно низкая. Правда, были предложены и опробованы несколько способов увеличения диаметра, однородности и скорости осаждения АП, которые будут обсуждаться ниже. Реактор ГХОДП, работающий на больших мощностях (от одного до десяти кВт в аргоновой дуге атмосферного или сверхатмосферного давления) и больших расходах газа (порядка десяти и более стандартных литров в минуту (slm) аргона как основного плазмообразующего газа с добавками H_2/CH_4 вниз по потоку послеразрядной плазмы) активно использовался и моделировался в 1990-х годах. В дуговом разряде плазмотрона в зависимости от вложенной мощности температура термической плазмы достигает 5000-12000 К и более, так что при подмешивании молекулярного газа (водорода) в такую плазму до ее основного расширения и, соответственно, охлаждения, мы будем иметь значительную (вплоть до практически полной) диссоциацию H_2 . Через малое отверстие (сопло) плазменная струя со звуковыми скоростями выпускается в реакционную расширительную камеру по направлению к подложке. Обычно давление в дуговом разряде на порядок и более превышает давление в камере реактора (20-50 Тор). В дуговой разряд подается обычно аргон или смесь аргона с водородом. Углеродсодержащую компоненту не пропускают через дугу, а подмешивают в струю вниз по потоку в камере реактора (или в расширительной части сопла в эту камеру). Расширяющаяся и рекомбинирующая плазма при этом охлаждается до температур в несколько тысяч градусов, исходная углеводородная компонента разлагается во все еще горячей струе, производя в результате плазмохимических реакций необходимые для осаждения АП радикалы (H , C_yH_x), бомбардирующие подложку. На подложке образуется пограничный слой, толщина которого обратно пропорциональна корню из скорости налетающего потока. Рекордные скорости осаждения достигаются, по-видимому, при околозвуковых скоростях струи, при этом основным газофазным предшественником алмаза может являться атомарный углерод. Плазмохимические процессы в расширительной камере реактора с дуговым плазмотроном

сильно отличаются от разрядных процессов в реакторах ГХОСВЧР и в реакторах с тлеющим РПТ, и можно отметить недостаточную теоретическую изученность ГХОДП к середине 2000-х годов.

Процессы и параметры самих дуговых разрядов (а не дальнейшее поведение расширяющейся плазмы в реакционной камере) в аргоне или смеси аргона с H_2 неплохо изучены [54], в том числе и с использованием 2-D моделей [55]. Но с пониманием основных плазмохимических процессов и процессов осаждения АП в реакционной камере расширения реакторов ГХОДП, представлением о параметрах плазменной струи на входе в эту камеру было намного хуже, и теория отставала от активного практического применения реакторов ГХОДП. Одной из первых попыток расчета реагирующей струи реактора ГХОДП, налетающей на подложку, была 1-D модель Д. Гудвина [56]. В этой работе система транспортных уравнений решалась на оси симметрии падающего на подложку потока. Одновременно с концентраций газофазных компонент рассчитывалась подробная кинетика поверхностных реакций. Моделируемые условия соответствовали экспериментальным условиям [57]: давление 220 Тор, смесь 0.5% CH_4 в H_2 , температура на выходе из разряда 5000 К, на границе пограничного слоя 2100 К, температура подложки 1200 К. В расчетах обнаружена вблизи подложки заметная концентрация атомарного углерода – потенциального прекурсора АП, хотя в модель был встроен только метильный механизм роста АП. Несмотря на это, экспериментальная скорость роста (60 мкм/ч) лежала как раз посередине между двумя расчетными скоростями (13 и 118 мкм/ч) для двух предельных наборов констант поверхностных реакций. Несколько иной подход к преобразованию стандартных двумерных уравнений газовой динамики в пограничном слое к одномерному виду был предложен в [58]. Система газофазной кинетики учитывала 35 обратимых реакций для 15 водородных и углеводородных компонент, учитывалась их диффузия и термодиффузия, поверхностные реакции не учитывались. Здесь также обнаружена значительная концентрация атомов С у подложки, превышающая CH_3 при не слишком малых временах пребывания смеси в разрядной области ($t > 1$ мс).

Одна из наиболее полных для своего времени 1-D моделей разлета и взаимодействия с подложкой осесимметричного газового потока углеводородной плазмы, вылетающей из плазмотрона со скоростью порядка 2000 м/с при давлении 30 Тор, была предложена в [59]. Здесь, как и для моделирования ГХОГН реакторов (и реакторов с активацией смеси пламенем), применялось тоже преобразование трехмерных уравнений к одномерным (stagnation flow model). Поверхностный механизм роста АП включал реакции с CH_3 , C_2H_2 и С, и рост графитовой фазы в пленке. Газофазный механизм был в двух вариантах: сокращенный (34 реакции для Н, H_2 и углеводородов до C_2H_6 включительно) и полный (153 реакции, 190 компонент до C_8H_{18}). Так как параметры и состав плазмы на выходе из плазменной пушки не

рассчитывались и не оценивались, то авторы варьировали в широких пределах температуру газа и доли Н и CH_4 в смеси и их влияние на скорость роста и качество АП. При малой степени диссоциации (молярная доля атомов $X_{\text{H}} < 0.2$) основным прекурсором алмаза был CH_3 , при $X_{\text{H}} > 0.4$ – атомарный углерод. Использование подходов [56,59] было продолжено в [60], где для пограничного слоя решались одномерные уравнения сохранения импульсов и компонент Н/С/Аг смеси (для 22 компонент, 68 реакций и учетом молекулярной диффузии и термодиффузии). Метильный механизм роста был расширен и включал вклады всех CH_x радикалов ($x=0-3$). Профиль температуры не пересчитывался, а брался из ранее проведенных 2-D расчетов осесимметричного реактора с активацией индукционным ВЧ разрядом. В качестве граничных условий на внешней границе погранслоя бралась равновесная смесь при температуре 4000 К и варьируемая скорость потока, от которой зависела толщина погранслоя. Как оказалось, рекордные скорости роста АП $G \sim 930$ мкм/ч эксперимента [53] могут быть достигнуты только для очень тонких погранслоев порядка 0.1 мм, т.е. для больших, сверхзвуковых, скоростей потока $v > 1200$ м/с. В этом случае основным прекурсором алмаза – атомы С. Для малых скоростей потока основным прекурсором был CH_3 , при промежуточных скоростях заметную роль мог играть метилен CH_2 . Подходы и химическую кинетику С/Н/О смесей, разработанные для расчетов пламен, авторы [61] использовали для сравнения таких кинетических расчетов состава газа с их масс-спектрометрическими измерениями стабильных продуктов на выходе из реакционной камеры. В струю аргоновой плазмы ниже по потоку (после дугового разряда мощностью 2.8 кВт и расходом Аг 13.7 slm) подмешивался реакционный газ (5.4 slm H_2 , 168 sccm CH_4 и 0-50 sccm O_2 , и после прохождения канала смешения длиной 2.3 см, эта смесь реакционных газов с аргоновой плазмой выпускалась через сопло в реакторную камеру (с давлением 60 Тор) в направлении подложки, отстоящей на расстоянии 2.54 см от сопла плазменной пушки. Газовые температуры реакторе измерялись с помощью термопары (для $T < 1500$ К), а более высокие T – по оплавлению зондов из разных металлов. Температура в канале смешения оценивалась на уровне 3000 К, быстро спадая после истечения из сопла пушки до температуры подложки $T_s \sim 1173-1273$ К. В вылетающих из реактора стабильных продуктах были детектированы CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 и СО. Добавление кислорода увеличивало скорость роста АП на ~30%, основным прекурсором алмаза по расчетам был CH_3 . Состав газа, степень его конверсии в расчетах сильно зависели от времени пребывания газа в активной (горячей) зоне реактора, что подтвердили и их эксперименты авторов [62] с варьируемым положением подачи CH_4 в разные зоны плазменного потока.

Надо отметить, что все эти ранние модели не учитывали плазмохимию распадающейся плазмы, ионную кинетику, начальные стадии расширения плазмы за соплом в реакторную камеру, эти модели были также далеки от аккуратного описания размерных эффектов и

реальных параметров влетающей плазменной струи. Из полезных экспериментальных и теоретических данных, но не относящихся непосредственно к условиям реакторов ГХОДП, стоит отметить серию работ группы из Эйндховенский Университета Технологии (EUT) по изучению расширяющейся Ar, Ar/H₂ и H₂ плазмы (с или без подмешивания углеводородной компоненты, в основном, C₂H₂) в реакционную камеру малого давления реактора EUT [63-66]. В [63], кроме различных экспериментальных данных (OES, Штарковское уширение для нахождения концентрации электронов), разработана одномерная модель и плазмохимия расширяющейся и рекомбинирующей Ar/H₂ плазмы. В [64,65] предложен плазмохимический механизм расширяющейся Ar/C₂H₂ плазмы и его исследование с помощью масс-спектрометрии, зондовых измерений, OES, CRDS метода для H(n=2) и CH. В [66] обнаружен аномальный транспорт H атомов в Ar/H плазме: поведение концентрации H атомов значительно отличалось от предсказуемого свободного расширения аргона, у H атомов не было, в отличие от Ar, характерного скачка плотности на фронте ударной волны. Авторы объясняли эту аномалию диффузией атомов H к стенкам камеры и их рекомбинацией на них. Однако, 2-D расчеты автора настоящей диссертации для подобного расширения Ar/H плазмы показали (глава 4), что более вероятной причиной такого расслоения (decoupling) H атомов от потока аргона является процесс бародиффузии (перенос частиц при наличии градиента давления, существенно различный для атомов H и Ar). В [67] приведен обзор плазмохимии в Ar/C₂H₂ плазменных смесях, включающий многие результаты группы Эйндховенского Университета Технологии.

Кроме этих работ стоит отметить экспериментальные работы по пространственно-разрешенной оптической спектроскопии расширяющейся плазмы в H/C/Ar смесях [68-71], и две предложенные и опробованные модификации реакторов ГХОДП для увеличения однородности и/или скорости роста АП [71,72]. В [71] вторичный разряд зажигался в тонком слое над подложкой при подаче на нее положительного смещения. Рост скорости однородного осаждения АП в 7 раз (до 40 мкм/ч) был достигнут при смещении 170 В и плотности тока на подложку 4.9 А/см² по сравнению с обычным режимом без смещения. В [72] почти трехкратное увеличение площади осаждения АП (до 30 мм в диаметре) достигалась за счет увеличения до 12 мм диаметра анода дугового разряда (он же являлся диаметром входного сопла в реакционную камеру реактора с давлением 0.18 атм) по сравнению с меньшими диаметрами анода 4 и 7 мм. Во втором способе еще большая площадь однородного осаждения (12 см², 40 мм в диаметре) достигалась с помощью введения дополнительного водоохлаждаемого кольцевого электрода (внутренним диаметром 40 мм) между соплом анода (в 5 см от него вниз по потоку) и смещенной вниз подложкой. Вторичный коронный (при низких напряжениях 30-60 В на кольце) или дуговой разряд (при напряжениях >60 В на кольце), инициируемый введенным кольцом, существенно увеличивал размер (длину и диаметр) плазменной струи и позволял при

мощности вторичного разряда 2.5 кВт достичь скорости 40 мкм/ч однородного роста АП на площади 12 см², что соответствовало эффективности осаждения 16 миллиграмм алмаза в час на 1 кВт мощности, что даже превосходило эффективность (12 мг/(ч кВт)) распространенного реактора ГХОСВЧР ASTeX-PDS19 (5 кВт). Однако расход реакционных газов (H₂, CH₄) в реакторах ГХОСВЧР при этом на порядок ниже, чем в реактора ГХОДП, не говоря уже об отсутствии расхода аргона (например, в [72] расход Ar был 25 slm).

Отдельного упоминания заслуживает также одна из наиболее результативных серий экспериментов и разнообразных измерений процессов и параметров в плазменной струе реактора ГХОДП Стэнфордского Исследовательского Института (SRI) с мощностями до 2 кВт, Ar/H₂ рабочим газом в дуге и метаном, подмешиваемом в плазменную струю в области расширяющейся части сопла [73-78]. В этом реакторе получены различные характеристики расширяющейся плазмы: (*r,z*) распределения газовой температуры и скоростей струи [74,75]; CH, C₂, C₃ [73] и H [78] концентраций, измеряемых методом лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF), степени диссоциации водорода с помощью калориметрического метода [76], распределения концентраций возбужденных частиц H*, C*, CH* and C₂* с помощью пространственно-разрешенной оптической эмиссионной спектроскопии (OES) [77]. 1-D модельные расчеты смеси представлены также в [74]. Этот реактор также моделировался для тестирования разработанной 2-D модели (подробнее об этом в [79] и далее в параграфе 3.5).

На таком багаже, с явным недостатком понимания плазмохимических процессов, размерных эффектов, параметров влетающей и расширяющейся плазменной струи, началось в 2004 году совместное экспериментальное (Бристольский университет, группа проф. М. Ашфолда) и теоретическое (НИИ ЯФ МГУ, Манкелевич Ю.А) исследование Бристольского реактора ГХОДП. В начале исследований в этом реакторе были известны расходы газов Ar, H₂ и CH₄, вложенные мощности 5-10 кВт, максимальные скорости осаждения алмазных пленок G~100 мкм/ч, и практически ничего не было известно о характерных параметрах плазмы (концентрациях электронов, ионов, радикалов, температуре газа и электронов), прекурсорах АП и плазмохимии в H/C/Ar смесях в рассматриваемых условиях. После серии экспериментальных измерений (с использованием CRDS метода, оптической спектроскопии (OES), штарковского уширения и инициированной автором диссертации калориметрических измерений для определения параметров дуговой плазмы на входе в реакторную камеру) и 2-D модельных расчетов было получено качественное и количественное пространственно-разрешенное представление об основных плазмохимических и транспортных процессах осаждения АП в Бристольском и SRI реакторах ГХОДП. Это понимание, представленное в цикле работ [43,79-84] и далее в главе 4, имеет не только частный характер, но и вполне общий, пригодный для объяснения процессов и результатов в других реакторах ГХОДП.

§1.4. Реакторы ГХО с разрядом постоянного тока (РПТ)

Одними из менее распространенных реакторов для получения алмазных пленок являются ГХО реакторы с разрядом постоянного тока (РПТ). По устройству реакторы ГХОРПТ проще, чем реакторы ГХОДП и реакторы ГХОСВЧР, а по плазмохимическим процессам и параметрам плазмы близки к СВЧ плазме. В реакторах ГХОРПТ имеет место ионное распыление горячего катода с возможным (как и в реакторах ГХОГН из горячей нити) попаданием атомов металла в осаждаемую АП, что неприемлемо для ряда применений АП (например, в электронике). Реакторы ГХОРПТ имеют также свои преимущества, такие как достаточно высокая скорость осаждения поликристаллических алмазных пленок (микроны в час и выше), возможность масштабирования площади сечения плазменной области (например, в многокатодной разрядной схеме [85]) и, соответственно, выращивания пленок на подложках большой площади (десятки квадратных сантиметров). В отсутствие промышленных реакторов в целом ряде лабораторий созданы и успешно эксплуатируются экспериментальные установки с активацией смеси РПТ различных конфигураций [85-89]. В таких установках разрядная камера, как правило, представляет собой водоохлаждаемый цилиндр из нержавеющей стали. С одной стороны цилиндра через изолятор вводится катод, а с другой – заземленный анод, на котором располагается подложка. Рабочие давления газа в реакторе 100-200 Тор и типичные газовые смеси 1%-10% CH_4/H_2 [88].

Одним из основных методов получения информации о параметрах плазмы является исследование спектров излучения плазмы. Характерный эмиссионный спектр содержит, помимо большого числа линий молекулярного водорода, линии атомарного водорода серии Бальмера: H (656 нм), H (486 нм), H (434 нм), а также линии двухатомных молекул C_2 (516 нм) и CN (431 нм). Плазма РПТ оказывается наиболее схожей по спектру и физико-химическим процессам с плазмой СВЧ разряда, что связано с сильной неравновесностью плазмы таких разрядов (отрывом электронной температуры от газовой $T_e \sim 1.1-1.4 \text{ эВ} \gg T \sim 0.15-0.3 \text{ эВ}$) по сравнению с плазмой дуговых разрядов, где $T_e \sim T$ при давлениях порядка 100 Тор и выше [54]. Спектры РПТ существенно отличаются от оптических спектров, снятых при осаждении алмазных пленок в реакторе ГХОДП [77], где гораздо слабее выражены или отсутствуют линии молекулярного водорода, а серии линий Свана молекулы C_2 в области длин волн 470, 516 и 560 нм, а также линии радикалов CN с длинами волн 390 и 431 нм ярко выражены [77].

По эмиссионному спектру H_2 в работе [86] определялась температура газа в РПТ, а также абсолютные линейные плотности (column density) $\{\text{CH}_3\}$ и $\{\text{CN}\}$ по разнице спектров поглощения излучения лампы дугового разряда, проходящего через разряд с присутствующими там поглотителями CH_3 (около 216 нм) и CN (полосы около 432 нм и 314 нм) и без

поглотителей. В работе [87] достигнуто осаждение ультрананокристаллических АП (УНКАП) на большой площади (в круге диаметром ~10 см) в РПТ большой мощности (30 кВт и выше) в смесях $5\% \text{CH}_4/0.5\% \text{N}_2/94.5\% \text{H}_2$ и $0.5\% \text{CH}_4/5\% \text{N}_2/6\% \text{H}_2/88.5\% \text{Ar}$, с малым зазором между катодом и анодом ($d=5$ мм) и чрезвычайно эффективной системой охлаждения электродов. В работе [85] увеличение площади осаждения и возможности одновременного осаждения АП на нескольких подложках достигались за счет использования многокатодной системы (например, шесть-семь цилиндрических катодов диаметром порядка одного-двух сантиметров, расположенных по окружности в нескольких сантиметрах друг от друга) и одного общего анода, на котором расположены подложки. Количественное описание плазмохимических процессов и параметров плазмы РПТ, достигнутое с помощью развитой 2-D модели и экспериментальных данных для реактора ГХОРПТ (отдел микроэлектроники НИИЯФ МГУ), представлено в цикле работ [88-94] и в главе 5.

§1.5. Реакторы ГХО с активацией смеси сверхвысокочастотным разрядом (СВЧР)

Необходимость получения алмазных пленок со стабильными и воспроизводимыми свойствами, без загрязнений от электродов, нитей или стенок камеры, привела к разработке и промышленному выпуску систем для получения алмазных пленок из газовой фазы в сверхвысокочастотной (СВЧ) плазме. Реакторы ГХОСВЧР включают в себя три основных блока: СВЧ тракт, газовый тракт и разрядная камера (реактор). По конструкции разрядной камеры Реакторы ГХОСВЧР можно условно подразделить на установки "резонаторного типа" (ASTeX-type) и установки "волноводного типа" (NIRIM-type) [34]. Большое распространение, особенно в Японии, Корее, Китае и Индии получили более простые и дешевые установки "волноводного типа", имеющие типичные СВЧ мощности до 1 кВт и диаметр подложек 10 - 30 мм, и где диэлектрическая трубка (прозрачная для СВЧ волны) с реагирующим газом пронизывает под прямым углом СВЧ волноводный тракт прямоугольного сечения. Эти установки используются главным образом для научно-исследовательских работ в области технологии выращивания алмазных пленок и, как правило, изготавливаются самими экспериментаторами. (Небольшая серия установок этого типа была изготовлена Sigma Coating Engineering Co., Kyoto, Japan). К установкам первого "резонаторного" типа относятся установки фирм ASTeX, Modular Process Technology Corp. (MPT), Wawemat Inc., AEA Technology (UK), Vactronic Equipment Inc., и ряд других. Установки этого типа имеют СВЧ мощность от 2 и менее кВт до десятков кВт и обеспечивают на подложках диаметром 30 - 100 мм типичные скорости роста алмазных пленок до 10 мкм/ч, при сравнительно низких стоимостях (порядка 150-200\$/карат), что существенно для конкурентоспособности этой

технологии, например, при изготовлении режущих инструментов. Для подложек миллиметровых размеров в этих реакторах достигнуты скорости осаждения монокристаллического алмаза более 150 мкм/ч, подробнее об этом в разделе 5.4.3. Далее в обзоре и главе 6 диссертации рассматриваются и моделируются только реакторы "резонаторного" типа.

Несмотря на производство и активное использование реакторов ГХОСВЧР, на момент начала разработки автором настоящей диссертации 2-D модели процессов в реакторах ГХОСВЧР (2007 год) проблемы с адекватным представлением об основных плазмохимических процессах, пространственных распределениях параметров плазмы были далеко не решены. В плазме СВЧ разрядов для типичных вложенных мощностей $P \sim 500-2000$ кВт и давлений $p \sim 50-200$ Тор были примерно известны (из экспериментальных и теоретических работ) характерные газовые температуры $T \sim 2000-3500$ К, степени диссоциации водорода (от процентов до десятков процентов) и концентрации электронов порядка $n_e \sim 10^{11} - 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [95-100]. Но о типичных концентрациях C_xH_y компонент было мало что известно, и практически не было информации о пространственном распределении $[C_xH_y]$ в реакторе и пространственном механизме конверсий C_xH_y компонент (какие реакции разложения-синтеза C_xH_y компонент идут в горячей плазменной зоне и какие - вне ее). Для получения такой информации и других деталей осаждения АП в реакторе ГХОСВЧР необходимо учесть в модели много сложных и взаимосвязанных процессов, например, распространение и взаимодействие с плазмой электромагнитных полей (E, H) вводимого в реактор СВЧ излучения, нагрев газа, тепло- и массоперенос, множество заряженных и нейтральных компонент, плазмохимических реакций для них в реальных рабочих Н/С смесях с и без их разбавления инертным газом, неравновесную электронную кинетику, излучение плазмы и его выход из плазменной области, диффузионный и термодиффузионный перенос компонент реакционной смеси, их реакции на подложке, подложкодержателе и стенках реактора. И для получения реалистичных результатов все это надо учесть в рамках как минимум 2-D(r,z) модели (для цилиндрически симметричного реактора). Понятно, что реализовать такой самосогласованный подход в виде математической модели чрезвычайно не просто даже с применением эффективных численных методов и очень затратно с точки зрения времени счета такой задачи. Неудивительно, что вместо такого труднодостижимого идеала в разрабатываемых моделях использовались различные упрощения. Наиболее радикальное и распространенное из них – применение нульмерных и одномерных моделей для H_2 плазмы [95,96], Н/С смесей [97,98], Н/С/Ar смесей [99,100] или комбинации двух 1-D(z) и 1-D(r) моделей по аксиальному и радиальному направлениям [101]. Такие подходы чрезвычайно упрощают реализацию и численный расчет, но имеют проблемы с постановкой граничных условий, соблюдением баланса мощности и не позволяют получить

реалистичную пространственную картину процессов. Это признают авторы [99], которым не удалось в полной мере воспроизвести их масс-спектрометрические измерения (в $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ смесях) долей CH_3 , CH_4 , H , C_2H_2 , C_2H_4 в 1-D модели с использованием программных пакетов CHEMKIN и SURFACE CHEMKIN и различными граничными условиями для состава смесей. В качестве причины авторы выдвигают не размерные эффекты, а отсутствие в модели плазмохимических процессов.

Другое используемое упрощение – это 2-D(r,z) модели для чистого водорода (без углеводородных компонент) без расчета полей [102] и с самосогласованным расчетом электромагнитных полей [94,103-109]. Из ранних работ отметим 2-D моделирование [102] переноса тепла и компонент с помощью известного коммерческого пакета FLUENT в смеси 1% CH_4/H_2 при давлении $p=40$ Тор. Газофазная и поверхностная кинетика не рассчитывались. Результаты моделирования показали, что перенос тепла определяется в основном теплопроводностью, перенос компонент – диффузией и лишь при больших расходах (800 sccm) существенным становится конвективный перенос. Над подложкой образовывалось вихревое течение, что существенным образом сказывалось на времени пребывания газа в реакторе. Заявка на создание полной 2-D модели была представлена в работе [103] сотрудников компании Astex – известного производителя коммерческих реакторов ГХОСВЧР. В этой статье приводятся результаты расчетов распределений электрических и магнитных полей в реакторе (не согласованных с одновременным расчетом параметров плазмы) и газодинамических потоков. Отдельно в нульмерном приближении рассчитывается временное поведение концентрации электронов и их функции распределения по энергии (ФРЭЭ). Далее с использованием полученных по ФРЭЭ электронных кинетических коэффициентов рассчитывается также в нульмерном приближении временное поведение 12 компонент C/H смеси с учетом 23 реакций. Авторы понимают неадекватность такого подхода и сообщают о предпринимаемых усилиях создать самосогласованную 2-D модель, но сообщений в последующие годы об успехах этого начинания в литературе не обнаруживается. 2-D модели для водорода с использованием собственных экспериментальных результатов (например, измерений газовых температур, степени диссоциации водорода, плотностей поглощаемой плазмой СВЧ мощности, оптической спектроскопии) развивают активные в изучении реакторов ГХОСВЧР группы А.Л. Вихарева из Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород) [106] и японская группа Н. Yamada и др. из National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Osaka) [107]. Первые попытки японской группы учесть простейшую углеводородную химию (с помощью реакции $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$) в [108] были неудачны и далеки от реальности. И лишь в работе 2012 года [109] проявились более реальные профили C_xH_y , в частности, 2-D кольцевой профиль CH_3 .

2-D(r,z) модели с самосогласованным расчетом электромагнитных полей (E,H) показали, что чрезвычайно сложные, с резкими градиентами, профили полей (E,H) в резонаторе в вакууме (в реакторе без поглощающей плазмы) [104], претерпевают при наличии поглощающей плазмы водорода значительные изменения. После пробоя газа и локализации плазменной области над подложкой приведенные электрические поля сильно сглаживаются, электронная температура T_e стремится к примерно однородному распределению в плазме за исключением краевых областей [94,104,105]. Так 10% вариацию T_e по всей толщине плазмы ($\sim 10\%$ рост T_e в аксиальном направлении z по мере приближения к подложке и резкий спад T_e только в узком одно-двух миллиметровом слое у подложки) дали 2-D(r,z) модельные расчеты [105] в H_2 . Кроме того, ввиду резкой экспоненциальной зависимости коэффициентов скорости ионизации компонент от приведенного электрического поля, реализуется довольно узкий диапазон этих полей [94,104,110]. Эти факты позволили реализовать другой способ упрощения 2-D(r,z) моделей для рабочих смесей, имея ввиду то, что для понимания целостной картины процессов осаждения АП и корректного сравнения расчетных результатов с экспериментальными данными абсолютно необходимо иметь двумерную модель с реальной сложной кинетикой для реагирующей Н/С смеси с различными добавками [111]. А именно, разработать 2-D(r,z) модель для реальных смесей с достаточно сложной плазмохимической кинетикой, но с упрощенным (и косвенным) способом учета СВЧ активации смеси в рамках эффективного приведенного электрического поля E/N и соответствующей ему температуры электронов T_e [111, глава 6]. Такой подход в сочетании с экспериментальными данными о локализации плазменной области и расчетом функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) и коэффициентов скоростей электрон-атомных и электрон-молекулярных реакций оказался довольно продуктивным, позволившим объяснить многие нетривиальные экспериментальные результаты и тренды в различных Н/С, Н/С/Ar, Н/С/He, С/Н/О, Н/С/В/Ar/О смесях [50,91,94,111-124, и глава 6].

Весьма затруднительно развивать продуктивные и надежные модели, совсем не опираясь на эксперимент. Для тестирования моделей ГХО реакторов (не только ГХОСВЧР) их разработчики используют либо известные в литературе данные, либо свои же экспериментальные результаты (или своих партнеров-соавторов), как, например, одна из самых активных в изучении реакторов ГХОСВЧР французская группа Аликс Жекюль (A. Gicquel) [95,96,99-101,105,125-127]. В их работах разработанные 2-D модели (для водорода [105,125]) и 1-D аксиальные и радиальные модели (для реальных рабочих смесей Н/С, Н/С/Ar, Н/С/В) применены для объяснения плазмохимии, процессов осаждения АП, расчета параметров плазмы, а также многочисленных экспериментальных результатов группы в их ГХОСВЧР реакторе: измерений колебательных и вращательных температур (H_2 , C_2), мольных долей Н атомов (с помощью актинометрии), линейных плотностей C_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 (по

поглощению излучения внешнего источника), поведения различных возбужденных компонент (из OES измерений). Эти и многие другие результаты подробно изложены в упомянутых [95,96,99-101,105] и других работах группы, систематизированных в обзорах А. Жекюль с соавторами [125-127].

Из заметных серийных экспериментальных работ и результатов, которые пытались и продолжают пытаться объяснить с помощью различных моделей и механизмов осаждения, стоит отметить историю открытия и изучения группой из Argonne National Laboratory (Чикагский Университет) отдельного класса алмазных покрытий – ультра-нанокристаллических АП (УНКАП, в английской литературе ultra-nanocrystalline diamond, UNCD). За десятилетие с середины 1990-х годов эта группа активно продвигала и сделала практически общепризнанной теорию роста УНКАП из молекул C_2 [128,129], (за исключением единичных сомневающих групп [130], в сотнях работ других групп C_2 механизм считался доказанным фактом [131]). Предварительные расчеты условий УНКАП осаждения по разрабатывавшимся автором диссертации моделям показали, что концентрация молекул C_2 на порядки падает с приближением к подложке от центрального плазменного ядра, что ставит под серьезное сомнение возможность молекул C_2 быть прекурсором УНКАП. Чикагская группа основывала свою теорию на корреляции эмиссии C_2^* из горячих областей Н/С/Аг плазмы (типичная смесь 0.5% $CH_4/1\%H_2/Ar$) и скорости роста УНКАП [128]. Мои попытки в личной короткой беседе с патриархом этого направления Дитером Грюеном (D. Gruen) после его триумфального приглашенного доклада на конференции Diamond2002 (13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, 8-13 September 2002, Granada, Spain) узнать, есть ли еще другие более надежные свидетельства в пользу C_2 , и заронить сомнения в его теории не увенчались успехом. Ответ был краток - мы все доказали. Через несколько лет с тем же успехом закончился разговор моего соавтора из Бристольского университета Пола Мэя (Paul May) с Дитером Грюеном. К тому моменту мы опубликовали несколько работ [46-48,50,117] и докладов с критикой C_2 теории, и постепенно стало появляться все больше сомневающих в C_2 теории, а недавно появились даже прямые масс-спектрометрические данные, показывающие антикорреляцию поведения $[C_2]$ у подложки и скорости роста УНКАП [132].

В данном обзоре лишь кратко затрагиваются многочисленные экспериментальные исследования реакторов ГХО АП, некоторые узкоспециализированные результаты этих исследований обсуждаются подробнее в последующих главах. Здесь имеет смысл затронуть слабоизученную проблему химии бор-содержащих смесей в реакторах ГХОГН и ГХОСВЧР, которым посвящены отдельные параграфы в главе 2 и 6. Добавление малой доли борсодержащей компоненты в Н/С смесь (например, 10-1000 ppm B_2H_6) приводит к

встраиванию бора в АП, что представляет значительный интерес, так как встроенные атомы В выступают в качестве акцепторов ($E_a \sim 0.37$ эВ) и делают осажденную, легированную бором АП полупроводником р-типа [133]. Легированные бором алмазные пленки привлекают интерес ввиду их возможного использования в электронных и оптических приборах [134,135], биосенсорах [136], а также ввиду их недавно обнаруженных свойствах сверхпроводимости [137,138]. Все эти приложения требуют надежных рецептов для формирования легированных бором алмазных покрытий высокого качества и с контролируемым уровнем легирования, поэтому возникает необходимость для гораздо более полного понимания процессов легирования и Н/В/С химии. Однако детали газофазной химии и газофазно-поверхностных процессов с участием борных компонент по-прежнему плохо изучены. В литературе имеется лишь несколько работ по диагностике бор-содержащих компонент в СВЧ (MW) плазме, в некоторых исследованиях пытались установить соотношения между качеством АП, степенью легирования и параметрами реактора, такими как расход B_2H_6 (или отношение [В]/[С] в рабочей смеси), температура подложки и т.д. [139-141]. Комбинированные экспериментальные и теоретические исследования (совместные Бристольского университета (БУ) и ОМЭ НИИЯФ МГУ) Н/В/С химии были проведены для двух типов реакторов: ГХОГН [44,51] и плазменном ГХОСВЧР [120,121,142]. В реакторе ГХОГН использовался метод резонансной многофотонной ионизации (REMPI) для измерения пространственных профилей относительной плотности атомов В и Н как функции параметров реактора: материал ГН и ее T_f , давление газа p , отношение B_2H_6/H_2 , наличие или отсутствие CH_4 [44]. Одной из важных задач исследования является определение ключевых реакций и путей превращения бор-содержащих компонент в Н/В/С смесях в типичных условиях реактора ГХОГН. Последние исследования Н/В/С химии в реакторе ГХОСВЧР [120,121] показали, что малое количество примеси O_2 (утечка воздуха, примеси в рабочем газе), сопоставимое с концентрацией диборана B_2H_6 , наиболее часто используемого в бор-легировании алмазов, может иметь существенное влияние на концентрации BH_x компонент. Отсюда необходимость создания гораздо более сложного, четырехкомпонентного, Н/В/С/О химического механизма, который будет обсуждаться в параграфах 2.5 и 5.6.

§1.6. Механизмы роста АП

В заключительной части обзора кратко затронем проблему механизмов роста АП. Многочисленные теоретические и экспериментальные работы [8,33,48,50,115,119,143-151] по изучению поверхностных процессов осаждения алмазных пленок позволили сформулировать необходимые условия и возможные механизмы роста АП. Стандартно для газофазного

осаждения алмазных пленок требуется подложка (например, кремневая пластина, металлическая подложка, керамика), специально обработанная для создания центров нуклеации. В реакторе происходит активации газовой смеси, наработка необходимых химически активных частиц, например, метила CH_3 , атомарного водорода H и углерода C , и обеспечивается их, чаще всего диффузионный, перенос из областей их преимущественного производства на такую подложку. При этом температура подложки обычно поддерживается на уровне 1000-1300 К.

В литературе предложены механизмы роста различных граней алмазных кристаллитов из газофазных компонент с результатами квантовомеханических расчетов возможных каналов поверхностных реакций. Стандартная модель роста из метила [8,33] включает базовые реакции рекомбинации (1) и адсорбции (2) атомарного водорода из газовой фазы, обратную первой реакцию диссоциации молекулярного водорода (-1), десорбцию водорода (-2), и реакции (3) первоначальной адсорбции газофазных предшественников алмаза, например, метила на созданных потоком H атомов радикальных углеродных центрах C_d^* :



Здесь C_dH – гидрогенизированный поверхностный сайт. В результате динамического равновесия реакций (1,2) доля радикальных сайтов C_d^* (углерода с одной свободной связью C^*) зависит в основном от температуры подложки и в типичных для роста АП условиях составляет обычно 5-15%, а доля C_dH , соответственно, 95%-85%. В результате реакций (1)-(2) происходит значимая гибель атомарного водорода на подложке, по экспериментальным и теоретическим оценкам вероятность гибели H при температуре подложки 1200 К имеет величину порядка 0.1-0.15 [28,152]. При этом в результате, в основном, экзотермической реакции (2) происходит дополнительный нагрев подложки [122].

После первоначальной адсорбции (3) метила поверхностный комплекс C_dCH_3 претерпевает целый ряд поверхностных реакций с образованием поверхностной группы CH_2 и ее, активированной атомарным водородом, миграцией по поверхности (например, вдоль, димерных цепочки на реконструированной моногидрированной поверхности (100)-(2x1):H) [143]. Представленный здесь процесс единичного встраивания углерода (группы CH_2) в поверхностный слой алмазной решетки является лишь элементарным актом, а полное заполнение (механизм формирования) всего верхнего слоя алмазной грани является активно изучаемой проблемой. Выдвигаются различные механизмы заполнения слоя: механизм поверхностной миграции комплекса CH_2 , приводящего к появлению непрерывных цепочек

“мостов”, механизм последовательного заполнения слоя, стартующий от ступеньки между двумя слоями алмазной решетки, к которой (после миграции вдоль поверхности) только и могут необратимо пристраиваться CN_x группы (так называемая step-flow model [144]). Детальные механизмы роста АП обсуждаются в разделе 2.1.3.

В заключение настоящего обзора стоит отметить, что анализ результатов приведенных в обзоре и многих других работ позволяет сделать вывод, что, кроме эффектов неоднородности, в моделях, претендующих на получение правильных не только качественных, но и количественных результатов, необходимо самосогласованно учитывать многие важные процессы: газофазную химию (плазмохимию в реакторах с плазменной активацией), процессы на поверхности (подложки, горячей нити), процессы массо- и теплопереноса, диффузию и термодиффузию частиц (и бародиффузию для расширяющейся плазмы плазмотрона) и другие специфические для разных реакторов процессы и эффекты. Как такие подходы реализованы в развитых автором размерных моделях, какие результаты они позволяют получить и многие другие специфические проблемы обсуждаются в пяти следующих главах для реакторов ГХОГН (глава 2 и 3), ГХОДП (глава 4), ГХОРПТ (глава 5) и ГХОСВЧР (глава 2).

**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**

В данной главе с помощью разработанных пространственно трехмерных 3-D(x,y,z) и двумерных 2-D(x,z) и 2-D(r,z) моделей (§2.1) изучаются процессы осаждения алмазных пленок в реакторе ГХО с активацией смеси горячей нитью (спиралевидной, как в лампе накаливания, или прямой) или системой параллельных нитей над подложкой. Сначала (§2.2) рассматриваются стандартные условия осаждения микрокристаллических АП (МКАП) в Н/С смесях, распределения основного газофазного прекурсора АП – метила CH_3 . Эффекты вариации параметров реактора и сравнения с экспериментальными данными, многонитевые реакторы обсуждаются в §2.3. Особенности газофазной химии и поверхностных процессов в Н/С/Н и Н/С/В смесях, исследуемых с точки зрения возможностей получения легированных АП, изучаются в §2.4 и §2.5 соответственно. Один из важнейших процессов активации смесей в реакторах ГХОГН – каталитическая диссоциация молекул водорода на поверхности нити и парадоксальная зависимости ее скорости $Q(p, T_f)$ от давления газа p и температуры нити T_f исследуется в следующей главе, в §3.1 и §3.2. Предложенный и успешно примененный для этого двухстадийный газофазно-поверхностный механизм каталитической диссоциации был также использован в §3.3 для объяснения значительно менее эффективной диссоциации молекул азота на поверхности ГН. Различные аспекты функционирования реакторов ГХОГН и развитого 2-D/3-D моделирования процессов в них представлены в работах [26,28-30,35-52].

§2.1. Устройство реакторов ГХОГН и их размерные 2-D(r,z), 2-D(x,z) и 3-D(x,y,z) модели.

Механизмы роста АП

2.1.1. Устройство и схема работы реакторов ГХОГН

Одним из наиболее простых по устройству и достаточно распространенных типов реакторов ГХО является реактор с активацией смеси горячей нитью (РГН). На рис. 2.1 представлены две распространенные схемы реакторов ГХОГН с одиночной спиралевидной нитью (а) и системой параллельных нитей (б), натянутых над подложкой на некотором расстоянии L_{fs} от нее (обычно $L_{fs} \sim 0.6 - 1$ см). В реакторной камере, как правило, из нержавеющей стали, при необходимости делают диагностические окна для визуального наблюдения и различных экспериментальных диагностик (пирометрических, лазерных). Подложкодержатель может быть снабжен нагревательными или охлаждающими системами для

независимого управления и контроля температуры подложки. Типичные температуры ГН из тугоплавкого материала (например, вольфрама, тантала, рения) $T_f \sim 2200-2800$ К и подложки $T_s \sim 1000-1300$ К измеряются обычно с помощью оптических пирометров. Стандартная используемая для осаждения МКАП смесь 1% CH_4/H_2 при давлении $p \sim 20$ Тор и расходе газа $F=100$ sccm (стандартных (т.е. при 1 атм и 0°C) кубических сантиметров в минуту). Мощности для нагрева нити до определенной температуры зависят от материала нити (сопротивления), ее геометрических размеров, состояния поверхности: каталитическая диссоциация H_2 , коэффициент теплового излучения, а, значит, остывание (расход мощности нагрева) ГН чувствительно к происходящим в рабочем процессе модификациям поверхности нити (карбидизации [15,49,153-157], нитридизации[36], боридизации [44,50], наличию на поверхности различных углеродных фаз, например, графитовой[153,154,158]). Так, в моделируемом в этом разделе реакторе ГХОГН Бристольского университета [26] типичная мощность нагрева танталовой нити была порядка 70-90 Вт для спирали с диаметром витка $d_w=0.3$ см и длиной $L_w \sim 1$ см, полной длиной горячей нити ~ 7 см и диаметром нити 0.25 мм.

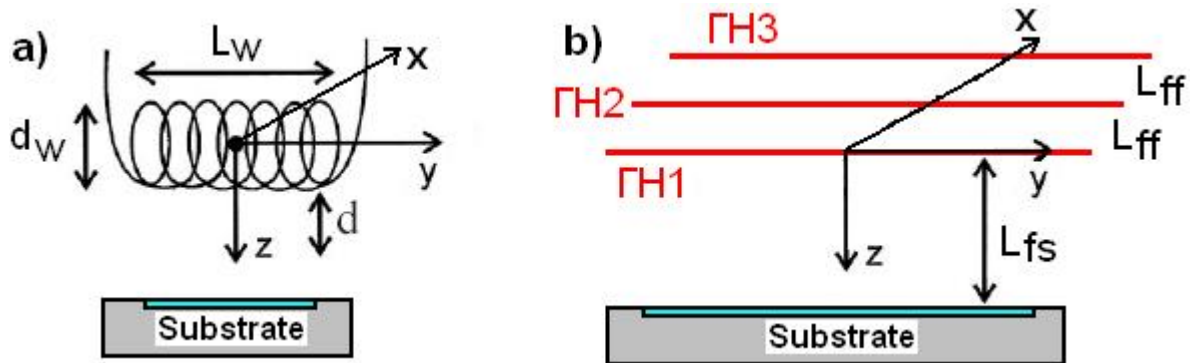


Рис. 2.1. Схема реактора для осаждения алмазных пленок с активацией смеси одиночной горячей спиралью (а) или системой параллельных горячих нитей ГН i (b).

Скорости осаждения МКАП в таких реакторах, как правило, не превышающие 1 микрометр в час, определяются достижимыми над поверхностью подложки концентрациями газофазного прекурсора АП (как правило, метила CH_3) и атомарного водорода (подробнее в подразделе 2.1.3). А концентрации CH_3 и H зависят от степени нагрева газа (температуры ГН T_f , распределения газовой температуры, размера горячей области) и скорости каталитической диссоциации H_2 на поверхности нити (подробнее об этом важном процессе в §3.1-3.2) – основного источника атомов H , которые в свою очередь активируют водородно-углеводородную химию (в первую очередь H -shifting реакции $\text{CH}_x + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_{x-1} + \text{H}_2$, $x=1-4$).

Как отмечалось в главе 1, в литературе попытки построения моделей реакторов ГХОГН встречаются довольно часто, но, как правило, ограничиваются нульмерными или одномерными

(1-D) моделями для реальной Н/С смеси или двумерными (2-D) для чистого водорода. Для 2-D моделей в реальных Н/С смесях используют коммерчески доступные программы расчета газодинамических потоков реагирующих смесей [9-22,31]. Однако многие реакторы ГХОГН имеют реально трехмерную геометрию, в которой важные 3-D эффекты не всегда позволяют использовать упрощенную двумерную цилиндрическую 2-D(r,z) или прямоугольную декартову 2-D(x,z) системы координат. Кроме 3-D эффектов, в моделях, претендующих на получение достоверных количественных результатов, необходимо самосогласованно учитывать многие важные процессы: газофазную химию, нагрев газа, каталитическое разложение молекулярного водорода на поверхности горячей нити, молекулярную диффузию и термодиффузию, тепло- и массоперенос, скачок между температурой газа у нити и температурой нити, поверхностную кинетику на подложке. Далее в этом параграфе приводится описание разработанной 3-D(x,y,z) модели, включающей все эти основные процессы, и отдельно механизм газофазно-поверхностных реакций осаждения АП. Кроме 3-D(x,y,z) модели [29,39-42] были развиты и использовались в расчетах двумерные модели: 2-D(x,z) модель в декартовых координатах для случая длинной нити [28,38] (в этом случае пренебрегалось неоднородностью распределений параметров газовой смеси в направлении ее оси y) и 2-D(r,z) модели в цилиндрических координатах [36,51] (в этом случае спирали горячей нити в модели соответствовала горячая цилиндрическая область соответствующей длины и диаметра).

2.1.2. Размерные модели реакторов ГХОГН. 3-D(x,y,z) модель

Разработанная 3-D(x,y,z) модель включала в себя взаимосвязанные транспортный блок, блок газофазной химической кинетики, блок процессов на поверхности нити и подложки. Для течений вязкого, сжимаемого и реагирующего газа в прямоугольной системе координат (x,y,z) численно решалась система уравнений сохранения массы газа, компонент смеси, импульсов и энергии:

3-D(x,y,z) модель уравнения

$$\nabla_t r = -\nabla(r\mathbf{v}) \quad (1)$$

$$\nabla_t(ru) = -\nabla(ru\mathbf{v}) - \nabla_z p + \nabla W_z + rg \quad (2)$$

$$\nabla_t(rv) = -\nabla(rv\mathbf{v}) - \nabla_x p + \nabla W_x \quad (3)$$

$$\nabla_t(rw) = -\nabla(rw\mathbf{v}) - \nabla_y p + \nabla W_y \quad (4)$$

$$\nabla_t(re) = -\nabla(re\mathbf{v}) - p(\nabla_z u + \nabla_x v + \nabla_y w) - \nabla Q_1 - \nabla \left(\sum_{i=1}^k h_i j_i^D \right) + W_e \quad (5)$$

$$\nabla_t(n_i) = -\nabla(n_i\mathbf{v} + j_i^D / m_i) + S_i - L_i n_i \quad (6)$$

Для замыкания этой системы использовались уравнения состояния идеального газа, термическое

$$p=N \times k \times T \quad (7)$$

и калорическое (для газовой смеси из n_k компонент $1 \leq i \leq n_k$ с их энтальпиями образования ΔH_{f0}^i и температурно-зависимыми теплоемкостями $C_{Vi}(T)$ [163])

$$re = \sum_i r_i e_i = \sum_i k n_i (\Delta H_{f0}^i + T C_{Vi}) / R \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R=1.987262$ кал/(моль К) для ΔH_{f0}^i в кал/моль), $k=1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана ($R[\text{эрг}/(\text{моль К})]=k N_A$, N_A – число Авогадро). В уравнениях (1-6) частная производная $\nabla_b = \frac{\partial}{\partial q}$, $q = t, z, x, y$; дивергенция

$\nabla(r\mathbf{v}) = \nabla(ru)/\nabla z + \nabla(rv)/\nabla x + \nabla(rw)/\nabla y$, r – плотность газа, u, v, w – компоненты скорости в направлении z, x, y , p – давление, W_z, W_x, W_y и W_ε – вязкостные члены в уравнениях импульсов и энергии [159,160],

$$W_z = \left(\frac{4}{3} \mu \nabla_z u - \frac{2}{3} \mu \cdot (\nabla_x v + \nabla_y w), \mu \cdot (\nabla_x u + \nabla_z v), \mu \cdot (\nabla_y u + \nabla_z w) \right)$$

$$W_x = \left(\mu \cdot (\nabla_x u + \nabla_z v), \frac{4}{3} \mu \nabla_x v - \frac{2}{3} \mu \cdot (\nabla_z u + \nabla_y w), \mu \cdot (\nabla_y v + \nabla_x w) \right)$$

$$W_y = \left(\mu \cdot (\nabla_y u + \nabla_z w), \mu \cdot (\nabla_y v + \nabla_x w), \frac{4}{3} \mu \nabla_y w - \frac{2}{3} \mu \cdot (\nabla_x v + \nabla_z u) \right)$$

$\mu = \mu(T)$ – коэффициент вязкости смеси. Для возможности увеличения шага по времени численного метода на начальных этапах счета вводилась искусственная вязкость (увеличенная на порядок μ). g – ускорение силы тяжести (сила тяжести – малозначительный член в рассматриваемых реакторах [17]), ε [эрг/г] – удельная энергия газовой смеси, ε_i и h_i – удельные энергия и энтальпия i -ой компоненты. Потоки тепла $Q_i = (-I \nabla_z T, -I \nabla_x T, -I \nabla_y T)^T$ (9)

по направлениям вдоль осей z, x, y , $\lambda = \lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности, T – температура газа, n_i и m_i – концентрация и масса i -ой компоненты. Диффузионный поток i -ой компоненты в основном газе k [161]

$$j_i^D = -m_i D_i \cdot N \cdot (\nabla X_i + \frac{k_{Ti}}{T} \cdot \nabla T) \quad (10)$$

$X_i = n_i / N$, N – концентрация газа, $D_i = (m_k / (m_i X_i + m_k X_k)) D_{ik}$ – эффективный коэффициент диффузии, D_{ik} [см² с⁻¹] и k_{Ti} – коэффициент бинарной диффузии и термодиффузионное отношение [161,162]. Бинарные коэффициенты диффузии i -ой компоненты в доминирующей (k -ой)

компоненте (H_2 в рассматриваемых реакторных смесях) вычислялись по формулам $D_{ik} = a_i \cdot T^b / p$, $b \sim 1.5-1.7$, детали вычислений D_{ik} приведены в главе 6. S_i и $L_i n_i$ - скорости образования и гибели i -ой компоненты в химических реакциях.

Система газофазных химических реакций обрабатывалась с помощью разработанного транслятора химических реакций, который автоматически формировал правые части ($S_i - L_i n_i$) и Якобиан системы уравнений химической кинетики. Для Н/С смеси, для которой использовался механизм GRI Mech 3.0 [163], в базовый вариант входило 39 обратимых реакций для 14 компонент: Н, H_2 , CH_x , $x=0-4$ (для метилена, кроме основного триплетного состояния, отдельно рассматривался низколежащий синглетный уровень $CH_2(S)$) и C_2H_y , $y=1-6$. Кроме того, использовались различные расширения химической кинетики с добавлением реакций для $C_2(a)$ и $C_2(X)$ компонент, азотных компонент для Н/С/Н смесей (§2.4), бор-содержащих компонент для Н/С/В/О смесей (§2.5). Константы скоростей обратных реакций определялись также с помощью транслятора химических реакций по термодинамическим и термохимическим данным [163,164].

Системы уравнений химической кинетики зачастую являются так называемыми жесткими системами, в которых малые по величине, но быстро меняющиеся компоненты могут существенно ограничивать допустимую величину временного шага явной схемы. Для решения уравнений химической кинетики применялись и тестировались различные специальные методы: неявный метод Гира [165], разработанный метод автоматического выделения «быстрых» компонент [166]. Суть последнего метода заключается в следующем. На каждом временном шаге используется неявная схема Эйлера. Получающаяся при этом система нелинейных уравнений решается итерационным методом. Сначала делается несколько итераций Зейделя, затем только для тех компонент, для которых не была достигнута сходимость, делается одна - две итерации Ньютона с аналитическим вычислением Якобиана подсистемы меньшей размерности. Эти методы позволяли успешно решать отдельно систему обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики (0-D модель без всяких внешних возмущений – например, вклада f_T транспортных процессов), но оказались не очень пригодны для использования в 2-D и 3-D моделях из-за проблем с консервативностью и большими вычислительными затратами. Поэтому был разработан простой практический метод, пригодный для встраивания в полноразмерные модели. А именно, явная схема для большинства компонент («медленных» компонент) и полунеявная для быстрых, как правило, малонаселенных, компонент:

$$n_i(t+dt) = n_i + dt \cdot (S_i - L_i n_i + f_T), \quad \text{если } dt \cdot L_i < A_c \quad (\text{«медленные» компоненты})$$

$$n_i(t+dt) = (n_i + dt \cdot (S_i + f_T)) / (1 + dt \cdot L_i), \quad \text{если } dt \cdot L_i \geq A_c \quad (\text{«быстрые» компоненты})$$

Величина порога A_c , разделяющего «медленные» и «быстрые» компоненты, варьировалась и

после серии тестовых расчетов была выбрана фиксированной $A_c=0.05$ для всех рассматриваемых задач.

Нестационарные уравнения (1)-(6) с учетом термического и калорического уравнений (7,8) состояния идеального газа, граничных и начальных условий решались численно до установления стационарного режима. Вместе с полуявной схемой для компонент смеси в расчетах уравнений сохранения импульсов и энергии использовалась явная схема консервативного конечно-разностного метода, подобная схеме метода крупных частиц [167] со строгим соблюдением балансов импульсов и энергии в расчетной ячейке. Плотность газа, концентрации компонент смеси, внутренняя энергия, а также температура, давление приписывались к центрам ячеек (крупным частицам), а скорости и все потоковые члены - к соответствующим границам (центрам сторон ячейки). Размеры пространственных ячеек были, как правило, 0.1×0.1 см во всех 2-D моделях и $0.1 \times 0.3 \times 0.1$ см в 3-D(x,y,z) моделях реакторов ГХОГН. Увеличивать размеры ячеек в перпендикулярных оси нити направлениях (x,z,y – в декартовых координатах и r – в цилиндрических 2-D(r,z) координатах) не позволяют значительные градиенты температуры газа T и концентраций компонент в этом направлении. Ось z декартовой системы координат во всех моделях была перпендикулярна подложке и нити (оси спирали) и направлена от центра масс спирали (системы нитей, и тогда здесь $z=0$) к центру подложки (или наоборот, от центра подложки, которому тогда и будет соответствовать $z=0$), ось x направлена вдоль подложки в плоскости, перпендикулярной нити (оси спирали), ось y направлена вдоль нити (оси спирали), как показано на схеме ГХОГН реакторов с одиночной спиралью (рис.2.1a) и многонитевой системой параллельных нитей (рис.2.1b).

Перейдем к постановке граничных условий (ГУ) и особенностям описания геометрии и присутствия горячей нити в модельном реакторе в такой системе координат. Для скоростей газа на твердых поверхностях использовались стандартные условия непротекания и прилипания. Для модельной геометрии ввода газа в камеру (например, для 2-D(r,z) моделей центральной трубки на оси камеры реактора или коаксиального кольца) скорость влета исходного (при комнатной температуре) рабочего газа в реактор бралась такой, чтобы обеспечить заданный экспериментальный расход газа. При постановке ГУ на подложке для компонент смеси считалось, что в поверхностных реакциях участвуют атомарный и молекулярный водород и газофазные предшественники алмаза (ПА, компоненты, из которых строится АП). Для них в следующем подразделе 2.1.3 рассматривается кинетика газофазно-поверхностных реакций и механизмы роста АП.

Детальные параметры и конфигурация модельного реактора выбирались близкими к параметрам экспериментальных реакторов с различными геометриями ГН: ГН в виде спирали (рис.2.1a), одиночной длинной нити или системы параллельных нитей (рис.2.1b). Корректное

воспроизведение в модели реальных объемов реактора (удаленности холодных стенок), объемов горячей зоны (например, цилиндрической области, внутри которой заключена спиралевидная ГН) и теплопроводностных потоков с поверхности ГН имеет принципиальное значение для расчета реальных профилей температур (и, значит, концентраций компонент смеси) в реакторах ГХОГН. В этом смысле для каждого моделируемого реактора важен выбор адекватной размерной модели 2-D(x,z) (двумерной декартовой для длинных нитей и подложкодержателей, когда их длины вдоль оси y много больше, чем характерные размеры по другим осям, ширина подложки по оси x , зазор L_{fs} , и т.д.), 2-D(r,z) (цилиндрической модели для кольцевой ГН или спирали ГН в отсутствии подложки, уравнения в цилиндрической геометрии приведены в главах 3 - 5) и трехмерной 3-D(x,y,z) модели, позволяющей наиболее точно воспроизводить реальную геометрию любого реактора, но наиболее требовательной в смысле времени счета и ресурсов компьютера. В этой главе использовались все эти модели, отличия расчетных результатов [29] при применении 2-D и 3-D моделей к одному и тому же реактору ГХОГН также обсуждаются ниже.

В разработанных моделях в пространственных ячейках, в которые попадала ГН, задавались и постоянно перерасчитывались в процессе численного решения уравнений модели источники тепловыделения, обеспечивающие заданную температуру газа T_{nf} . Эта температура меньше температуры нити T_f из-за неполной аккомодации энергии при соударениях частиц газа с поверхностью ГН[159], и скачок $\Delta T = T_f - T_{nf}$ зависит от многих параметров: температуры нити T_f , геометрии ГН, давления газа, коэффициента аккомодации [168-170]. В ГУ на нити необходимо учитывать это отличие газовой температуры около нити T_{nf} от температуры нити T_f . Скачок температуры $\Delta T = T_f - T_{nf}$ можно найти, например, из специальных расчетов методом частиц, из экспериментальных калориметрических данных [35,36], коэффициентов аккомодации[169,170] и теоретических оценок по формуле Смолуховского[168] или из комбинации этих подходов. Подробнее методика оценки этих скачков обсуждается далее в главе 3.

Принципиальное значение при построении модели имеет также газофазно-поверхностные процессы на нити, в частности реакции каталитической диссоциации H_2 на поверхности нити. Как уже отмечалось в литературе [10-12,22], на нити должен быть дополнительный источник диссоциации молекулярного водорода, т.к. только известными газофазными реакциями невозможно объяснить наблюдаемое в экспериментах поведение концентрации атомов водорода. Так, резкое уменьшение [12,15] концентрации Н в реакторе при добавлении к чистому молекулярному водороду метана или другого углеродосодержащего газа не соответствует происходящей при этом более слабой вариации объемных источников и стоков Н [12]. Это подтверждает и сравнение экспериментальных данных с результатами

расчетов по разработанной двумерной модели реактора с учетом и без учета дополнительного источника атомарного водорода у нити. Нахождение точных значений этого источника имеет принципиальное значение, т.к. именно он определяет уровень концентраций важнейшего радикала Н, решающим образом влияющего на газофазную химию и процессы роста алмазной пленки. Мощность Q этого каталитического источника Н оценивалась различными способами [28,35]:

из сравнения полученных аналитических и экспериментально измеренных распределений Н между нитью и подложкой;

из двумерных численных расчетов путем подбора Q , необходимого для совпадения расчетных и экспериментально наблюдаемых уровней Н;

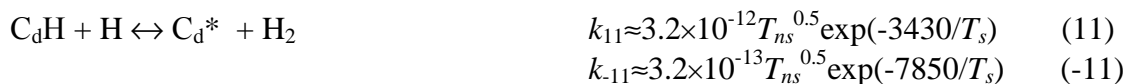
из экспериментальных калориметрических данных [23,35,171];

из кинетики поверхностных реакций на нити [28,35];

Последний подход, наиболее последовательный и самосогласованно встраивающийся в модель реактора ГХОГН, был развит в [35] в виде двухступенчатого механизма диссоциации с конкретным набором температурно-зависимых коэффициентов четырех реакций. Этот механизм позволил успешно объяснить нетривиальные экспериментальные зависимости [Н] от давления N_2 и температуры нити T_f . Этот механизм рассматривается далее детально в §3.1 и 3.2, а в §3.3 он был также применен для каталитической диссоциации молекул азота на нити.

2.1.3. Газофазно-поверхностные реакции и механизмы роста АП

Для объяснения механизма роста АП в ГХО реакторах были предложены модели роста из различных газофазных предшественников алмаза (например, CH_3 [8,33], C_2H_2 [9], С [48,60], для UNCD пленок порядка десяти лет господствовала теория роста из C_2 [128,129]). Но по мере изучения этой проблемы наиболее признанной и реализующейся в подавляющем большинстве изучаемых ГХО условий стала стандартная модель роста АП из метила [8,33,143], адсорбирующегося на радикальном поверхностном сайте C_d^* (встроенном в АП атоме С со свободной связью). Метил затем встраивается на поверхности алмазной решетки в виде CH_2 группы, атом С которой связан одинарными связями с двумя атомами С алмазной решетки, формируя элемент следующего слоя алмазной решетки. Свободные сайты в свою очередь образуются из терминированных водородом сайтов C_dH в реакциях абстракции с газофазными Н атомами, а доля $F^*=[C_d^*]/([C_d^*]+[C_dH])$ этих сайтов остается квазиравновесной в процессе роста АП, в основном, в результате баланса этой реакции и реакций C_d^* с Н и H_2 . В расширенном и упрощенном виде этот механизм с примерными коэффициентами k_i [см³/с] скоростей реакций можно представить в виде [48,50,143,152]:



$$k_{-11} \approx 3.2 \times 10^{-13} T_{ns}^{0.5} \exp(-7850/T_s) \quad (-11)$$



Здесь T_{ns} – температура газа у подложки, для ГХОГН реакторов скачок температур, как правило, мал и $T_{ns} \approx T_s$. Дополнительно учтен вклад радикалов С, СН и CH_2 (реакция 14) и механизм (15) Скокова, Френклаша и Вейнера [143] встраивания CH_3 на бирадикальном сайте (представляющем из себя два соседних вдоль димерной цепочки радикальных сайта $-\text{C}_d^* \text{C}_d^*$, далее обозначаемом C^{**} , а для радикального сайта C_d^* будет, соответственно, использоваться обозначение C^*). Пример таких C^{**} сайтов (A2 и A4 в нотации [143]) на реконструированной моногидрированной поверхности (100)-(2x1):H и отдельные стадии механизма (15) приведены на рис. 2.2. Из квантово-механических расчетов Скокова, Френклаша и Вейнера [143] для различных сайтов алмазной грани (100) следует, что метил может встраиваться в АП только на бирадикальных сайтах C^{**} . В этом случае G будет пропорциональна доле $(F^*)^2$ бирадикальных сайтов. Однако, более поздние расчеты (в частности, Бристольской группы [146]) показали, что CH_3 может встраиваться в АП и посредством реакции не только с C^{**} , но и с радикальным сайтом C^* , правда с меньшей на порядок вероятностью. Пример таких монарадикальных сайтов A1, A3 на реконструированной моногидрированной поверхности (100)-(2x1):H приведен на рис. 2.2b,c.

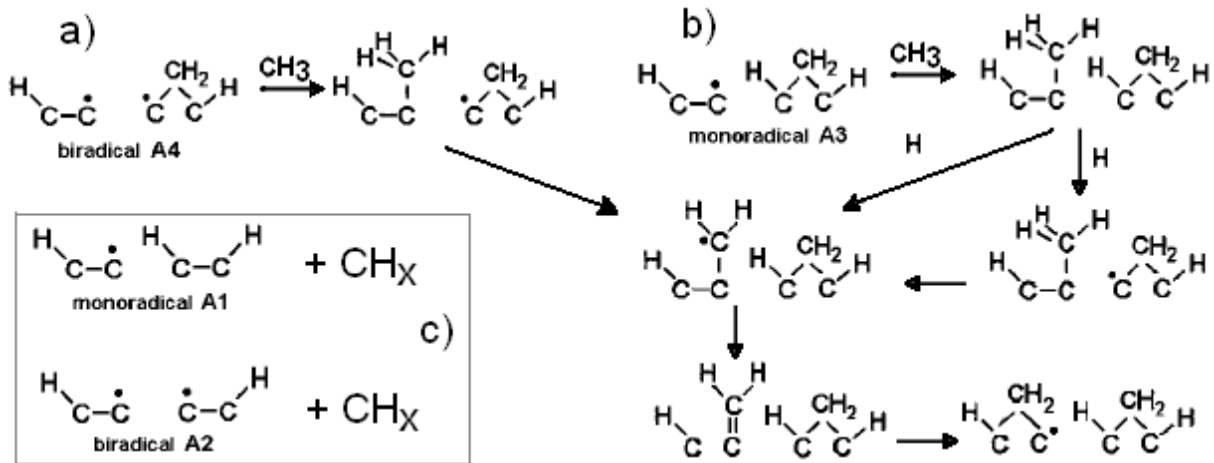


Рис. 2.2. Адсорбция на бирадикальном A4 и монарадикальном A3 сайтах и встраивание CH_3 в алмазную решетку (a,b) и примеры (c) других типов сайтов A1, A2 для адсорбции и встраивания газофазных радикалов CH_x ($x=0-3$) на реконструированной моногидрированной поверхности (100)-(2x1):H.

На рис. 2.2 приведена детальная картина встраивания CH_3 в АП, а именно, цепочка трансформаций от адсорбции CH_3 к встроенной мостовой группе CH_2 (конечный продукт цепочек рис. 2.2a,b) с участием газофазного атомарного водорода в случае радикальных сайтов

(А3, рис. 2.2b, и подобным образом на А1, рис.2.2с [50,143]) и без привлечения Н в случае бирадикальных сайтов А4 и А2 (рис.2.2а,с) [50,143]).

После адсорбции CH_x на центре C^* из димерной пары происходит разрыв димерной связи и адсорбированный углерод в виде CH_2 образует “мост” (связь с двумя атомами углерода димерной пары), формируя новый слой алмазной решетки.

Как видно, возможность в случае C^{**} сайтов передачи одного из атомов Н адсорбированной метильной группы соседнему C^* облегчает встраивание углерода этой группы в алмазную решетку в конкуренции с травлением Н атомами и с обратным процессом (-13) при повышенных температурах подложки $T_s > 1300-1400$ К [172]. По той же причине (для активации цепи трансформаций не надо ждать соударения с газофазным Н атомом) облегчается встраивание углерода при адсорбции CH_x ($x=0-2$) на радикальных и бирадикальных сайтах (рис. 2.2с, реакция 14). Пример адсорбции атома С и возможного механизма [50] его встраивания в алмазную решетку (с участием реакций с Н и H_2) приведен на рис. 2.3 для монарадикального сайта А1. Стадии этого механизма были предложены из известных газофазных реакций - аналогов этих стадий и для проверки их реализуемости требуется проведение квантовомеханических расчетов.

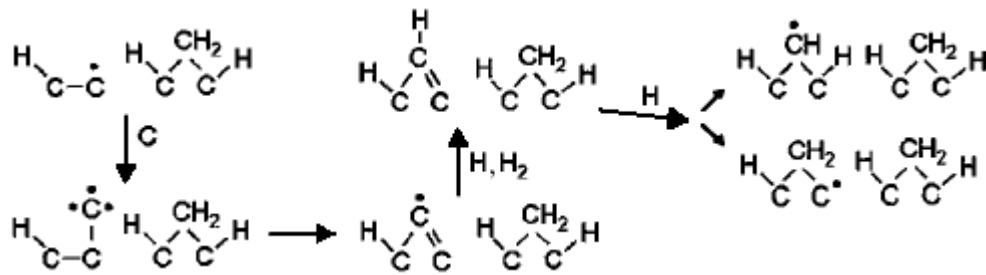


Рис. 2.3. Адсорбция на монарадикальном сайте А1 и механизм встраивания газофазного атома С в алмазную решетку.

Представленные процессы единичного встраивания углерода (группы CH_2) в поверхностный слой алмазной решетки являются лишь элементарными актами, а полное заполнение (механизм формирования) всего верхнего слоя алмазной решетки является не простой и активно изучаемой проблемой. Рассмотренное выше образование “мостов” над димерной парой идет с низким энергетическим барьером, но по мере того как вакантные места над димерами заполняются, скорость образования слоя замедляется, т.к. встраивание CH_x между димерами в желобковый (trough site) сайт и в “пустой” (void) сайт (незанятый радикальный сайт между “мостами” (bridge sites)) энергетически и пространственно (steric repulsion) затруднено [143]. Для преодоления этих трудностей высказывались предположения [173] о возможном травлении нежелательных bridge сайтов. Авторы [143] справедливо сомневаются в этой гипотезе (и откладывают для будущих исследований возможность встраивания в “пустые” сайты других, не метильных, радикалов, например, CH , CH_2), выдвигая

более вероятный механизм поверхностной миграции комплекса CH_2 , приводящего к появлению непрерывных цепочек “мостов” (растущих островков) и эффективному поглощению (заполнению) “пустых” центров. Необходимым условием миграции CH_2 является появление в результате реакции (11) (H abstraction) двух радикальных центров C^* , принадлежащих соседним “мостам”.

В литературе предложен и другой, имеющий серьезные экспериментальные обоснования, механизм последовательного заполнения слоя, стартующий от ступеньки между двумя слоями алмазной решетки, к которой, после миграций по поверхностному ряду, только и могут необратимо пристраиваться CH_x группы (так называемая step-flow модель [144]). Была предложена и другая возможная причина step-flow механизма заполнения слоя, а именно, преобладающее травление (под атомами Н) CH_x групп, адсорбированных на регулярной поверхности (а не у ступеньки, где CH_x группы более устойчивы к травлению) [174]. Важным процессом в рассмотренных механизмах формирования новых слоев АП является активированная Н атомами поверхностная миграция CH_2 групп, а соотношение частоты этой миграции и адсорбции (встраивания) CH_x ($x=0-3$) в АП влияет на размер кристаллитов АП ((У)НКАП, МКАП пленки). Отсюда следует важная прослеживаемая связь отношения концентраций $[\text{CH}_x]/[\text{H}]$ над подложкой и T_s с морфологией осаждаемых АП [48,50]. Исследование этих механизмов, в том числе и с помощью моделирования послойного осаждения АП методом Монте-Карло, позволяющее детальнее отслеживать динамическую картину роста АП, далеко не закончены и активно ведутся в последние годы [115,119,146-151].

Аналитическое решение уравнений кинетики реакций (11-14) с коэффициентами скоростей k_i этих реакций позволяет получить следующую формулу для F^* как функции концентраций компонент непосредственно у поверхности подложки:

$$F^* = [\text{C}^*]/\Gamma = k_{11}[\text{H}] / ((k_{11} + k_{12})[\text{H}] + k_{-11}[\text{H}_2] + k_{13}[\text{CH}_3] + k_{14}\sum[\text{CH}_x]) \quad (16)$$

Здесь $\Gamma = [\text{C}^*] + [\text{CH}]$ – полное число сайтов на поверхности АП (например, $\Gamma = 1.56 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для грани алмаза (100)). Как правило, в условиях ГХО АП поток Н атомов на подложку на порядок и более превосходит потоки CH_3 и CH_x , $x=0-2$. Для таких условий в пренебрежении членами с углеводородными концентрациями в (16) получим

$$F^* \approx 1 / \{ 1 + 0.3 \exp(3430/T_s) + 0.1 \exp(-4420/T_s) [\text{H}_2]/[\text{H}] \} \quad (17),$$

а для вероятности γ_{H} гибели Н на поверхности АП [28,118]:

$$\gamma_{\text{H}} \approx 2\beta_{12}F^* \approx 0.83F^* \quad (18)$$

Здесь $\beta_{12} = 4k_{12}\Gamma/v_{\text{T}}^{\text{H}}$ – вероятность реакции (12), $v_{\text{T}}^{\text{H}} [\text{см/с}] = 1.455 \times 10^4 (T/M_{\text{H}})^{0.5}$ – тепловая скорость атомов Н, масса атома $M_{\text{H}} \approx 1$ в углеродных единицах. Для реакций встраивания (12-15) значения $\beta_{12} \approx 0.415$, $\beta_{14} = \beta_{15} \approx 0.35$, $\beta_{13} \approx 0.035$ соответствуют используемым коэффициентам k_{12} -

k_{15} . Здесь учтена меньшая на порядок вероятность встраивания метила CH_3 в АП по сравнению с атомами С (или CH , CH_2) из-за геометрического (неподходящая ориентация) фактора и электронного (steric-electronic) фактора [119,150]. Механизм (11-15) позволяет получить аналитическую формулу для оценки скорости G осаждения АП из расчетных концентраций $[\text{CH}_x]$, точнее, из суммы произведений потоков углеводородов $[\text{CH}_x] \times v_T^{\text{CH}_x}/4$ и вероятностей их встраивания в АП, соответствующих коэффициентам $k_{13} - k_{15}$ [48,50,51]:

$$G[\text{мкм/час}] \approx 9.4 \cdot 10^{-14} \times T_{ns}^{0.5} \times F^* \times \{ (\beta_{13} + \beta_{15} F^*) \times [\text{CH}_3] + \beta_{14} \sum [\text{CH}_x] \} \quad (19)$$

Поскольку типичное значение $F^* \sim 0.1$ при стандартных температурах осаждения ($T_s = 1100-1200$ К) [8,28,33,111,150], то реакции (13) и (15) дают сходные вклады в скорости осаждения АП.

Наряду с CH_x механизмом роста АП в литературе 1990-х годов обсуждалась также роль ацетилена C_2H_2 как газофазного предшественника алмаза [9, 175]. Предлагался механизм [175] адсорбции C_2H_2 на бирадикальном сайте А2



с последующим образованием (в реакции с Н атомом) комплекса $-\text{C}=\text{CH}_2$ и его поверхностной миграцией и встраиванием в алмазную решетку (в отличие от миграции комплекса $-\text{CH}_2$ в метильном механизме роста). Концентрация самого ацетилена может на один – три порядка превосходить концентрацию метила в реакторах ГХО. Множество указаний, в частности, прямые экспериментальные данные [176], сравнение трендов расчетных концентраций над подложкой и экспериментальных скоростей роста АП [48,50,111], теоретические работы по эффективному низкоэнергетичному механизму травления C_xH_y групп с $x \geq 2$ [33] и т.д., не подтвердили ацетиленовый механизм и он практически перестал упоминаться в литературе 2000-х годов.

Результаты этого подраздела будут использоваться далее в этой и других главах диссертации для разных реакторов ГХО при сравнении с экспериментальными скоростями роста АП. Несмотря на простоту вывода, оказалось, что уравнения (17-19) позволяют неплохо описывать измеряемые в разных реакторах ГХО скорости роста АП (и вероятности гетерогенной гибели Н атомов), их зависимости от параметров осаждения (T_s , давления p , доли углеводородной компоненты в смеси и т.д.).

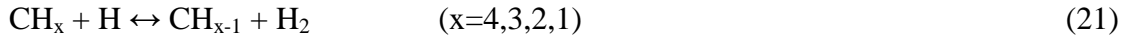
Разработанные самосогласованные 2-D и 3-D модели были применены для расчета и изучения процессов в различных режимах и реакторах ГХОГН и тестировались на имеющихся разнообразных экспериментальных данных. Результаты 2-D/3-D моделирования для конкретных реакторных условий рассматриваются далее в этой главе.

§2.2. Моделирование реакторов ГХОГН в Н/С смесях. Осаждение микрокристаллических алмазных пленок (МКАП)

Самосогласованное численное решение уравнений 2-D/3-D моделей (интегрирование по времени до достижения стационарного режима) позволяет получить пространственные распределения химических компонент и газодинамических параметров в объеме реактора, в частности, распределения над подложкой концентраций радикалов (например, Н, CH_x , $x=0-3$), необходимых для расчета скорости роста АП, оценки ее однородности. В этом разделе приводятся некоторые результаты двумерного и трехмерного моделирования процессов осаждения микрокристаллических АП (МКАП) в реакторах ГХОГН в стандартных Н/С смесях (например, 1% CH_4/H_2) и их анализ. В реакторах ГХОГН была также обнаружена [177] возможность осаждения нано и ультрананокристаллических АП ((У)НКАП) в $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ смесях с доминирующим содержанием аргона (более 80-90%) и предприняты попытки их теоретического объяснения с помощью развитых моделей [46-48]. Но эта проблема требует дальнейшего изучения и в диссертации далее не затрагивается.

2.2.1. Основные механизмы химической конверсии углеводородов. Пространственный баланс процессов рождения и гибели C_xH_y компонент в ГХОГН реакторах

В 90-х годах интенсивное теоретическое и экспериментальное изучение ГХОГН реакторов позволило выявить основные процессы, влияющие на и определяющие возможность осаждения АП в Н/С смесях. Вкратце, картина осаждения, например, в наиболее часто используемой смеси CH_4/H_2 , (с малым, 1%-3%, содержанием метана в ней) выглядит следующим образом. Поступающий с потоком газа и диффундирующий из холодных областей реактора метан, достигая прогретых областей (с температурой $T > 1000$ К), разлагается в реакциях с атомарным водородом, концентрация которого сверхравновесна в ГХОГН реакторах из-за каталитической диссоциации H_2 на нити (детально ее механизм рассматривается в §3.1). Именно из-за высокой концентрации атомарного водорода [Н], существенно превосходящей (за счет диффузионного потока атомов Н с поверхности нити и из горячих околонитевых областей в более холодные зоны) термодинамически равновесную при данной температуре концентрацию, разложение метана начинается не с 1400 К (как в равновесной CH_4/H_2 смеси), а при заметно меньшей температуре. Для примера, для $T=1000$ К и давления 20 Тор в H_2 равновесная $[\text{H}] \sim 3.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$, а в Бристольском ГХОГН реакторе с температурой танталовой ГН $T_f=2475$ К концентрация Н в областях с газовой температурой $T \sim 1000$ К почти на 5.5 порядков больше, $[\text{H}] \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, как видно из распределений Т и [Н] вокруг нити на рис. 2.4. В результате быстрых Н-активированных реакций (дословно Н-сдвиговых от их английского названия Н-shifting reactions [26,33])



образуются CH_x , $x=0-3$, которые вместе с H атомами диффундируют от нити к специально предобработанной подложке и определяют скорость роста алмазной пленки и ее свойства. Для стандартно используемых температур нити $T_f < 2700$ К и давлений p десятки Тор распределение (в результате, главным образом, H -shifting реакций) в семействе радикалов CH_x , $x=0-3$, смещено к метилу CH_3 , который и является, как правило, основным прекурсором алмаза в ГХОГН реакторах (распределение мольных долей CH_3 и CH_4 приведены на рис. 2.4). А свойства АП (например, средний размер кристаллитов [50]) сильно зависят от отношения H/CH_3 и температуры подложки (подробнее об этом в главе 6). Кроме этого, радикалы CH_x рекомбинируют, в основном, в холодных областях, в трехтелных реакциях (последовательно восстанавливая метан) и нарабатывают C_2H_y компоненты в двухчастичных и трехтелных реакциях друг с другом и с метаном [30,111,114].

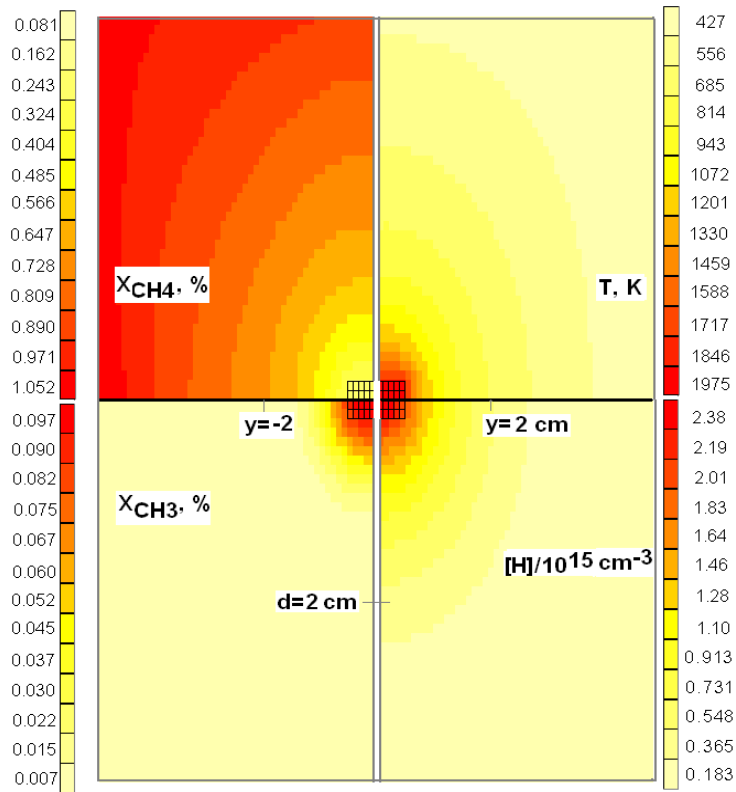


Рис. 2.4. Распределения в плоскости ($x=0, y, z$) мольной доли CH_4 и CH_3 , температуры газа T и концентрации атомарного водорода в Бристольском реакторе (смесь 1% CH_4/H_2 , 20 Тор, $T_f=2475$ К, $T(d=0)=1975$ К, каталитический источник атомов водорода $Q=2.26 \times 10^{19}$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, карбидизированная танталовая ГН). Здесь показаны четверти от полных распределений ввиду близкой к симметричной картине распределений вокруг спирали ГН, область которой отмечена сеткой в центре рисунка.

Разработанные и описанные в §2.1 2-D и 3-D модели позволили выявить интересные особенности пространственно нелокального баланса процессов рождения и гибели компонент и циклической, активированной атомарным водородом, интерконверсии $\text{C}_1 \leftrightarrow \text{C}_2$ семейств CH_x и C_2H_y . Для иллюстрации на рис. 2.5 приведены в зависимости от расстояния от ГН

распределения скоростей производства (сумма скоростей реакций рождения минус сумма скоростей реакций гибели) важных компонент в смеси 1%CH₄/H₂, 20 Тор, $T_f=2475$ К, температура газа у нити $T(d=0)=T_{nf}=1975$ К, каталитический источник атомов водорода $Q=2.26 \times 10^{19}$ см⁻²с⁻¹.

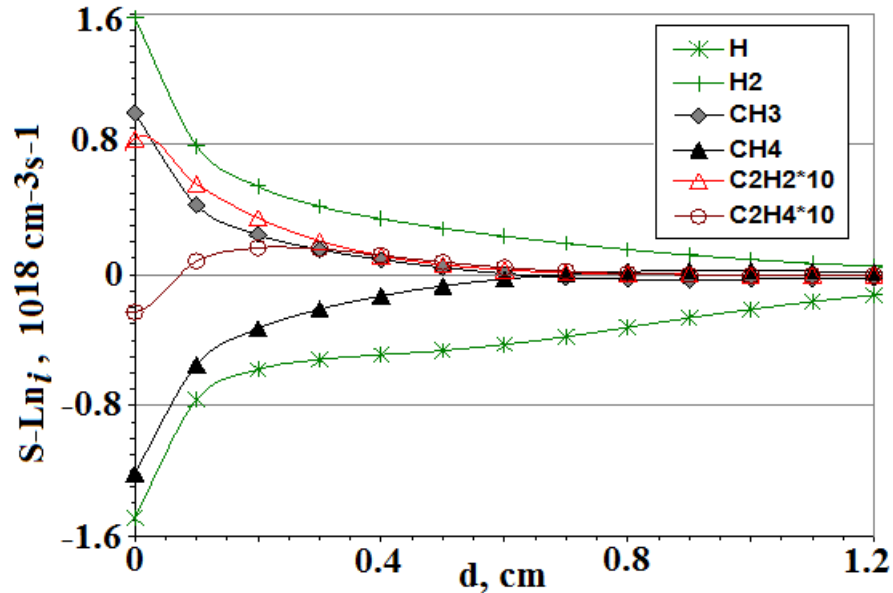


Рис. 2.5. Распределения скоростей производства (сумма скоростей реакций рождения минус сумма скоростей реакций гибели) важных компонент от расстояния d от нити. Смесь 1%CH₄/H₂, $p=20$ Тор, $T_f=2475$ К, $T(d=0)=1975$ К, каталитический источник атомов водорода $Q=2.26 \times 10^{19}$ см⁻²с⁻¹, карбидизированная танталовая ГН.

Как видно, превалирующими превращениями являются конверсия метана в горячей зоне на расстояниях $d < 0.65$ см от ГН, главным образом в CH₃ (в реакции 21) с активным потреблением атомов водорода, производимых на поверхности нити в результате каталитической диссоциации H₂, §3.1) и, на порядок меньше, в C₂H₂ и C₂H₄. В холодных зонах ($d > 0.65$ см, $T < 1000$ К) идет восстановление CH₄ из CH₃ опять же с потреблением атомов H. В меньшей степени CH₄ образуется из C₂H₂ и C₂H₄. Реакция рекомбинации, главным образом, ответственна за это восстановление CH₄ из CH₃:



Коэффициент скорости этой реакции и концентрация третьего тела (у нас это в основном H₂) растут с понижением температуры, и скорость реакции рекомбинации начинает превосходить при $T < 1000$ К быструю реакцию (21) разложения метана. Интегральным результатом реакций (21) разложения CH₄ и рекомбинации CH₃ с H является восстановление молекулярного водорода $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Метан и H₂ диффундируют к нити, разлагаются снова и цикл превращений замыкается. Следует отметить один важный момент: хотя скорости конверсий (в частности, CH₃ → CH₄) в холодной зоне на порядок меньше, чем обратная конверсия CH₄ → CH₃ у нити, интегральный баланс в стационарном режиме сохраняется за счет существенно большего

объема холодной зоны, чем горячей.

Роль C_2H_x компонент в 1% CH_4/H_2 смеси возрастает с температурой T_f и давлением p ввиду увеличения степени конверсии метана в ацетилен и существенно возрастает в рабочих смесях с использованием ацетилена вместо метана (0.5% C_2H_2/H_2). При этом важная роль реакций (21,22) и условное деление на две зоны, холодную и горячую, сохраняются, но конверсии компонент C_2H_y внутри семейства и в C_1 компоненты ($C_2 \rightarrow 2C_1$) становятся сравнимы со скоростью $CH_4 \leftrightarrow CH_3$ конверсии. Так в холодной зоне становится заметным производство C_2H_4 ($C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_4$ в реакциях с H и H_2), а также превращения $C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow 2CH_3$ с последующим восстановлением метана. В горячей зоне заметно проявляются обратное превращение $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2$ и наработка CH_3 в результате термической диссоциации C_2H_6 и в реакции $C_2H_5 + H \rightarrow 2CH_3$. Подробнее механизм конверсий будет также рассматриваться в главе 6 для ГХОСВЧР реактора, где зоны $C_2H_2 \rightarrow CH_4$ и $CH_4 \rightarrow C_2H_2$ конверсий ярко выражены [111,114,115] и хорошо разделяются как для CH_4 , так и для C_2H_2 в качестве углеводорода рабочей смеси.

Такой конверсионный механизм, пространственно разделенный баланс которого обеспечивается диффузионным переносом компонент, скорость каталитической диссоциации H_2 на поверхности нити и распределение температуры газа (зависящее от T_f и T_s , и геометрии нити и реактора) – эти основные факторы, учитываемые в 2-D и 3-D моделях, определяют пространственные распределения компонент в ГХОГН реакторах. С точки зрения изучения процессов осаждения АП представляет интерес детальный реакционный механизм у ГН и подложки и типичные пространственные распределения компонент в рабочих режимах реактора ГХОГН.

Одно из наиболее полных экспериментальных исследований таких режимов проведено в работе [178], где изучалось поведение CH_4 и C_2H_2 (с помощью масс-спектрометрии) и CH_3 (REMPI) над подложкой при варьировании различных параметров реактора (T_f , T_s , расхода газа F , состава смеси, расстояния между нитью и подложкой L_{fs}). Такие разнообразные данные являются хорошим материалом для проверки любой модели, что стимулировало проведение для этого реактора серии 3-D модельных расчетов, обсуждаемых в этом и последующих подразделах §2. В реакторе Corat&Goodwin [178] с прямой вольфрамовой ГН длиной $L_f=2$ см и радиусом $R_f=0.01$, диаметром цилиндра реактора $D_r \approx 5$ см, подложкодержателем шириной $W_s=0.5$ см и длиной вдоль нити $L_s=2$ см, расположенном на расстоянии $L_{fs}=0.7$ см от нити, базовые параметры были следующими: $p=26.6$ Тор, 0.5% CH_4/H_2 , $T_f \approx 2500$ К, температура подложки $T_s=1000$ К, расход $F=400$ sccm. Для них на рис.2.6 приведены профили по оси z температуры газа и мольных долей важнейших компонент, рассчитанные по 3-D модели с

каталитическим источником атомов водорода $Q=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Из этих типичных для реакторов ГХОГН профилей и абсолютных значений обращает на себя внимание заметное сокращение полной доли углеводородов у нити ($\sim 0.14\%$ вместо исходных $0.5\% \text{ CH}_4$) и над подложкой ($\sim 0.23\%$) из-за термодиффузионного выноса тяжелых компонент из горячих зон в холодные [26], а также резкий спад температуры газа T и X_H при удалении от нити (источник тепла и атомов водорода – поверхность ГН, а не объем). Контрастирует с такими резкими профилями плавное распределения метила X_{CH_3} , источник которого объемный – газофазные реакции в горячем объеме вокруг нити $V \sim \pi d L_f$, $d \gg R_f$, например, $d \approx 6 \text{ мм}$ для условий рис. 2.5). Возможный поверхностный источник метила – диссоциация CH_4 на нити – не учитывался в модели, поскольку нет четких экспериментальных указаний на возможную величину такого нетто-источника CH_3 как разности скоростей диссоциации CH_4 и рекомбинации CH_3 с атомами H на поверхности нити. Известные эксперименты Г. Винтерса [179,180] в авторской интерпретации дают удивительно низкие энергии активации $E_a \sim 0.44 \text{ эВ}$ и вероятности диссоциации $\gamma_{\text{CH}_4}(T_f=2400 \text{ К}, T=300 \text{ К}) \sim 0.0025$. Эта вероятность много меньше, чем вероятность диссоциации водорода на нити в реакторах ГХОГН $\gamma_{\text{H}_2}(T_f=2400 \text{ К}) \sim 0.014$ [35], что сильно контрастирует с обратным соотношением для коэффициентов скоростей соответствующих газофазных реакций $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ ($k_{\text{CH}_4} \sim 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ для $T=2400 \text{ К}$) и $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$ ($k_{\text{H}_2} \sim 2 \times 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$, $\text{M}=\text{H}_2$) [163]. Анализ экспериментов [179,180] и последующей работы [181] показывает, что возможна другая интерпретация масс-спектрометрических результатов [181] с большими ($\gamma_{\text{CH}_4} \sim 0.01$) вероятностями диссоциации. Очень чувствительная к условиям на поверхности нити проблема диссоциации CH_4 и рекомбинации CH_3 на поверхности нити и роль этих процессов в реакторах ГХОГН требует дальнейшего исследования.

Объемные источники и стоки компонент позволяет детальнее раскрыть Таблица 2.1, где представлены скорости основных реакций (прямых и обратных) конверсии углеводородов в горячей области (у нити) и над центром подложки. Как отмечалось выше, локальный дисбаланс источников и стоков компонент нивелируется их диффузионным переносом в другие зоны с дисбалансом противоположного знака. Эти данные дают более детальную картину описанного выше и общего для всех реакторов ГХОГН пространственно-разделенного механизма конверсии углеводородов.

Результаты расчетов в конкретных экспериментальных условиях профилей CH_3 , важнейшей для АП компоненты, и способность разработанных моделей воспроизводить измеренные профили CH_3 и их особенности рассматриваются в следующем подразделе.

Таблица 2.1. Скорости основных реакций R_i [$10^{14} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$] (прямых и обратных) конверсии углеводородов в горячей области (у нити) и над центром подложки в Corat&Goodwin реакторе [178] ($p=26.6 \text{ Тор}$, $0.5\% \text{ CH}_4/\text{H}_2$, $T_f \approx 2500 \text{ К}$, температура подложки $T_s=1000 \text{ К}$).

Реакции	R_i у нити		R_i над подложкой	
	прямая	обратная	прямая	обратная
1. $\text{CH}_x \rightleftharpoons \text{CH}_y$				
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.0e5	8.5e4	1.7e3	2.3e3
$\text{CH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2$	7.6e4	7.6e4	2.6e2	2.5e2
$\text{CH}_2(\text{singlet}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$	4.4e4	4.5e4	8.4e1	8.3e1
$\text{H} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	7.8e3	7.4e3	8.7e0	2.1e1
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$	2.2e3	4.7e1	1.1e1	3.1e0
$\text{H} + \text{CH}_2(\text{singlet}) \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	1.2e3	5.7e2	1.3e-1	4.9e-1
$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{M}$	5.1e2	6.5e1	1.3e3	6.3e-8
2. $\text{C}_2\text{H}_x \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_y$				
$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	2.3e3	2.3e3	3.5e-1	1.4e-1
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5.0e2	2.1e2	4.0e0	2.2e1
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.7e2	4.2e-1	2.9e1	8.5e-8
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	2.6e0	1.2e2	4.7e1	1.0e0
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$	7.0e-2	1.6e1	5.5e0	4.7e-1
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	1.3e1	2.4e0	2.9e1	1.9e-1
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	9.0e-1	4.7e-4	3.7e-1	2.9e-10
3. $\text{CH}_x \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_y$				
$\text{C} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	1.6e2	1.6e-4	4.5e1	1.7e-15
$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	1.3e2	1.2e-1	4.0e0	2.3e-8
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	7.0e1	6.4e1	1.3e0	3.4e1
$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	4.0e1	3.1e-2	2.1e0	1.6e-8
$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	2.1e1	8.0e-3	9.6e-2	2.8e-9
$\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}$	6.7e0	1.4e-5	2.0e-1	5.0e-18
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	3.1e0	1.7e0	7.4e1	1.8e-5

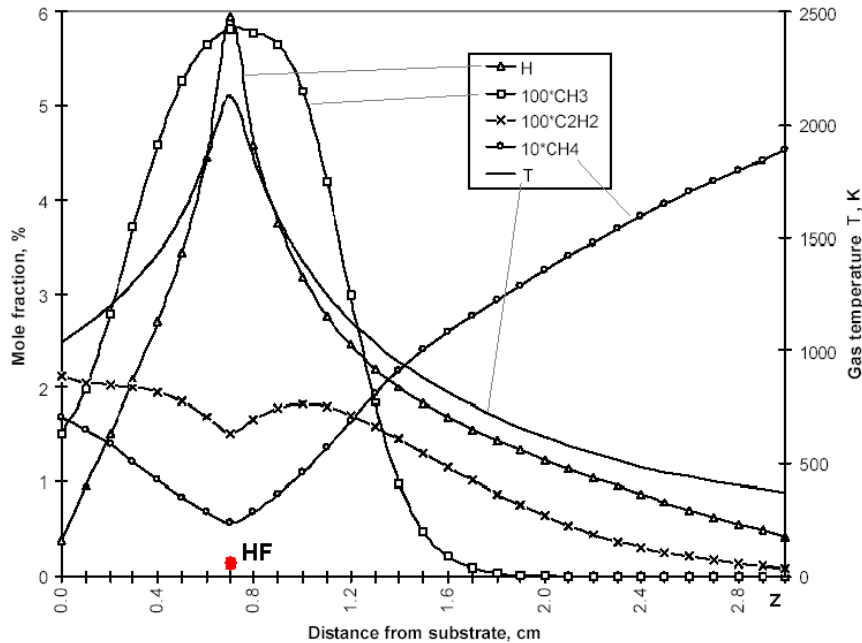


Рис. 2.6. Профили по оси z в зависимости от расстояния от подложки температуры газа и мольных долей важнейших компонент, рассчитанные по 3-D модели с каталитическим источником атомов водорода на нити $Q=2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для базовых условий реактора Corat&Goodwin [178].

2.2.2. Распределение CH_3 концентраций: теория и эксперимент. 3-D эффекты

Для тестирования разработанных моделей были проведены 3-D модельные расчеты двух экспериментов, где измерялись профили метила (относительные, методом REMPI в Бристольском реакторе) и абсолютные интегральные (column density, по многопроходному поглощению лазерного излучения, метод CRDS (cavity ring-down spectroscopy)), в реакторе Стэнфордского университета [32]).

Сравнение с относительными CH_3 профилями (метод REMPI, Бристольский реактор ГХОГН). Моделировались условия REMPI эксперимента без подложки [30,37] (условия рис. 2.4-2.6 предыдущего подраздела, $p=20$ Тор, $T_f=2475$ К, $T(d=0)=1975$ К, каталитический источник атомов водорода $Q=2.26 \times 10^{19}$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) для двух смесей 1% CH_4/H_2 и 0.5% CH_4/H_2 . Расчетные профили мольной доли X_{CH_3} (для 1% CH_4/H_2) и концентраций метила как функций расстояния d от нити приведены на рис. 2.7 в сравнении с относительными экспериментальными профилями (произвольные единицы, с учетом температурно зависимой коррекции $\text{CH}_3(v=0)$ REMPI сигнала для его связи с полной CH_3 концентрацией [37]).

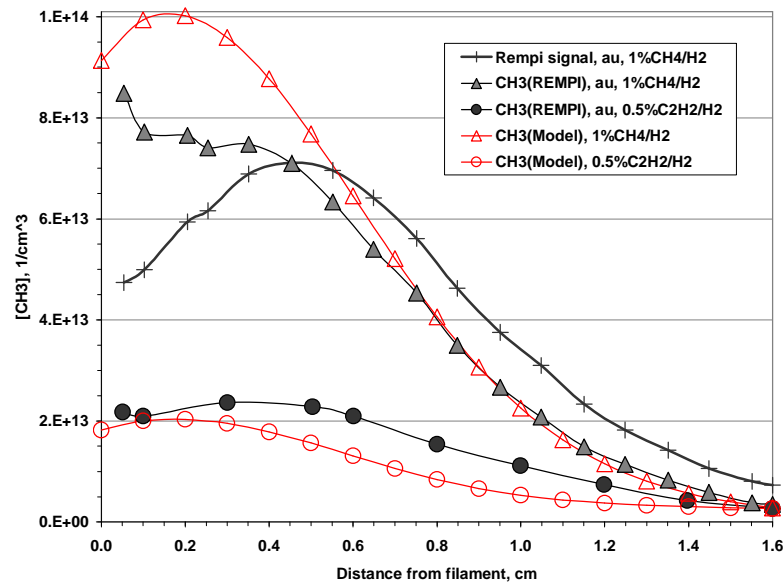


Рис. 2.7. Расчетные концентрации метила для 1% CH_4/H_2 и 0.5% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ как функций расстояния d от нити в сравнении с относительными экспериментальными профилями (произвольные единицы) с учетом температурно-зависимой коррекции $\text{CH}_3(v=0)$ REMPI сигнала. Бристольский реактор ГХОГН.

Чтобы REMPI данные для двух смесей можно было поместить на одну вертикальную ось (установить кто из них больше и во сколько раз), в эксперименте устраивалось переключение подачи газа с 1% CH_4 на 0.5% C_2H_2 и обратно при сохранении всех остальных параметров (расхода H_2 , T_f). Оказалось, что в горячей области концентрация метила падает (более чем в три раза при малых d) при замене 1% CH_4 на 0.5% C_2H_2 . При этом на больших расстояниях от нити d

≥ 12 мм концентрации метила сравниваются для этих случаев. Расчетные профили в целом неплохо воспроизводят экспериментальные зависимости. На рис. 2.8 приведены профили мольной доли метила X_{CH_3} и температуры газа, все монотонно спадающие от нити в отличие от профилей концентрации $[\text{CH}_3]$. Здесь нет противоречия, в соответствии с решениями уравнений сохранения компонент и энергии максимум у нити достигается в стационарном режиме для мольной доли метила X_{CH_3} , а не его концентрация $[\text{CH}_3]$, как будет показано ниже.

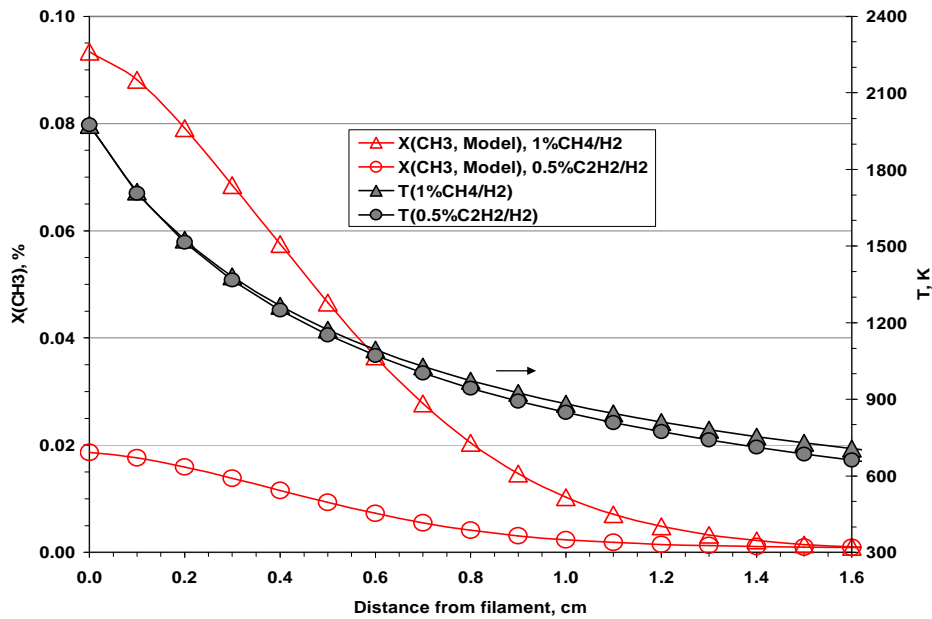


Рис. 2.8. Расчетные профили температуры газа T и мольной доли X_{CH_3} для 1% CH_4/H_2 и 0.5% $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ как функций расстояния d от горячей нити в Бристольском реакторе.

Сравнение с абсолютными интегральными CH_3 профилями (метод CRDS, Стэнфордский реактор ГХОГН [32]). Второй пример проверки 2-D и 3-D моделей [29] на экспериментальных данных в реакторе другой геометрии (с прямой вольфрамовой ГН длиной $L_f=2$ см и радиусом $R_f=0.01$, подложкодержателем шириной $W_s=0.4$ см и длиной вдоль нити $L_s=2$ см, расположенном на расстоянии $z_{fs}=0.7$ см от нити) позволил выявить важность 3-D эффектов, в частности, процессов переноса тепла и компонент по оси y , параллельной нити, и объяснить особенности профиля $[\text{CH}_3]$ (локального минимума у нити по осям x и z). Схема модельного реактора подобна схеме рис. 2.1б с одной нитью ГН1, а начало координат ($x=0, y=0, z=0$) 3-D(x, y, z) модели находится в центре подложки, ось z параллельна потоку газа и перпендикулярна подложке, ось x перпендикулярна нити и параллельна подложке. Методом CRDS измерялась [32] интегральная по оси y концентрация $\{\text{CH}_3(z)\} = \int [\text{CH}_3(x=0, y, z)] dy$ для разных точек по z (на разном расстоянии $d=z-R_f$ от нити, интеграл по y здесь и в модели берется по всей длине луча между зеркалами, но основной вклад в него вносят области под нитью, как видно из рис. 2.4 и далее будет видно из рис. 2.12).

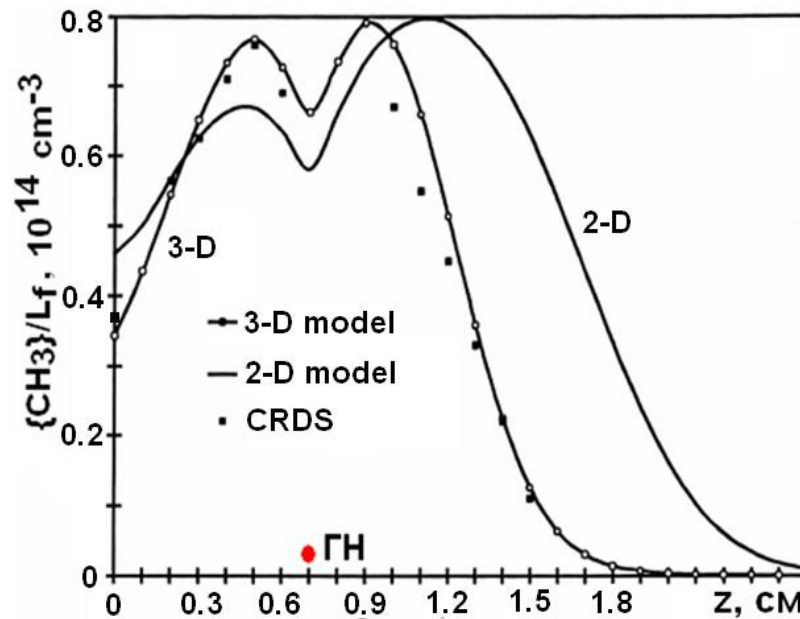


Рис. 2.9. z -профили осредненных вдоль нити (по оси y) концентраций метила $\{CH_3(z)\}/L_f$, измеренные методом CRDS [32] и рассчитанные [29] с использованием 3-D(x,z,y) и 2-D(x,z) моделей для условий Стэнфордского реактора ГХОГН ($p=20$ Тор, $0.5\%CH_4/H_2$, $T_f \approx 2500$ К, $L_f=2$ см, температура подложки $T_s=1173$ К, расход $F=100$ sccm).

Оказалось, что осредненные по оси y концентрации метила $\{CH_3(z,CRDS)\}/L_f$ имеют локальный минимум у нити ($z \sim z_{fs}$) и максимум на некотором расстоянии $d \sim 0.2$ см от нити (рис. 2.9, для экспериментальных условий $p=20$ Тор, $0.5\%CH_4/H_2$, $T_f \approx 2500$ К, температура подложки $T_s=1173$ К, расход $F=100$ sccm). Для этих же условий и каталитического источника Н атомов $Q=2 \times 10^{20}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ 3-D модельный расчет дает очень близкий соответствующий профиль $\{CH_3(z, 3-D \text{ модель})\}/L_f$ в отличие от 2-D(x,z) модельного расчета, в котором длина нити бесконечна по y . Отсутствие учета конечной длины ГН (пренебрежение выносом тепла и радикалов по оси y из горячей области) существенно искажает профили температуры газа и концентраций компонент (в том числе Н и CH_3) даже на далеких расстояниях от нити $d > 1$ см нити [29].

Локальный минимум концентрации метила у нити существует по обеим перпендикулярным нити осям x и z , как видно из расчетного распределения $[CH_3(x,y=0,z)]$ (рис. 2.10). Подобный минимум именно для концентраций CH_3 (а не только для осредненных $\{CH_3(z,CRDS)\}/L_f$) был получен экспериментально с помощью серии хордовых измерений профилей $\{CH_3(x_i,z)\}/L_f$ и последующем восстановлении $[CH_3(z)]$ с помощью процедуры Абеля [182]. Результат этой процедуры для $T_f \sim 2630$ К и соответствующий расчетный профиль [39] с $Q=4 \times 10^{20}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ представлены на рис. 2.11. Здесь же приведен расчетный профиль $[CH_3]$ для реактора диаметром $D_r=5$ см (как в реакторе Corat&Goodwin [178]) для иллюстрации эффекта распределения температуры газа, существенно меняющегося за счет приближения холодных стенок к нити и приводящего к заметному сжатию распределения CH_3 .

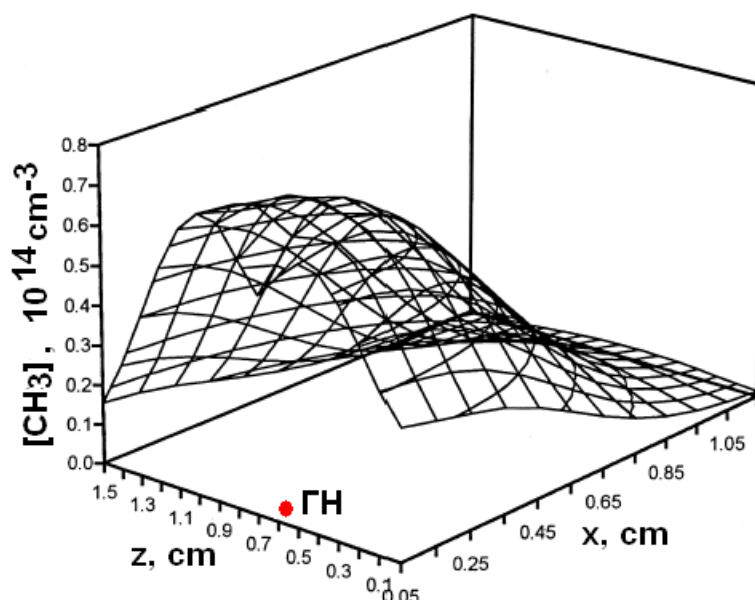


Рис. 2.10. Двумерное распределение метила $[\text{CH}_3(x,y=0,z)]$, рассчитанное [29] по 3-D модели для условий Стэнфордского реактора ГХОГН [32]. Координаты оси нити ($x=0, z=0.7, -2 \leq y \leq 2$ см), поверхность подложки ($-0.2 \leq x \leq 0.2, z=0, -2 \leq y \leq 2$ см).

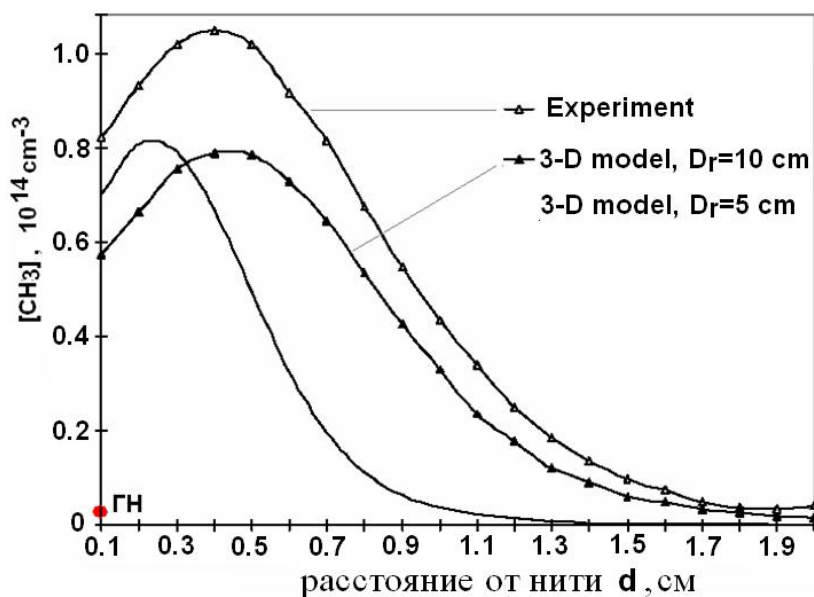


Рис. 2.11. Концентрации метила как функции расстояния от нити, полученные с помощью процедуры Абеля из измеренных методом CRDS [182] интегральных $\{\text{CH}_3\}$ и рассчитанные [39] с использованием 3-D модели для условий Стэнфордского реактора ГХОГН (диаметр реактора $D_r=10$ см) и для реактора с меньшим диаметром $D_r=5$ см.

Локальный минимум расчетного профиля $[\text{CH}_3]$ у нити наблюдался и в других реакторах (например, в Бристольском реакторе, рис. 2.7) несмотря на максимум скорости производства $R_{\text{CH}_3} = S_{\text{prod}} - L_{\text{loss}} \times [\text{CH}_3]$ (рождение минус гибель) метила у нити (рис. 2.5). Здесь нет никакого противоречия, в соответствии с этим максимумом скорости производства и уравнением баланса для метила максимума у нити достигает в стационарном режиме мольная доля метила X_{CH_3} , а не его концентрация $[\text{CH}_3]$:

$$\nabla(D_{\text{CH}_3}N\nabla X_{\text{CH}_3}) + R_{\text{CH}_3} = 0$$

Т.е. для не слишком резкой зависимости $D_{\text{CH}_3}N \sim T^{0.7}$ от температуры (D_{CH_3} – коэффициент диффузии метила) это уравнение приводит к монотонному диффузионному профилю для X_{CH_3} с максимумом у нити, что и наблюдается регулярно в 2-D и 3-D модельных расчетах этого и других реакторов (рис. 2.4, 2.6, 2.8). При этом понятно, что концентрация $[\text{CH}_3] = X_{\text{CH}_3}N = X_{\text{CH}_3} \times (p/(kT))$ будет иметь локальный минимум у нити в случае реализующегося в окрестности ГН более резкого спада температуры газа $T(d)$, чем $X_{\text{CH}_3}(d)$ (d – расстояние от нити). Более резкий спад температуры у ГН реализуется для прямой нити, чем для спирали ($2 \times R_f \ll D_{\text{coil}}$), как показывают 3-D модельные расчеты (рис. 2.6 и 2.8, соответственно) и аналитика (глава 3). Минимум подобной же природы наблюдался и в расчетных профилях атомарного азота при его каталитическом производстве на поверхности ГН в N_2 газе ([36], §3.3).

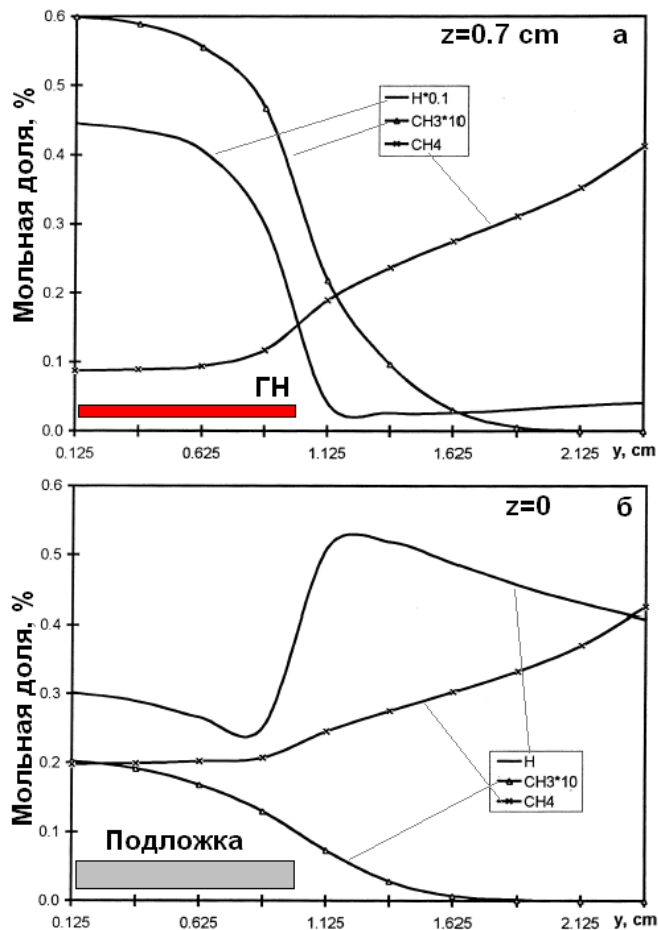


Рис. 2.12. Распределения по оси y мольных долей H , CH_3 и CH_4 компонент у нити (а) ($x=0$, $z=0.7$ см) и над подложкой ($x=0$, $z=0.05$ см) в Стэнфордском реакторе (реакторные условия как на рис. 2.9).

Вдоль оси нити (оси y) сразу за границами горячей нити ($y < -L_f/2$ и $y > L_f/2$) тоже наблюдается резкий градиент температуры газа (рис. 2.4), но концентрация $[\text{CH}_3(y)]$ там меняется мало (почти постоянна по y). При этом профиль мольной доли метила по оси y (также

как это было по осям x и z) монотонно спадающий и не имеет локальных минимумов (рис. 2.4 и 2.12). На рис. 2.12, кроме X_{CH_3} , приведены y -профили X_{H} и X_{CH_4} у нити и над подложкой в Стэнфордском реакторе для базовых условий, иллюстрирующие типичные особенности распределений атомарного водорода и полного содержания X_{carbon} углеводородов в смеси. Во-первых, $X_{\text{carbon}} \approx X_{\text{CH}_3} + X_{\text{CH}_4} \approx 0.15\%$ у нити из-за термодиффузии составляет всего лишь $\sim 30\%$ от содержания X_{carbon} в рабочей смеси $0.5\% \text{CH}_4/\text{H}_2$. Во-вторых, X_{H} (и тем более $[\text{H}]$) резко растут за границей подложки (точнее подложкодержателя, если размеры подложки меньше, чем держателя). Минимум атомарного водорода над подложкой [40] связан с гибелью H на подложке и подложкодержателе (типичные вероятности γ гибели H на АП $\gamma \sim 0.05-0.15$ в зависимости, главным образом, от T_s [28]). Подобный рост концентрации H за границей подложки подтверждается и экспериментальными данными [183].

§2.3. Эффекты вариации параметров и геометрии реакторов ГХОГН

Для управления процессом осаждения АП необходимо понимать, как вариации тех или иных параметров реактора и его геометрии влияют на концентрацию ключевых компонент (таких как H , CH_3) и их распределение над подложкой. Для получения количественной информации об эффектах вариации температуры нити, подложки, давления газа и важных геометрических параметров ГХОГН реактора - расстояния между нитью и подложкой и между нитями в многонитевом реакторе.

2.3.1. Вариации температуры нити T_f

Три важных эффекта вариации температуры ГН следует отметить. Во-первых, резкий рост скорости каталитической диссоциации водорода на нити с ростом T_f . Во-вторых, уменьшение полной доли углерода в смеси в горячей зоне из-за термодиффузионного выноса (пропорционального градиенту температуры газа) C_xH_y компонент, тяжелых по сравнению с основным легким газом H_2 , в холодные области реактора. Как упоминалось выше, это процесс может уменьшать полную долю углеводородов у нити в 3 и более раз по сравнению с исходной долей. В-третьих, ускорение химической кинетики с температурой газа, например, увеличение степени разложения метана и других CH_x компонент и их конверсии в C_2H_y компоненты.

Что касается первого эффекта, то разные экспериментальные методы, начиная с блестящей работы Ленгмюра и Макау 1914 года [23] по калориметрии ГН и заканчивая современными лазерными методиками REMPI [26], THG (third-harmonic generation) [27], указывают на рост концентрации атомов H у нити как $[\text{H}] \sim \exp(-\Delta H_f/RT_f)$ с энтальпией образования атомов $\Delta H_f \sim 2.5$ эВ. Из этого факта, как будет показано в §3.1 и 3.2, следует

экспоненциальный рост каталитического источника Q с близкой энергией активации $\sim 2-2.2$ эВ. Абсолютные значения Q определялись либо косвенным образом, сравнивая результаты расчетов с различными экспериментальными данными [29], либо непосредственно по калориметрическим данным [23] или измерениям абсолютной концентрации H [27]. Здесь следует быть осторожным с интерпретацией экспериментальных данных, поскольку абсолютная калибровка $[H]$ оказалась совсем нетривиальной проблемой. Так, обсуждение такой процедуры калибровки с реакцией $NOCl + H \rightarrow NO + HCl$ в [27] с одним из авторов (J. Butler) этой работы и специально проведенные 2-D расчеты этих экспериментальных условий титрования показали, что экспериментальные $[H]$ могут быть завышены в несколько раз. Д. Батлер полагал, что вводимый потоком из тонкой трубки калибровочный газ $NOCl$ сохраняет свою исходную концентрацию и в нескольких сантиметрах от точки ввода. На самом деле, как показали 2-D расчеты и оценки диффузионного расплывания, эта концентрация падает в точке измерения примерно в шесть раз от исходной в месте ввода.

3-D модельные расчеты эффектов вариации T_f на концентрации основных компонент были проведены для Стэнфордского реактора [32,182] с параметрами $p=20$ Тор, $0.5\%CH_4/H_2$, температура подложки $T_s=1173$ К, расход $F=100$ sccm. Значения каталитического источника Q , полученные из экспериментальных данных [15] и моделирования условий работы [32], были следующими: $Q=0.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для $T_f=2100$ К, $Q=0.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для $T_f=2200$ К, $Q=0.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для $T_f=2300$ К, $Q=1.27 \times 10^{20}$ для $T_f=2400$ К, $Q=2 \times 10^{20}$ для $T_f=2500$ К, $Q=3 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для $T_f=2600$ К. На рис. 2.13 приведено поведение от T_f концентраций над центром подложки важных компонент, типичное для рассматриваемых режимов реакторов ГХОГН. Отклонение расчетной и экспериментальной осредненных по оси y концентраций CH_3 при низких $T_f \leq 2200$ К скорее всего связано с завышенными при этих T_f значениями Q в 3-D модели (экспериментально при низких температурах наблюдается скачкообразное падение каталитической активности нити [15]). С ростом температуры ГН возрастает $[H]$ и степень разложения метана и конверсии CH_x компонент в C_2H_y компоненты. При $T_f \sim 2600$ К и выше ($Q \geq 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ для рассматриваемого реактора) наступает насыщение $[CH_3]$ в горячей зоне (и, как следствие, у подложки) из-за дальнейшей конверсии метила в CH_x ($x < 3$) в H-shifting реакциях и всего семейства CH_x ($0 \leq x \leq 4$) в C_2H_y ($0 \leq y \leq 6$). Такие же тренды были получены экспериментально в реакторе Corat&Goodwin [178] и численно для Бристольского реактора [41,42] (количественное поведение концентраций CH_3 , CH_4 и C_2H_2 от T_f приводятся в §2.4).

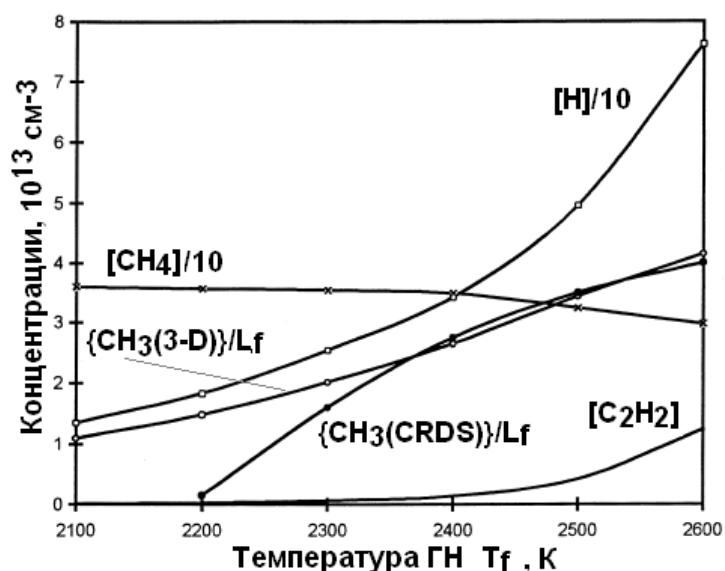


Рис. 2.13. Зависимость от T_f концентраций над центром подложки ($x=0, y=0, z=0.5$ мм) атомарного водорода H, CH_4 , C_2H_2 и осредненных по оси y расчетной и экспериментальной концентраций метила в Стэнфордском реакторе [32].

2.3.2. Эффекты вариации температуры подложки T_s и расстояния между ГН и подложкой

Для тех же условий Стэнфордского реактора, что и в разделе 2.3.1 и базовой температуры $T_f=2500$ К, были проведены 3-D расчеты для разных температур подложки $T_s=773, 973, 1173$ и 1373 К [29]. В таблице 2.2 приведены результаты для концентраций базовых компонент и сравнение с CRDS измерениями [32] осредненных по оси y концентраций CH_3 . Стоит отметить, что в этой таблице, приведенной в [29], содержится типографская ошибка в первом и втором столбце 3-й и 4-й строки (последняя цифра (три) столбца температуры оказалось во втором столбце). Как видно, при понижении температуры T_s растет концентрация атомов H из-за уменьшения вероятности γ гибели H на подложке. $[\text{CH}_3]$ имеет небольшой максимум при $T_s=973$ К, при низких T_s $[\text{CH}_3]$ падает из-за трехтельной рекомбинации (22) с H атомами, и интегральные по оси y расчетные и экспериментальные [32] концентрации CH_3 неплохо коррелируют при $T_s=773-1173$ К.

Таблица 2.2. Зависимость от температуры подложки T_s концентраций (в единицах 10^{14} см^{-3}) над центром подложки ($x=0, y=0, z=0.5$ мм) атомарного водорода H, C_2H_2 , CH_4 , CH_3 и осредненных по оси y расчетной и экспериментальной концентраций метила в Стэнфордском реакторе [32].

T_s (К)	[H]	[C_2H_2]	[CH_4]	[CH_3]	{ $\text{CH}_3(3\text{-D})$ }/Lf	{ $\text{CH}_3(\text{CRDS})$ }/Lf
773	16.2	0.085	6.75	0.16	0.143	0.14
973	7.95	0.063	4.41	0.34	0.314	0.25
1173	4.96	0.041	3.24	0.33	0.344	0.365
1373	3.95	0.032	2.50	0.27	0.332	0.45

Эффекты варьирования расстояния $L_{fs} = 7, 9$ и 11 мм между ГН и подложкой были изучены для условий Corat&Goodwin реактора [178] ($p=26.6$ Тор, $0.5\% \text{CH}_4/\text{H}_2$, $T_f \approx 2500$ К, температура подложки $T_s=1000$ К, расход $F=400$ sccm, прямой вольфрамовой ГН длиной $L_f=2$ см и радиусом $R_f=0.01$, подложкой шириной $W_s=0.5$ см и длиной вдоль нити $L_s=2$ см) и $Q=2.5 \times 10^{20}$ см⁻²с⁻¹. В Таблице 2.3 приведены концентрации над центром подложки важнейших компонент и REMPI измерений CH_3 (произвольные единицы) [178]. Как можно было ожидать, концентрации над подложкой H , C_2H_2 и CH_3 падают, а CH_4 растет с увеличением расстояния L_{fs} . Поведение относительных расчетных и экспериментальных концентраций $[\text{CH}_3]$ неплохо согласуется, как видно из Таблицы 2.3.

Таблица 2.3. Зависимость от расстояния L_{fs} концентраций (в единицах 10^{14} см⁻³) над центром подложки ($x=0, y=0, z=0.05$ см) атомарного водорода H , C_2H_2 , CH_4 , CH_3 и REMPI измерений CH_3 (произвольные единицы) [178].

$L_{fs}, \text{мм}$	$[\text{H}]$	$[\text{C}_2\text{H}_2]$	$[\text{CH}_4]$	$[\text{CH}_3]$	$[\text{CH}_3], \text{REMPI},$ $[\text{Corat\&Goodwin}]$
7	9.3	0.52	4.17	0.37	0.38
9	6.8	0.37	4.79	0.26	0.26
11	5.2	0.28	5.18	0.18	0.14

2.3.3. Эффекты вариации давления газа. Расчетные и экспериментальные скорости роста АП

Эффекты вариации давления были рассмотрены на примере 2-D(x, z) моделирования многонитевого реактора с длинными прямыми параллельными нитями группы из Erlangen-Nurnberg University [171]. Длина нитей L (в направлении оси y) была много больше, чем расстояния между нитями $L_{ff} = 2$ см и расстояние $L_{fs} = 2$ см между плоскостью нитей и подложкой, поэтому здесь вполне уместно использование 2-D(x, z) модели, где по оси y нити предполагаются бесконечно длинными. Для экспериментальных условий [171] (смесь $1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$, $T_f=2673$ К, температура подложки $T_s=1123$ К) были проведены расчеты [48] в 10-нитевом модельном реакторе для 6 разных давлений $p=0.76, 2.28, 3.8, 7.6, 15.2, 38$ Тор и соответствующих каталитических источников $Q/10^{19}=2.9, 4.52, 5.32, 5.76, 6.05, 5.73$ см⁻²с⁻¹ с характерным насыщением при $p=10-20$ Тор (Глава 3).

В результате были получены следующие зависимости от давления концентраций важных компонент над центром подложки (на расстоянии $z=1$ мм от поверхности) (рис. 2.14). Следует отметить немонотонный характер зависимостей от p водорода H (из-за зависимостей $Q(p)$ и коэффициентов диффузии $D(p) \sim 1/p$) и, как следствие, подобной зависимости $[C](p)$ и более сложной зависимости $[\text{CH}_3](p)$. Из-за существенно большей горячей газовой области в

многонитевом реакторе по сравнению с однонитевым и, соответственно, более высоких концентраций атомов Н конверсия метана в CH_x ($x=0-3$, главным образом в CH_3 и C) и далее в C_2H_y компоненты идет более интенсивно в многонитевом реакторе, так что ацетилен становится в горячей зоне доминирующей углеводородной компонентой при давлении $p \sim 3$ Тор и выше. Как следствие, наблюдается линейная зависимость расчетной концентрации C_2H_2 от давления при $p \geq 3$ Тор (рис. 2.14).

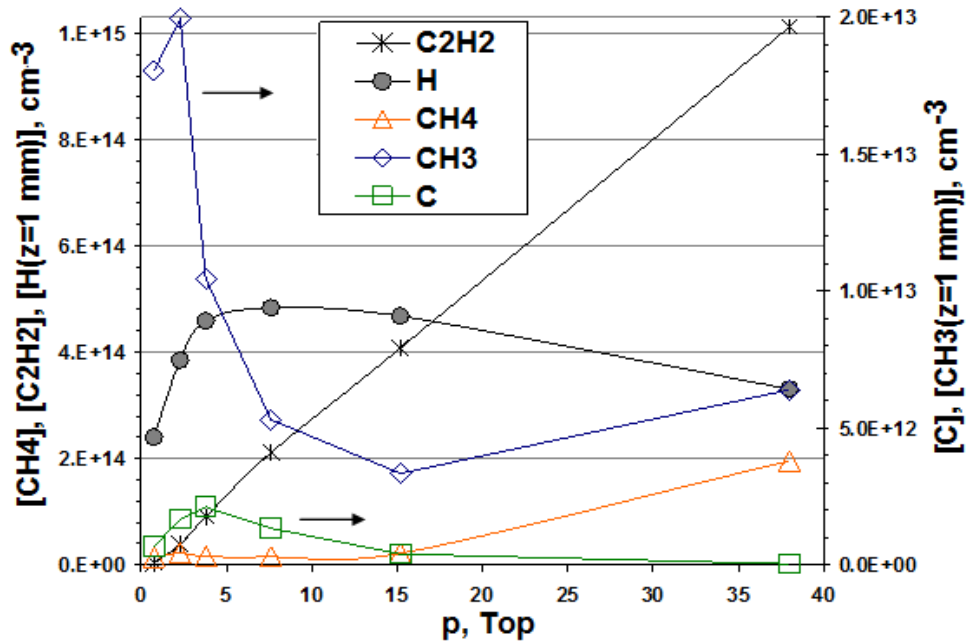


Рис. 2.14. Зависимость от давления концентраций важных компонент над центром подложки (на расстоянии $z=1$ мм от поверхности).

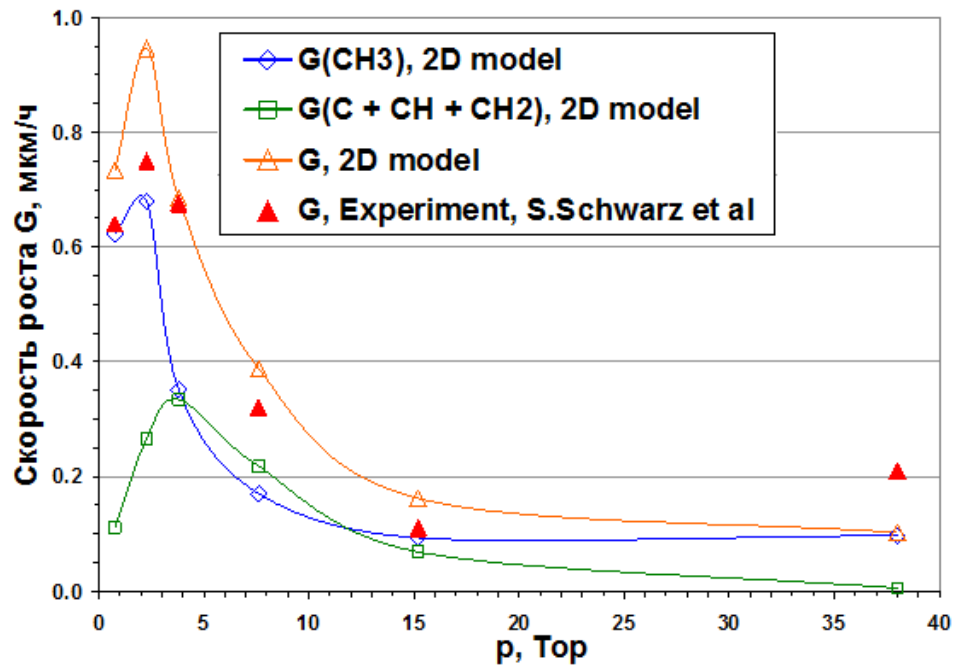


Рис. 2.15. Зависимость от давления скоростей роста АП в многонитевом ГХОГН реакторе, расчетных (полной и отдельных вкладов метила и CH_x , $x=0-2$) и экспериментальной [171].

На рис. 2.15 приведены расчетные скорости роста АП из метила и CH_x ($x=0-2$, из этих трех компонент доминирующим был вклад атомов С). Там же приведена суммарная скорость роста G в сравнении с экспериментальной скоростью роста [171]. Как видно, для данного многонитевого реактора ГХОГН вклады метила и атомов С сравнимы в широком диапазоне давлений газа и их суммарный вклад позволяет объяснить наблюдаемую сложную зависимость G от давления. Из рис. 2.14 и 2.15 также видно, что ацетилен, рассматривавшийся в ранних работах как возможный предшественник алмаза [9,175], демонстрирует совершенно отличную от $G(p)$ зависимость от давления. Условия однородности скорости осаждения АП, одна из ключевых проблем в многонитевых реакторах, обсуждается в следующем подразделе.

2.3.4. Многонитевые реакторы. Условия однородности скорости роста АП

В 1990-х годах многонитевые (МН) реакторы ГХОГН начали разрабатывать для обеспечения осаждения АП на подложках большой площади. При этом встала проблема однородности скорости роста АП и оптимизации геометрии и параметров реактора (например, расстояния между параллельными нитями (L_{ff}) и между плоскостью нитей и подложкой (L_{fs}), рис. 2.1), способных обеспечить такую однородность скорости роста АП. Прояснить многие аспекты данной проблемы способно двумерное моделирование МН реакторов, подобное тому, что было рассмотрено в предыдущих разделах для разных p . Здесь на примере того же модельного МН реактора будет рассмотрена проблема однородности по оси x (в перпендикулярном нитям направлении) распределений концентраций ключевых компонент и скорости роста АП.

Для условий реактора группы Erlangen-Nurnberg University [171] (предыдущий подраздел) и давления $p=2.28$ Тор, соответствующего максимуму экспериментальной скорости роста АП, на рис. 2.16 приведены типичные для МН реакторов двумерные распределения температуры газа T , мольной доли атомарного водорода X_H и концентраций атомов углерода С и метила. Также как и в реакторах с активацией смеси СВЧ разрядом (глава 6), концентрация метила достигает максимума в области температур $T \sim 1000-1300$ К за границей самой горячей газовой зоны. Соответственно, расчетная концентрация CH_3 над подложкой растет от центра к краю подложки (с ростом x). Противоположное поведение (спад по мере удаления от центра подложки $x=0$) наблюдается для концентрации атомов С над подложкой. В результате для этого давления $p=2.28$ Тор расчетная скорость роста АП сглаживается и показывает небольшой плавный подъем к краю подложки (рис. 2.17). Однако, неоднородность по x относительных вкладов CH_3 и С в G может приводить к вариации свойств АП по оси x даже при однородном распределении $G(x)$ и $[\text{H}](x, z=0)$. Упомянутый ранее (подраздел 2.2.2) рост $[\text{H}](x, z=0)$ на краю подложкодержателя также хорошо виден на рис. 2.16 и 2.17.

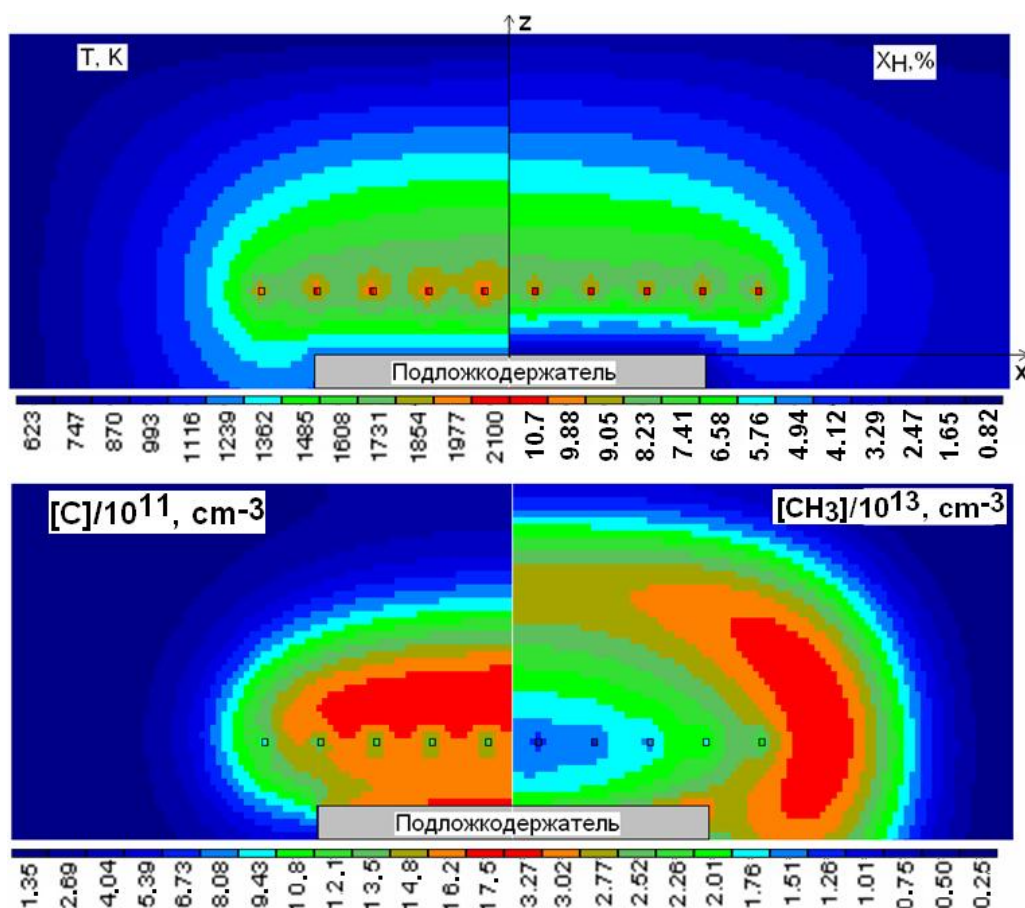


Рис. 2.16. Двумерные (x, z) распределения температуры газа T , мольной доли атомарного водорода X_H и концентраций атомов углерода C и метила CH_3 в многонитевом реакторе. Давление $p=2.28$ Тор.

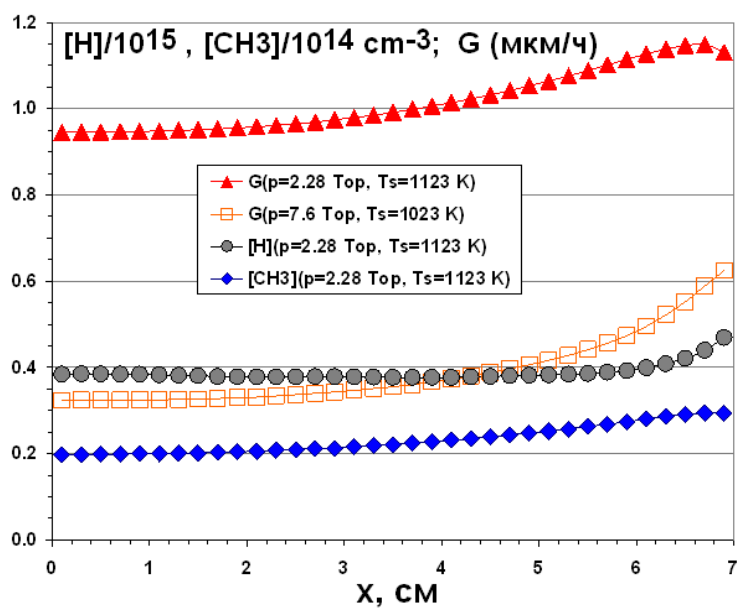


Рис. 2.17. Зависимость от расстояния x от оси симметрии подложки концентраций $[H](x, z=1$ мм) и $[CH_3](x, z=1$ мм) (для $p=2.28$ Тор) и скоростей роста АП $G(x)$ для $p=2.28$ и 7.6 Тор, рассчитанных по формуле (19).

Для избежания этой краевой неоднородности ширина подложки должна быть меньше, чем ширина подложкодержателя, и подложка должна быть желательнее утоплена заподлицо в подложкодержатель. Расчеты также предсказывают рост неоднородности $G(x)$ с давлением. Так для $p=7.6$ Тор наблюдается двукратный рост G к краю подложки (рис. 2.17) при почти однородном профиле $[C]$ над подложкой и почти пятикратном росте $[CH_3]$ к краю подложки, $[CH_3](x=7 \text{ см})/[CH_3](x=0) \sim 5$.

Кроме крупномасштабных неоднородностей типа растущего от центра к краю подложки профиля $[CH_3](x)$ в МН реакторах возможны также мелкомасштабные периодические неоднородности с периодом, равным расстоянию между нитями L_{ff} . Расчеты показывают, что при отклонении от оптимального соотношения $L_{ff} \sim L_{fs}$, например, при чрезмерной разреженности нитей $L_{ff} > (1.5-2) \times L_{fs}$, локальные максимумы в профилях концентраций H , C и $CH_3(x, z=0)$ могут проявляться непосредственно под горячими нитями [39]. Соответственно, в этих местах будут локальные максимумы $G(x)$, а минимумы скорости роста $G(x)$ – между нитями. Таким образом, профиль толщины осаждаемой АП будет представлять собой гребенку с шагом L_{ff} .

§2.4. Моделирование реакторов ГХОГН в $CH_4/NH_3/H_2$ и $CH_4/N_2/H_2$ смесях.

H/C/N химический механизм. Процессы на поверхности нити

В этом параграфе рассматриваются процессы осаждения АП в H/C/N смесях, проблемы легирования азотом АП, газофазной H/C/N химии, влияние азотсодержащих компонент на поверхность и каталитические свойства ГН. Разработанная 3-D(x,y,z) модель для H/C смесей (§2.1-2.2) дополнена реакциями с азотными компонентами из GRI-Mech 3.0 химического механизма [163], наиболее важные из которых приведены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 Реакции и коэффициенты скоростей $k = k_0 \times T^b \times \exp(-E/RT)$ наиболее важных реакций с участием азотных компонент. Газовая постоянная $R=1.987262$ кал/(моль К), k в единицах $[cm^3/c]$ для двухчастичных реакций и $[cm^6/c]$ для трехчастичной реакции. Детали вычисления коэффициента k трехчастичной реакции, зависящего от давления (концентрации третьей частицы M), приведены в [163] (принятый там способ параметризации с параметрами Low 1.4e26, -3.4, 1900, Troe 0.667, 235, 2117, 4536).

Reactions	k_0	b	E
$NH_3+H \leftrightarrow NH_2+H_2$	8.97×10^{-19}	2.4	9915
$NH_2+H \leftrightarrow NH+H_2$	6.64×10^{-11}	0	3650
$NH+H \leftrightarrow N+H_2$	5.31×10^{-11}	0	330
$CH_3+N \leftrightarrow H_2CN+H$	1.01×10^{-09}	-0.31	290
$CH_3+N \leftrightarrow HCN+H_2$	6.14×10^{-12}	0.15	-90
$CN+H_2 \leftrightarrow HCN+H$	4.90×10^{-19}	2.45	2240
$H+HCN+M \leftrightarrow H_2CN+M$	9.10×10^{-35}	0.	0.
$H+H_2CN \leftrightarrow HCN+H_2$	1.30×10^{-10}	0	0
$H_2CN+N \leftrightarrow N_2+CH_2$	9.96×10^{-11}	0	400
$NH+N \leftrightarrow N_2+H$	2.49×10^{-11}	0	0

Модель [41,42] тестировалась на обширном экспериментальном материале [42], полученном в Бристольском реакторе ГХОГН в $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ и $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ смесях. А именно, на пространственных профилях относительных концентраций H и CH_3 , измеряемых методом резонансной многофотонной ионизации (REMPI), и абсолютных линейных концентраций (column densities) $\{\text{NH}\}[\text{cm}^{-2}]$. Последние измеряются CRDS методом, основанном на поглощении лазерного излучения при его многократном проходе исследуемой смеси, помещенной между двумя зеркалами с высокими коэффициентами отражения (99.7% на длине волны ~ 336 нм [42]).

2.4.1. Газофазно-поверхностные процессы с участием азотных компонент

Появление азотных компонент в C/H смесях, активированных термически и атомами водорода (в результате каталитической диссоциации на поверхности нити), может повлиять как на газофазную химию (реакционные механизмы образования различных NH_x , $\text{H}_x\text{C}_y\text{N}_z$ компонент), так и на свойства ГН (каталитические, радиационные). Начнем с экспериментальных данных о влиянии добавки азотных компонент (0-5% N_2 или NH_3 в 1% CH_4/H_2 смесь) на свойства ГН. Прежде всего, обнаружилось, что добавление молекулярного азота (молекул $\text{N}\equiv\text{N}$ с чрезвычайно большой энергией диссоциации $D_0(\text{N}\equiv\text{N})\sim 9.77$ eV) не влияет видимым образом на свойства ГН (ее температуру при постоянной мощности нагрева), концентрации H и CH_3 . Т.е., молекулярный азот ведет себя в ГХОГН как инертная добавка. Хотя экспериментально наблюдается разложение N_2 на горячих металлических поверхностях [184], но скорость каталитической диссоциации N_2 , как было показано в [36] и будет детально обсуждаться в §3.3, примерно на ~ 5 порядков менее эффективна, чем H_2 диссоциация, что не удивительно, учитывая существенно меньшую энергию диссоциации H_2 ($D_0(\text{H}-\text{H})\sim 4.5$ eV). N-H связь в молекуле аммиака NH_3 характеризуется примерно такими же энергиями диссоциации ($D_0(\text{H}_2\text{N}-\text{H})\sim 4.6$ eV), и поведение NH_3 в ГХОГН кардинально отличается от N_2 : NH_3 активно разлагается в газофазных реакциях (в H-shifting реакциях $\text{NH}_x + \text{H} \leftrightarrow \text{NH}_{x-1} + \text{H}_2$) и компоненты NH_x , $x=0-3$ могут участвовать в реакциях на поверхности ГН. Далее в этом разделе будут рассматриваться эффекты добавки только NH_3 ввиду сравнительной инертности N_2 в ГХОГН условиях.

Прежде всего, было экспериментально обнаружено, что температура ГН при постоянной мощности нагрева падает при добавлении NH_3 (и растет при прекращении подачи NH_3) с характерным временем τ (рис.2.18):

$$T_f(t) - T_f(t = \infty) = \Delta T_f \exp(-t/\tau), \quad (23)$$

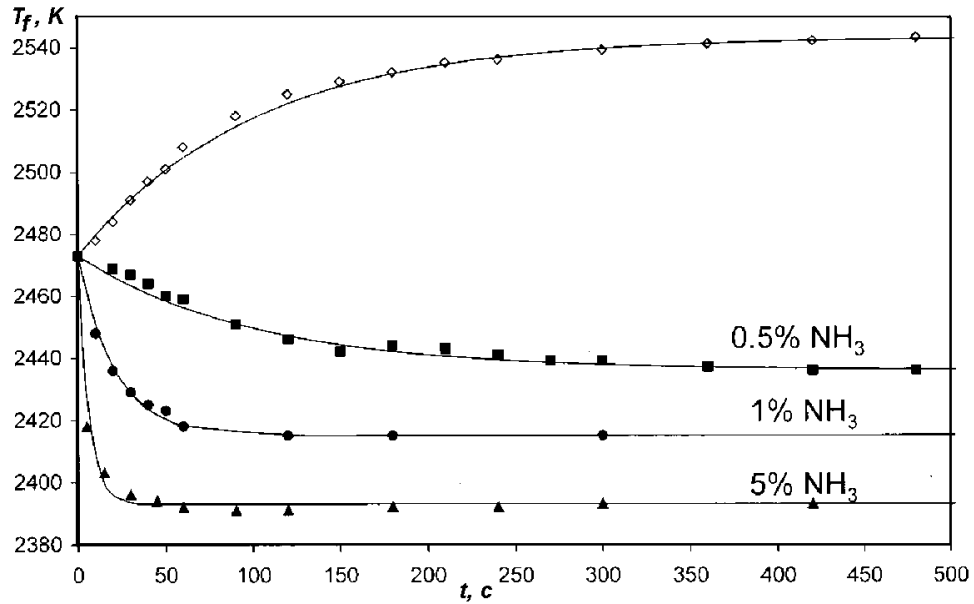


Рис. 2.18. Временная динамика падения измеряемой при постоянной мощности температуры ГН после начала ввода в рабочую смесь $1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$ различных долей аммиака. Верхняя кривая (ромбы) соответствуют росту T_f после прекращения подачи аммиака в использованную до момента $t=0$ смесь $1\% \text{CH}_4/2\% \text{NH}_3/\text{H}_2$. Давление 20 Тор , скорость прокачки 100 ссст . Сплошные кривые – экспоненциальная аппроксимация по формуле (23) экспериментальных точек [42].

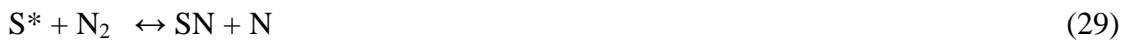
При этом характерное время τ зависит от доли y аммиака при его добавлении в смесь $1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$ ($t = 100$ секунд для $y=0.5\%$, 21 секунда для $y=1\%$ и 6 секунд для $y=5\%$) и не зависит от y при прекращении подачи NH_3 ($t = 100$ секунд и $\Delta T_f = -70 \text{ K}$ при $T_f(t=0) = 2473 \text{ K}$ и изменении y в рабочей смеси $1\% \text{CH}_4/2\% \text{NH}_3/\text{H}_2$ от $y=2\%$ до 0% в момент времени $t=0$) [42]. ΔT_f при добавлении NH_3 растет с ростом y (но не в прямой пропорции): $\Delta T_f = 35 \text{ K}$ для $y=0.5\%$, 55 K для $y=1\%$ и 83 K для $y=5\%$. Кроме того, эксперимент показал, что при добавлении NH_3 в смесь $1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$ падают относительные концентрации атомов H (на $\sim 48\%$ при $y=1\%$ и $\sim 69\%$ при $y=2\%$) и радикалов CH_3 (на $\sim 57\%$ при $y=1\%$ и $\sim 67\%$ при $y=2\%$) (подраздел 2.4.2). Температура ГН определяется балансом мощности нагрева нити и ее расходом, главным образом, на каталитическую диссоциацию H_2 P_{diss} , теплопроводностные потери P_{cond} (нагрев газа) и радиационные потери P_{rad} (подробнее эти члены и баланс мощности обсуждаются в главе 3). Падение температуры ГН при заданной мощности нагрева и добавлении NH_3 свидетельствует о возрастании потерь энергии. Наиболее вероятным процессом, способным объяснить экспериментальные наблюдения, представляется рост радиационных потерь P_{rad} нити вследствие изменения состояния поверхности нити (например, ее нитридации) и, как результат, роста ее коэффициента теплового излучения e :

$$P_{rad} = e s S T_f^4, \quad (24)$$

Здесь $s = 5.67 \times 10^{-12} \text{ Вт}/(\text{см}^2 \text{K}^4)$ -- коэффициент Стефана-Больцмана, S – эффективная площадь эмиссионной поверхности ГН. Потери, полученные из обработки экспериментальных данных

для температуры карбидизированной танталовой нити $T_f=2473$ К, полной мощности ~ 70 Вт и смеси $1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$, примерно соотносятся как $P_{diss}:P_{cond}:P_{rad} = 10:43:47$. При этом значение эффективного коэффициента теплового излучения $e\sim 0.42$ для реальной поверхности ГН сложной структуры (карбид TaC, островки графита [181]) лежит между литературными значениями для полированной поверхности TaC ($e\sim 0.3$) [185] и графита ($e\sim 0.9$) при температуре $T_f\sim 2500$ К [186]. Для объяснения падения температуры нити на 55 К при добавлении $1\% \text{NH}_3$ необходимо 20% увеличение эффективного коэффициента теплового излучения ($e(\text{TaCN})\sim 0.51$). Это вполне возможно, учитывая, что коэффициент теплового излучения полированной поверхности TaN ($e\sim 0.6$ при $T_f\sim 2600$ К [185]) заметно больше, чем TaC. А нитридизация поверхности ГН наблюдалась прямо (даже в молекулярном азоте [35]) и косвенно [42], по длительному, $t_{steady}\sim 300$ с, достижению стационарной температуры ГН при прекращении подачи NH_3 (рис. 2.18). Этот долгий выход вероятнее всего связан с гетерогенными процессами на нити, например, медленной десорбцией азотной компоненты с поверхности ГН. Время $t_{steady}\sim 300$ секунд нельзя объяснить газофазными процессами, поскольку характерное время $t_{residence} \sim 10$ с пролета газа от входной трубки до ГН, также как и характерные времена диффузии компонент от ГН до стенок реактора ($t_D < 2.5$ с, диаметр реакторной трубы 10 см, расстояние от точки ввода газа до ГН ~ 10 см), много меньше t_{steady} при исследуемых расходах ($F=100$ sccm) и давлениях газа $p=20$ Тор.

Ввиду чрезвычайной сложности динамического равновесия газофазно-поверхностных процессов в реакционной H/C/N смеси и разнообразия возможных поверхностных сайтов на ГН (радикальных S^* , здесь под S^* понимается Ta*, C* сайты, водородных SH (TaH, CH), азотных SN (TaN, CN), и более сложных, например, SNH_x (TaNH_x, CNH_x)) представляется затруднительным провести количественный анализ имеющихся экспериментальных данных по динамике $T_f(t)$. Распределение радикальных, водородно- и азотно-терминированных сайтов в зависимости от условий у ГН (потоков компонент на ГН) и T_f будет определяться сложным динамическим равновесием целого комплекса возможных газофазно-поверхностных реакций, например:



Ввиду отсутствия информации о коэффициентах скоростей этих реакций можно делать только качественные предположения о заполнении/освобождении поверхностных сайтов при вводе или прекращении ввода NH_3 в рабочую смесь 1% CH_4/H_2 . На танталовой (некарбидизированной) ГН экспериментально наблюдалась нитридизация в молекулярном азоте [35] (о возможных процессах, ответственных за это, например, реакции (29), см. §3.3). Важную информацию о природе азотных сайтов можно извлечь из экспоненциальной кривой (23) восстановления $T_f(t)$ при прекращении подачи NH_3 , если предположить, что это восстановление (с характерным временем $\tau = 100$ с) связано, как упоминалось выше, с десорбцией азотных компонент с ГН, например, в реакции (30) с $x=0$. Константу скорости термической десорбции можно записать как $k_{30} = k_{030} \times \exp(-E_{30}/(RT_f))$, где $k_{030} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ - характерная частота колебаний атома в поверхностном комплексе, E_{30} - энергия диссоциации $\text{D}_0(\text{S-N})$ и $R = 1.987262 \text{ кал}/(\text{моль К})$ - универсальная газовая постоянная. Тогда из характерного времени десорбции $\tau = 1/k_{30} = 100$ с можно найти $E_{30} = RT_f \times \ln(\tau \times k_{030}) \approx 171 \text{ ккал}/\text{моль} = 7.4 \text{ эВ}$. Такая большая энергия связи характерна для не одинарных (двойных, тройных) связей ($\text{S}=\text{N}$, $\text{S}\equiv\text{N}$) или связи атома N с двумя или тремя поверхностными атомами (S-N-S). Значение E_{30} близко к энергии связи (~ 7 эВ) атома N в WN сайтах на поверхности горячей вольфрамовой нити. Эта оценка была выведена из комплексного подхода (эксперимент/2D модель/двухступенчатый механизм диссоциации) [36], подробно обсуждаемого в §3.3.

2.4.2. 3-D моделирование. Эффекты вариации доли NH_3 , N_2 и температуры ГН

Проведенный выше анализ продемонстрировал многообразие и сложность эффектов, вызванных появлением азотных компонент в реакционной смеси. Не располагая необходимыми данными о реакциях производства и гибели NH_x ($x=0-3$) компонент на нити, были проведены серии расчетов (для давления $p=20$ Тор и разных T_f и долей NH_3 в рабочей смеси 1% CH_4/H_2) по 3-D модели без учета этих реакций. Один из существенных эффектов наблюдаемой модификации (нитридизации) поверхности нити учитывался полу-эмпирически введением поправочной функции $f(\% \text{NH}_3)$ в каталитическом источнике $Q(T_f, \% \text{NH}_3)$ атомов водорода, отражающем измеренное для одной температуры нити $T_f = 2573 \text{ К}$ падение концентрации атомарного водорода, $[\text{H}]$, с вводом доли $\% \text{NH}_3$ [42]:

$$Q(T_f, \% \text{NH}_3) = Q(2573, 0\% \text{NH}_3) \times f(\% \text{NH}_3) \times \exp(-\Delta H/(RT_f) + \Delta H/(2573 \times R)) \quad (33)$$

Здесь $\Delta H \approx 57.36 \text{ ккал}/\text{моль} = 2.49 \text{ эВ}$ - экспериментальное значение энтальпии образования атомов H в ГХОГН, $Q(2573 \text{ К}, 0\% \text{NH}_3) = 4.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ - каталитический источник атомов H при $T_f = 2573 \text{ К}$ и $\text{NH}_3 = 0\%$, поправочная функция $f(\% \text{NH}_3)$ приведена на рис. 2.19 вместе с экспериментальными $[\text{H}](z=4 \text{ мм})$ и результатами расчетов $[\text{H}](z=4 \text{ мм})$ как функции доли NH_3 с

$Q(2573\text{ K}, \%NH_3)$ и $Q(2573\text{ K}, 0\%NH_3)$ (без учета поправки на нитридизацию ГН). Как видно, нитридизация ГН существенно влияет на концентрацию важнейшего активатора Н/С/Н химии [41,42]. Одновременно улучшается согласие расчетного и экспериментального поведения концентрации метила $[CH_3](z=4\text{ мм}, NH_3)$, как видно из рис. 2.20.

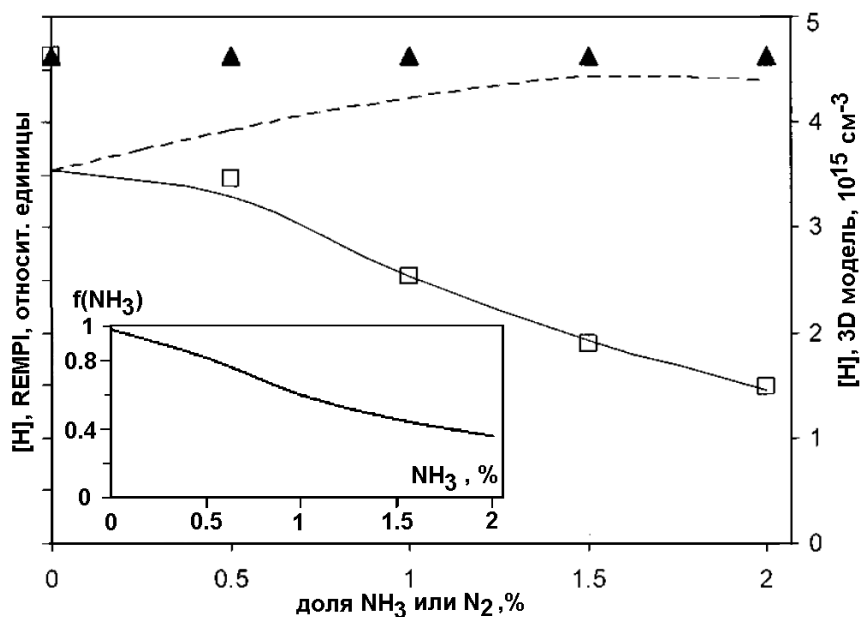


Рис. 2.19. Экспериментальные относительные и расчетные абсолютные (правая шкала) концентрации $[H](z=4\text{ мм})$ как функции добавленной в 1% CH_4/H_2 смесь доли NH_3 (квадраты) или N_2 (треугольники). Кривые – 3-D расчетные результаты для 1% $CH_4/y\%NH_3/H_2$ смесей с учетом поправки $f(NH_3)$ на нитридизацию ГН в источнике каталитической диссоциации Q (уравнение 33) и без учета поправки (пунктирная кривая). Давление 20 Тор, скорость прокачки 100 sccm, $T_f=2573\text{ K}$.

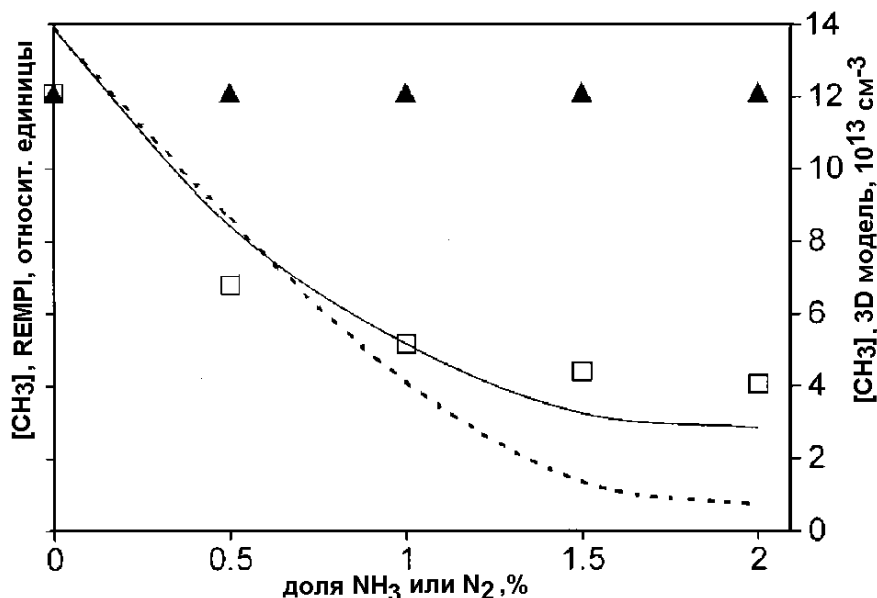


Рис. 2.20. Экспериментальные относительные и расчетные абсолютные концентрации $[CH_3](d=4\text{ мм})$ как функции добавленной в 1% CH_4/H_2 смесь доли NH_3 (квадраты) или N_2 (треугольники). Кривые – 3-D расчет для 1% $CH_4/y\%NH_3/H_2$ смесей с учетом поправки $f(NH_3)$ на нитридизацию ГН (уравнение 33) и без учета поправки (пунктирная кривая). Давление 20 Тор, скорость прокачки 100 sccm, $T_f=2573\text{ K}$. Как и в эксперименте, добавление N_2 в расчетах не влияло на $[CH_3]$ и концентрации других компонент.

Таким образом, NH_3 в отличие от N_2 (как и в эксперименте, добавление N_2 в расчетах не влияло на $[\text{H}]$ и концентрации других компонент, подробнее о диссоции N_2 на ГН в §3.3) оказывает существенное влияние на важнейшие для осаждения алмазных пленок компоненты H и CH_3 (рисунки 2.19, 2.20). Чтобы понять основные эффекты и механизмы газофазного взаимодействия Н/С/Н компонент, на рис. 2.21 и 2.22 приведены пространственные профили скоростей реакций, наиболее важных для Н/С/Н механизма, в базовых условиях ГХОГН реактора: смесь 1% CH_4 /1% NH_3 /98% H_2 , $p=20$ Тор, $T_f=2573$ К, расход $F=100$ сссм. Анализ этих данных выявляет следующую картину разложения NH_3 в NH_2 и далее в NH и N в реакциях H-shifting



и дальнейшего взаимодействия NH_x с углеводородными компонентами:



Быстрые реакции (34) приводят к наработке заметной концентрации атомарного азота, $[\text{N}] > 10^{13}$ см^{-3} , как видно из рис. 2.23 и 2.24, где приведены концентрации основных компонент как функции вертикальной, перпендикулярной оси спирали, координаты z ($(x=0, y=0, z=0)$ - центр масс спирали). Атомы N в свою очередь реагируют с метилом, конвертируя углеводородные радикалы CH_x в стабильный продукт HCN (напрямую и через H_2CN). HCN служит стоком (конечным продуктом) для исходных компонент, как CH_4 , так и NH_3 . Наличие в рабочем газе доли NH_3 , сравнимой с CH_4 , серьезно искажает стандартный Н/С механизм – перераспределение компонент в H-shifting реакциях в CH_x ($x=1-4$) и C_2H_y группах ($y=0-6$)



и интерконверсию между этими группами, например в реакциях (41-43)



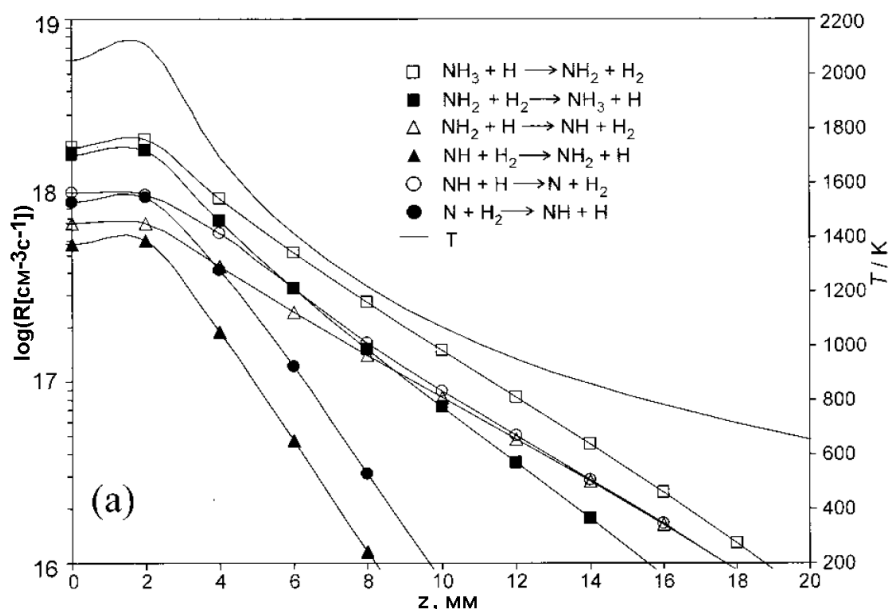


Рис. 2.21. Расчетные (по 3-D модели) профили некоторых, важных для Н/С/Н механизма, скоростей Н-shifting реакций $R_i(x=0, y=0, z)$ (в $\text{см}^{-3}/\text{с}$) и профиль газовой температуры $T(x=0, y=0, z)$ (правая шкала), z – расстояние вниз по потоку от центра масс спирали ГН ($x=0, y=0, z=0$), температура газа непосредственно у нити была в расчетах $T_{nj}=2100$ К. Базовые условия ГХОГН реактора: смесь 1% CH_4 /1% NH_3 /98% H_2 , $T_f=2573$ К, расход $F=100$ sccm , давление $p=20$ Тор.

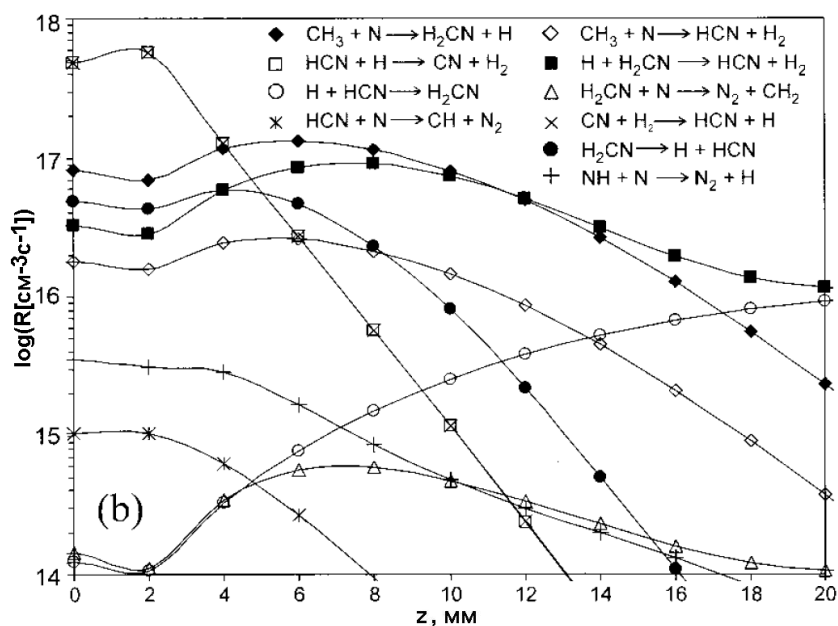


Рис. 2.22. Расчетные (по 3-D модели) профили некоторых, важных для Н/С/Н механизма, скоростей реакций $R_i(x=0, y=0, z)$ (в $\text{см}^{-3}/\text{с}$) в ГХОГН реакторе для тех же условий, что и на рисунке 2.21.

Косвенно уменьшение CH_3 концентрации подтверждает экспериментальное наблюдение [187] падения скорости роста АП когда доля NH_3 в рабочем газе приближается к доле CH_4 . Следует отметить, что кроме этого непосредственно реакционного механизма гибели CH_3 , ввод NH_3 индуцирует и другой, косвенный механизм уменьшения концентрации CH_3 - посредством

нитридации ГН и уменьшения скорости каталитической диссоциации H_2 (подраздел 2.4.1), основного источника атомов Н в реакторах ГХОГН.

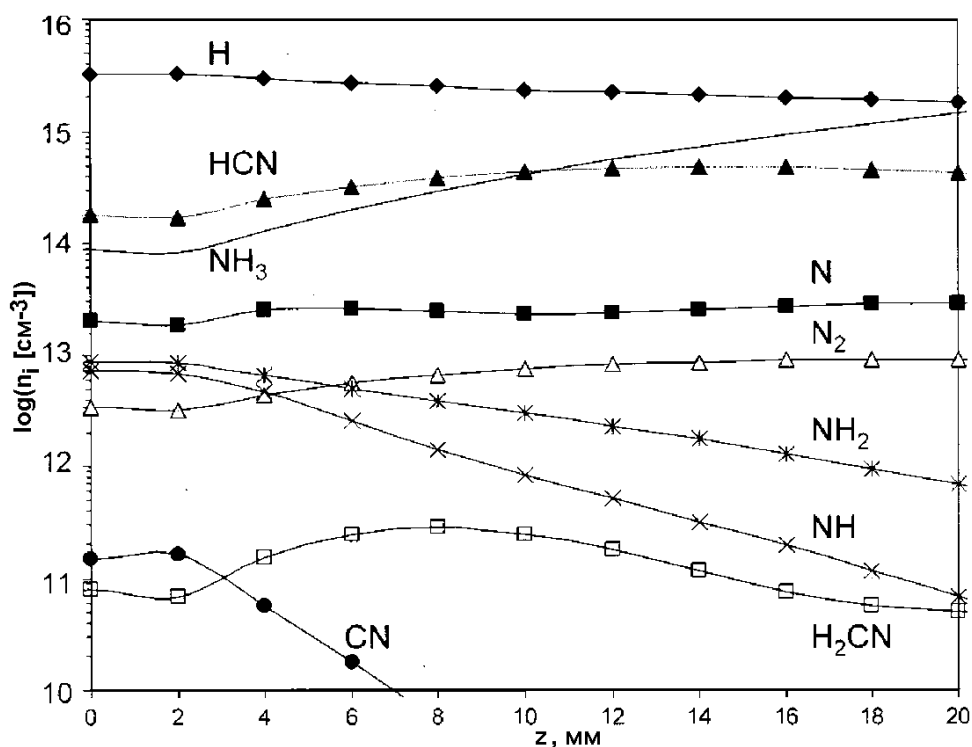


Рис. 2.23. Расчетные (по 3-D модели) профили азотсодержащих компонент в смеси 1%CH₄/1%NH₃/98%H₂ ГХОГН реактора для тех же условий, что и на рисунке 2.21.

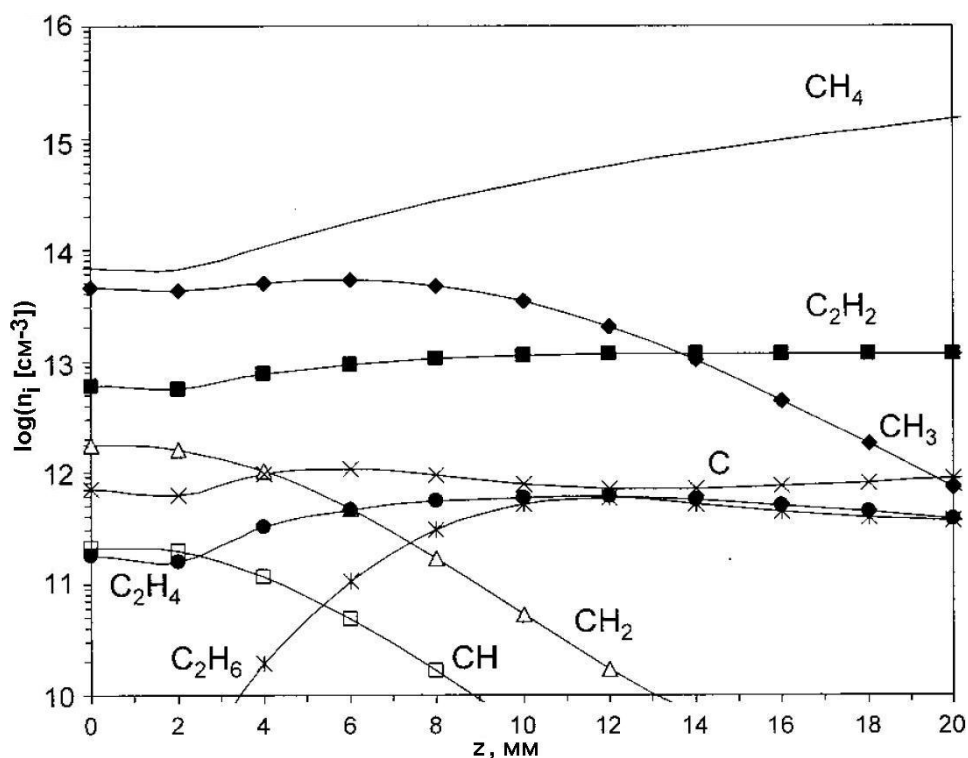


Рис. 2.24. Расчетные (по 3-D модели) профили C_xH_y компонент в смеси 1%CH₄/1%NH₃/98%H₂ ГХОГН реактора для тех же условий, что и на рисунке 2.21.

Зависимости концентраций компонент от температуры ГН. С использованием формулы (33) для температурной зависимости каталитического источника $Q(T_f, \%NH_3)$ была проведена серия расчетов для двух смесей (1%CH₄/H₂ и 1%CH₄/1%NH₃/H₂) и диапазона температур ГН $T_f=2100-2700$ К. Результаты расчетов концентраций H и CH₃ сравнивались с поведением относительных концентраций этих компонент, измеренных (методом REMPI) на расстоянии $d=4$ мм от нижнего края горячей спирали (диаметр спирали ГН в экспериментах был 3 мм). Как видно из рис. 2.25 и 2.26, хорошее согласие во всем диапазоне температур достигнуто при использовании одного подгоночного параметра для каждой серии, $Q(2573, 0\%NH_3)$ и $Q(2573, 0\%NH_3) \times f(1\%NH_3)$, соответственно.

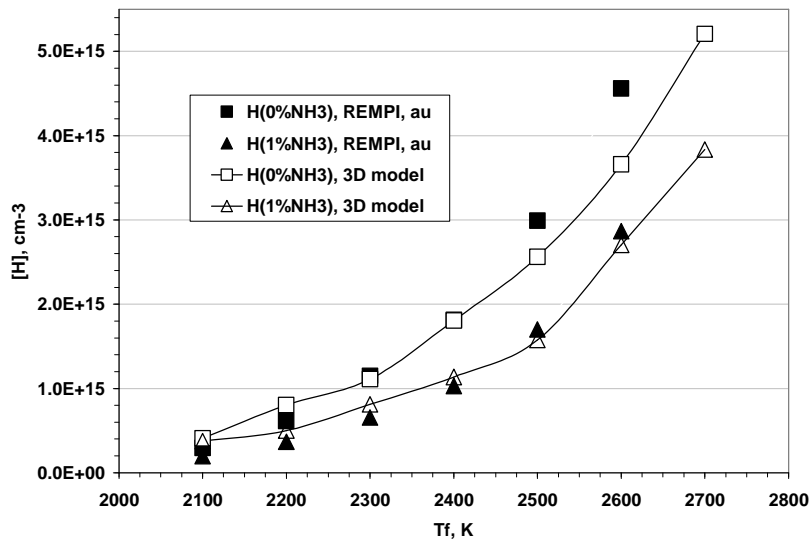


Рис. 2.25. Экспериментальные относительные (сплошные символы) и расчетные абсолютные (открытые символы) концентрации $[H](d=4$ мм) как функции температуры нити T_f и доли NH_3 (0% или 1%), добавленной в 1%CH₄/H₂ смесь. Давление $p=20$ Тор, скорость прокачки 100 sccm.

Концентрация CH₃ при высоких температурах достигает насыщения (без аммиака при $T_f=2600-2700$ К) или локального максимума (с $NH_3=1\%$ при $T_f \sim 2500$ К). Такое поведение в H/C смесях хорошо известно и объясняется возрастающей при высоких T_f конверсией $CH_x \rightarrow C_2H_y$ [178]. В смеси 1%CH₄/1%NH₃/H₂ добавляется и становится доминирующей конверсия $CH_x \rightarrow HCN$, как показали расчеты по разработанной 3-D модели. Эти конверсии наглядно проявляются в поведении основных компонент с ростом T_f , представленном на рис. 2.27 для базовых смесей, 1%CH₄/H₂ и 1%CH₄/1%NH₃/H₂.

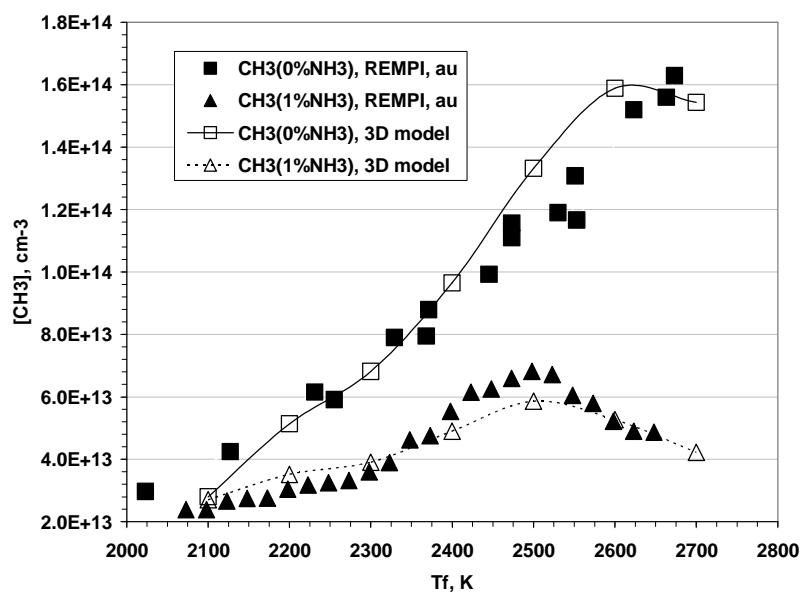


Рис. 2.26. Экспериментальные относительные (сплошные символы) и расчетные абсолютные (открытые символы) концентрации $[CH_3]$ ($d=4$ мм) как функции температуры нити T_f и доли NH_3 (0% или 1%), добавленной в 1% CH_4/H_2 смесь. Давление $p=20$ Тор, расход газа 100 ссст.

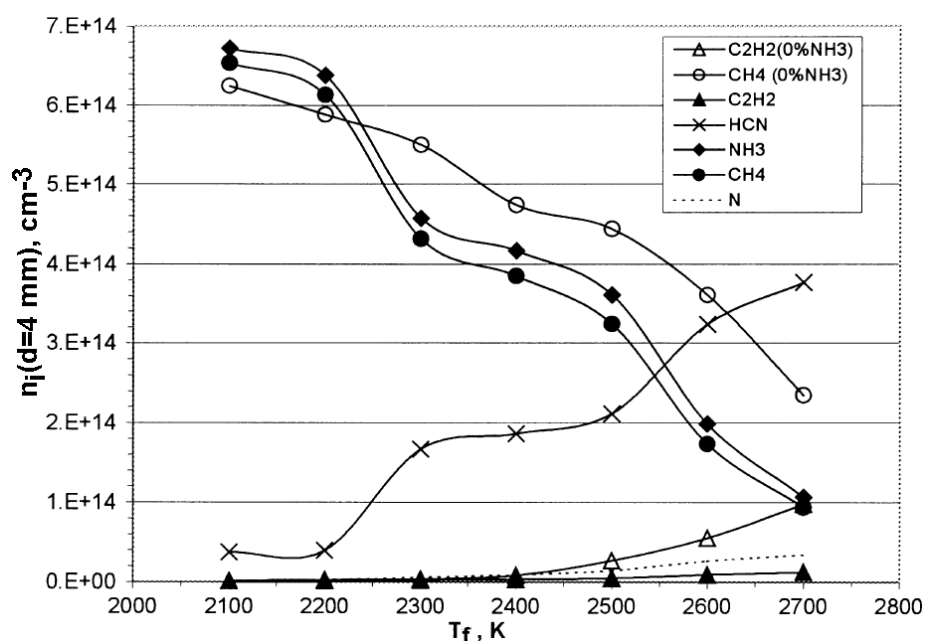


Рис. 2.27. Расчетные концентрации компонент на расстоянии $d=4$ мм от ГН для диапазона температур ГН $T_f=2100-2700$ К. Открытые символы – концентрации CH_4 и C_2H_2 , рассчитывавшиеся для смеси 1% CH_4/H_2 , остальные результаты – для 1% $CH_4/1\%NH_3/H_2$.

2.4.3. Сравнение экспериментальных и расчетных распределений концентраций NH

Еще одним строгим тестом 3-D модели явились экспериментальные измерения линейной плотности NH по поглощению лазерного излучения (~ 336 нм, удвоенная частота излучения лазера на красителях (dye laser)) как функции доли $NH_3=1-10\%$ в смеси 1% CH_4/H_2 . Поскольку концентрация поглотителя – $NH(v=0,J)$, (v,J – колебательный и вращательный уровень выбранной для мониторинга линии поглощения) – распределена неравномерно по длине

поглощения l (его локальная концентрация $[\text{NH}(v=0, J)](y)$ вычисляется по полной концентрации $[\text{NH}](y)$ и газовой температуре $T(y)$, $-l/2 < y < l/2$, y – координатная ось, параллельная оси спирали и лазерному лучу), то методика сравнения требует аккуратного, пространственно разрешенного, вычисления интегрального поглощения αl лазерного излучения на данном поглощательном переходе

$$\alpha l Dv = \int \alpha dv dy = \int [\text{NH}(v=0, J)](y) \int \sigma dv dy = (L/c) \int Dk dv \quad (44)$$

с интегрированием по ширине линии Dv и длине y луча. Здесь $Dk = (1/\tau - c(1-\text{Ref})/L)$ – измеряемая характерная временная константа скорости затухания лазерного излучения при многократном проходе рабочей полости с поглотителем, c – скорость света, Ref – коэффициент отражения зеркал, L – расстояние между зеркалами. Таким образом, характерное поглощение на одном проходе αl , вычисленное в модели по распределению полной концентрации $[\text{NH}](y)$ и температуре $T(y)$, сравнивалась с результатами CRDS измерений (правая часть уравнения (44)) для нескольких линий колебательной полосы (0,0) (с вращательным разрешением спектра) электронного перехода $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$. Результаты такого сравнения пространственных профилей αl (как функции расстояния d от ГН) для двух разных переходов $R_1(J=2)$ и $R_1(J=3)$ [42] приведены на рис. 2.28. Как видно есть неплохое согласие, как по абсолютным значениям, так и по пространственным профилям.

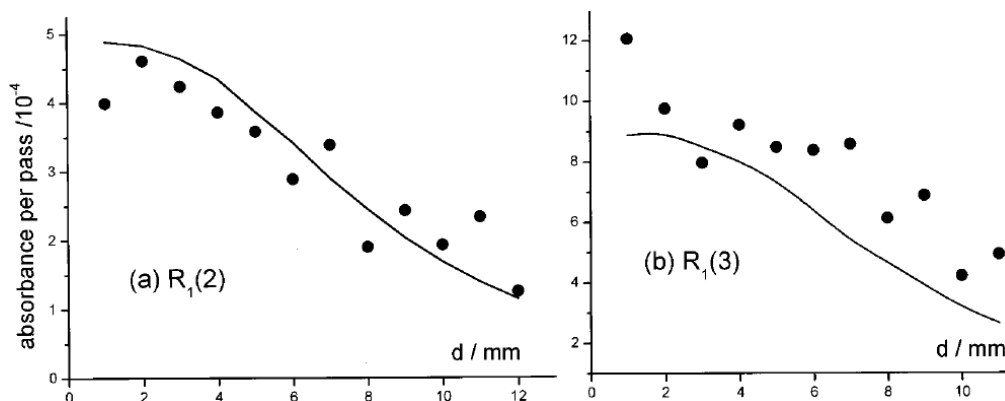


Рис. 2.28. Измеренные и расчетные (сплошные кривые) профили поглощения за проход αl в $R_1(J=2)$ и $R_1(J=3)$ переходах полосы $\text{NH}(A^3\Pi, v=0 - X^3\Sigma^-, v=0)$. Смесь 1% $\text{CH}_4/5\% \text{NH}_3/\text{H}_2$, расход 100 sccm, давление 20 Тор, $T_f=2473$ К, d – расстояние от нити.

Второй сравнительный тест был проведен для зависимости от доли NH_3 ($y=1-10\%$) для одного расстояния $d=2$ мм, $p=20$ Тор и постоянной мощности нагрева нити 85 Вт [42]. 3-D расчеты проводились со следующими параметрами каталитической диссоциации Q и скачка температуры у нити $T_f - T_{nf}$ (температуры газа у нити T_{nf}) [42]:

$Q=1.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf}=2020$ К для $y=1\%$; $Q=1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf}=2010$ К для $y=2\%$; $Q=7.7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf}=2000$ К для $y=3\%$; $Q=6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf}=1990$ К для $y=5\%$; $Q=4.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf}=1980$ К для $y=10\%$. Как видно из рис 2.29, рассогласование расчетных и

экспериментальных данных наблюдается при малых долях $\text{NH}_3 \leq 2\%$. Возможно, это связано с реакциями NH_x на поверхности ГН (типа упоминавшихся выше реакций (27-32)), эффект которых (по сравнению с газофазными процессами) наиболее сильно проявляется для малых долей NH_3 .

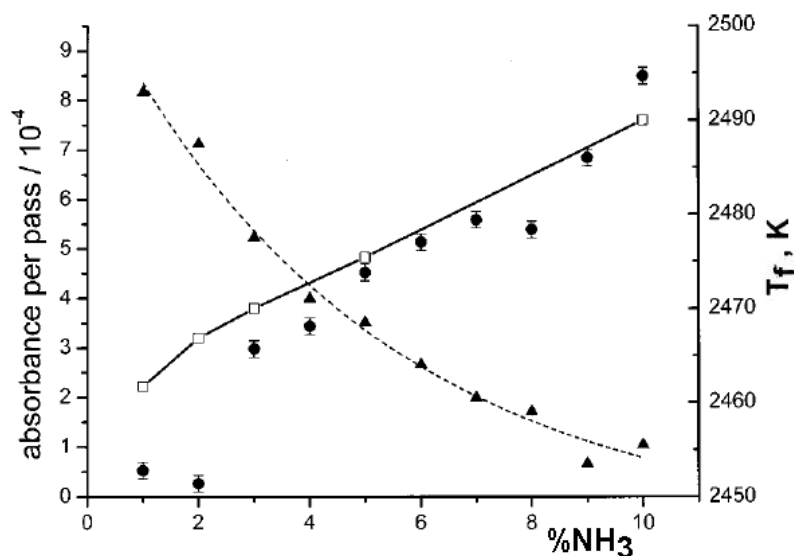


Рис. 2.29. Измеренное (кружки) и расчетное (сплошная кривая) поглощение за проход αl в $R_1(2)$ переходе полосы $\text{NH}(A^3\Pi, v=0 - X^3\Sigma^-, v=0)$ для разного процента NH_3 ($y=1-10\%$) в $1\% \text{CH}_4/y\% \text{NH}_3/\text{H}_2$ смеси. Расстояния от ГН $d=2$ мм, $p=20$ Тор, постоянная мощность нагрева нити 85 Вт. Соответствующее поведение экспериментальной температуры ГН, падающей с $\% \text{NH}_3$, также приведено на рисунке (треугольники, правая шкала).

В заключение этого параграфа следует отметить, что разработанная модель газофазных и поверхностных (на ГН) процессов в ГХОГН реакторе в H/C/N смесях позволила количественно и самосогласованно описать поведение концентраций $[\text{H}]$, $[\text{CH}_3]$ как функций T_f и $\% \text{NH}_3$, линейных плотностей NH как функций z и $\% \text{NH}_3$; выявить ключевые реакции с азотными компонентами: разложение NH_x компонент в H -shifting реакциях, наработка заметных ($>10^{13} \text{ см}^{-3}$) концентраций атомов азота и их роль (благодаря реакциям с CH_3) в конверсии NH_3 и CH_4 в стабильные продукты, такие как HCN .

§2.5. Моделирование реакторов ГХОГН в H/V/C/O смесях. Химический механизм в $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ и $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{H}_2$ смесях с примесью O_2

2.5.1. Каталитические свойства горячей нити в борсодержащих смесях. Диссоциация B_2H_6 . H/V/C/O химический механизм

Активация горячей нитью H/C смесей (например, CH_4/H_2) с добавлением малой доли борсодержащей компоненты (например, 10-1000 ppm B_2H_6) приводит к встраиванию бора в АП, что представляет значительный интерес, так как легирование бором придает алмазной пленке свойства полупроводника p -типа [133]. Изучаются и другие свойства и применения

легированных бором АП [134-138, §1.5]. Все эти приложения требуют надежных рецептов для формирования легированных бором алмазов с контролируемым уровнем легирования, поэтому возникает необходимость для гораздо более полного понимания процессов легирования и Н/В/С химии. Недавние исследования Н/В/С химии в реакторе ГХОСВЧР [120,121], §6.6, показали, что малое количество примеси O_2 (натекание воздуха, примеси в рабочем газе), сопоставимое с концентрацией диборана B_2H_6 , часто используемого в легировании бором АП, может иметь существенное влияние на концентрации BH_x компонент. Отсюда необходимость создания гораздо более сложного, четырех-компонентного, Н/В/С/О химического механизма. Молекулы азота N_2 воздушной примеси значительно более стабильны [36,42], §3.3, чем O_2 , и возможное слабое влияние N_2 на процессы осаждения и легирования АП не рассматривалось в данном параграфе. Одной из задач настоящего параграфа является определение важных реакций газовой фазы Н/В/С химии, каналов конверсий борсодержащих компонент в типичных условиях реактора ГХОГН при легировании бором АП, газовой фазы-поверхностных процессов с участием борсодержащих компонент и эффектов малой примеси кислорода на эти компоненты.

Разработанные в §2.1-§2.2 модели для Н/С смесей должны быть модифицированы, чтобы учесть различные эффекты борных компонент (возможное взаимодействие борных компонент и поверхности нити и стенок реакторов, влияние на каталитические свойства ГН и т.д.), и дополнены расширенной Н/В/С химией (или Н/В/С/О химией, когда примесь воздуха в реакторе из-за натекания и/или примеси в рабочем газе может повлиять на сравнимые по относительному содержанию борные компоненты). Ниже рассматриваются основные этапы разработки модели реактора ГХОГН в Н/В/С(/О) смесях, отталкиваясь от стандартной 2-D(r,z) модели для Н/С смесей и результатов экспериментов в Бристольском реакторе ГХОГН с B_2H_6/H_2 и $B_2H_6/CH_4/H_2$ смесями.

а) Каталитические свойства нити в борсодержащих смесях. Атомы Н, основной источник которых – каталитическая диссоциация H_2 на поверхности ГН, играют важную роль в активации газовой Н/С смеси, инициируя различные превращения внутри и между группами компонент CH_x , C_2H_y , а в Н/В/С/О смесях еще и группами разных $B_xH_yC_{x1}O_z$ компонент [120,121]. Как упоминалось в §2.2, §2.4 и будет детально рассмотрено в главе 3, каталитическая диссоциация H_2 на поверхности ГН зависит от состояния ее поверхности, например, карбидизации, нитридации, а в борсодержащих смесях – боридизации нити (в Бристольском реакторе - танталовой, Та, нити). Как показали эксперименты в этом реакторе ГХОГН [44,51], при добавлении диборана B_2H_6 происходит боридизация Та нити, а при температурах T_f , превышающих температуры плавления бориды тантала $T_{пл}(TaB) \sim 2313$ К и бора $T_{пл}(B) \sim 2350$ К, на поверхности ГН образуется пленка (расплав) бора. Можно ожидать, что такая модификация ГН может отразиться на ее каталитических свойствах. Учесть это можно при наличии

соответствующих экспериментальных измерений относительной концентрации Н атомов. И действительно, эксперименты в Бристольском реакторе показали, что при боридизации меняется температурная зависимость $[N(d=2 \text{ мм})](T_f)$: эффективная энтальпия ΔH образования атомов Н падала ($\Delta H \sim 2.18$ эВ для ТаВ нити против $\Delta H \sim 2.45$ эВ для Та нити) для $T_f < 2400$ К, а при более высоких температурах $T_f > 2400$ К концентрация Н насыщалась и даже наблюдалось падение $[N]$ [188]. Добавление 1% метана (1% CH_4) в рабочую смесь 0.0475% B_2H_6/H_2 приводило к примерно двукратному падению концентрации Н, а прекращение подачи метана приводило к восстановлению исходных $[N]$. Эти и прежние результаты для Н/С смесей (§2.1, §2.2) позволяют получить оценку значений скорости $Q(T_f)$ каталитической диссоциации H_2 на нити для разных T_f и рабочих смесей. В расчетах Бристольского реактора для стандартного давления $p=20$ Тор использовались [51] следующие $Q(T_f)$: $Q(T_f, \text{TaV}) \sim 9 \times 10^{18}$, 3×10^{19} and 4.85×10^{19} атомов/(см² с) для боридизированной нити (ТаВ) при температуре $T_f=2073$, 2300 и 2573 К, соответственно, и $Q(T_f, \text{TaCB})=Q(T_f, \text{TaV})/2$ для карбидизированно-боридизированной нити (ТаСВ).

б) Диссоциация B_2H_6 . Химические механизмы с участием борсодержащих компонент не очень хорошо изучены и далеки от детального понимания и установившихся наборов реакций, например, это касается даже начального процесса – диссоциации диборана B_2H_6 , не говоря уже о более сложных превращениях производных $V_xH_yC_{x1}O_z$ компонент. 60 лет прошло со времени первых детальных экспериментов [189] по термическому разложению B_2H_6 , а установленной и подтвержденной кинетической схемы диссоциации B_2H_6 нет до сих пор [190,191]. Экспериментально при термическом разложении B_2H_6 детектируют множество более высоких V_xH_y компонент (B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , $B_{10}H_{14}$, B_5H_9 и других) [190], а теоретически предложены ряд механизмов диссоциации без детальной информации о коэффициентах скорости реакций $k(T)$ (и их зависимостей от температуры $k(T)$) [191,192] или с $k(T)$ пригодными в узком температурном диапазоне [190,193]. Для моделирования реакторов ГХОГН и ГХОСВЧР в Н/С смесях с добавками B_2H_6 необходима информация о коэффициентах диссоциации B_2H_6 в столкновениях с различными компонентами смеси. Для получения такой информации были использованы данные экспериментов Кларка и Пиза [189] по временной динамике степени разложения в замкнутом сосуде диборана $x=[B_2H_6(t)]/[B_2H_6(0)]$ в B_2H_6 и его смесях с H_2 и N_2 для разных температур ($358 < T < 438$ К) и давлений ($p \sim 20-300$ Тор), а также предложенные в этой и других работах [191,193] реакции начальных стадий механизма диссоциации. После серии нульмерных расчетов была установлена следующая кинетическая схема (Таблица 2.5), не противоречащая экспериментальным данным (здесь нумерация реакций своя, отдельная от предыдущих параграфов главы).

Таблица 2.5. Кинетическая схема диссоциации B_2H_6 .

i	Реакции	k_0i	bi	E_i
1	$B_2H_6 + M \leftrightarrow BH_3 + BH_3 + M$	2.5E+17	0	33800
2	$B_2H_6 + BH_3 \leftrightarrow B_3H_7 + H_2$	2.0E+11	0	8700
3	$B_3H_7 + B_2H_6 \rightarrow B_4H_{10} + BH_3$	1.76E+17	0	20660

Здесь для коэффициентов скорости реакций $k_i = k_0i \cdot T^{bi} \cdot \exp(-E_i/(RT))$ используются единицы см, с, моль, калория, так, что единицы двухчастичных реакций $k_i[\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$ ($=k_i[\text{см}^3/\text{с}] \cdot N_A$), где число Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ и универсальная газовая постоянная $R = 1.98726$ кал/(моль·К). Для термодимических данных бор-содержащих компонент имеется более обширная информация в разных базах данных [164,194,195], не всегда согласующаяся друг с другом [120]. Скорости обратных реакций вычислялись по согласованному набору термодимических данных вовлеченных компонент [120]. Столкнувшийся партнер M (третье тело) в реакциях $i=1$ и $i=-1$ в данных экспериментах это главным образом $M=B_2H_6$, а эффективность диссоциации B_2H_6 в столкновениях с H_2 и N_2 должна быть существенно ниже, чем с $M=B_2H_6$, так как в экспериментах [189] было выявлено, что добавление к начальной концентрации B_2H_6 сравнимого количества азота не влияет на скорость диссоциации, а добавление водорода ощутимо замедляет диссоциацию B_2H_6 . Кроме того, было показано, что скорость R_{loss} разложения B_2H_6 имеет порядок 1.5 по концентрации B_2H_6 $R_{loss} = d[B_2H_6(t)]/dt \approx [B_2H_6(t)]^{1.5} \cdot K(T)$ и установлена температурная зависимость $K(T)[\text{см}^{1.5}/\text{с}] \approx 13.66 \cdot \exp(-25590/(RT))$ [193], подтвердившаяся в более широком температурном диапазоне в серии разных экспериментов [190,193].

Для описания всех этих экспериментальных данных были проведены серии расчетов химической кинетики с варьируемыми параметрами коэффициентов реакций (1)-(3). Энергия активации E_1 первой реакции полагалась равной энтальпии реакции [120], а подобранные энергии E_2 и E_3 оказались заметно выше энтальпий соответствующих реакций. Обратная реакция (-3) сознательно не учитывалась, косвенно учитывая возможность дальнейшей конверсии B_4H_{10} в более сложные B_xH_y . Результаты расчетов начальной стадии термического разложения B_2H_6 приводятся ниже для двух экспериментальных условий [189] с начальной температурой $T=376.5$ К и начальными давлениями $p(B_2H_6)=102.9$ Тор, $p(H_2)=0$ (эксперимент диборан без водорода) и $p(B_2H_6)=101.3$ Тор, $p(H_2)=159.4$ Тор (эксперимент в диборане с водородом). Коэффициенты k_i (в единицах $\text{см}^3/\text{с}$ для двухтелных и $\text{см}^6/\text{с}$ для трехтелных реакций) и расчетные скорости реакций R_i (в единицах $\text{см}^3/\text{с}$) на момент времени $t=3600$ с приведены в Таблице 2.6. Концентрации компонент n_j на момент времени $t=3600$ и использованные энтальпии образования компонент ΔH_f приведены в Таблице 2.7.

Таблица 2.6. Значения коэффициенты k_i (в единицах $\text{см}^3/\text{с}$ для двухтельных и $\text{см}^6/\text{с}$ для трехтельных реакций) и расчетные скорости реакций R_i (в единицах $\text{см}^{-3}/\text{с}$) на момент времени $t=3600$ для двух экспериментов по диссоциации B_2H_6 [189].

	Начальные условия, $T=376.5 \text{ K}$		$p(\text{B}_2\text{H}_6)=102.9 \text{ Тор},$ $p(\text{H}_2)=0$	$p(\text{B}_2\text{H}_6)=101.3 \text{ Тор},$ $p(\text{H}_2)=159.4 \text{ Тор}$
i	Реакции	k_i	$R_i[\text{см}^{-3}/\text{с}]$	$R_i[\text{см}^{-3}/\text{с}]$
1	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{M} \rightarrow \text{BH}_3 + \text{BH}_3 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{-26}$	$5.57 \cdot 10^{10}$	$6.24 \cdot 10^{10}$
-1	$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$7.1 \cdot 10^{-34}$	$5.67 \cdot 10^{10}$	$6.25 \cdot 10^{10}$
2	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	$3.0 \cdot 10^{-18}$	$4.07 \cdot 10^{13}$	$4.39 \cdot 10^{13}$
-2	$\text{B}_3\text{H}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + \text{BH}_3$	$4.0 \cdot 10^{-19}$	$3.00 \cdot 10^{12}$	$3.04 \cdot 10^{13}$
3	$\text{B}_3\text{H}_7 + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{B}_4\text{H}_{10} + \text{BH}_3$	$3.0 \cdot 10^{-19}$	$3.77 \cdot 10^{13}$	$1.36 \cdot 10^{13}$

Таблица 2.7. Концентрации компонент n_j на момент времени $t=3600$ и использованные энтальпии образования компонент ΔH_f для тех же экспериментальных режимов, что и в Таблице 2.6.

НУ, $T=376.5 \text{ K}$	$p(\text{B}_2\text{H}_6)=102.9 \text{ Тор},$ $p(\text{H}_2)=0$	$p(\text{B}_2\text{H}_6)=101.3 \text{ Тор},$ $p(\text{H}_2)=159.4 \text{ Тор}$	
компонента j	$n_j(t=3600 \text{ с}), \text{ см}^{-3}$	$n_j(t=3600 \text{ с}), \text{ см}^{-3}$	$\Delta H_f(298\text{K}), \text{ kcal/mol}$
B_2H_6	$2.36 \cdot 10^{18}$	$2.5 \cdot 10^{18}$	10.2
BH_3	$5.82 \cdot 10^{12}$	$5.94 \cdot 10^{12}$	22.0
B_3H_7	$5.36 \cdot 10^{13}$	$1.82 \cdot 10^{13}$	28.7
B_4H_{10}	$1.39 \cdot 10^{17}$	$4.93 \cdot 10^{16}$	15.8
H_2	$1.39 \cdot 10^{17}$	$4.14 \cdot 10^{18}$	0

Как оказалось, система реакций (1)-(3) с коэффициентами $k(T)$ из Таблицы 2.6, 2.6 и термохимическими данными [120,164, Таблица 2.7] позволяет весьма успешно описывать наблюдаемую начальную стадию термического разложения B_2H_6 при использовании энтальпии образования B_3H_7 ($\Delta H_f(298 \text{ K})=28.7 \text{ kcal/mol}$), меньшей, чем $\Delta H_f(298 \text{ K})=30.7 \text{ kcal/mol}$ [195] и $\Delta H_f(298 \text{ K})=30.2 \text{ kcal/mol}$ [193]. Эксперимент без водорода дает за время 3600 секунд степень разложения $x=[\text{B}_2\text{H}_6(t=3600 \text{ с})]/[\text{B}_2\text{H}_6(t=0)]=0.905$, а соответствующий расчет $x=0.895$. Как видно из расчетов (Таблица 2.6), в рассматриваемом механизме (Таблицы 2.5,2.7) диссоциация B_2H_6 идет (кроме самого начала процесса $t<0.1 \text{ с}$) за счет реакций B_2H_6 с BH_3 (реакция 2) и B_3H_7 (реакция 3). Кроме того, из анализа скоростей реакций следует, что $[\text{BH}_3] \sim [\text{B}_2\text{H}_6]^{0.5}$ (из равновесия $R_1 \approx R_{-1}$), а скорость разложения

$$R_{\text{loss}} \approx 2 \times (k_1/k_{-1})^{0.5} \times [\text{B}_2\text{H}_6]^{1.5} \times k_2 / (1 + k_{-2}[\text{H}_2] / (k_3[\text{B}_2\text{H}_6])).$$

При малом отношении концентраций $[\text{H}_2]/[\text{B}_2\text{H}_6] \ll 1$ скорость разложения B_2H_6 приближенно равна $R_{\text{loss}}[\text{см}^{-3}/\text{с}] \approx [\text{B}_2\text{H}_6]^{1.5} \times K(T)$, где $K(T) \approx 2 \times k_2 \times (k_1/k_{-1})^{0.5} \approx 15.46 \cdot \exp(-25600/(RT))$ близка к экспериментальной зависимости $K(T)[\text{см}^{1.5}/\text{с}] \approx 13.66 \cdot \exp(-25590/(RT))$ [193]. Также, как видно из Таблиц 2.6 и 2.7, использованная кинетическая схема позволяет описать и наблюдаемое замедление диссоциации B_2H_6 при добавлении H_2 к B_2H_6 . Так, эксперимент с водородом ($p(\text{B}_2\text{H}_6)=101.3 \text{ Тор}, p(\text{H}_2)=159.4 \text{ Тор}$) дает степень разложения $x=[\text{B}_2\text{H}_6(t=3600$

с)]/[B₂H₆(0)]=0.945, а соответствующий расчет $x=0.962$. Как видно из Таблицы 2.6, механизм замедления диссоциации B₂H₆ при добавлении водорода связан с возрастанием скорости реакции R₂ и, как результат, замедлением скорости образования B₃H₇, B₄H₁₀ и, следовательно, замедления разложения B₂H₆.

Что касается других компонент – столкновительных партнеров М в реакции (1), то моделирование различных экспериментальных условий в реакторе ГХОГН дает косвенные указания на наличие диссоциации B₂H₆ в реакциях с Н атомами и, возможно, с углеводородными компонентами, правда, с заметно меньшими (примерно на порядок) эффективностями, чем на B₂H₆. Реакция с Н атомом может идти с образованием нестабильной компоненты ВН₄: B₂H₆ + Н → ВН₄ + ВН₃ → ВН₃ + ВН₃ + Н. Реакция диссоциации на Н₂, если она и идет, то с очень малой эффективностью $\eta < 0.001$, как следовало из расчетов ГХОГН. В итоге при моделировании реактора ГХОГН использовались следующие коэффициенты скорости диссоциации $k \times \eta$ и эффективности η (enhancement factor) диссоциации на разных компонентах М:



M=B₂H₆ ($\eta=1$), Н($\eta=0.05$), СН₄($\eta=0.1$), С₂Н₂($\eta=0.1$)

Диссоциации B₂H₆ (также как и других, более высоких В_хН_у) требует дальнейших исследований. В холодной зоне реактора могут наблюдаться не только B₂H₆, но и более высокие компоненты В_хН_у. Но это перераспределение В_хН_у компонент ($x > 1$), также как неопределенности в коэффициентах их диссоциации, к счастью, не столь критичны для результатов моделирования, поскольку практически все диффундирующие в горячую зону молекулы B₂H₆ (или более сложные В_хН_у) разлагаются там. В реакторах ГХО работает как основная диссоциация фактически только реакция (1) с различными столкновительными партнерами и полная скорость разложения B₂H₆ в реакторах ГХОГН и ГХОСВЧ ограничивается диффузией B₂H₆, а не скоростями диссоциации. Вариации скорости диссоциации $k_{\text{dis}}(T)$ будут вызывать возмущение пространственного распределения источников ВН_х (например, ВН₃). Но, как показали расчеты с различными $k_{\text{dis}}(T)$, это не приводит к серьезным возмущениям абсолютных значений концентраций ВН_х.

в) Н/В/С/О химический механизм. Экспериментальное исследование химии борсодержащих компонент – сложная проблема, вызывающая массу затруднений из-за чрезвычайно высокой реакционной способности, взрывоопасности и вредности борсодержащих компонент. С самого начала возникает необходимость собирать и анализировать не очень обширные и не всегда надежные данные о Н/В/С/О термохимии и химической кинетике, полученные в предыдущих исследованиях в различных условиях, которые, как правило, далеки от типичных условий ГХОГН. К ним относятся исследования горения боранов (В_хН_у) в поисках высокоэффективного

топлива, в том числе ракетного [196-198], исследования в СВЧ плазме [120,121,142,199,200], теоретические исследования различных $B_xH_yC_{x1}O_z$ компонент, их структуры и реакций с H , H_2 , H_xO_y и C_xH_y компонентами [196-198,201,202], обсуждавшаяся выше B_2H_6 диссоциация (в B_2H_6 и B_2H_6/H_2 смеси) [189,193].

Первая попытка исследования Н/В/С химии в реакторе ГХОГН была предпринята в работе [44]. Но более полно и последовательно химический механизм в Н/В/О и Н/В/С/О смесях был развит в обширном комплексном экспериментально-теоретическом исследовании процессов в реакторе ГХОСВЧР при широкой вариации состава рабочих смесей и параметров СВЧ разряда (и подробно описан в главе 6, §6.6 и [120,121]). Как было выяснено при изучении реактора ГХОСВЧР, основные превращения стартуют с термической диссоциации B_2H_6 в плазменной и внеплазменной зонах, образующиеся BH_3 служат источником других BH_x компонент в результате быстрых Н-shifting реакций $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$. Сложный пространственный баланс BH_x компонент достигается за счет их диффузионного переноса, осаждения на стенках реактора, их дальнейших превращений в газовой фазе и сохранения в более стабильных $H_xB_yC_zO_{z1}$ компонентах, таких как HBO , H_2BO , H_3COBH_2 , $CH_2CH_2BH_2$ и $CH_3CH_2BH_2$. Были выявлены следующие ключевые механизмы конверсии борных компонент:

$BH_x \leftrightarrow H_yBC_z$ (с участием C_2H_2 и C_2H_4);

$BH_x \rightarrow H_yBO \rightarrow H_zCOBH_y \rightarrow BH_x$ (с участием или активацией посредством таких компонент, как H_2O , CH_x и/или H).

Эти Н/В/С и Н/В/С/О механизмы, развитые в условиях ГХОСВЧР, были встроены в существующие 2-D(r,z) и 3-D(x,y,z) модели реакторов ГХОГН для определения и изучения важных реакций и конверсий компонент в типичных условиях ГХОГН [51]. Развитая химия используется здесь для случая термической (без плазмы) активации, проходя тем самым дополнительную проверку. Основные реакции, использованные для расчета Н/В/С/О смесей, приведены в §6.6. Н/В/С механизм учитывал 112 прямых и обратных реакций для 23 компонент (H , H_2 , CH_x ($x = 0-4$), C_2H_y ($y=0-6$), BH_x ($x=0-3$), B_2H_6 , $CH_2CH_2BH_2$ и $CH_3CH_2BH_2$). Н/В/С/О химический механизм дополнялся реакциями с участием HBO , H_2BO , O_2 , O , OH , H_2O , CO , H_xCO , H_xCCO , $x = 1,2$, и H_xCOBH_2 ($x \leq 3$) и включал в себя 276 (прямых и обратных) реакций.

2.5.2. Моделирование процессов в Н/В/С и Н/В/С/О смесях реактора ГХОГН. Экспериментальное поведение концентрации атомов бора

Далее с использованием развитой 2-D(r,z) модели (менее затратной, чем 3-D модель, с точки зрения времени счета) моделируются условия экспериментов Бристольского университета в их реакторе ГХОГН (более подробно описанном в §2.2) в $B_2H_6/CH_4/H_2$ и B_2H_6/H_2 смесях в стандартных условиях осаждения МКАП. В этих экспериментах в отсутствии подложки пространственные профили относительной концентрации атомов бора В и водорода

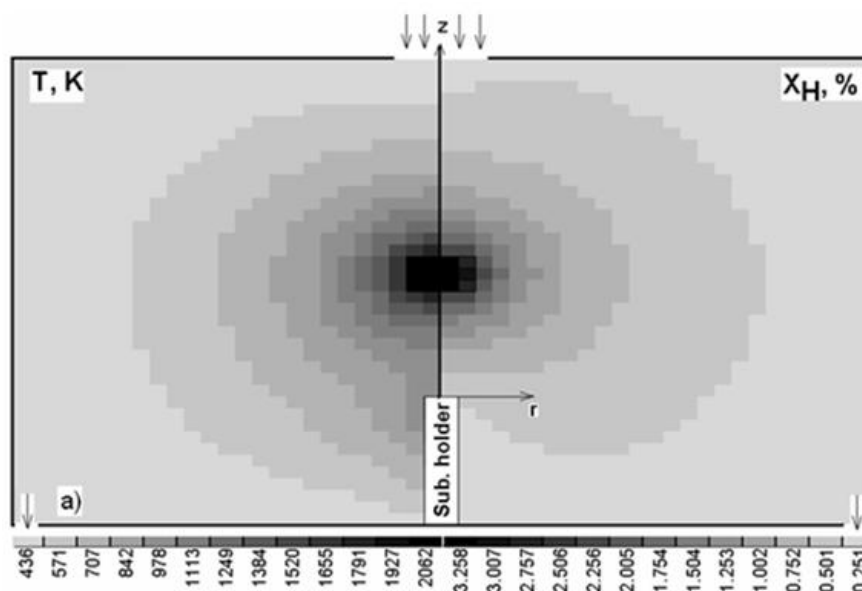
Н измерялись методом многофотонной ионизации (resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI [26]) в различных смесях как функции параметров реактора: материала ГН и ее температуры T_f , давление газа p , отношение B_2H_6/H_2 , доли CH_4 в смеси [44,51,188].

Большинство расчетов в настоящем параграфе выполнено для трех температур ГН $T_f = 2073, 2300$ и 2573 К и следующих базовых условий: давление $p = 20$ Тор, расход метана $F(CH_4) = 0$ или 1 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту), $F(H_2) = 99$ sccm, $F(B_2H_6) = 0.0475$ sccm, температура подложки $T_s = 1073$ К. Модельная камера реактора, представленная в цилиндрической системе координат с осью z , параллельной направлению потока газа, соответствовала ограниченной центральной части реального реактора ГХОГН Бристольского университета. Объем модельного реактора был ограничен в радиальном и вертикальном направлениях, соответственно, $0 < r < 2.5$ см и $-1 < z < 3$ см, где точка ($r=0, z=0$) соответствовала центру подложки (рис. 2.30а). Размер ячеек сетки в модели был одинаков по оси r и z : $dr=dz=0.1$ см. Подложкодержатель малого радиуса $R_s=0.1$ см ($r \leq R_s, -1 \text{ см} < z < 0$), на котором располагалась тонкая подложка, вводились в этой серии расчетов для того, чтобы получить представление о распределении компонент над подложкой, и с другой стороны, чтобы минимально возмущать распределения температуры и концентраций компонент при сравнении с экспериментальными профилями атомов В, измеряемыми в отсутствие подложкодержателя. Входное отверстие ($r < 0.3$ см, $z = 3$ см) и выходное кольцо ($2.3 < r < 2.5$ см, $z = -1$ см) определяли области ввода и откачки газа в модельном реакторе. Температура стенок реактора предполагалась постоянной $T_{\text{wall}} = 300$ К.

Цилиндрическая симметрия предполагает, в лучшем случае приближенное представление геометрии реальной спиралевидной ГН (катушки диаметром $d_w \sim 0.3$ см из 7 витков, длина катушки $L_w = 0.8$ см, диаметр танталовой нити 0.025 см), обеспечивая приближенно одинаковую площадь геометрической поверхности горячей нити области $S_{\text{hot}} \sim 0.57$ см². В модели область ГН была заключена в цилиндр $r < 0.2$ см и $1 < z < 1.3$ см. Дополнительные расчеты с другой модельной геометрией нити (цилиндром, параллельным оси z , с длиной и диаметром, соответствующими размерам экспериментальной спирали) показали, что профили концентрации атомов В зависят в основном от расстояния d от горячей нити, а не от детальной геометрии нити, тем самым позволяя проводить в модельной геометрии сравнение с экспериментальными профилями атомов В. В ячейках сетки численной схемы, соответствующих виткам ГН, задавались переменные источники - мощности тепловыделения. Их значения в процессе счета выходили на стационарные значения, обеспечивающие заданную температуру газа у поверхности нити $T(d=0) = T_f - \Delta T$. Оценка скачка температур ΔT между температурой нити и температурой газа у поверхности ГН с помощью экспериментальных данных и формулы Смолуховского [168] с коэффициентом аккомодации $a(H_2) \sim 0.3-0.4$ [169]

дает значения $\Delta T \sim 250-450$ К. В расчетах в этом разделе использовалось значение $\Delta T \sim 250$ К (о скачке температуры подробнее в §2.2 и главе 3). Используя развитую 2-D модель и описанную выше постановку задачи, были проведены расчеты тепло- и массопереноса, Н/В/С и Н/В/С/О химии для различных параметров реактора ГХОГН.

Результаты расчетов в Н/В/С смесях. Результаты 2-D моделирования в 0.0475% $B_2H_6/1\%$ CH₄/H₂ смеси для $T_f = 2300$ К, $T(d=0)=2050$ К иллюстрируют 2-D(r,z) распределения газовой температуры и мольной фракции Н атомов (рис. 2.30а), а также концентраций атомов В и молекул B_2H_6 (рис. 2.30б). B_2H_6 молекулы, диффундирующие из холодных пристеночных областей в горячую область вокруг ГН, разлагаются термически, производя две молекулы BH_3 . Эти первичные продукты далее посредством Н-shifting реакций $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$ ($x=3,2,1$) превращаются в "активные" бор-содержащие компоненты, такие как В, ВН и BH_2 . Н-shifting реакции обеспечивают быструю интерконверсию между различными BH_x ($x=0-3$), зависящую от локальных условий: $[H]$, $[H_2]$ и $T(r,z)$. Условия в области ГН – подложка способствуют смещению равновесия в пользу атомов В. Атомы бора и, вероятно, другие радикалы BH_x ($x < 4$) могут встраиваться в растущую алмазную пленку и осаждаться на стенках реактора и на нити [44,51]. Расчеты с различными вероятностями γ_{wall} ($0 \leq \gamma_{wall} \leq 1$) гибели BH_x ($x=0-2$) на стенках реактора показывают, что осаждение бора на стенках, наблюдавшееся также в реакторе ГХОСВЧР [120], влияет на относительные профили и абсолютные концентрации BH_x компонент.



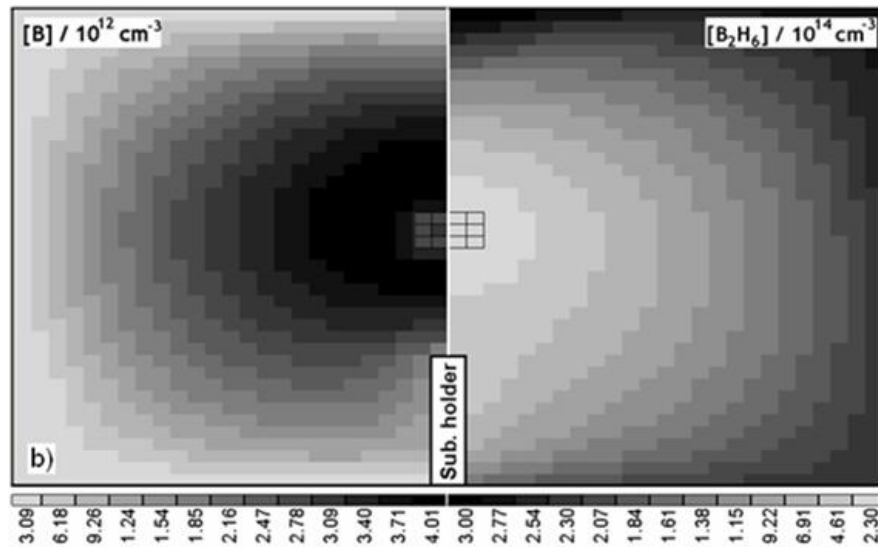


Рис. 2.30. Расчетные 2-D(r,z) распределения газовой температуры T и мольной фракции B атомов (a), концентраций атомов B и молекул B_2H_6 (b) в 0.0475% $B_2H_6/1\%$ CH_4/H_2 смеси для $T_f = 2300$ К, $T(d=0)=2050$ К.

Расчетные концентрации атомов B в зависимости от температуры горячей нити T_f , расстояния d от нити, наличия или отсутствия метана (1% CH_4) в смеси 0.0475% B_2H_6/H_2 , возможных процессов гибели борных компонент на поверхности нити и стенок реактора сравниваются на рис. 2.31 с экспериментальными измерениями атомов бора. Здесь вероятности гибели на стенках были следующими: $\gamma_{wall}=0.1$ для BH_x ($x=0-2$) [51], $\gamma_{wall}=0.00001$ для BH_3 и $\gamma_{wall}=0$ для остальных компонент. Подобный экспериментальному спад концентрации атомов B к стенке могут обеспечить и меньшие, но не нулевые, вероятности $\gamma_{wall}(BH_x, x=0-2) \leq 0.1$. Расчеты с $\gamma_{wall}=0$ приводят к монотонно растущему (с удалением от нити) профилю атомов B .

Что касается зависимости $[B]$ от T_f , то модель может воспроизвести экспериментально наблюдаемое при $T_f > 2350$ К падение $[B]$ только при заметном увеличении вероятности γ_f гибели атомов B на поверхности ГН при температурах T_f , превышающих температуры плавления боридов тантала $T_{пл}(TaB) \sim 2313$ К и бора $T_{пл}(B) \sim 2350$ К [44,51]. В качестве иллюстрации этого эффекта на рис. 2.31б приведены концентрации $[B]$ для $T_f = 2573$ К ($T(d=0)=2323$ К), рассчитанные для $\gamma_f=0$ и 1. Последние две кривые на рис. 2.31б для метансодержащей смеси и двух температур ГН, $T_f=2300$ К, $\gamma_f=0$ и $T_f = 2573$ К, $\gamma_f=1$, соответственно, успешно воспроизводят экспериментально наблюдаемое, примерно двукратное падение $[B(d=0.3 \text{ см})]$ при вводе 1% CH_4 ($F(CH_4) = 1$ sccm) в 0.0475% B_2H_6/H_2 смесь [44].

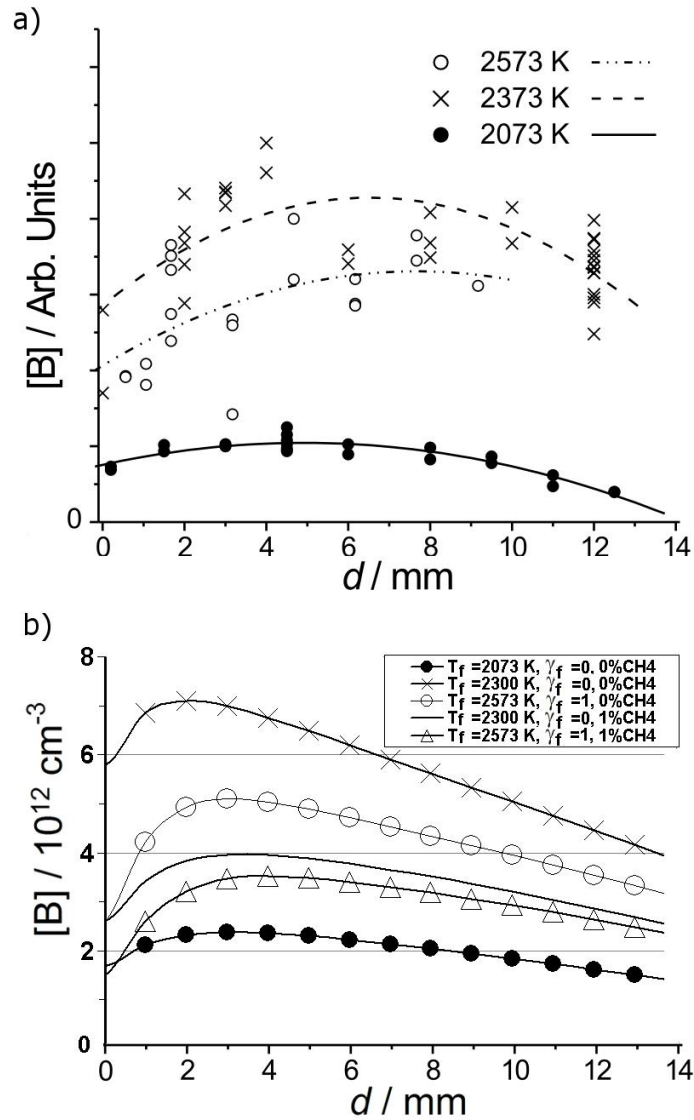


Рис. 2.31. Расчетные (b) концентрации атомов В в зависимости от T_f , расстояния d от нити, наличия или отсутствия метана (1% CH₄) в смеси 0.0475% B₂H₆/H₂, вероятности гибели γ_f атомов бора на поверхности нити. Приведены также (a) экспериментально измеренные относительные концентрации атомов бора в смеси 0.0475% B₂H₆/H₂.

Результаты расчетов в Н/В/С/О смесях. Предварительные расчеты влияния O₂ примеси при ее концентрации 100 ppm, много меньшей, чем доля B₂H₆~475 ppm в базовой смеси 0.0475% B₂H₆/H₂, показали конверсию BN_x компонент в H_yBO ($y=1,2$) (главным образом за счет реакций В атомов с H₂O). Но концентрации В атомов заметно снижаются только при сравнимых долях кислорода и диборана, $F(\text{O}_2) \sim F(\text{B}_2\text{H}_6)$. Поэтому эффект примеси O₂ будет далее рассмотрен для смеси 0.01% B₂H₆/0.01% O₂/1% CH₄/H₂, температуры $T_f=2300 \text{ K}$, $T(d=0)=2050 \text{ K}$ и $\gamma_f=0$. В Таблицах 2.8 и 2.9 показаны расчетные концентрации компонент над подложкой ($r=0$, $z=0.5 \text{ mm}$) и вблизи ГН для этих условий и, для сравнения, в рассмотренной выше безкислородной смеси 0.0475% B₂H₆/1% CH₄/H₂ для $T_f = 2300 \text{ K}$, $T(d=0)=2050 \text{ K}$, $\gamma_f=0$ и $T_f = 2573 \text{ K}$, $T(d=0)=2323 \text{ K}$, $\gamma_f=1$.

Таблица 2.8. Расчетные концентрации компонент над подложкой ($r=0$, $z=0.5$ мм) для трех условий ГХОГН: смесь с примесью кислорода $0.01\% \text{B}_2\text{H}_6/0.01\% \text{O}_2/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$, температура ГН $T_f = 2300$ К, вероятность гибели атомов бора на ГН $\gamma_f=0$ и безкислородная смесь $0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$ для $T_f = 2300$ К, $\gamma_f=0$ и $T_f = 2573$ К, $\gamma_f=1$.

T_f , К	2300	2300	2573
Смесь	$0.01\% \text{B}_2\text{H}_6/0.01\% \text{O}_2/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$	$0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$	$0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$
H	6.03E+14	6.05E+14	7.93E+14
CH ₃	1.49E+13	1.49E+13	2.45E+13
C ₂ H ₂	6.54E+12	5.40E+12	1.72E+13
CH ₂	4.73E+09	4.75E+09	1.26E+10
CH ₂ (S)	8.23E+07	8.27E+07	2.17E+08
CH	1.02E+08	1.02E+08	3.52E+08
C	3.18E+08	3.21E+08	1.92E+09
C ₂ (a)	3.00E+07	2.99E+07	2.32E+08
C ₂ (X)	5.28E+04	5.27E+04	4.64E+05
C ₂ H	1.70E+05	1.44E+05	9.19E+05
C ₂ H ₆	1.90E+12	2.01E+12	2.34E+12
C ₂ H ₄	1.64E+12	1.58E+12	3.10E+12
C ₂ H ₅	8.12E+09	8.50E+09	1.19E+10
C ₂ H ₃	1.36E+10	1.18E+10	3.38E+10
B ₂ H ₆	5.59E+12	2.69E+13	2.09E+13
BH ₃	8.88E+10	3.45E+11	1.52E+11
BH ₂	3.86E+08	1.50E+09	9.18E+08
BH	5.78E+08	4.60E+09	4.54E+09
B	1.07E+11	1.73E+12	1.76E+12
CHCH ₂ BH ₂	2.96E+11	8.06E+11	7.92E+11
CH ₂ CH ₃ BH ₂	6.08E+10	2.39E+11	1.61E+11
CH ₄	9.41E+14	9.41E+14	8.92E+14
H ₂	1.97E+17	1.97E+17	1.93E+17
H _x BO	4.08E+12		
O ₂	2.22E+12		
H ₂ O	3.99E+12		
CO	9.55E+11		
2F(B ₂ H ₆)/F(CH ₄)	0.02	0.095	0.095
[B]/[CH ₃]	0.007	0.12	0.07
G, μm/h	0.16	0.16	0.26

Таблица 2.9. Расчетные концентрации компонент на расстоянии $d=1$ мм от нити для трех условий ГХОГН: смесь с примесью кислорода $0.01\% \text{B}_2\text{H}_6/0.01\% \text{O}_2/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$, температура ГН $T_f = 2300$ К, вероятность гибели атомов бора на ГН $\gamma_f=0$ и безкислородная смесь $0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$ для $T_f = 2300$ К, $\gamma_f=0$ и $T_f = 2573$ К, $\gamma_f=1$.

T_f , К	2300	2300	2573
Смесь	$0.01\% \text{B}_2\text{H}_6/0.01\% \text{O}_2/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$	$0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$	$0.0475\% \text{B}_2\text{H}_6/1\% \text{CH}_4/\text{H}_2$
T, К	1615	1615	1824
H	2.44E+15	2.44E+15	2.98E+15
CH ₃	1.02E+14	1.02E+14	1.07E+14
C ₂ H ₂	9.28E+12	8.76E+12	1.79E+13
CH ₂	1.55E+12	1.55E+12	2.83E+12
CH ₂ (S)	7.25E+10	7.24E+10	1.70E+11
CH	1.29E+11	1.29E+11	2.99E+11

C	6.66E+11	6.66E+11	1.25E+12
C ₂ (a)	1.99E+09	1.99E+09	7.52E+09
C ₂ (X)	1.06E+07	1.05E+07	5.55E+07
C ₂ H	5.95E+08	5.63E+08	4.25E+09
C ₂ H ₆	2.96E+11	2.99E+11	1.02E+11
C ₂ H ₄	3.44E+12	3.42E+12	3.15E+12
C ₂ H ₅	2.64E+10	2.66E+10	2.32E+10
C ₂ H ₃	2.35E+11	2.34E+11	3.49E+11
B ₂ H ₆	1.84E+12	8.78E+12	4.32E+12
BH ₃	3.01E+11	1.50E+12	1.27E+12
BH ₂	1.39E+10	6.92E+10	8.47E+10
BH	4.35E+10	2.70E+11	3.17E+11
B	5.00E+11	3.43E+12	2.60E+12
CHCH ₂ BH ₂	1.19E+11	3.71E+11	3.69E+11
CH ₂ CH ₃ BH ₂	3.75E+10	1.63E+11	1.08E+11
CH ₄	3.14E+14	3.14E+14	2.19E+14
H ₂	1.17E+17	1.17E+17	1.03E+17
H _x BO	1.81E+12		
O ₂	8.84E+11		
H ₂ O	2.49E+12		
CO	4.64E+11		

Анализ этих данных ясно показывает существенное уменьшение концентрации [B] в результате конверсии части BH_x компонент в H_yBO в присутствии O_2 . Поскольку в безкислородных Н/В/С смесях наблюдается линейная зависимость $[B] \sim F(B_2H_6)$ [121], то концентрация [B] в смеси 0.01% B_2H_6 /1% CH_4 / H_2 будет соответственно в 4.75 меньше, чем в 0.0475% B_2H_6 /1% CH_4 / H_2 т.е. $[B] \sim 1.73 \times 10^{12} / 4.75 = 3.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что заметно больше соответствующей концентрации $[B] = 1.07 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для $T_f = 2300 \text{ К}$ и смеси 0.01% B_2H_6 /0.01% O_2 /1% CH_4 / H_2 (колонка 2 Таблицы 2.8). Используя эти расчетные концентрации компонент, можно оценить скорость G роста АП по формуле (19) §2.1. Скорость G в этих условиях, как и в большинстве реакторов ГХОГН, будет определяться, главным образом, концентрацией CH_3 радикала. Расчетные отношения $[B]/[CH_3] \sim 0.07-0.12$ над поверхностью растущей АП близки к соответствующим отношениям расходов рабочих газов $2F(B_2H_6)/F(CH_4) \approx 0.1$ для безкислородного случая. Т.е. при сравнимых вероятностях встраивания B и CH_3 в АП степень легирования АП бором может быть порядка отношения расходов рабочих газов, по крайней мере, для случая $2F(B_2H_6)/F(CH_4) \ll 1$. Для надежной оценки вероятности встраивания атомов B требуются, кроме полномасштабного моделирования, еще и экспериментальные данные о соответствующих уровнях легирования АП. На данном этапе проведенное моделирование позволяет сделать вывод, что легирование бором АП в ГХОГН процессе происходит за счет атомов бора, которые являются доминирующей BH_x компонентой вблизи подложки и ГН. Химия, термехимия и поведение B_xH_y компонент также будут детально обсуждаться в §6.6 применительно к ГХО реактору с активацией смеси плазмой СВЧ разряда.

§ 2.6. Выводы к Главе 2

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/3-D распределения концентраций компонент различных смесей, температуры газа и их зависимостей от параметров реактора, его конфигурации (однонитевого реактора для Н/С, Н/С/Н и Н/С/В/О смесей и многонитевого для Н/С смесей).

Проведены систематические 2-D/3-D модельные расчеты CH_4/H_2 смесей, описан пространственно-разрешенный механизм конверсий углеводородов внутри семейств CH_x ($x=0-4$), C_2H_y ($y=0-6$) и между ними, промоделированы эффекты вариации параметров реактора (давления газа, температуры нити и подложки, расстояния ними, количества нитей) на процессы осаждения, скорости роста АП, проведено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными о поведении компонент Н, CH_3 , CH_4 и скоростей роста АП.

Выявлен механизм взаимодействия водородных и углеводородных компонент с азотными компонентами в $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ смесях реактора ГХОГН и ключевые реакции: разложение NH_x компонент в Н-shifting реакциях, наработка заметных ($[\text{N}] > 10^{13} \text{ см}^{-3}$) концентраций атомов азота и их роль (в реакциях с CH_3) в конверсии NH_3 и CH_4 в стабильные продукты, такие как 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 NH как функции расстояния от нити z и доли аммиака NH_3 в смеси);

Выявлены ключевые реакции и механизмы взаимодействия водородных, углеводородных, бор-содержащих и кислородных компонент в $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ смесях с примесью O_2 , проведено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными о поведении атомов Н, В и профилях концентраций атомов бора для разных температур горячей нити.

Описаны 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 O_2) смесей и гетерогенных процессов на горячей нити, получены потоки радикалов на подложку, определяющие рост алмазных пленок и их легирование азотом и бором.

**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 водорода на поверхности нити и парадоксальная зависимость ее скорости $Q(p, T_f)$ от давления газа p и температуры нити T_f (§3.1, §3.2). Предложенный двухстадийный газофазно-поверхностный механизм каталитической диссоциации был также использован в §3.3 для объяснения значительно менее эффективной диссоциации молекул азота на поверхности ГН. Особенности пространственной картины колебательной неравновесности $N_2(v=1)$ в реакторе ГХОГН были обнаружены в специальных 2-D модельных расчетах (§3.4).

§3.1. Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации H_2 на поверхности ГН. Экспериментально-аналитический подход для самосогласованного нахождения каталитического источника $Q(p, T_f)$ и профилей концентрации атомарного водорода и температуры газа

В этом параграфе будет детально рассмотрен двухступенчатый механизм каталитической диссоциации молекулярного водорода, предложенный в [35], и в следующем параграфе даны его количественные характеристики при разных давлениях газа (водорода или его смеси с метаном) и параметрах горячей нити (температуры, поверхностных условий). Как уже отмечалось в первой главе [14,15,26,33,34,49], в ГХОГН реакторах должен быть дополнительный доминирующий источник H – каталитическая диссоциация молекулярного водорода на поверхности горячей нити, т.к. только известными газофазными реакциями невозможно объяснить наблюдаемые в экспериментах поведение концентрации атомарного водорода. Так, резкое уменьшение уровня H в реакторе при добавлении к чистому молекулярному водороду метана или другого углеродосодержащего газа [15] не соответствует происходящей при этом более слабой вариации объемных источников и стоков H [12,26,30,37,44]. Это подтверждает и сравнение экспериментальных данных [22] с результатами расчетов по разработанной двумерной модели реактора с горячей нитью с учетом и без учета дополнительного источника атомарного водорода у нити [28]. Установление механизма диссоциации и нахождение точных значений этого каталитического источника имеет

принципиальное значение, т.к. именно он определяет уровень концентраций важнейшего радикала Н, решающим образом влияющего на газофазную химию и процессы роста АП.

Уже около ста лет, начиная с работы Ленгмюра и Макау 1914 года [23], 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 $[H(p, T_f)]$ (насыщение $[H]$ при $p \sim 10-20$ Тор, энтальпия образования атомарного водорода на ГН $dH \sim 2.5$ эВ, что примерно в два раза меньше энергии диссоциации H_2) так и не получили удовлетворительного и самосогласованного объяснения [12,21]. Ключевые наблюдения и различные экспериментальные исследования [22-27] дают весьма схожую картину процессов, которую можно суммировать на примере результатов для Бристольского реактора ГХОГН в CH_4/H_2 смесях и горячих нитей из тантала Та и рения Re [26,35,44,49,188]:

(i) Зависимость от давления полной мощности P_{tot} нагрева ГН в H_2 , необходимой для поддержания данной температуры T_f (рис. 3.1) [35,188]. При низких $T_f < 2000$ К измеряемое поведение P_{tot} можно объяснить радиационными и теплопроводностными (перенос тепла по газу) потерями энергии с поверхности ГН – также как в He и N_2 . Но при высоких T_f H_2 диссоциация на ГН вносит все более заметный вклад в суммарные расходы мощности нагрева ГН. Как видно, P_{tot} , необходимая для поддержания $T_f = 2670$ К, достигает максимума при $p(H_2) \sim 10$ Тор для ГН из рения (Re) и ~ 20 Тор для танталовой (Ta) нити и затем слабо спадает при более высоких $p(H_2)$.

(ii) Близкий к экспоненциальному рост концентрации $[H]$ [26,35], измеряемой на расстоянии $d=0.2$ см от ГН, с температурой нити T_f : $[H(d=0.2 \text{ см})] \sim \exp(-\Delta H/(RT_f))$, где $R=1.987262$ кал/(моль К) – универсальная газовая постоянная, а измеряемая энергия активации $\Delta H \sim 57$ ккал/моль (~ 2.5 eV) примерно в два раза меньше энергии диссоциации изолированной молекулы H_2 , $D_0(H-H) \approx 4.5$ эВ.

(iii) Концентрация $[H]$ вблизи ГН резко растет с повышением давления $p(H_2)$ и достигает максимума при $p(H_2) \sim 10-20$ Тор; далее $[H]$ насыщается, а для высоких $T_f > 2400$ К даже слабо падает с ростом давления выше $p(H_2) \sim 20$ Тор (рис. 3.2) [35,188].

(iv) Чистая (некарбидизированная) Ta или Re ГН демонстрирует более эффективную способность каталитической диссоциации H_2 , чем карбидизированная нить. Даже для глубоко карбидизированной ГН производство Н атомов на нити чувствительно к добавлению в H_2 углеводородной компоненты (CH_4 , C_2H_2). Добавление 1% CH_4 в H_2 газ ведет к дальнейшему заметному ($\sim 50\%$) уменьшению концентрации $[H]$ около нити при постоянной T_f [35,188].

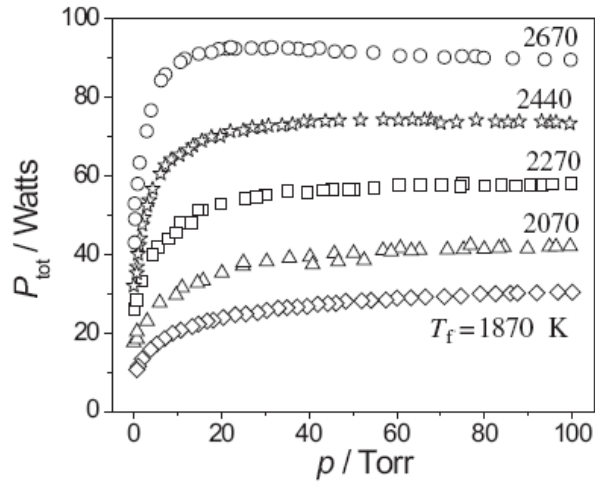


Рис. 3.1. Экспериментальная зависимость [35] от давления полной мощности P_{tot} нагрева ГН в H_2 , необходимой для поддержания данной температуры T_f танталовой ГН, расход $\text{H}_2 = 100$ sccm. Для нити из Re наблюдается качественно подобное поведение P_{tot} от p .

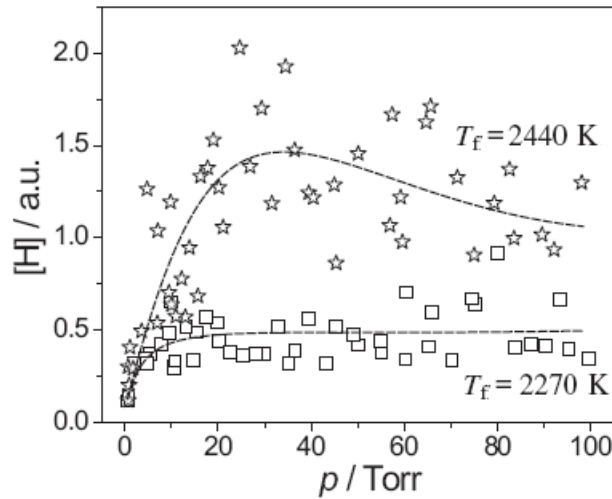


Рис. 3.2. Относительная концентрация $[\text{H}(d=0.2 \text{ см})]$ как функция давления $p(\text{H}_2)$ для двух температур Та ГН, $T_f = 2270 \text{ К}$ и 2440 К , расход $\text{H}_2 = 100$ sccm [35].

Распределение концентрации атомарного водорода в ГХОГН (в частности, в окрестности ГН) определяется балансом, главным образом, каталитической диссоциации H_2 на нити (основной источник H) и диффузионным выносом H из горячей около нитевой области (основной сток H). Поэтому для объяснения экспериментальных результатов (i)-(iv) необходимо установить зависимость скорости каталитической диссоциации от давления газа p и температуры нити T_f . Мощность каталитического источника Q (разности скоростей рождения и гибели атомов H на 1 см^2 поверхности ГН в секунду) пытались определять различными способами:

- 1) из сравнения теоретических (аналитических или полученных из численных расчетов) и экспериментально измеренных распределений H между нитью и подложкой;
- 2) из калориметрических экспериментальных измерений баланса потерь мощности ГН на излучение, нагрев газа (теплопроводность) и диссоциацию H_2 [22,23,35].
- 3) из кинетики поверхностных реакций на нити [21,28];

Первый и второй подходы позволяют получить оценку источника Q в условиях конкретного ГХОГН или других близких реакторных условиях и успешно использовать ее в 2-D и 3-D модельных расчетах как полуэмпирический параметр [28,29,40-42,51, параграфы 2.1-2.5]. Однако эти несамосогласованные подходы, в отличие от третьего подхода, не могут дать представление о механизме каталитической диссоциации и объяснение удивительных зависимостей $[H(p, T_f)]$. Именно поэтому параграфы §3.1, §3.2 и последующий §3.3, где рассматривается диссоциация N_2 , в основном будут посвящены третьему подходу.

Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации H_2 . В ранней попытке [28] рассмотрен эффективный двухступенчатый механизм диссоциации – двух обратимых газофазно-поверхностных реакций на ГН



не удалось получить внятных результатов по $[H(p, T_f)]$ зависимостям (насыщения $[H]$ с давлением при $p > 15-20$ Тор) и коэффициентам скорости $k_i(T_f)$, $i=1,2,-1,-2$. В системе (1,2) 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 для танталовой нити, CH для карбидизированной TaC нити), реакции (2) и (-2) - десорбция и адсорбция атомов H . Вторая попытка [35] рассмотрения механизма (1-2) с самосогласованным использованием аналитических профилей $H(d)$ и $T(d)$ вблизи нити, решения системы уравнений кинетики реакций (1,2) и экспериментальных данных по балансу мощности нагрева ГН (в вакууме, гелии и водороде) и относительным концентрациям $[H(d=0.2 \text{ см}, p, T_f)]$ оказалась более успешной. Решающим фактором, обеспечившим качественное и количественное воспроизведение и объяснение комплекса экспериментальных результатов i)-iii), оказался учет резких градиентов профилей $H(d)$ и $T(d)$ вблизи нити. Ниже описываются детали и логика этого самосогласованного подхода.

Прежде всего приведем общую энергетическую схему (рис. 3.3), соответствующую механизму H_2 хемосорбции (1с) и двухступенчатому процессу H_2 диссоциации (1а,2). Диссоциативная хемосорбция показана здесь как экзотермический процесс 1с (с энергией хемосорбции $\Delta_{dc}H$), хотя этот процесс может иметь барьер при переходе во входной канал через возбужденные промежуточные состояния $(S^*+S'+H_2)^*$. Энергии этих состояний будут варьироваться в зависимости от параметров столкновения – например, ориентации молекулы H_2 , точки столкновения по отношению к атомам верхних слоев решетки металла нити [203], конфигурации поверхности. Так, расчетные энергии барьера хемосорбции H_2 на поверхности

вольфрама W(001) были в диапазоне 0.5-1.2 эВ, а энергии связи $D_0(S^*-H)$ различных W_xH сайтов были следующими: 3.03, 2.43, 1.84 эВ [203].

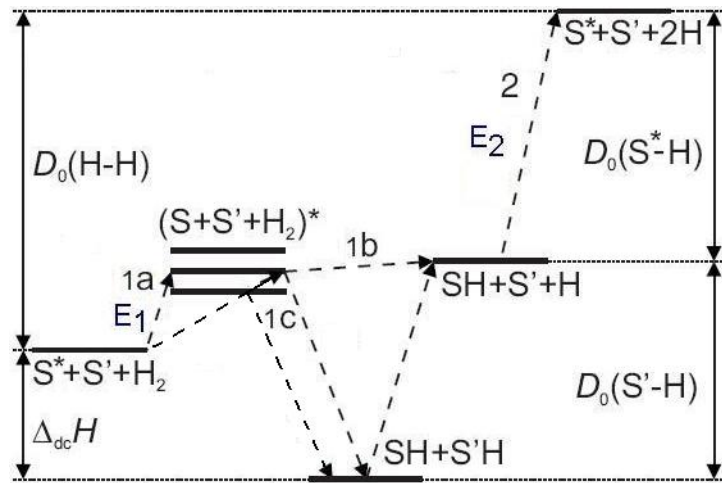


Рис. 3.3. Энергетическая схема двухступенчатого механизма диссоциации H_2 на ГН – газофазно-поверхностных реакций (1ab-2).

Наука о реакциях на чистых поверхностях в условиях ультравысокого вакуума (10^{-9} - 10^{-8} Тор) изучает H_2 хемосорбцию при низких температурах поверхности (например, комнатных и ниже) и, соответственно, малых барьерах реакции, реализующихся только на весьма ограниченном наборе сайтов и параметров столкновений. При рассматриваемых высоких температурах нити ($T_f > 2000$ К) эти маловероятные процессы не важны на фоне доминирующих процессов каталитической диссоциации (1ab,2 на рис. 3.3) на регулярных поверхностных сайтах. Два сайта S^* и S' использованы здесь для общности и иллюстрации сохранения энергии $\Delta_{dc}H + D_0(H-H) = D_0(S^*-H) + D_0(S'-H)$. Реальная поверхность ГН будет содержать набор поверхностных и суб-поверхностных сайтов с разбросом энергий связи $D_0(S^*-H)$, как упоминалось выше. Опубликованные типичные энергии хемосорбции $\Delta_{dc}H$ порядка 2 эВ [204], но встречаются и значения 3.5 эВ [205]. Экспериментальный пик (~ 900 К) выхода H_2 при температурно-программной десорбции из TaH поверхности также указывает на энергию связи Ta-H большую, чем у многих металлов [206]. Из соотношения сохранения энергии можно оценить $D_0(S^*-H) \approx D_0(S'-H) \approx 0.5(\Delta_{dc}H + D_0(H-H)) \approx 3.25$ -4 эВ. Для более детальной информации требуются квантовомеханические расчеты конфигурации разных сайтов и типов связей (например, Ta-H-Ta) [207]. Далее, энергия связи рабочих сайтов, задействованных в каталитической диссоциации, будет предполагаться в диапазоне $D_0(S^*-H) \approx 3.25$ -4 эВ.

В процессе работы ГН условия на ее поверхности достигают квазистационара и сохраняются почти неизменными (старение нити, ее карбидизация по глубине являются медленными процессами на фоне быстрого установления квазистационарного равновесия процессов каталитической диссоциации (1,2)). Общее условие стационарности распределения поверхностных сайтов на ГН является равенство их скоростей наработки и гибели: $R_1 - R_{-1} = R_2$

– R_{-2} . Здесь R_i – скорости реакций $i=\pm 1, \pm 2$. По определению источник $Q \equiv R_1 - R_{-1} + R_2 - R_{-2} > 0$ (или сток, если $Q < 0$) атомов Н на нити будет тогда равен $Q = 2(R_1 - R_{-1}) = 2(R_2 - R_{-2})$. Стационарное решение системы уравнений кинетики реакций (1-2) можно найти аналитически, т.е. выразить плотности сайтов $[S^*]$ и $[SH]$ и источник Q как функции коэффициентов скоростей реакций k_i и концентраций молекулярного $[H_2(d=0)]$ и атомарного водорода $[H(d=0)]$ у поверхности ГН:

$$\frac{[S^*]}{S_0} = \frac{(k_2 + k_{-1}[H(d=0)])}{(k_2 + (k_{-1} + k_{-2})[H(d=0)] + k_1[H_2(d=0)])} \quad (3)$$

$$\frac{[SH]}{S_0} = 1 - \frac{[S^*]}{S_0} \quad (4)$$

$$Q \equiv R_1 - R_{-1} + R_2 - R_{-2} = \frac{2S_0(k_2k_1[H_2(d=0)] - k_{-2}k_{-1}[H(d=0)]^2)}{(k_2 + (k_{-1} + k_{-2})[H(d=0)] + k_1[H_2(d=0)])} \quad (5)$$

Здесь $S_0[\text{см}^{-2}] = [SH] + [S^*]$ – полная плотность поверхностных центров, для дальнейшего анализа будем использовать оценку $S_0 \sim 1/a_{\text{Ta}}^2 = 9.183 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ по постоянной $a_{\text{Ta}} = 0.33 \text{ нм}$ кристаллической решетки тантала. Формулы (3)-(5) были приведены в работе [35]. Стоит заметить, что в этой статье в формуле (9) для Q в числителе ошибочно стоит знак $+$ вместо правильного знака $-$, а в формуле (13) знаки перепутаны в двух местах. Однако эти ошибки были только в презентации формул, а не в приведенных результатах.

Аналитический подход. Следует отметить один важный момент: для решения уравнений (3-5) нам нужны концентрации при $d=0$, а в эксперименте $[H]$ измеряется на некотором расстоянии $d>0$ от ГН (например, $d=0.2 \text{ см}$, используемое в дальнейшем анализе). В условиях резких градиентов T и X_H вблизи нити и $d=0.2 \text{ см} \gg R_f$ (радиус ГН $R_f=0.0125 \text{ см}$ в Бристольском ГХОГН) возможны значительные отличия в поведении $[H(d=0, p)]$ и $[H(d=0.2 \text{ см}, p)]$. Поэтому для самосогласованности подхода необходимо записать в окрестности нити и решить (совместно с уравнениями (3-5) двухстадийного механизма) уравнение баланса концентрации атомов $[H](d)$ и уравнение теплопроводности для температуры газа $T(d)$ (с учетом скачка температуры ΔT у ГН). Концентрацию молекулярного водорода $[H_2(d)] = N(d) - [H(d)]$ тогда можно будет найти из полной концентрации газа $N = p/(kT)$.

Для рассматриваемой геометрии ГН (танталовая нить диаметром 0.025 см свернута в спираль из ~ 7 витков общей длиной $\sim 7 \text{ см}$ и площадью горячей поверхности $S_{\text{hot}} = 0.57 \text{ см}^2$, длина спирали $L_{\text{coil}} \sim 0.8 \text{ см}$ и ее диаметр $D_{\text{coil}} \sim 0.3 \text{ см}$) искомые профили T и $[H]$ как функции расстояния r от центра масс спирали (или от поверхности нити $d = r - D_{\text{coil}}/2$) будут находиться между аналитическими профилями, полученными в предположении цилиндрической геометрии ГН и сферической геометрии. Это наглядно видно из рис. 3.4, где аналитические профили температуры газа спадают, соответственно, быстрее (для сферической ГН) и медленнее (для цилиндрической бесконечно длинной ГН), чем профиль, рассчитанный по $2D(r, z)$

цилиндрической модели с учетом реальных размеров ГН (длины, диаметра и количества витков). Сферическая геометрия, в которой спираль ГН заменяется сферой эквивалентной площади (радиусом $r_0 = (S_{hot}/4\pi)^{0.5} = 0.213$ см), завышает важные 3-D транспортные эффекты [29] - теплопроводный и диффузионный перенос во всех направлениях от нити, а не только в радиальном направлении, как в случае бесконечно длинной нити в цилиндрической геометрии. Точка систематических измерений относительных концентраций [Н] располагалась достаточно близко от спирали ГН ($d=0.2$ см $< L_{coil}/2$) и значит реальные пространственные зависимости [Н](d) и T(d) будут соответствовать промежуточному случаю между «цилиндрической» и «сферической» аналитикой. Поэтому рассмотрим возможность аналитического решения уравнения баланса атомов Н и уравнения теплопроводности в сферической и цилиндрической геометриях. В цилиндрической геометрии спираль ГН заменяется цилиндром радиусом $r_0 = D_{coil}/2 = 0.15$ см и длиной L, обеспечивающей эквивалентную площадь ($L = S_{hot}/(2\pi r_0) = 0.605$ см). Концентрация атомарного водорода в окрестности нити (вдали от стенок реактора) определяется, главным образом, его наработкой на поверхности нити и диффузионным выносом из горячей околонитевой области [22,28]. Аналогично, температура газа определяется мощностью P_{cond} источника нагрева газа в столкновениях молекул и атомов газа с поверхностью ГН [35]

$$P_{cond} \approx (N(d=0)v_T/4) \times S_{hot} \times a_{H_2} \times 1.5k\Delta T \quad (6)$$

и теплопроводным выносом тепла из околонитевой области. Здесь $N(d=0)$ – концентрация газа у поверхности ГН, v_T - тепловая скорость молекул H_2 , k – константа Больцмана, a_{H_2} – коэффициент аккомодации водорода на поверхности ГН [169], различием в параметре $v_T \times a_{H_2}$ для молекул водорода и других компонент пренебрегается ввиду их малости по сравнению с $[H_2]$. В пренебрежении второстепенными членами (наработкой и гибелью Н в химических реакциях, термодиффузией, тепловыделением и поглощением энергии в химических реакциях) уравнения баланса атомов Н, теплопроводности и граничные условия (ГУ) на ГН ($r=r_0$) можно записать в следующем виде:

а) цилиндрическая геометрия ($d=r-r_0 \ll L/2$)

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(rDN \frac{\partial}{\partial r} X_H \right) = 0 \quad (7a)$$

$$X_H(r_0) = X_0; \quad -2\pi rL \times DN \frac{\partial}{\partial r} X_H \Big|_{r=r_0} = QS_{hot}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(rI \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (8a)$$

$$T(r_0) = T_f - \Delta T; \quad 2\pi rLI \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = -P_{cond}$$

б) сферическая геометрия

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2 DN \frac{\partial}{\partial r} X_H) = 0 \quad (76)$$

$$X_H(r_0) = X_0; \quad -4\pi r_0^2 DN \frac{\partial}{\partial r} X_H |_{r=r_0} = QS_{hot}$$

$$\frac{\partial}{r^2 \partial r} \left(r^2 \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (86)$$

$$T(r_0) = T_f - \Delta T; \quad 4\pi r^2 l \frac{\partial T}{\partial r} |_{r=r_0} = -P_{cond}$$

Здесь должны быть взяты именно такие ГУ, поскольку мы интересуемся областью вблизи нити и не можем использовать ГУ на другой границе (заданная T на стенке реактора). $X_0 = [H(d=0)]/N(d=0)$ – неизвестная пока мольная доля X_H у поверхности ГН (она будет находиться далее совместно с решением уравнений поверхностной кинетики двухступенчатого механизма (1-2)). Температурную зависимость [208] коэффициента диффузии атомов Н в H_2 приближенно можно аппроксимировать как $DN[\text{см}^{-1}\text{с}^{-1}] \approx CT^f$, где $C=10^{18}$ и $f=0.7$ [111] и, таким образом, $D[\text{см}^2/\text{с}] \approx 0.1 \times T^{1.7}/p[\text{Тор}]$. Далее, $\lambda[\text{эрг}/(\text{с см К})] = aT^b$ (где $a=232.5$, $b=0.76$ для H_2 и $a=185$, $b=0.76$ для He) – аппроксимация коэффициента теплопроводности газа [208]. Скачок температуры на ГН можно вычислить из уравнения (6) по коэффициенту аккомодации [169] и экспериментальному значению мощности $P_{cond}[\text{эрг}/\text{с}]$, идущей на нагрев газа.

$$\Delta T \approx 8 \times P_{cond} / (N(d=0) \times v_T \times S_{hot} \times a_{H_2} \times 3k) \quad (9)$$

Следует отметить, что подстановка в (9) выражения для P_{cond} из граничных условий для уравнения (8) с учетом $\lambda \approx (k v_T / \sigma_T) \times c_p / (3k)$ [54] (здесь σ_T – транспортное сечение и c_p – коэффициент теплоемкости при постоянном давлении) приводит к уравнению – функциональному аналогу известного уравнения Смолуховского [168]:

$$\Delta T \sim (T_f - \Delta T)^{0.5} (dT/dr) / (p \times \sigma_T \times a_{H_2}) \quad (10)$$

Характерные численные значения скачка температуры для рассматриваемых экспериментальных условий (давление $p=20$ Тор, $T_f=2440$ К) получаются из уравнения (9) с $a_{H_2}=0.414$ [169] в пределах 470-570 К: $\Delta T \approx 490$ К для $P_{cond}=28$ Вт и $\Delta T \approx 550$ К для $P_{cond}=32$ Вт. Значение мощности нагрева газа $P_{cond} \sim 27-33$ Вт для этих условий приближенно можно оценить из калориметрических измерений в гелии: $P_{cond}(H_2) \approx (1.3 \pm 0.1) \times (P_{tot}(He) - P_{rad})$ ($P_{tot}(He) \approx 43-47$ Вт, $P_{rad} \approx 22-24$ Вт)[35]. Здесь фактор ~ 1.3 получен из измерений температуры в He , H_2 и в вакууме [35,209] и приближенно равен отношению (~ 1.3) коэффициентов теплопроводности в H_2 и He [208]. Так, для $T_f=2200$ К (разброс результатов измерений для этой температуры ГН меньше, чем для $T_f=2440$ К) калориметрический баланс получается следующим: $P_{rad} \sim 12$ Вт, $P_{cond}(H_2) \sim 22$ Вт, $P_{diss}(H_2) \sim 5.3$ Вт и $P_{cond}(He) \sim 17$ Вт.

Уравнения (7-8) для H_2 можно проинтегрировать аналитически как в цилиндрической (а), так и в сферической (б) геометрии с P_{cond} в [эрг/с].

$$T(r) = \left(T^{b+1}(r_0) - \frac{(b+1)P_{\text{cond}}}{2\pi a L} \ln(r/r_0) \right)^{\frac{1}{b+1}} \quad (11a)$$

$$T(r) = \left(T^{b+1}(r_0) - \frac{(b+1)P_{\text{cond}}}{4\pi a} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right)^{\frac{1}{b+1}} \quad (11б)$$

$$X_H(r_0) - X_H(r) = \frac{QS_{\text{hor}}a}{P_{\text{cond}}(1+b-f)C} (T(r_0)^{1+b-f} - T(r)^{1+b-f}) \quad (12a,б)$$

Здесь степень $1+b-f=1.06$ близка к единице для параметров водорода, приведенных выше. Стоит также отметить примечательный результат: пространственный профиль (12) мольной доли X_H выражается через температурные профили одинаковым образом в цилиндрической и сферической геометрии, хотя сами температуры отличаются значительно в этих случаях, как видно из рис. 3.4 для $P_{\text{cond}}=28$ Вт. Как можно было ожидать, более близкий к реальному профиль $T(d=r-r_0)$, полученный из численного расчета с аккуратным воспроизведением спирали ГН в виде 7 колец диаметром d_w и длиной спирали (по оси z) $L_w \sim 0.8$ см, лежит между этими аналитическими профилями (рис. 3.4). Таким образом, при дальнейшем сравнении [H] с экспериментальными данными при $d=0.2$ см можно будет воспользоваться формулой (12) с рассчитанной по 2D модели температурой $T(d=0.2 \text{ см})=1390$ К, а не предельными температурами 1482 К (для цилиндрической геометрии) и 1123 К (для сферической геометрии).

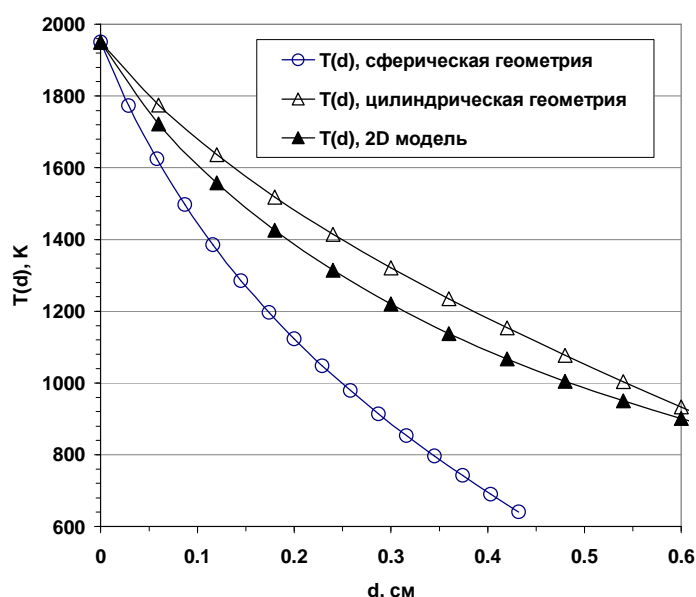


Рис. 3.4. Аналитические и расчетный (по 2D модели) профили температур для базовых условий (давление $p=20$ Тор, $T_f=2440$ К, $\Delta T \approx 490$ К, $P_{\text{cond}}=28$ Вт).

§3.2. Поведение распределений концентрации атомов Н как функций давления p и температуры нити T_f . Эффекты карбидизации ГН и колебательно-возбужденных молекул $H_2(v)$

Результаты для танталовой (некарбидизированной) ГН. Зависимости от давления газа. Рассмотрим сейчас конкретные численные значения искомых параметров для базового варианта (давление H_2 $p=20$ Тор, танталовая некарбидизированная нить с температурой $T_f=2440$ К, скачок $\Delta T \approx 490$ К,) и следующего примерного распределения мощности омического нагрева нити ($P_{tot} \sim 70-75$ Вт) 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. Для определенности далее будем использовать следующие значения: $P_{cond}=28$ Вт и $P_{diss}=17$ Вт. Численные значения параметров в формуле (12) тогда будут $Q = P_{diss}/(1.6 \times 10^{-19} \times 0.5 D_0(H-H)[эВ] \times S_{hot}) \approx 8.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_{nf} = T(r_0) = 1950$ К, $1+b-f=1.06$, $C=10^{18}$, $P_{cond} \sim 28 \times 10^7$ [эрг/с] и формула (12) будет иметь вид

$$X_H(r_0) - X_H(r) \approx 3.66 \times 10^{-5} \times (Q/8.2 \times 10^{19}) \times (T(r_0)^{1.06} - T(r)^{1.06}) \quad (13)$$

Используя рассчитанную по 2D модели температуру $T(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})=1390$ К (в точке $r=r_0+d$ на расстоянии $d=0.2$ см от ГН) и полагая P_{cond} независимым от давления (это предположение будет не выполняться только при низких давлениях $p < 5$ Тор), получим из (13)

$$X_H(d=0) \approx X_H(d=0.2 \text{ см}) + 0.034 \times (Q(p, T_f)/8.2 \times 10^{19}) \quad (14)$$

Как отмечалось выше, экспериментальные данные [35] для концентрации атомарного водорода показывают, что $[H(d=0.2 \text{ см})]$ растет с давлением до $p=15-20$ Тор, затем остается примерно постоянной при $p > 20$ Тор. Аппроксимируем приближенно $[H(d=0.2 \text{ см}, p)]$ линейной функцией в диапазоне $0 < p < 20$ Тор ($[H(d=0.2 \text{ см}, p)] = [H(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})] \times (p/20)$) и константой $[H(d=0.2 \text{ см}, p)] = [H(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})]$ в диапазоне $p > 20$ Тор. Таким образом, мы имеем один неизвестный экспериментальный параметр $[H(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})]$ (абсолютную калибровку концентрации атомов водорода), подлежащий определению в дальнейшем анализе экспериментальных данных совместно с аналитическим подходом (1)-(14). Единственного решения такая задача не имеет, существует множество наборов параметров коэффициентов $k_i = k_0 \exp(-E_i/(RT_f))$ реакций (1-2) и калибровки $[H(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})]$, позволяющих с различной степенью успешности воспроизводить поведение $Q(p, T_f)$ (а именно $Q(p, T_f) \approx \text{const}$ для $p > 20$ Тор и фиксированной T_f , и $Q(p, T_f) \sim \exp(-\Delta H/RT_f)$, $\Delta H \sim 57$ ккал/моль (~ 2.5 eV) для фиксированного давления p).

Для сокращения числа вариантов наборов вариация параметров коэффициентов реакций (1-2) $k_i = k_0 \exp(-E_i/(RT_f))$ проводилась в рамках физически обоснованных диапазонов изменения параметров с фиксацией некоторых из параметров коэффициентов газофазно-поверхностных

реакций на уровне типичных значений. Так, k_{O_2} полагалось равным характерной частоте тепловых колебаний $k_{O_2} = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, вероятности реакций (-1) и (-2) варьировались в диапазоне 0.05-0.5. Но наиболее чувствительными решения уравнений (3)-(14) были к варьированию энергий активаций E_1, E_2 реакций (1) и (2) в предположении $E_1 + E_2 = D_0(\text{H-H})$ (рис. 3.3). Оказалось, что без предположения о наличии поверхностных сайтов SH с прочной связью $D_0(\text{S-H}) > 3.5 \text{ эВ}$ не возможно воспроизвести постоянство Q как функции p при давлениях $p > 15\text{-}20 \text{ Тор}$. С меньшими $D_0(\text{S-H}) < 3.5 \text{ эВ}$ $Q(p)$ была всегда растущей функцией p . Кроме того, для любого набора параметров коэффициентов реакций k_i , приемлемая калибровка [$\text{H}(d=0.2 \text{ см}, p=20 \text{ Тор})$] находилась в очень узком диапазоне ($\pm 10\%$) ввиду сильной и антикорреляционной зависимости Q от $[\text{H}(d=0)]$ (уравнение (5)). А именно, с ростом $[\text{H}(d=0)]$ источник Q падает и становится отрицательным (что означает гибель H на нити, а не производство). С другой стороны, для увеличения концентрации $\text{H}(d)$ требуются повышать значения Q . Получаются пересекающиеся зависимости (падающая Q от $[\text{H}(d=0)]$, ур. (5), и растущая $[\text{H}(d=0)]$ от Q в аналитике (уравнения 12-14) или численных 2-D/3-D моделях) с почти однозначным нахождением $[\text{H}(d=0)]$ и, соответственно, калибровки [$\text{H}(d=0.2 \text{ см})$]. Так, для оптимизированного набора коэффициентов реакций (1-2) (Таблица 3.1) и соответствующей калибровки [$\text{H}(d=0.2 \text{ см})$]= $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ на рис. 3.5 приведено поведение от давления источника Q , скоростей реакций R_i двухступенчатого механизма и доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$.

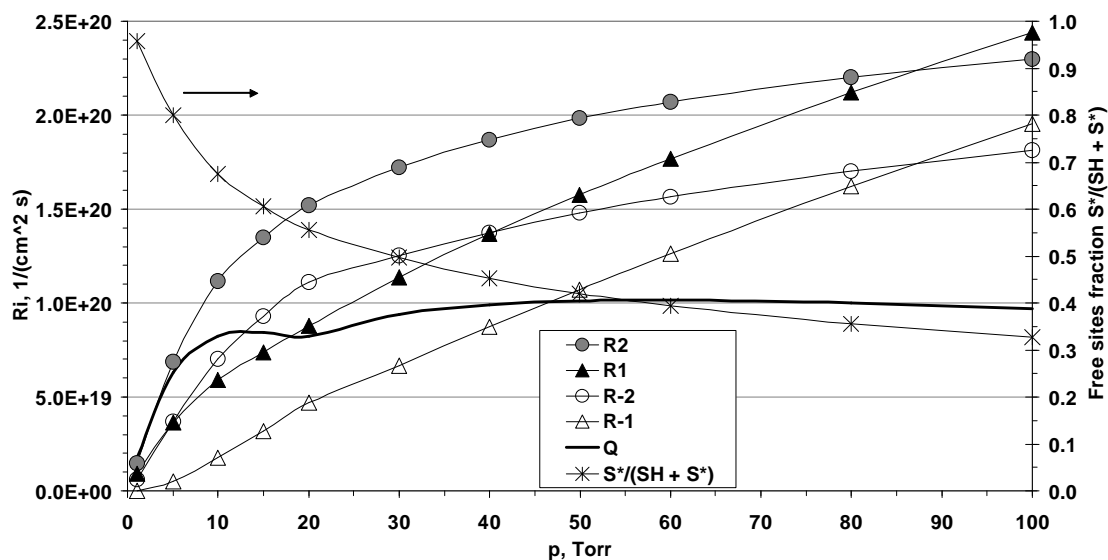


Рис. 3.5. Зависимость от давления каталитического источника Q диссоциации H_2 , скоростей реакций R_i двухступенчатого механизма (1,2) и доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$ (правая шкала). Температура танталовой ГН $T_f=2440 \text{ К}$.

На рис. 3.6 для этих же условий приведены получающиеся зависимости концентраций и мольных долей атомарного водорода для $d=0$ и 0.2 см . Эти зависимости наглядно демонстрируют механизм насыщения каталитического источника Q при $p > 10 \text{ Тор}$: при изменении p от 10 до 100 Тор мы видим двукратное падение доли свободных сайтов S^*

(пропорционально влияющих на скорость первичной стадии каталитической диссоциации H_2 , реакция 1) и шестикратный рост концентрации $[H(d=0)]$ у ГН, что увеличивает скорость гибели атомов на поверхности нити в 4.85 раза (для данных коэффициентов k_1 и k_2 из Таблицы 3.1). Эти два фактора как раз компенсируют примерно десятикратный рост концентрации H_2 (т.е. частоты диссоциационных столкновений в реакции (1)) при изменении давления p от 10 до 100 Тор. Следует отметить почти трехкратный рост $[H(d=0)]$ при изменении p от 20 до 100 Тор, что ярко контрастирует с постоянством $[H(d=0.2 \text{ см})]$ в этом диапазоне (рис. 3.6). Именно это важнейшее различие в поведении $[H(d=0)]$ и $[H(d=0.2 \text{ см})]$ с ростом давления позволило обнаружить примененный аналитический подход.

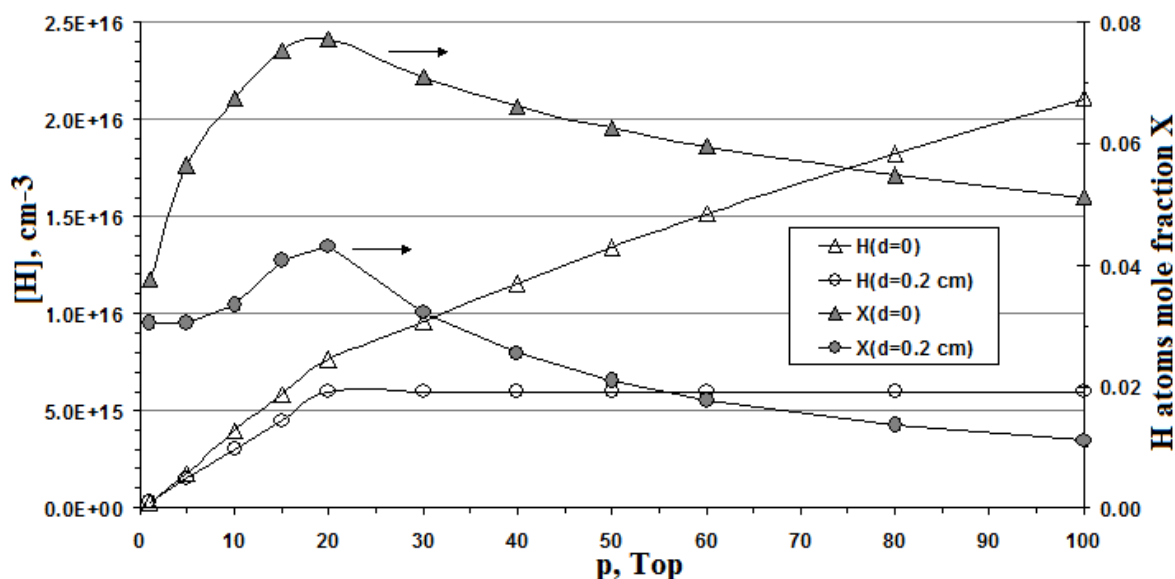


Рис. 3.6. Зависимости от давления концентраций и мольных долей атомарного водорода на расстояниях $d=0$ и 0.2 см от ГН.

Таблица 3.1. Оптимизированный набор параметров коэффициентов газожидкостных поверхностных реакций $k_i=k0_i \exp(-E_i/(RT_f))$ двухступенчатого механизма (1)-(2) диссоциации H_2 на поверхности танталовой ГН.

i	Реакции	$k0_i$ [единицы]	E_i [кал/моль]	E_i [эВ]
1	$S^* + H_2 \rightarrow SH + H$	$3.08 \times 10^{-12} \times T_{nf}^{0.5} \text{ [cm}^3 \text{ c}^{-1}\text{]}$	20736	0.9
-1	$SH + H \rightarrow S^* + H_2$	$1.5 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ c}^{-1}\text{]}$	0	0
2	$SH \rightarrow H + S^*$	$10^{13} \text{ [c}^{-1}\text{]}$	82944	3.6
-2	$S^* + H \rightarrow SH$	$2.85 \times 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ c}^{-1}\text{]}$	0	0

Зависимости от температуры ГН. Такой же экспериментально-аналитический подход был применен для анализа температурных зависимостей концентрации атомарного водорода при постоянном давлении (здесь, в частности, для базового давления $p=20$ Тор). Зависимость $[H(d=0, T_f)]$ можно найти из уравнения (12) и экспериментальных данных: экспоненциальной зависимости относительной концентрации по $[H(d=0.2 \text{ см})] \sim \exp(-\Delta H/(RT_f))$, где $\Delta H \sim 57$ ккал/моль ($\sim 2.5 \text{ eV}$) и мощности нагрева газа P_{cond} . Как упоминалось выше, значение мощности

нагрева газа P_{cond} для $p=20$ Тор и разных T_f приближенно можно оценить из calorиметрических измерений [35] в гелии и в вакууме: $P_{\text{cond}}(\text{H}_2) \approx 1.3 \times (P_{\text{tot}}(\text{He}) - P_{\text{rad}})$ (полученные таким образом радиационные потери P_{rad} и $P_{\text{cond}}(\text{H}_2)$ приведены в Таблице 3.2). Предполагая для простоты, что скачок температуры в исследуемом диапазоне $T_f = 2200\text{-}2600$ К не сильно отличается от $\Delta T \approx 490$ К (для $T_f = 2440$ К) и используя полученную выше калибровку $[\text{H}(d=0.2 \text{ см})] = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, получим из решения уравнений (3-12) двухступенчатого реакционного механизма и экспериментально-аналитического подхода следующие зависимости искомых величин от температуры ГН (Таблица 3.2 и рис. 3.7).

Таблица 3.2. Доли электрической мощности нагрева нити, идущие на радиационные потери ГН $P_{\text{rad}} \sim T_f^4$, нагрев газа P_{cond} (из calorиметрических измерений) и каталитическую диссоциацию H_2 P_{diss} , вычисленную с помощью экспериментально-аналитического подхода (1-12) одновременно с другими искомыми величинами $[\text{H}]$, Q , $[S^*]/S_0$ в зависимости от температуры ГН для постоянного давления $p=20$ Тор.

T_f , К	P_{rad} , Вт	P_{cond} , Вт	P_{diss} , Вт	$[\text{H}(d=0.2 \text{ см})]$	$[\text{H}(d=0)]$	Q , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	$[S^*]/S_0$
2600	25.0	39.0	29.0	1.25E+16	1.31E+16	1.41E+20	0.688
2500	21.4	32.3	21.4	7.98E+15	9.40E+15	1.04E+20	0.608
2440	19.5	28.0	17.0	6.00E+15	7.66E+15	8.19E+19	0.555
2400	18.1	26.0	14.1	4.92E+15	6.60E+15	6.88E+19	0.518
2300	15.1	24.0	9.0	2.91E+15	4.28E+15	4.39E+19	0.424
2200	12.0	22.1	5.3	1.64E+15	2.62E+15	2.56E+19	0.330

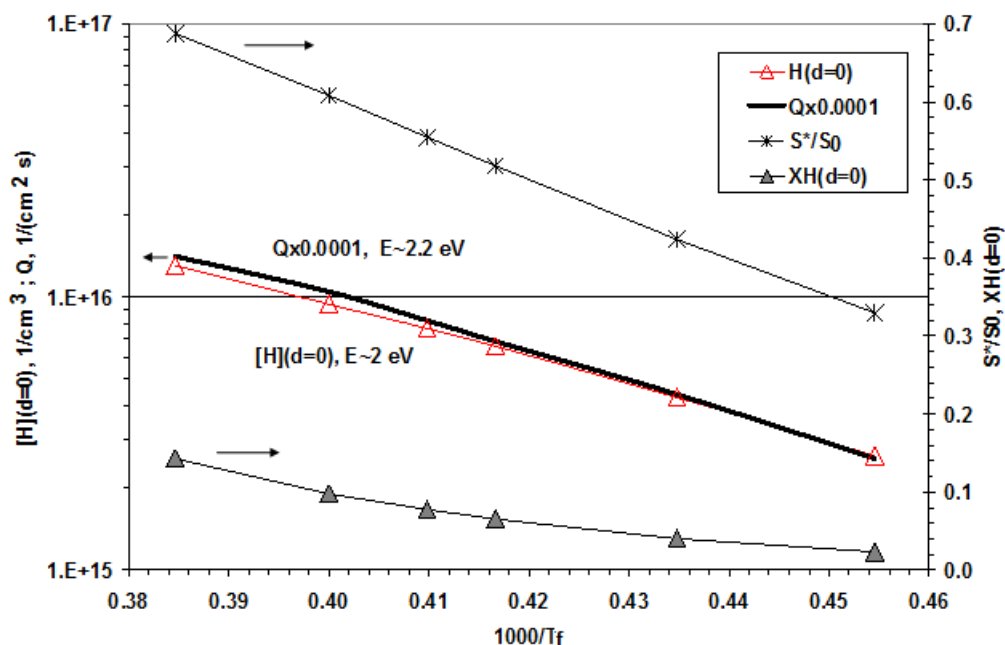


Рис. 3.7. Вычисленные с помощью экспериментально-аналитического подхода (1-12) концентрация $[\text{H}(d=0)]$ и мольная доля $X_{\text{H}}(d=0)$ атомарного водорода, каталитический источник Q и доля свободных сайтов $[S^*]/S_0$ в зависимости от обратной температуры танталовой нити $1/T_f$. Давление водорода $p=20$ Тор.

Как и в предыдущем подразделе при изменении давления, значительные вариации доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$ (и, соответственно, терминированных водородом сайтов $[\text{SH}]/S_0 = 1 -$

$[S^*]/S_0$) наблюдаются при вариации температуры ГН T_f (Таблица 3.2 и рис. 3.7). Однако в отличие от предыдущего случая с ростом давления, $[S^*]/S_0$ растет с ростом T_f , обеспечивая наряду с другими факторами (в частности, температурными зависимостями коэффициентов $k_i(T_f)$ реакций двухступенчатого механизма) экспоненциальный рост Q несмотря на одновременный рост $[H(d=0)]$. Показатели экспонент (~ 2.2 эВ для Q и ~ 2 эВ для $[H(d=0)]$), рис. 3.7) отличаются от заданной из эксперимента энергии активации 2.5 эВ для $[H(d=0.2 \text{ см})]$, что не удивительно ввиду сложной и многофакторной связи газофазных профилей $[H(d)]$, температуры газа $T(d)$, скачка температуры у нити и условий на поверхности нити, динамически меняющихся с изменением T_f .

Как и при вариации давления, для успешного воспроизведения температурных зависимостей оказалось необходимым наличие регулярных сайтов SH с прочной связью, таких как в использованном базовом наборе $D_0(S-H)=3.6$ эВ (Таблица 3.1). Расчеты с менее прочными связями $D_0(S-H)=2.4\pm 0.5$ эВ были далеки от экспериментальных трендов. Наблюдалась быстрая десорбция поверхностных атомов H ($SH/S_0 \ll 1$), скорости реакций $R_2 \sim R_{-2}$ были много больше, чем R_1 и R_{-1} . Реакция 1 становилась лимитирующей реакцией и расчетный расход мощности на диссоциацию H_2 при $D_0(S-H)=2.4$ эВ был на два порядка меньше, чем полученная из калориметрии оценка P_{diss} , согласующаяся с P_{diss} из Таблицы 3.2, рассчитанной для базового набора коэффициентов реакций (Таблица 3.1). Кроме серьезной недооценки источник Q атомарного водорода демонстрировал линейный рост (а не насыщение) с ростом давления в диапазоне $p=15-100$ Тор при использовании малых $D_0(S-H) \sim 2.4\pm 0.5$ эВ.

Эффекты карбидизации ГН. Полученные выше параметры двухступенчатого реакционного механизма (Таблица 3.1) специфичны для горячей нити из тантала, металла с объемно-центрированной кубической (bcc) кристаллической структурой. Однако, экспериментальные результаты Бристольской группы для рениевой (Re) нити показывают схожие тренды с некоторыми отличиями от Ta ГН [35,188], например, полная мощность для поддержания заданной $T_f = 2670$ К достигает максимума в случае ГН из Re при меньшем давлении $p \sim 5-10$ Тор, чем $p \sim 15-20$ Тор в случае ГН из Ta. Такие отличия могут объясняться различной кристаллической структурой (гексагональной плотно упакованной (hcp) у Re) и, соответственно, различным набором поверхностных сайтов и энергий связи $D_0(S-H)$. Это означает, что для случая Re или другого металла, или карбидизированной нити необходимо провести подобное (как для Ta ГН) экспериментально-аналитическое рассмотрение и вывести свой набор параметров коэффициентов реакций двухступенчатого механизма и энергий связи.

Рассмотрим сейчас практически важный для осаждения алмазных пленок случай карбидизированной танталовой ГН, поскольку в рабочих режимах (в углеводород-водородных смесях, например, 1% CH_4/H_2) нить всегда карбидизируется, эволюционируя по мере работы от

Ta₂C до TaC. Кроме того, известно, что на поверхности карбидизированной ГН в рабочем режиме имеется тонкое, динамически меняющееся с вариацией T_f углеродное покрытие [49,158,181], например, графитовые островки. Это означает уменьшение доступных для H₂ диссоциации металлических сайтов Ta* и сайтов TaH, и что, возможно, диссоциация идет на других сайтах, например, TaC* и TaCH или C* и CH, каталитические способности которых диссоциировать H₂ могут быть менее эффективны, чем Ta* и TaH сайтов. Стоит заметить, что энергетическая схема для чистого Ta ($E_1 \sim 0.9$ эВ и $E_2 \sim 3.6$ эВ) не так уж далека от энтальпий соответствующих газофазных реакций для C и CH (C* и CH сайтов): $\{\Delta H_f^0(\text{CH}+\text{H}) - \Delta H_f^0(\text{C}+\text{H}_2)\} \sim 1.03$ eV и $\{\Delta H_f^0(\text{C}+\text{H}) - \Delta H_f^0(\text{CH})\} \sim 3.45$ eV. Кроме того, использованные для Ta коэффициенты двухступенчатого механизма $k_{-1} = 1.5 \times 10^{-11}$ и $k_{-2} = 2.85 \times 10^{-11}$ см³с⁻¹ близки к коэффициентам соответствующих реакций (H + CH) и (H + C*) на поверхности алмазной пленки [48], экстраполированным до температуры $T = 2440$ К: $k_{-1} = 3.4 \times 10^{-11}$ и $k_{-2} = 4.3 \times 10^{-11}$ см³с⁻¹.

Таким образом, изменение условий на поверхности ГН и упоминавшаяся выше резкая зависимость источника Q от этих условий вполне могут объяснить наблюдавшиеся экспериментально падение в 2-3 раза концентрации H при добавлении 1%-3%CH₄ в H₂ [15,35,51]. Стоит заметить, что чисто газофазное увеличение потребления атомов H на разложение и конверсию углеводородов способно уменьшить H менее значительно (на ~10-30%, как показали 2D/3D модельные расчеты [44]). Напрямую, «поверхностную» версию подтверждают и эксперименты Бристольской группы в H₂ газе с чистой Ta и карбидизированной Ta нитями. Измеренная при базовых условиях концентрация H была в случае карбидизированной Ta нити в 2.7 раз меньше, чем для чистой Ta нити.

Как показали эксперименты при $p(\text{H}_2) = 20$ Тор [35], карбидизированная Ta нить требует большей мощности для поддержания одной и той же температуры T_f , чем чистая (некарбидизированная) Ta нить. Это объясняется резким возрастанием радиационных потерь с поверхности ГН из-за увеличения коэффициента теплового излучения ϵ для карбидизированной нити (так для $T_f = 2440$ К $\epsilon(\text{Ta}) \sim 0.28$, $\epsilon(\text{TaC}) \sim 0.4$, $\epsilon(\text{графита}) \sim 0.9$) [49] (изменение коэффициента теплового излучения также наблюдалось при нитридации танталовой нити [42]). Свойства нити, степень ее карбидизации постепенно меняются в течение срока службы нити, вызывая разброс в калориметрических измерениях и измерениях концентраций H [35,188], что позволяет составить только примерный баланс мощности для разных операционных условиях. Так, в Таблице 3.3 представлен такой примерный экспериментально-аналитический баланс для трех характерных операционных режимов.

Таблица 3.3. Оценка долей электрической мощности нагрева ГН, идущих на радиационные потери ГН P_{rad} , нагрев газа P_{cond} и каталитическую диссоциацию H_2 P_{diss} для трех разных условий нить/газовая смесь и одинаковых $T_f=2440$ К и $p=20$ Тор.

Нить	Ta	Карбидизированная Ta	Карбидизированная Ta
Газ	100% H_2	100% H_2	1% CH_4 /99% H_2
P_{rad} , Вт	19.5	53	38
P_{cond} , Вт	28	28	28
P_{diss} , Вт	17	6.5	4

Процессы с участием колебательно-возбужденных молекул $\text{H}_2(\nu)$. Как следует из энергетической схемы (рис. 3.3) двухступенчатого механизма диссоциации H_2 с $E_1 \sim 0.9$ эВ, возможным продуктом рекомбинации Н на SH сайте (реакция -1) может быть колебательно-возбужденная молекула $\text{H}_2(\nu)$ с $\nu < 3$ (энергия колебательного кванта $\epsilon_{01} \sim 0.53$ эВ). Из эксперимента [210] по рекомбинации атомов Н на поверхности ГН авторы установили, что нить покидают только низко-возбужденные молекулы $\text{H}_2(\nu \leq 3)$. Отсутствие молекул $\text{H}_2(\nu \geq 4)$ косвенно указывает на быстрое опустошение (например, в результате реакции десорбции (2)) сайтов SH с низкими энергиями связи

$$D_0(\text{S-H}) \leq D_0(\text{H-H}) - \epsilon(\text{H}_2(\nu=3)) \approx 3 \text{ эВ} \quad (15)$$

Однако никаких неравновесных распределений возбужденных молекул $\text{H}_2(\nu)$ вблизи нити не наблюдается ни в эксперименте [16], ни в 2-D модели из-за быстрой VT релаксации $\text{H}_2(\nu)$ на атомах Н [30]. Диссоциация возбужденных молекул $\text{H}_2(\nu > 0)$ на поверхности может быть облегчена по сравнению с $\text{H}_2(\nu=0)$, но эффект $\text{H}_2(\nu > 0)$ (максимальная доля которых около ГН не превышает $\sim 10\%$) в возможном ускорении диссоциации остается не ясным.

Небольшая колебательная неравновесность регистрировалась методом CARS (спектроскопии Когерентного Анти-Стоксового Рамановского Рассеяния) в реакторах ГХОГН вблизи подложки [16]. Наблюдаемое сверх-равновесное отношение $[\text{H}_2(\nu=1)]/[\text{H}_2(\nu=0)]$ отношение удалось описать численно в 3-D модели [30] за счет источника колебательно-возбужденных молекул $\text{H}_2(\nu > 0)$ – реакции (-1) рекомбинации атомов водорода на поверхности алмазной пленки и подложкодержателя. Вообще, с $\text{H}_2(\nu > 0)$ молекулами - продуктами рекомбинации атомов Н на поверхности - экспериментально прослеживается тенденция: чем ниже температура поверхности, тем более высокие колебательные уровни покидающих поверхность молекул $\text{H}_2(\nu > 0)$ достигаются. Так, $\text{H}_2(\nu \leq 5)$ [210] и $\text{H}_2(\nu \leq 9)$ [211] наблюдались в результате рекомбинации атомов Н на холодных (комнатная температура) стенках реактора. Эта тенденция вполне укладывается в энергетическую схему (рис. 3.3 и формула (15)) двухступенчатого механизма диссоциации: $D_0(\text{S-H}) \sim D_0(\text{H-H}) - \epsilon(\text{H}_2(\nu=9)) \approx 0.94$ эВ. Т.е. при комнатной температуре “выживают” даже слабосвязанные сайты SH, что не удивительно, учитывая резко растущее время десорбции τ при понижении температуры поверхности T_{solid} :

$$\tau \sim 1/(10^{13} \exp(-D_0(\text{S-H})/(RT_{\text{solid}}))) = 619 \text{ с} \quad \text{для } T_{\text{solid}}=300 \text{ К и } D_0(\text{S-H})=0.94 \text{ эВ.}$$

Более детально колебательная кинетика в реакторе с ГН будет рассмотрена в следующей главе для азота, в котором наблюдается интересная картина существенно более неравновесных колебательных распределений и на порядки менее эффективной каталитической диссоциации, которая, однако, также может объясняться подобным двухступенчатым механизмом.

§3.3. Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации N_2 на поверхности ГН.

Экспериментально-модельный подход для нахождения каталитического источника $Q(p, T_f)$, распределений концентраций атомов N и температуры газа как функций давления газа p и температуры нити T_f

Нитризация (нитрирование) – один из фундаментальных методов модификации материалов и их поверхностей. Кроме плазменных методов, изучается также возможность получения потока атомов азота при активации N_2 газа горячей нитью. В этом методе нет сопутствующих заряженных частиц, как в плазме, но могут присутствовать микроскопические загрязнения от паров металла нити. Косвенные указания на производство N атомов на вольфрамовой (W) горячей нити были получены по измерениям термической десорбции в [212,213]. В [212] на горячей вольфрамовой нити с $T_f > 2000$ К была получена энергия активации диссоциации N_2 ~ 113 ккал/моль (4.9 эВ), что соответствует половине энергии диссоциации молекулы N_2 . Модификация поверхностей потоком атомов N, генерируемых при активации N_2 горячей нитью (W), была продемонстрирована в [184,214-216]. Но количественные характеристики источников N и механизм диссоциации N_2 (разрыва прочной тройной связи $N \equiv N$) не очень понятны и далеко не изучены. В этом параграфе будут детально рассмотрены диссоциация молекулярного азота на поверхности ГН. В азоте экспериментально наблюдаются качественно похожие, как и в водороде, тренды (энтальпия образования N атомов, в два раза меньшая, чем энергия $D_0(N \equiv N) = 9.77$ эВ диссоциации молекулы N_2), но с сильными количественными отличиями (на несколько порядков менее эффективной диссоциацией и, соответственно, много меньшими мольными долями атомов N, как правило, $X_N < 0.01\%$ [36,217]; насыщением концентрации атомов N при меньших давлениях, чем в [H] в H_2 [36,217]). В литературе есть работы, где надежно диагностировалась диссоциация азота на ГН [217,218], и работы, где эта диссоциация была пренебрежимо мала [23,48]. Как отмечалась в §2.4 добавление $1\% N_2$ в рабочую смесь $1\% CH_4/H_2$ ГХОГН не вызывала никаких детектируемых эффектов (например, появления NH выше уровня чувствительности CRDS метода) [48]. В серии экспериментов в чистом азоте при давлениях $p = 0.076-13$ Тор [217] лазерно-спектроскопическим методом VUV LIF измерялись концентрации атомов азота [N] на расстоянии 9 см от горячей вольфрамовой нити. Оказалось, что измеренные концентрации в основном лежали в диапазоне $[N] \sim 10^{10}-10^{11}$ см⁻³ для $T_f = 2500-2810$ К. Результаты этой серии измерений при разных p и T_f , в

частности, видимая энергия активации образования атомов азота $E_{dis} \approx 115.44$ ккал/моль ≈ 5 эВ, равная примерно половине $D_0(N \equiv N)$, указывают на возможность двухступенчатого каталитического процесса. Хотя в некоторых работах [219] этот факт интерпретировался как результат равновесия газофазной реакции $2N_2 \leftrightarrow 2N + N_2$ и, значит, $[N] \sim [N_2]^{1/2} \exp(-D_0(N \equiv N)/(2RT))$. Однако, несущественность этой реакции в реакторах с ГН легко устанавливается из оценки скорости этой газофазной диссоциации R_{diss} , способной обеспечить уровень $[N] \ll 10^{10}$ см⁻³ на много порядков меньший, чем измеренные $[N]$ ($k_{diss} = 2.4 \times 10^{-28}$ см³с⁻¹ при $T = 2600$ К [163,220], и $R_{diss} \sim 10^4$ см⁻³с⁻¹). Таким образом, искомая диссоциация N_2 может идти только на поверхности ГН, а не в газовой фазе. Развитые в §3.1 механизм (1,2) и энергетическая схема применяются в данном параграфе (с учетом особенностей азота) к экспериментальным данным [36,217] для установления возможного механизма диссоциации N_2 на поверхности ГН. Кроме того, будет также рассмотрена интересная картина неравновесного колебательного распределения азота в реакторе с ГН.

Схема и логика теоретического подхода изучения экспериментальных данных по диссоциации N_2 на ГН. Наиболее полные количественные характеристики источника атомов N как функции давления и температуры вольфрамовой ГН были даны в упоминавшихся выше работах группы Н. Umemoto (Shizuoka University) [36,217]. В этой серии экспериментов в L-образном реакторе (полная длина 50 см, внутренний диаметр 10 см, спираль диаметром 3 мм и длиной 7 см вольфрамовой ГН (диаметр нити 0.38 мм, полная длина ГН 30 см, а ее температура была в пределах $T_f = 2500$ -2810 К)) при давлениях азота $p = 0.076$ -13 Тор и постоянном расходе газа $F = 100$ сссм генерировался атомарный азот. Его концентрация $[N]$ на расстоянии $d = 9$ см от ГН измерялась сложным лазерно-спектроскопическим методом VUV LIF на длине волны 120.1 нм. Для дальнейшего анализа были использованы две базовые серии экспериментальных результатов [36] (Таблица 3.4):

- (i) $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f=2680 \text{ К})]$ при постоянной T_f и давлениях $p = 0.1125, 0.375, 0.75, 12$ Тор и
- (ii) $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p=0.75 \text{ Тор}, T_f)]$ при постоянном $p = 0.75$ Тор и $T_f = 2500, 2680$ и 2800 К.

Для анализа и теоретического объяснения этих результатов необходимо сначала выявить основные процессы рождения и гибели N атомов. Как упоминалась выше, газофазная прямая и обратная реакции $2N_2 \leftrightarrow 2N + N_2$ чрезвычайно медленны, чтобы быть сколько-нибудь заметным источником и стоком атомов N. Так для $k_{diss} = 2.4 \times 10^{-28}$ см³с⁻¹ при $T = 2600$ К и объема горячей области $V = 10$ см³ завышенная оценка производства N атомов в секунду будет $V \cdot R_{diss} \sim 10^5$ с⁻¹, что почти на 15 (!) порядков меньше характерных величин каталитического источника в водороде $QS_{hot} \sim 5 \times 10^{19}$ с⁻¹. Аналогично, скорость обратной реакции $R_{rec} \sim 3 \times 10^5$ см⁻³с⁻¹ для коэффициента

скорости $k_{rec} = 8.27 \times 10^{-34} \exp(500/T) \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [220], температуры $T=300 \text{ К}$ и $[N]=5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $[N_2] \sim 2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ дает сравнимую с R_{diss} , а значит, ничтожно малую гибель атомов. Таким образом, наблюдаемые концентрации $[N] \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ определяются балансом существенно более быстрых процессов, каковыми могут и должны быть – диссоциация N_2 на поверхности ГН и гибель атомов N на стенках реактора и поверхности ГН, а также вынос атомов из реактора с потоком газа. Вероятности γ гибели атомов N на кварцевых стенках реакторов зависят от состояния поверхности (предобработки, температуры), условий эксперимента (потока атомов N). Типичные значения γ варьируются в пределах $10^{-4} - 10^{-3}$ [221,222]. В рассматриваемом реакторе точное значение γ на стенках со специальным для уменьшения гибели атомов N осаждением пленки SiO_2 не известно, поэтому в дальнейшем использовалось значение $\gamma=5 \times 10^{-4}$, а для проверки чувствительности результатов проводились также отдельные расчеты для $\gamma=10^{-4}$.

Таблица 3.4. Результаты экспериментальных измерений концентраций атомов азота $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f)]$ и 2-D модельных расчетов концентраций у ГН $[N_{2D}(d=0, p, T_f)]$ и источника атомов Q_{2D} для разных давлений N_2 и температуры нити T_f .

(i) $T_f=2680 \text{ К}$	$p, \text{ Тор}$	0.1125	0.375	0.75	12
VUV LIF	$N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}), \text{ см}^{-3}$	2×10^{10}	3.7×10^{10}	5×10^{10}	6.4×10^{10}
(ii) $p=0.75 \text{ Тор}$	$T_f, \text{ К}$	2500	2680	2800	
VUV LIF	$N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}), \text{ см}^{-3}$	9×10^9	5×10^{10}	1.25×10^{11}	
Теория					
(i-th) $T_f=2680 \text{ К}$	$p, \text{ Тор}$	0.1125	0.375	0.75	12
2-D(r,z) модель	$N_{2D}(d=0), \text{ см}^{-3}$	5.46×10^9	1.25×10^{10}	2.22×10^{10}	1.1×10^{11}
	$Q_{2D}, \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	1.24×10^{14}	1.38×10^{14}	1.51×10^{14}	1.84×10^{14}
(ii-th) $p=0.75 \text{ Тор}$	$T_f, \text{ К}$	2500	2680	2800	
2-D(r,z) модель	$N_{2D}(d=0), \text{ см}^{-3}$	4.75×10^9	2.22×10^{10}	5.15×10^{10}	
	$Q_{2D}, \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	3.3×10^{13}	1.51×10^{14}	3.74×10^{14}	

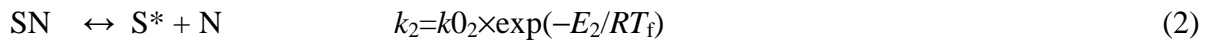
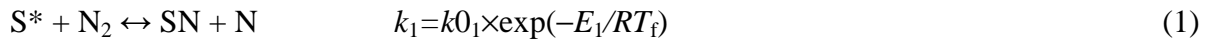
Таким образом, в рассматриваемом реакторе мы имеем пространственно разнесенный баланс атомов N : производство атомов на поверхности нити, их вынос из реактора потоком газа и диффузия атомов к стенкам реактора и гибель (рекомбинация) атомов на стенках. Такая сложная картина процессов предполагает трехмерный, существенно неоднородный и зависящий от давления p и T_f пространственный профиль установившихся концентраций $[N(x,y,z, p, T_f)]$, что исключает возможность применения аналитического, как в §3.1, подхода к установлению связи между концентрациями у нити $[N(d=0)]$ и измеряемыми концентрациями $[N(d=9 \text{ см})]$ в 9 сантиметрах вниз по потоку от нити. Для установления такой связи необходимы трехмерные 3-

D (требующие значительных вычислительных затрат времени для этого реактора большого размера) или, как минимум, цилиндрические 2-D(r,z) модели с упрощенной геометрией нити.

Проведенный выше анализ диктует дальнейшую логику исследований. Проведя с использованием, например, 2-D(r,z) модели систематические расчеты двух экспериментальных серий (i) и (ii) с варьруемым источником Q_{2D} атомов N на нити, получить двумерные распределения атомов $[N(r,z,p,T_f)]$ и температуры газа $T(r,z, p, T_f)$. Затем подобрать значения источника Q_{2D} , при которых расчетные концентрации в точке измерения $[N(d=9 \text{ см}, p, T_f)]$ равны измеренным $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f)]$ и установить таким образом:

(i-th) $[N(d=0, p, T_f=2680 \text{ К})]$ и $Q_{2D}(p, T_f=2680 \text{ К})$ для давлений $p=0.1125, 0.375, 0.75, 12 \text{ Тор}$ и
(ii-th) $[N(d=0, p=0.75 \text{ Тор}, T_f)]$ и $Q_{2D}(p=0.75 \text{ Тор}, T_f)$ для температур $T_f=2500, 2680$ и 2800 К .

(iii-th) Далее полученные на этих теоретических этапах расчетные зависимости концентраций N (и N_2) у нити будут использованы для установления единого набора параметров двухступенчатого механизма диссоциации N_2 на ГН (здесь и в следующем параграфе своя нумерация отдельная от предыдущих параграфов)



Двухступенчатый механизм диссоциации (коэффициенты k_i , энергии активации E_i , $i=1,2,-1,-2$, полная плотность поверхностных центров $S_0=[S^*]+[SN] \sim 1/a_w^2 \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для постоянной $a_w = 0.3165 \text{ нм}$ кристаллической решетки вольфрама) дает на выходе источник $Q_{\text{reac}}(p, T_f)$, способный или неспособный приемлемо описать полученные зависимости $Q_{2D}(p, T_f)$:

Для реализации подхода (i-th)-(iii-th) были использованы разработанные для изучения процессов осаждения АП 2-D/3-D модели (описанные ранее в Главе 2), в которые были внесены необходимые для новой смеси N/ N_2 модификации. Коэффициент диффузии атомов азота аппроксимировался по табличным данным [208] как $D_{N \text{ in } N_2} [\text{см}^2 \text{с}^{-1}] \approx 0.01 \times T[\text{К}]^{1.774} / p[\text{Тор}]$. Скачок температуры у нити $\Delta T = T_f - T(d=0)$ был выведен [35,36] из калориметрических измерений для нити из рения при разных давлениях N_2 [35] и постоянного коэффициента аккомодации $a=0.7$ [170]. В N_2 электрический нагрев нити балансируется, главным образом, независимыми от p радиационными потерями и потерями на нагрев газа, последние пропорциональны произведению числа столкновений молекул N_2 с поверхностью нити, коэффициента аккомодации энергии и скачка температуры ΔT [35]. В результате для базовой температуры $T_f=2680 \text{ К}$ скачок ΔT получается следующим [36]:

$$\Delta T = 900 \text{ К} \quad \text{для } p(N_2) \leq 2 \text{ Тор}, \quad (3)$$

$$\Delta T = (T_f - \Delta T)^{0.5} (1.1 + 40.43/p[\text{Тор}]) \quad \text{для } p(N_2) > 2 \text{ Тор} \quad (4)$$

Например, $\Delta T \approx 220$ К для $p=12$ Тор. Формула для $p > 2$ Тор близка к зависимости ΔT в формуле Смолуховского[168], отклонение при низких давлениях $p \leq 2$ Тор наступает, когда длина пробега молекул N_2 начинает превосходить диаметр нити в эксперименте [35].

Кроме этих модификаций для 2-D моделирования трехмерной геометрии экспериментального реактора и ГН, были сделаны упрощения в геометрии модельного цилиндрически симметричного реактора: L-образная форма реактора была заменена на цилиндр того же диаметра $D_{\text{reactor}}=10$ см и той же общей длины $L_{\text{reactor}}=50$ см, линейная спираль горячей нити предполагалась свернутой в кольцевую (с внешним диаметром кольца $D_{\text{modelcoil}}=2.8$ см) той же длины $L_{\text{coil}}=7$ см и той же суммарной площади поверхности с центром в центре масс линейной спирали.

Результаты 2-D моделирования (i-th этап). Были проведены две серии расчетов экспериментальных условий (i) и (ii) для разных давлений p и температур нити T_f . В каждом расчете варьировался источник Q на нити и однозначно определялись оптимальные значения $Q_{2D}(p, T_f)$, позволявшие аппроксимировать измеренные $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f)]$. Далее приводятся некоторые результаты с оптимизированными $Q_{2D}(p, T_f)$. Так, на рис. 3.8 приведены 2-D(r, z) распределения концентраций $[N]$ для базовой температуры нити $T_f=2680$ К, $p=0.1125$ Тор (левая половина рисунка) и $p=0.75$ Тор (правая половина, приводятся только половины распределений ввиду их цилиндрической симметрии).

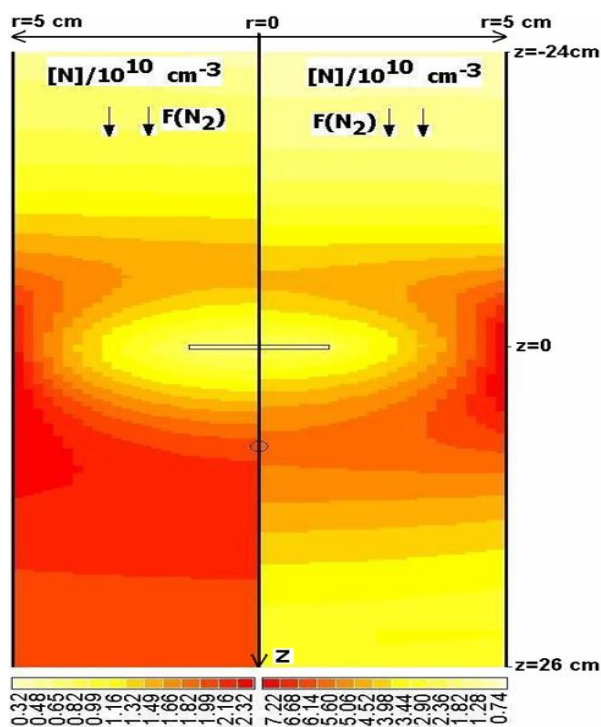


Рис. 3.8. 2-D(r, z) распределения расчетных концентраций $[N]$ для базовой температуры нити $T_f=2680$ К, давления $p=0.1125$ Тор (левая половина рисунка) и $p=0.75$ Тор (правая половина). (приводятся только половины распределений ввиду их цилиндрической симметрии).

Этот рисунок дает также представление о геометрии модельного реактора, размерах, расположении ГН и фокуса лазерных измерений, направления потока газа. Как видно из рис. 3.8, $[N(r,z)]$ (правая половина) имеет неоднородное и немонотонное (по z) распределение с локальным максимумом около точки измерения $z=d+R_{\text{coil}}$, $R_{\text{coil}}=0.15$ см – радиус спирали ГН. Это только на первый взгляд необычное поведение (максимум не на нити, где находится единственный источник атомов N) вполне объяснимо более резким градиентом температуры вокруг нити по сравнению с более плавным градиентом мольной доли X_N , как видно из рис. 3.9 и 3.10 (левые половины) для этих распределений в базовых условиях $T_f=2680$ К и $p=0.75$ Тор. Распределения мольной доли X_N для всех давлений, как и следовало ожидать, имеет максимум у ГН (и как это было для распределения CH_3 в ГХОГН в смеси 1% CH_4/H_2 (§2.2)) и диффузионный профиль спада по радиусу к стенкам реактора и по оси z (возмущенный протоком газа) (рис. 3.9).

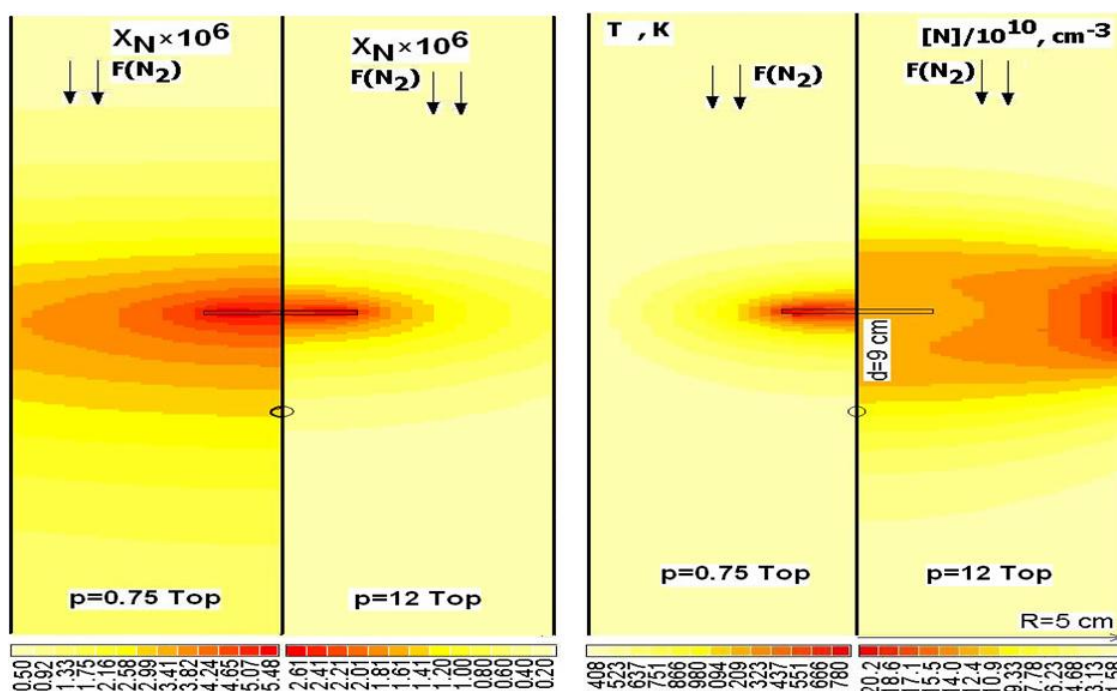


Рис. 3.9. 2-D(r,z) распределения расчетных мольных долей X_N для $T_f=2680$ К и давлений $p=0.75$ (левая половина) и 12 Тор (правая половина).

Рис. 3.10. 2-D(r,z) распределения расчетной газовой температуры T (левая половина, $p=0.75$ Тор) и концентрации $[N]$ (правая половина, $p=12$ Тор) для температуры нити $T_f=2680$ К.

Не очень понятным представляется исчезновение максимума вне нити в профиле $[N(r=0,z)]$ при большом давлении $p=12$ Тор (рис. 3.10). С ростом давления пропорционально падает величина диффузионного коэффициента $D_N \sim 1/([N_2]+[N])$, а вынос атомов из горячей околонитевой области диффузионным потоком $j_D \sim D_N \times ([N_2]+[N]) \nabla X_N$ должен мало меняться в условиях слабо возрастающего с p источника атомов Q_{2D} . При постоянных, независимых от p , значениях $D_N \times ([N_2]+[N])$ градиенты ∇X_N будут также сравнимы при разных давлениях. Но

здесь более важен другой аспект – сравнимые перепады X_N (и диффузионные потоки) на фоне существенно более низких мольных долей X_N для больших давлений, например, $X_N(r=0, z=0) - X_N(r=0, z=9 \text{ см}) \approx 5.5 \times 10^{-6} - 2.6 \times 10^{-6} = 2.9 \times 10^{-6}$ для $p=0.75$ Тор и $2.44 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-7} = 2.14 \times 10^{-6}$ для $p=12$ Тор (рис. 3.9) приводят к кардинальной разнице в отношении $X_N(r=0, z=0)/X_N(r=0, z=9 \text{ см})$: 2.1 для $p=0.75$ Тор против 8.1 для $p=12$ Тор. Отношение ~ 2.5 температур T в соответствующих точках для того и другого p (коэффициент теплопроводности практически не зависит от давления в рассматриваемом диапазоне давлений) лежит между этими значениями. Т.е., учитывая соотношение $[N]=X_N \times p/(kT)$, получим $[N(r=0, z=0)]/[N(r=0, z=9 \text{ см})] \approx 0.84$ для $p=0.75$ Тор (максимум концентрации атомов азота не у нити!) и 3.2 для $p=12$ Тор (это отношение превосходит 1 на оси и для других z , т.е. максимум профиля $[N(r=0, z)]$ реализуется для больших давлений при $z=0$, рис. 3.10).

Таким образом, осталась понять, почему заметно меньшие $X_N(p=12 \text{ Тор}) \ll X_N(p \leq 2 \text{ Тор})$ вне горячей области случаются при больших давлениях. Это связано со спецификой баланса атомов азота в рассматриваемом реакторе - уровень концентрации N определяется балансом производства в каталитической диссоциации на ГН и гибелью на стенке и выносом N с потоком газа. Гибель на стенке равна интегралу по площади стенки произведения $\gamma[N]v/4$ вероятности гибели γ и потока атомов. В условиях баланса источника атомов Q_{2D} , слабо возрастающего с p (Таблица 3.4), и гибели на стенке, пристеночные концентрации будут также сравнимы при разных давлениях ($[N(r=5 \text{ см}, z=0)] \approx 7 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для $p=0.75$ Тор и $1.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для $p=12$ Тор), а мольные доли, таким образом, будут сильно различаться ($X_N(p=12 \text{ Тор}) \ll X_N(p \leq 2 \text{ Тор})$) при большом диапазоне изменения давления $p=0.1125-12$ Тор, что и наблюдается в 2-D модельных расчетах.

В рассматриваемой задаче такая картина осложняется еще влиянием газового потока на распределение $N(r, z)$ и $T(r, z)$ (особенно при низких давлениях), а также существенной косвенной зависимостью $D_N \times ([N_2] + [N])$ от давления. А именно, $D_N \times ([N_2] + [N]) \sim T^{0.774}$ (из $D_N [\text{см}^2 \text{с}^{-1}] \approx 0.01 \times T[\text{К}]^{1.774} / p[\text{Тор}]$ и $p = ([N_2] + [N]) \times k \times T$, k – постоянная Больцмана), а газовая температура T зависит от давления из-за зависимости скачка температуры ΔT от p (формулы 3-4). Так, для постоянной $T_f = 2680 \text{ К}$ газовая температура у нити $T(d=0) = T_f - \Delta T$ равняется 1780 К для $p \leq 2$ Тор и 2460 К для $p=12$ Тор. Это означает уменьшение градиента ∇X_N в условиях слабоменяющегося потока j_D , что замедляет исчезновение вненитевого максимума $[N]$ с ростом давления при $p > 2$ Тор. Тем не менее, для давления $p=12$ Тор немонотонность по z практически исчезает в распределении $[N(r, z)]$ (рис. 3.10, правая половина, максимумы по z в $[N(r, z)]$ смещаются к нити), так же как и практически исчезают возмущения от потока, поскольку при одном и том же расходе $F=100 \text{ ссм}$ для всех давлений скорость потока $v \sim 1/[N_2]$ падает с

давлением. Возмущения потоком распределений температуры газа $T(r,z)$, заметные при $p=0.75$ Тор (рис. 3.10) и тем более при меньших p , становятся малозаметны при $p=12$ Тор.

Развитый экспериментально-модельный подход для нахождения Q_{2D} и $[N(d=0)]$ по данным измерений $[N(d=9 \text{ см})]$ подвержен двум возможным источникам ошибок: неизвестность точных значений вероятностей γ гибели N на стенках и упрощенной геометрии нити. Дополнительный расчет для базовых условий с меньшей в пять раз гаммой ($\gamma=1 \times 10^{-4}$) показал значительно меньшее возмущение расчетных Q_{2D} (падение на 65%) и $[N(d=0)]$ (падение на 40%). Эффект от геометрии нити в зоне измерений также не существен при имеющихся условиях $d=9 \text{ см} \gg L_{\text{coil}}/2=3.5 \text{ см}$ (и $d \gg D_{\text{modelcoil}}/2=1.4 \text{ см}$).

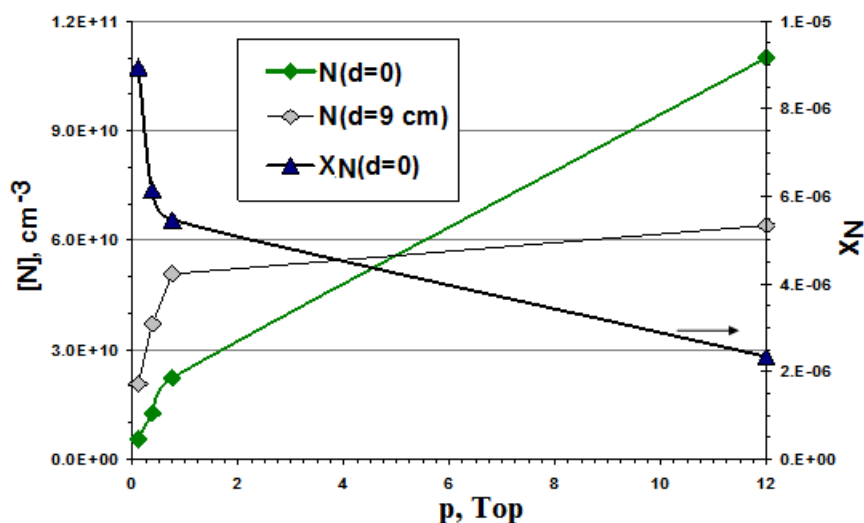


Рис. 3.11. Концентрации $[N(d=0)]$, $[N(d=9 \text{ см})]$ и мольная доля $X_N(d=0)$ атомарного азота как функции давления p в расчетах по 2-D(r,z) модели, $r=0$, $z=d+R_{\text{coil}}$, $R_{\text{coil}}=0.15 \text{ см}$ - радиус спирали ГН (i -th этап).

Все обсуждавшиеся выше эффекты учитываются в развитой 2-D модели и соответственно в численных результатах, показывающих (рис. 3.11), что концентрация атомарного азота у нити хотя и растет с давлением быстрее, чем $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f)]$, но все равно ее рост замедляется при больших давлениях. $[N(d=0, p, T_f=2680 \text{ К})]$ вырастает в 20 раз, $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p, T_f=2680 \text{ К})]$ в 3.2 раза, а источник Q_{2D} всего в 1.5 раза при изменении давления более чем в 100 раз (Таблица 3.4). Попытка разобраться в причинах медленного роста Q_{2D} с давлением будет предпринята в следующем подразделе этого параграфа с помощью двухступенчатого механизма.

2-D модельные расчеты были проделаны и для второй (температурной) серии (ii -th) и полученные функциональные зависимости $[N(d=0, p, T_f)]$, $[N_2(d=0, p, T_f)]$ и $Q_{2D}(p, T_f)$ (Таблица 3.4) позволяют приступить к определению параметров и анализу применимости двухступенчатого механизма каталитической диссоциации N_2 (этап iii -th).

Двухступенчатый механизм каталитической диссоциации N_2 . Результаты iii -th этапа для вариации давления p . Для N_2 диссоциации на вольфрамовой ГН (реакции (1)-(2)) были

использованы подобные, как для N_2 , энергетическая (рис. 3.12) и кинетическая схемы [35], естественно, с учетом особенностей азота, например, экстремально большой энергии тройной связи в молекуле азота $D_0(N\equiv N)\approx 9.77$ эВ, большей валентности N и, значит, большего разнообразия типов поверхностных сайтов SN и энергий связи $D_0(S-N)$ на реальной поверхности ГН.

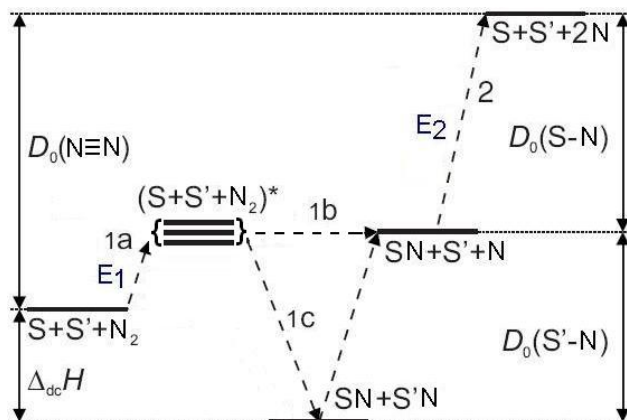


Рис. 3.12. Энергетическая схема двухступенчатого механизма газофазно-поверхностных реакций (1аb-2) диссоциации N_2 на ГН.

Так, в литературе для вольфрамовой (W) поверхности кроме однократных W-N имеются указания на многовалентные поверхностные связи $W=N$, $W\equiv N$ [223], двух и трех координатные связи W-N-W, W_3N [224] с возможным широким разбросом энергий связи для разных сайтов. Как и в §3.1, предполагается, что из всего этого разнообразия наиболее важным для диссоциации будет один тип регулярных сайтов, которые могут пребывать в двух состояниях – N-терминированном (SN) и свободном S^* . Предполагается, что сумма энергий активации E_1 и E_2 эндотермических реакций 1 и 2 равна $E_1+E_2=D_0(N\equiv N)$ и $D_0(S-N)=E_1$. Обратные экзотермические реакции (-1) и (-2) предполагались малопороговыми или беспороговыми реакциями, соответственно. Для энергии связи $D_0(W-N)$ в литературе встречается значение 5.86 эВ [225]. В квантово-механических расчетах для диссоциации N_2 на рутении Ru(001) предсказывался эффективный барьер ~ 2.2 эВ для диссоциативной хемосорбции, идущей с выделением энергии 5 эВ ($\Delta_{dc}H\sim 5$ эВ) [226]. В аналитическом решении уравнений кинетики реакций (1)-(2), аналогичном представленному формулами (3-5) из §3.1, в основном варьировалась E_1 в пределах 5.5 – 7.8 эВ, и, соответственно, E_2 в пределах 4.27-1.97 эВ. Коэффициенты k_0 и k_0 фиксировались, а k_{0-1} и k_{0-2} варьировались в пределах $\pm 100\%$ от соответствующих значений механизма H_2 диссоциации, E_{-1} варьировалась в пределах 0-0.3 эВ. В результате для наборов коэффициентов k_{0i} , E_i ($i=1,2,-1,-2$) и 2-D модельных расчетных зависимостей $[N(d=0, p, T_f)]$ и $[N_2(d=0, p, T_f)]$ находился реакционный источник

$$Q_{\text{реac}} \equiv R_1 - R_{-1} + R_2 - R_{-2} = \frac{2[S_0](k_2 k_1 [N_2(d=0)] - k_{-2} k_{-1} [N(d=0)]^2)}{(k_2 + (k_{-1} + k_{-2})[N(d=0)] + k_1 [N_2(d=0)])} \quad (5)$$

Значения этого источника атомов N сравнивались с полученными ранее из 2-D расчетов зависимостями $Q_{2D}(p, T_f)$. Также как для H_2 диссоциации, из-за пересекающейся зависимости (падающая Q_{reac} от $[N(d=0)]$, ур. (5), и растущая $[N(d=0)]$ от Q_{2D} в 2-D модели, последнее можно также трактовать как растущая Q_{2D} от $[N(d=0)]$) существует узкое окно возможных энергий активаций E_1, E_2 (например, $\pm 5\%$ для $E_2 \approx 7$ эВ), обеспечивающее близость значений Q_{reac} и Q_{2D} .

Таблица 3.5. Оптимизированный набор параметров коэффициентов газоза- поверхностных реакций $k_i = k_0_i \exp(-E_i/(RT_f))$ двухступенчатого механизма (1)-(2) диссоциации N_2 на поверхности вольфрамовой ГН.

i	Реакция	k_0_i	E_i , ккал/моль ⁻¹	E_i , эВ
1	$S^* + N_2 \rightarrow SN + N$	$6.9 \times 10^{-13} T_g(d=0)^{0.5} \text{ см}^3/\text{с}$	63.34	2.75
-1	$SN + N \rightarrow S^* + N_2$	$3.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$	6.68	0.29
2	$SN \rightarrow S^* + N$	10^{13} с^{-1}	161.70	7.02
-2	$S^* + N \rightarrow SN$	$4.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$	0	0

Так, для одного из оптимизированных наборов коэффициентов реакций (1-2) (Таблица 3.5) на рис. 3.13 приведены соответствующие значения Q_{reac} , скоростей реакций R_i и доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$ для базовой температуры $T_f = 2680$ К и разных давлений p (i -th серия). Изменения $E_2 \sim 7 \pm 0.35$ эВ с одновременной вариацией $k_{0,1}$ и $k_{0,2}$ (в пределах $\pm 25\%$) позволяли менять наклон и значения $Q_{\text{reac}}(p)$, например, достигать монотонности $Q_{\text{reac}}(p)$ во всем диапазоне p . Однако добиться меньшего, чем 30%-40% максимального отклонения $Q_{\text{reac}}(p)$ от $Q_{2D}(p)$ не удалось (существенно меньшее отклонение можно было получить в предположении 30% сокращения полной плотности рабочих сайтов, $S_0 = 7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ вместо базовой $S_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

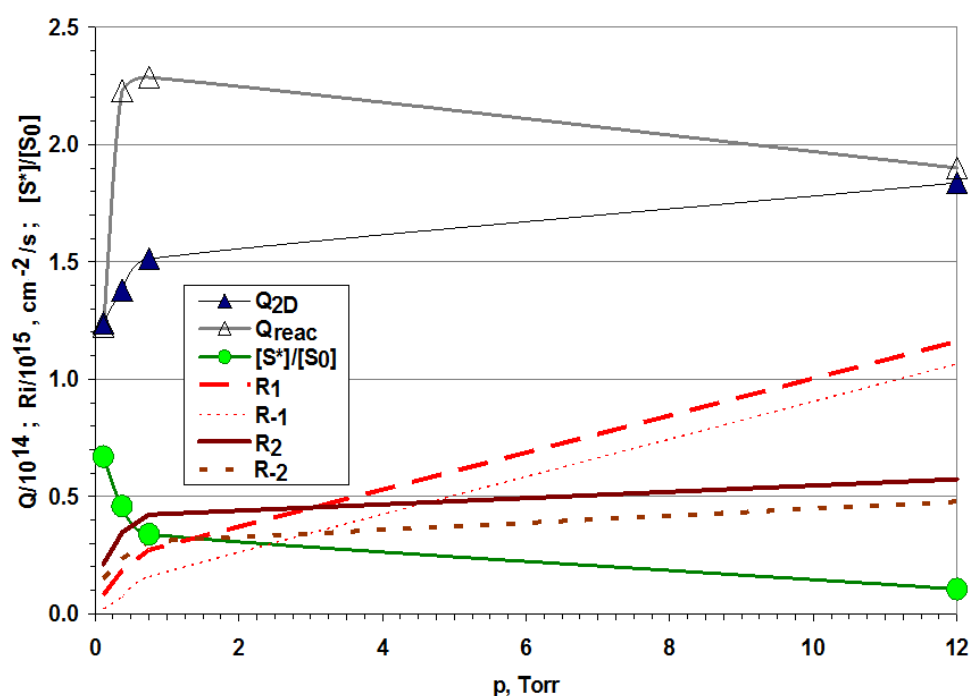


Рис. 3.13. Зависимость от давления источника атомов на ГН Q_{reac} , скоростей реакций R_i и доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$ для базовой температуры $T_f = 2680$ К (i -th и iii -th этапы).

Требовать точного совпадения для рассматриваемого упрощенного подхода к такому сложному и многофакторному процессу каталитической диссоциации N_2 на ГН не имеет большого смысла. Один момент стоит подчеркнуть - за пределами диапазона $E_2=7\pm 0.35$ эВ не наблюдалось приемлемой корреляции Q_{reac} и Q_{2D} , что указывает на необходимость существования сайтов с сильной связью $D_0(W-N)\approx 7\pm 0.35$ эВ. Как упоминалось в разделе 2.4.1, на существование подобных азотных сайтов с $D_0(S-N)\approx 7.35$ 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.

На рис. 3.11 было приведено поведение 2-D модельных концентраций $[N(d=0)]$, $[N(d=9 \text{ см})]$ и мольной доли $X_N(d=0)$ атомарного азота от давления. Зависимости на рисунках 3.11 и 3.13 наглядно демонстрируют механизм насыщения каталитического источника Q при $p > 0.75$ Тор: при изменении p от 0.75 до 12 Тор наблюдается трехкратное падение доли свободных сайтов S^* (пропорционально влияющих на скорость первичной стадии каталитической диссоциации N_2 , реакция 1) и пятикратный рост концентрации $[N(d=0)]$ у ГН (т.е. гибели N на ГН). Эти два фактора с избытком компенсируют примерно двенадцатикратный (с учетом ΔT) рост концентрации N_2 (т.е. частоты реакции диссоциации (1)) при изменении давления p от 0.75 до 12 Тор. Как уже отмечалось, концентрация атомов у ГН, как и в реакторе ГХОГН с H_2 , растет намного быстрее, чем концентрация в точке измерения (рост $[N(d=0)]$ почти в 5 раз при изменении p от 0.75 до 12 Тор по сравнению с всего лишь $\sim 25\%$ ростом $[N(d=9 \text{ см})]$).

Результаты ii-th и iii-th этапов для вариации температуры нити T_f . 2-D модельные расчеты ii-th этапа (для трех разных T_f и базового давления $p=0.75$ Тор) были проведены для аппроксимации измеренной экспоненциальной зависимости $[N_{\text{exper}}(d=9 \text{ см}, p=0.75 \text{ Тор}, T_f)] \sim \exp(-E_{\text{dis}}/RT)$ (Таблица 3.4, (ii) серия) с видимой энергией активации образования атомов азота $E_{\text{dis}}\approx 115.44$ ккал/моль ≈ 5 эВ. Скачок температуры у нити предполагался одинаковым $\Delta T=900$ К для всех T_f . Эти расчеты дали каталитический источник $Q_{2D}(T_f)$ и концентрацию у нити $[N(d=0, p=0.75 \text{ Тор}, T_f)]$, приведенные в Таблице 3.4 (ii-th этап). Далее эти данные и двухступенчатый механизм с установленными параметрами (Таблица 3.5) были использованы для расчета реакционного каталитического источника $Q_{\text{reac}}(T_f)$ и его сравнения с $Q_{2D}(T_f)$.

На рис. 3.14 приведены результаты расчетов температурной зависимости параметров каталитической диссоциации: двух аппроксимаций $Q_{\text{reac}}(T_f)$ и $Q_{2D}(T_f)$ каталитического источника, доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$, скоростей прямых реакций R_1 и R_2 , а также $[N(d=0)]$. Как и в предыдущем подразделе при изменении давления, значительные вариации доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$ (и, соответственно, терминированных азотом сайтов $[SN]/S_0 = 1 - [S^*]/S_0$) наблюдаются при вариации температуры ГН T_f (рис. 3.14). Однако в отличие от

предыдущего случая с ростом давления, $[S^*]/S_0$ растет с ростом T_f , обеспечивая наряду с другими факторами (в частности, температурными зависимостями коэффициентов $k_i(T_f)$ реакций двухступенчатого механизма) экспоненциальный рост Q несмотря на одновременный рост $[N(d=0)]$. Показатели экспонент (~ 4.9 эВ для $Q_{\text{reac}}(T_f)$ и ~ 4.8 эВ для $[N(d=0)]$), рис. 3.14) с точностью 0.1 эВ совпадают с $D_0(N\equiv N)/2=4.885$ эВ.

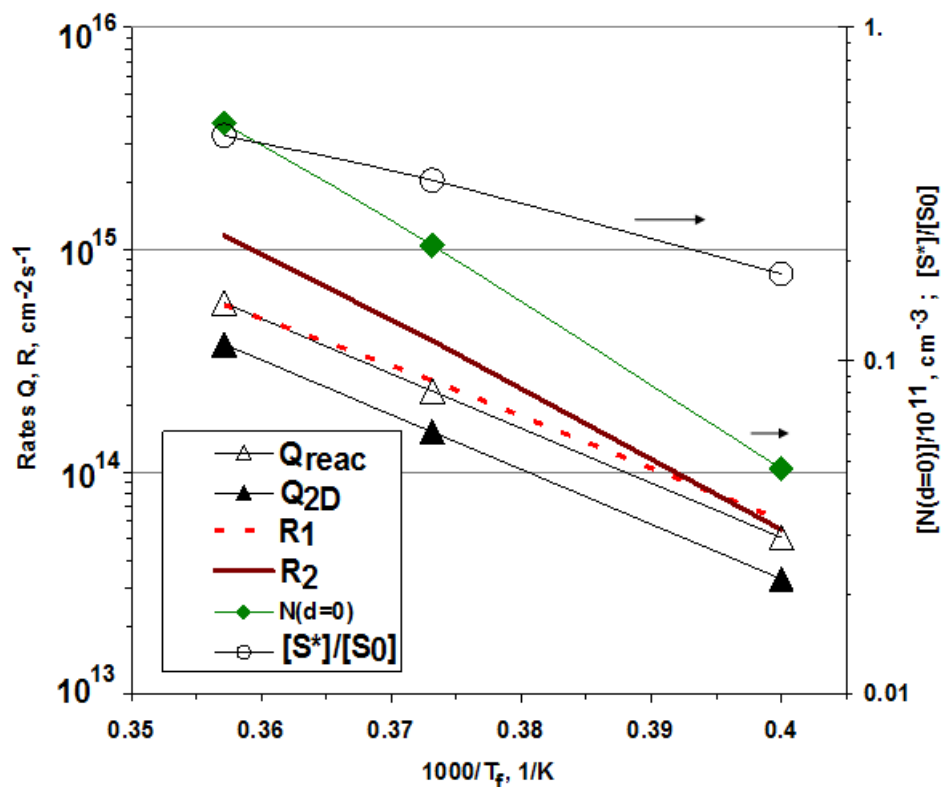


Рис. 3.14. Зависимость от температуры ГН двух аппроксимаций $Q_{\text{reac}}(T_f)$ и $Q_{2D}(T_f)$ каталитического источника, доли свободных сайтов $[S^*]/S_0$, скоростей прямых реакций R_1 и R_2 , а также концентрации $[N_{2D}(d=0)]$ (ii-th и iii-th этапы).

Таким образом, наблюдаемые экспериментально энтальпии образования атомов N , в два раза меньше, чем энергия связи $D_0(N\equiv N)$ в изолированной молекуле N_2 , вполне объясняются двухступенчатостью процесса каталитической диссоциации на нити. Обе стадии идут с одинаковыми энергиями активации $\sim D_0(N\equiv N)/2$ и нет сильно лимитирующей одной стадии, как и должно быть в эффективном каталитическом процессе.

§3.4. Колебательное возбуждение азота на нити и особенности пространственной неравновесности в распределении концентраций колебательно-возбужденных молекул азота $N_2(v=1)$

Более эффективное использование колебательной энергии, чем кинетической, было обнаружено для диссоциации N_2 на $Ru(001)$, зависящее от кинетической энергии молекул, и не обнаружено на $Fe(111)$ и $Re(001)[225]$ в отличных от наших условиях (холодная поверхность $T_{\text{surf}} \sim 95-750$ К под пучком горячих молекул N_2 с энергией 0.15-4 эВ [226]). В условиях горячей

поверхности нити роль колебательного возбуждения в диссоциации N_2 , да и сам механизм колебательного возбуждения, и баланс колебательно-возбужденных молекул в реакторе остается не ясным. Локальная колебательная неравновесность была обнаружена в серии экспериментов той же группы проф. Хиронобо Умемото (Shizuoka University)[217]. С использованием метода CARS (спектроскопии Когерентного Анти-стоксового Рамановского Рассеяния), были проведены измерения концентраций $N_2(v=0)$ и $N_2(v=1)$ и вращательной температуры T_{rot} . Диаметр реактора (28 см) и длина нити (60 см) были больше, чем в экспериментах по измерению $[N]$, диапазон температур $T_f=2160-2650$ К, давлений $p=6 - 25.5$ Тор, серийные измерения проводились на расстоянии $d=2$ см от нити. Локальная колебательная температура T_{vib} , определяемая по измеренному на расстоянии $d=2$ см от ГН отношению $[N_2(v=1)]/[N_2(v=0)]=\exp(-E_v/RT_{vib})$, $E_v \approx 0.29$ эВ – колебательный квант, оказалась систематически более высокой, чем T_{rot} и газовая температура $T(d=2$ см), которые в наших условиях близки, $T_{vib} > T_{rot} \approx T$. Так, для давления $p=12.75$ и $T_f=2650$ К, T_{vib} ($d \sim 2$ см) была порядка 1100 К ($[N_2(v=1)]/[N_2(v=0)]=0.0488$), а $T_{rot} \sim 820$ К [36,217]. Концентрации более высоких уровней $v>1$ оказались малы, ниже порога чувствительности метода.

Весьма ограниченное число процессов, влияющих на $[N_2(v=1)]$ (например, можно пренебречь влиянием атомов N в газовой фазе и их рекомбинацией на стенках реактора и ГН на $[N_2(v=1)]$ ввиду малости концентраций $[N] \ll [N_2(v=0)]$ и $[N_2(v=1)]$), позволяют легко перенастроить развитые модели для расчета пространственных распределений $[N_2(v=1)]$ и, как и раньше, газовой температуры T. В моделях были учтены процессы диффузии $N_2(v=1)$ в N_2 (коэффициент диффузии аппроксимировался по табличным данным [208] как $D[\text{см}^2\text{с}^{-1}] \approx 0.0053 \times T[\text{K}]^{1.774} / p[\text{Тор}]$), неравновесной теплопроводности азота ($T_{vib} \neq T$), VT релаксации на молекулах (с коэффициентами скоростей реакций из [220])



девозбуждение $N_2(v=1)$ на стенках реактора с вероятностью $\gamma_{10}(\text{wall})$, и девозбуждение и возбуждение $N_2(v=1)$ на поверхности ГН с вероятностями, соответственно, γ_{10} и γ_{01} :



Измеренные $\gamma_{10}(\text{wall})$ были порядка 4×10^{-4} для пирекса и $\sim 7 \times 10^{-4}$ для пирекса, подвергнутого воздействию активного азота (атомов, возбужденных молекул) [227], что ближе к нашему случаю. Далее будет использоваться $\gamma_{10}(\text{wall}) = 7 \times 10^{-4}$, а на нити неизвестная γ_{10} будет варьироваться в пределах $0 < \gamma_{10} < 0.01$. Вероятность возбуждения γ_{01} , подобно соотношению коэффициентов скорости VT релаксации k_{01}/k_{10} , рассчитывалась как $\gamma_{01} = \gamma_{10} \times \exp(-E_v/T_f)$. Большой температурный скачок $\Delta T = T_f - T(d=0) \sim 200-900$ К и высокая степень $[SN]/S_0$ нитрирования поверхности нити могут приводить к эффективному производству $N_2(v=1)$ в

столкновениях “холодных” молекул $N_2(v=0)$ с “горячими” поверхностными атомами N (SN сайтами), по аналогии с обратным газофазным процессом VT релаксации $N_2(v) + N_{hot} \rightarrow N_2(v+1) + N$.

Расчеты с учетом этих процессов были проведены для давления $p=12.75$ Тор, $T_f=2650$ К и скачка температуры $\Delta T=180$ К ($T(d=0)=2470$ К). Специальный расчет по 3-D модели для цилиндрической камеры меньшего объема показал, что потоковые эффекты при используемых расходах газа ($F=100$ sccm) слабо искажают распределения концентрации $N_2(v=1)$, поэтому дальнейшие расчеты были проведены по 2-D(r, y) модели в пренебрежении эффектами потока газа и формой объема реактора, но с более точным воспроизведением геометрии нити в виде колец спирали с радиусом $R_{coil}=0.15$ см как в эксперименте. В модельной геометрии ось y совпадает с осью спирали, а по радиальной координате отсчитывается расстояние от нити $d=r-R_{coil}$, т.е. r здесь играет роль координаты z в расчетах [N] предыдущих подразделов и далее на рисунках она будет обозначаться как z (подобно рис. 3.8).

Типичные расчетные пространственные распределения мольной доли $X_{N_2(v=1)}$ и газовой температуры T приведены на рис. 3.15 и 3.16, соответственно, для значения вероятности $\gamma_{10}=0.01$ и соответствующей ей $\gamma_{01}=0.0028$. 2-D модельные расчеты выявили интересную и необычную картину колебательной неравновесности в термически активированном газе достаточно высокого давления [36] (колебательная неравновесность более типична для плазменной активации азота [228]). Даже с источником $N_2(v=1)$ на нити (рождение в реакции (7) превышает гибель в реакции (7), $\gamma_{01} \times N_2(v=0) > \gamma_{10} \times N_2(v=1)$, $\gamma_{10}=0.01$, $\gamma_{01}=0.0028$) устойчиво наблюдается дефицит $N_2(v=1)$ в горячей околонитевой области эллипсоидной формы $\{0 < d < d_{vib}(y), -5.8 < y < 5.8 \text{ см}\}$, где $T_{vib}(d, y) \sim 1600-1100$ К меньше локальной газовой температуры, $T_{vib}(d, y) < T(d, y)$ (рис. 3.17). Только начиная с некоторого расстояния $d_{vib}(y)$ колебательная температура сравнивается с газовой $T_{vib}(d_{vib})=T(d_{vib})$, а затем начинает ее превосходить ($T_{vib}(d, y) \sim 1100-600 \text{ К} > T(d, y)$ в холодных областях при $d > d_{vib}(y)$). Как видно из рис. 3.17, $d_{vib}(y=0)=2.5$ см, $d_{vib}(y=\pm 3 \text{ см})=2.2$ см и $d_{vib}(y=\pm 4.5 \text{ см})=1.7$ см, а мольная доля $N_2(v=1)$ падает ниже 1% на расстояниях $d > 7$ см, что хорошо согласуется с достижимой в эксперименте детектируемой зоной $d < 7$ см и пределом чувствительности $\sim 1\%$.

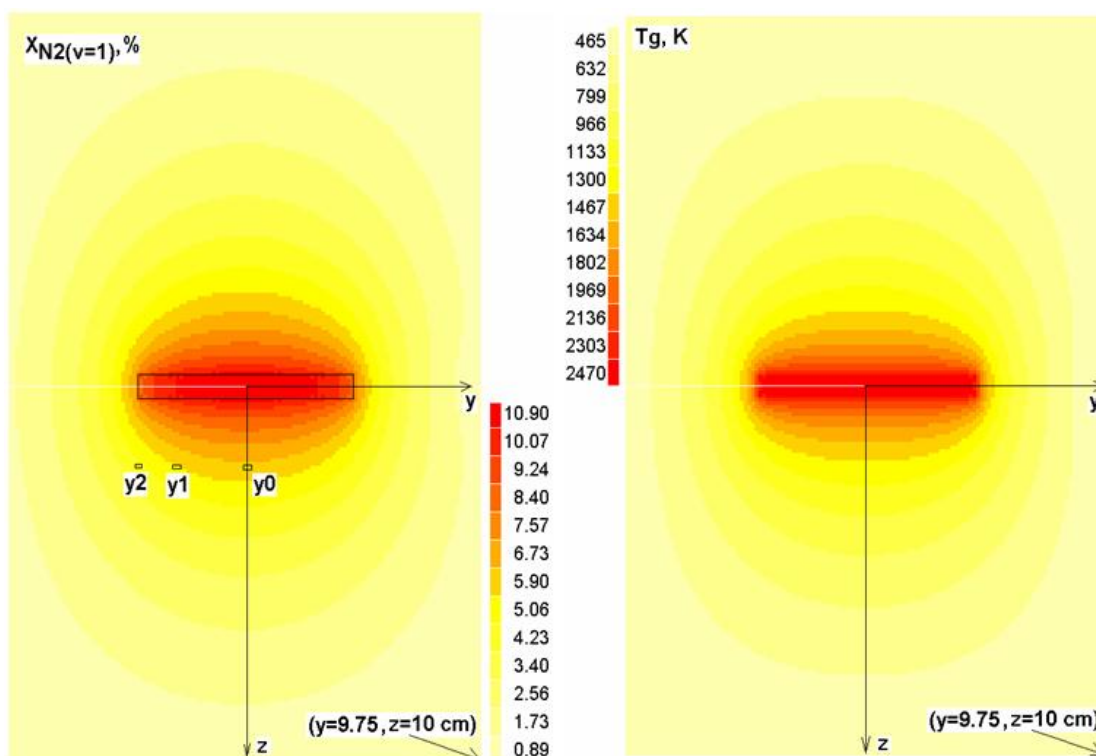


Рис. 3.15. Расчетные пространственные распределения мольной доли $X_{N_2(v=1)}$ для $p=12.75$ Тор и $T_f=2650$ К, скачок температуры у нити $\Delta T=180$ К, вероятности $\gamma_{10}=0.01$ и $\gamma_{01}=0.0028$. Прямоугольником указана область спирали горячей нити $-0.15 < z < 0.15$ см, $-4.5 < y < 4.5$ см, длина спирали 9 см, радиус ее витков $R_{coil}=0.15$ см, ось спирали совпадает с осью y . Расчетные зависимости параметров от расстояния от ГН (z профили) в отмеченных сечениях $y_0=0$, $y_1=-3$ and $y_2=-4.5$ см приводятся далее на рис. 3.17.

Рис.3.16. Расчетное пространственное распределение газовой температуры для тех же условий, что и на рис. 3.15 ($p=12.75$ Тор и $T_f=2650$ К).

Такая картина реализуется в результате эффективного диффузионного выноса молекул $N_2(v=1)$ из околонитевой области, характеризующейся резким спадом температуры газа. Это еще одна хорошая иллюстрация пространственно разнесенного баланса: молекулы $N_2(v=1)$ нарабатываются на поверхности ГН и в горячей области вокруг нити, выносятся диффузионно в окружающий много больший объем холодного газа, в котором обеспечивают сверхравновесие по колебаниям и в котором, а также на стенках реактора, преимущественно гибнут. В отличие от H_2 с большими мольными долями $X_H \sim 0.01$ и более, малые концентрации $[N]$ ($X_N \sim 10^{-6} - 10^{-5}$) не обеспечивают локальное равновесие процессов VT релаксации (VT релаксация на молекулах также не успевает из-за малости коэффициентов скоростей k_{01}, k_{10}).

Детальное внимание к зависимости результатов от координаты y связано с тем, что в эксперименте положение лазерного фокуса могло быть смещено от точки $y=0$ и другие области по оси y могли вносить вклад в регистрируемый сигнал. А профиль $T(d \sim 2 \text{ см}, y)$ и особенно $X_{N_2(v=1)}(d \sim 2 \text{ см}, y)$ неоднородны по y . Измеренное на расстоянии $d \sim 2$ см отношение

$[N_2(v=1)]/[N_2(v=0)] \approx 0.05$ хорошо согласуется с расчетным отношением в области ($2 < d(y) < 2.5$ см, $-3 < y < 3$ см), как видно из рис. 3.17. Напротив, измеренная вращательная температура $T_{rot}(N_2) \sim 820$ К оказалась на ~ 300 К ниже, чем расчетная газовая температура T в этой области ($T(d=2 \text{ см}, y=0) = 1240$ К). Для изучения возможных причин расхождения были проведены расчеты с существенно большим скачком температуры $\Delta T = T_f - T(d=0) = 500$ К вместо базового скачка $\Delta T = 180$ К. Такое уменьшение $T(d=0)$ на 320 К все равно оказалось недостаточным: новое $T_g(d=2 \text{ см}, y=0) = 1106$ К $> T_{rot}(N_2)$.

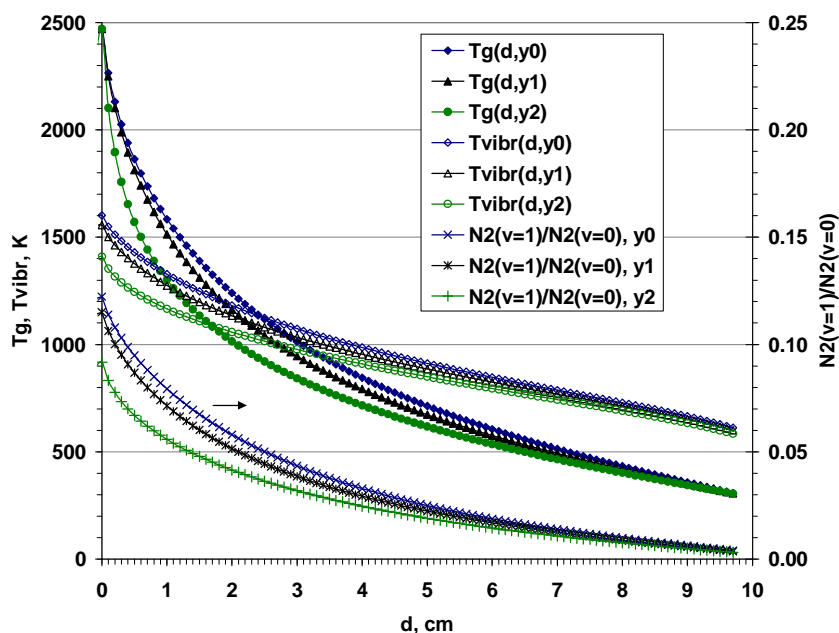


Рис. 3.17. Расчетные зависимости от расстояния от ГН газовой и колебательной температур и отношения $[N_2(v=1)]/[N_2(v=0)]$ для сечений в трех разных местах по оси нити $y_0=0$, $y_1=-3$ and $y_2=-4.5$ см (отмеченных на рис. 3.15) и базовых условий, как на рис. 3.15 ($p=12.75$ Тор и $T_f=2650$ К).

Был также проверен эффект вариации вероятностей гибели и рождения $N_2(v=1)$ на ГН. Расчет с $\gamma_{01} = 0.0014$ и $\gamma_{10} = 0.005$ (в два раза меньшими γ) привел к увеличению d_{vibr} (расширению области низких T_{vibr}), как видно из рис. 3.18 ($d_{vibr}(y=0) \sim 3$ см по сравнению с $d_{vibr}(y=0) \sim 2.4$ см для базовых $\gamma_{01} = 0.0028$ and $\gamma_{10} = 0.01$).

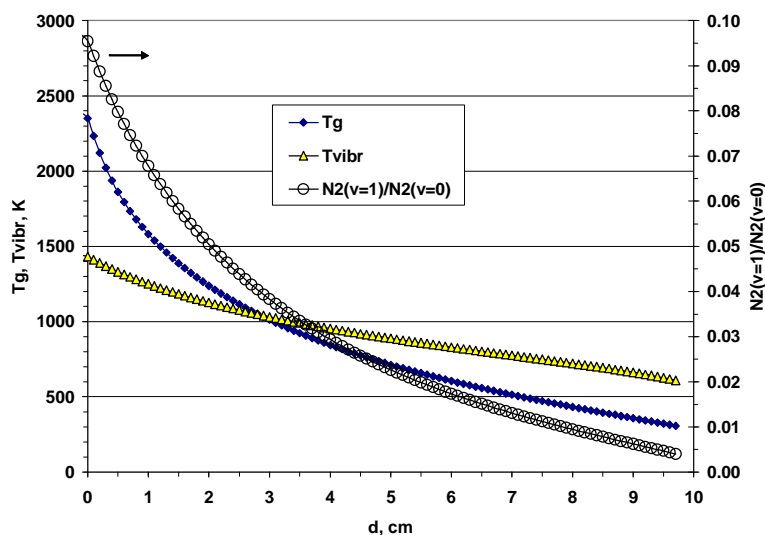


Рис. 3.18. Расчетные зависимости от расстояния от ГН газовой и колебательной температур и отношения $[N_2(v=1)]/[N_2(v=0)]$ для центрального сечения $y_0=0$ (рис. 3.15) и базовых условий, как на рис. 3.15 ($p=12.75$ Тор, $T_f=2650$ К, $\Delta T=180$ К) за исключением вдвое меньших вероятностей гибели и рождения молекул $N_2(v=1)$ $\gamma_{10}=0.005$ и $\gamma_{01}=0.0014$, соответственно.

§ 3.5. Выводы к Главе 3

Предложен двухстадийный механизм каталитической диссоциации молекул H_2 на поверхности нити и получены параметры коэффициентов скорости его газофазно-поверхностных реакций. Этот механизм совместно с развитым аналитическим подходом для описания высоко-градиентных распределений температуры газа и атомов Н у нити позволил впервые объяснить наблюдаемую парадоксальную зависимость скорости каталитической диссоциации и поведения Н атомов от давления газа p и температуры нити T_f , выявить интересную картину сложной взаимосвязи скорости каталитической диссоциации H_2 , газофазно-поверхностных процессов и условий на нити (долей свободных и сильно связанных Н-терминированных сайтов) и их зависимостей от температуры ГН и давления газа. Для типичных условий ГХО ГН (p , T_f) из calorиметрических данных выведены потери мощности на излучение нити, диссоциацию H_2 и нагрев газа.

Подобный двухстадийный газофазно-поверхностный механизм предложен для каталитической диссоциации N_2 . Он был встроен в 2-D модель реактора с ГН и такой совместный подход был успешно использован для объяснения и расчета источника диссоциации молекул азота на поверхности ГН для разных давлений газа p и температуры нити T_f .

Наблюдаемые экспериментально энтальпии образования Н и N атомов, почти в два раза меньшие, чем энергия связи $D_0(H-H)$ и $D_0(N\equiv N)$ в изолированных молекулах H_2 и N_2 , соответственно, указывают на как минимум двухступенчатость процесса диссоциации с

необходимым согласованием двух стадий. Обе стадии идут с одинаковыми энергиями активации $\sim D_0(\text{H-H})/2$ и $\sim D_0(\text{N}\equiv\text{N})/2$, соответственно в H_2 и N_2 , что и должно реализовываться в оптимальных условиях эффективного каталитического процесса, в котором нет какой-либо одной сильно лимитирующей стадии. Ввиду более чем двукратной разницы в энергиях связи $D_0(\text{N}\equiv\text{N}) \approx 2.17 \times D_0(\text{H-H})$ каталитическая диссоциация азота на 4 и более порядков менее эффективна, чем диссоциация H_2 на нити.

Получена полуэмпирическая формула для скачка температуры у нити в зависимости от давления N_2 . 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) впервые обнаружены в специальных 2-D модельных расчетах экспериментов по измерению населенности $\text{N}_2(v=1)$.

Глава 4. АКТИВАЦИЯ Н/С/Аг СМЕСЕЙ ДУГОВЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК. ДВУМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ ГХОДП

§4.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси дуговым плазмотроном

Реакторы ГХО с дуговым плазмотроном получили гораздо меньшее распространение, чем наиболее часто используемые реакторы ГХОСВЧР и ГХОГН, и сейчас реакторы ГХОДП как источники АП используются редко ввиду проблем с неоднородностью получаемых покрытий, больших расходов газа и мощности. И хотя в реакторах ГХОДП достигнуты скорости осаждения порядка ~ 100 мкм/ч и более (было даже сообщение без последующих подтверждений о рекордной скорости порядка ~ 930 мкм/ч [53]), однако диаметр осаждаемой пленки при этом ограничен примерно диаметром плазменной струи в реакционной камере расширения дугового плазмотрона. Были предложены и опробованы несколько способов увеличения диаметра, однородности и скорости осаждения АП с использованием нескольких плазмотронов, а также различных вторичных разрядов, зажигаемых в реакционной камере расширения над подложкой с помощью вводимого дополнительного электрода [71,72]. При этом удастся улучшить однородность осаждения и увеличить диаметр пленки до 10 см. С точки зрения плазмохимических процессов, плазма реакторов ГХОДП сильно отличается от плазмы реакторов с СВЧ разрядом и тлеющим РПТ. В зависимости от вложенной в дуговой разряд мощности температура в дуге может достигать $\sim 10000-15000$ К. Через малое отверстие или сопло плазменная струя впускается в реакционную камеру реактора ГХОДП по направлению к подложке. Обычно давление в дуговом разряде (250 Тор – несколько атмосфер) на порядки превышает давление в камере реактора (20-50 Тор), и, значит, скорость влета струи в камеру расширения будет порядка местной звуковой скорости [229,230], т.е. достигать километров в секунду. Температура расширяющейся плазменной струи в реакционной камере может быть более 5000 К, где газ сильно или практически полностью диссоциирован на атомы. В дуговом разряде реакторов ГХОДП обычно используется аргон (или смесь H_2/Ar), а метан (или C_2H_2 или их смеси с H_2) подмешивают в плазменную струю вниз по потоку в реакционной камере низкого давления. Плазма при расширении охлаждается и частично рекомбинирует. В рассматриваемых реакторах ГХОДП необходимые для осаждения АП углеводородные и углеродные радикалы образуются в плазменной струе и бомбардируют подложку. На подложке образуется пограничный слой, толщина которого обратно пропорциональна корню из скорости налетающего потока. Достижимым в реакторах ГХОДП большим скоростям осаждения АП способствуют высокие скорости струи, глубокая степень разложения углеводородов в горячей

струе (вплоть до атомов С), так что атомарный углерод может являться важным газофазным предшественником алмаза [60]. Но таких знаний о рабочих процессах и их параметрах (не говоря уже о плазмохимии, параметрах начальной и расширяющейся плазменной струи, о составе и пространственных распределениях компонент плазмы) было крайне недостаточно даже на пике использования реакторов ГХОДП в 1990-х - начале 2000-х годов.

Так, в начале нашего совместного теоретического и экспериментального (Бристольский университет, группа проф. М. Ашфолда) исследования Бристольского реактора ГХОДП были известны расходы газов Ar, H₂ и CH₄, вложенные мощности 5-10 кВт, максимальные скорости осаждения алмазных пленок G~100 мкм/ч и практически ничего не было известно о характерных параметрах плазмы (концентрациях электронов, ионов, радикалов, температуре газа и электронов), прекурсорах АП и плазмохимии в Н/С/Ar смесях в рассматриваемых условиях. Отсутствие на начало предпринятого моделирования целостной картины механизмов осаждения АП в реакторах ГХОДП во многом связано с тем, что описание расширяющейся струи плазмы в реакционном газе является чрезвычайно сложной задачей, включающей в себя целый комплекс разнородных взаимодействующих процессов, проблему значительных и резких вариаций плазменных параметров и состава плазмы, неопределенность входных параметров струи.

Схема изучаемого реактора ГХОДП Бристольского университета [83] приведена на рис. 4.1. Реактор состоит из блока (N Torch) основного дугового разряда, промежуточной камеры (куда горячая аргоновая дуговая плазма попадает через отверстие NZA диаметром ~3.8 мм и смешивается с Ar/H₂ струей, расход которой 3.2-3.5 slm) и основной реакционной камеры низкого давления (50 Тор). Основной ДР горит между острым вольфрамовым (W) катодом и медным (Cu) анодом с зазором катод-анод ~1-2 мм, характерная рабочая мощность ДР ~6250 Вт, приложенное напряжение 80 В, ток ~75-80 А, рабочий газ аргон (давление 4 атм, расход 10 стандартных литров в минуту (10 slm)). Вольфрамовый острый катод заметно теряет свою форму за характерное время (~50 часов) использования, что приводит к изменению параметров рабочих режимов реактора ГХОДП. Промежуточная камера смешения плазменного аргонового потока и холодного потока Ar/H₂ находится между отверстием NZA (из разрядной камеры в промежуточную) и соплом NZRC (из промежуточной в реакционную камеру) в основном плазмотроне (N Torch). Рассматриваемый реактор был снабжен дополнительным плазмотроном (P Torch) с малой (по сравнению с основным плазмотроном N Torch) мощностью ~350 Вт и потоком (0.75 slm) аргоновой (или аргон-водородной) плазмы, впрыскиваемой в расширяющуюся струю основного потока для стабилизации плазмы. Горячая Н/Ar плазма из промежуточной камеры, состоящая практически только из атомарных частиц (Ar, H), электронов и атомарных ионов (Ar⁺, H⁺), попадает в реакционную камеру через сопло NZRC

(диаметр минимального сечения сопла ~ 2.5 мм) и начинает расширяться в верхней узкой части реакционной камеры (рис. 4.1). Далее в горячую N/Ar плазменную струю подмешивается метан, поступающий в реактор из кругового циркулятора, расположенного в нижней широкой части реакционной камеры (рис. 4.1). В струю вовлекаются и другие молекулярные компоненты (H_2 , C_xH_y) из более холодных областей широкой части реакционной камеры (зоны круговой циркуляции). N/C/Ar плазменная струя падает нормально на подложкодержатель с подложкой, где и происходит осаждение АП в результате сложного комплекса газозаодно-поверхностных процессов адсорбции/десорбции водородных и углеводородных компонент, их рекомбинации и поверхностной диффузии (миграции).

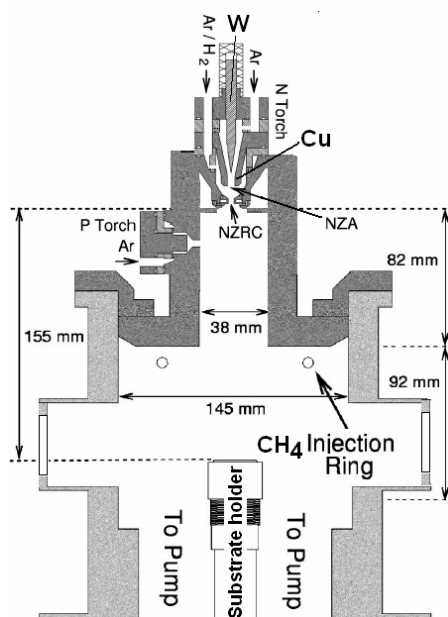


Рис. 4.1. Схема реактора ГХОДП. Основной дуговой разряд горит между отмеченным острым вольфрамовым (W) катодом и медным (Cu) анодом. Промежуточная камера смешения плазменного аргонового потока и потока Ar/H₂ находится между соплами NZA (из разрядной камеры в промежуточную) и NZRC (из промежуточной в реакционную камеру) в основном плазмотроне (N Torch). Рассматриваемый реактор был снабжен дополнительным плазмотроном (P Torch) с малой (по сравнению с N Torch) мощностью и потоком аргоновой плазмы, впрыскиваемой в расширяющуюся струю основного потока. В схеме масштаб разрядных блоков (N Torch и P Torch) увеличен по сравнению с реакционной камерой.

Для получения целостной картины расширения струи плазмы и ее смешения с холодным рабочим газом (например, CH₄/H₂) необходимы как минимум пространственно двумерные (2-D) модели, позволяющие рассчитывать распределения плазмохимических компонент, температур и скоростей газа в реакционной камере. Именно с использованием таких разработанных моделей (§4.3) получены основные результаты, излагаемые далее в настоящей главе (§4.4), где они также сравниваются с экспериментальными данными. Но для применения 2-D модели необходимо сначала установить параметры плазменной струи на входе в реакционную камеру (граничные условия для 2-D модели), не имея доступных сведений о параметрах плазмы в

дуговом разряде и промежуточной камере. Эту непростую проблему невозможно решить экспериментальными методами ввиду полной визуальной закрытости объемов промежуточной камеры и дугового разряда. Для решения этой проблемы была разработана специальная теоретическая методика [79,83] и предложено проведение калориметрических измерений [83], необходимых для более точного определения параметров плазмы в дуговом разряде и промежуточной камере (§4.2).

§4.2. Методика определения параметров плазмы в дуговом аргоновом разряде, промежуточной камере смешения и на входе в реакционную камеру плазмотрона

Аналитический подход, основанный на фундаментальных балансах потока и энергии газа, законах газовой динамики и калориметрических измерениях, позволяет достаточно точно установить и проследить изменение параметров плазменного потока (температуры T , давления p , степени ионизации, скорости потока) в выходном отверстии NZA из дугового разряда в промежуточную камеру и в выходном сопле NZRC из промежуточной в реакционную камеру в предположении термодинамического равновесия газа и единой температуры T нейтральных и заряженных компонент в этих областях большого (сверхатмосферного) давления. Для начала полезно получить оценки параметров плазменного аргонового потока в выходном отверстии NZA диаметром 3.8 мм исходя из экспериментальных данных (вложенной мощности $P_{total} \approx 6250$ Вт, давления в камере дугового разряда $p=4$ атм и расхода аргона через разряд в единицах sccs (стандартных см³ в секунду) $F_{Ar}^{dc} = (10 \text{ slm}) \times 1000/60 = 166.67$ sccs или в единицах число атомов в секунду $F_{Ar}^{dc} N^0 = 4.48 \times 10^{21} \text{ c}^{-1}$, $N^0 \approx 2.687 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ - концентрация газа при нормальных условиях (1 атм, 0°C)). Используя уравнения Саха, найдем

$$\frac{X_e^2 N}{1 - 2X_e} = A \frac{g_+}{g_a} T^{1.5} \exp\left(-\frac{I_{Ar}}{kT}\right) \quad (1)$$

Здесь $A = 4.85 \times 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ K}^{-1.5}$, статистические веса иона и атома Ar $g_+ = 6$, $g_a = 1$, потенциал ионизации аргона $I_{Ar} = 15.76 \times 1.610^{-12}$ эрг, $k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана, мольная доля ионов Ar^+ и электронов $X_{\text{Ar}^+} = X_e = n_e/N$, n_e и N – концентрация электронов и полная концентрация газа. Примем для оценок, что 25% вложенной мощности идет на нагрев электродов и 75% остается в струе, обеспечивая ее температуру T и степень ее ионизации $X_e(T, p)$ и что для обеспечения расхода F_{Ar}^{dc} через отверстие NZA требуется перепад давлений ~ 1 атм [83], т.е. на входе в промежуточную камеру мы имеем ионизованный газ с давлением $p = NkT \sim 3$ атм и запасенной энергией

$$\epsilon \sim (0.75 P_{total} / 1.6 \times 10^{-19}) / (F_{Ar}^{dc} N^0) \sim 6.5 \text{ эВ на атом} \quad (2)$$

Эта энергия в основном приходится на ионизационный и тепловой резервуары плазменной струи, и тогда из Ур. (1,2) легко можно найти равновесную температуру $T \approx 14300$ К и соответствующую ей $X_e = 0.22$, обеспечивающие $\epsilon \approx 6.5$ эВ на атом. Скорость потока в отверстии NZA диаметром 3.8 мм будет при этом $v_{NZA} \sim 30000$ см/с.

Разовьем подобный подход для определения параметров потока аргон-водородной плазмы в критическом сечении сопла NZRC с большей степенью детальности и точности, поскольку эти параметры потока необходимы как входные параметры 2-D модели процессов в реакционной камере [79]. Опять будем исходить из известных экспериментальных вложенной мощности P_{total} [Вт] и расходов водорода $F_{H_2}^0 = 0-30$ sccs и аргона $F_{Ar}^0 = F_{Ar}^{dc} + (53.333 - F_{H_2}^0)$ в единицах sccs, так что полный расход рабочего газа через N Torch $F^0 = F_{H_2}^0 + F_{Ar}^0 = (13.2 \text{ slm}) \times 1000/60 = 220$ sccs. Полный массовый расход F_{mass} аргона и водорода в основном плазмотроне (N Torch) тогда будет:

$$F_{mass} [g/c] = N^0 (m_{H_2} F_{H_2}^0 + m_{Ar} F_{Ar}^0) \quad (3)$$

Здесь m_{H_2} и m_{Ar} – масса молекулы водорода и атома аргона. Для примера, $F_{mass} = 0.34$ г/с для наибольшего использованного расхода водорода $F_{H_2}^0 = 1.8 \text{ slm} = 30$ sccs и соответствующего $F_{Ar}^0 = 11.4 \text{ slm} = 190$ sccs. С другой стороны, этот поток можно выразить через среднюю скорость v и плотность ρ газа, например, в критическом сечении площадью S сопла NZRC:

$$F_{mass} = S' v \rho \quad (4)$$

где $\rho \approx N \times (m_H(X_H + X_{H^+}) + m_{Ar}(X_{Ar} + X_{Ar^+}))$ в случае полной диссоциации водорода выражается через локальную концентрацию газа и мольные доли компонент $X_i = N_i/N$, $i = H, H^+, Ar, Ar^+$. Здесь учтено уменьшение площади S' эффективного сечения из-за пограничных слоев, оценка толщины слоя из теории погранслоев [161,231] в нашем случае дает $S'/S \sim 0.85$. Из газодинамики известно [229,230], что при истечении газа через сопло при достаточном перепаде давления $p_{пк}/p_{рк} > 2.1$ в промежуточной и реакционной камере (что несомненно имеет место в нашем случае), скорость потока достигает местной скорости звука в критическом (минимальном) сечении сопла $v = v_s = \sqrt{g \times p / r}$. Здесь отношение теплоемкостей $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ и давление в критическом сечении из уравнения идеального газа ($k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К постоянная Больцмана):

$$p = NkT \quad (5)$$

Уравнения (3-5) в критическом сечении сопла NZRC позволяют выразить концентрацию N как функцию температуры T струи плазмотрона, расходов и мольных долей компонент плазмы:

$$N = \frac{N^0 (m_{H_2} F_{H_2}^0 + m_{Ar} F_{Ar}^0)}{S' \sqrt{gkT} \sqrt{m_H (X_H + X_{H^+}) + m_{Ar} (X_{Ar} + X_{Ar^+})}} \quad (6)$$

Мольные доли нейтральных компонент по определению выражаются через начальные расходы рабочих газов, местный расход $F[\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}]N[\text{см}^{-3}]$ (число всех частиц, проходящих через критическое сечение в секунду) и мольные доли ионов:

$$FN = \frac{(2F_{H_2}^0 + F_{Ar}^0)}{(1 - X_e)} N^0 \quad (7)$$

$$X_H = \frac{2F_{H_2}^0 N^0}{F N} - X_{H^+} \quad (8)$$

$$X_{Ar} = \frac{F_{Ar}^0 N^0}{F N} - X_{Ar^+} \quad (9)$$

$$X_e = X_{Ar^+} + X_{H^+} \quad (10)$$

В свою очередь, мольные доли заряженных компонент можно найти из уравнения Саха по локальной температуре T [83]. Таким образом, если будет найдена температура T , то мы получим полное описание параметров плазмы в критическом сечении сопла NZRC. Эту температуру можно установить из анализа баланса вложенной в дуговом разряде мощности $P_{\text{total}}[\text{Вт}]$, которая первоначально идет на нагрев Ar газа и его ионизацию. Горячая струя аргоновой плазмы теряет часть мощности (P_{loss}) на нагрев электродов и стенок плазмотрона, охлаждаемых водой. Остающаяся в газе энергия перераспределяется в промежуточной камере, нагревая холодную струю Ar/H₂, поступающую непосредственно в промежуточную камеру, диссоциируя H₂ и ионизируя ее H и Ar атомы. В результате быстрого перераспределения энергии (масштаб характерных длин пробега атомов и ионов между столкновениями – микрометры) мы будем иметь в критическом сечении сопла NZRC равновесную плазму с температурой T :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{(P_{\text{total}} - P_{\text{loss}}) \times 10^7}{F N} - \left(\frac{1}{2} X_H D_0(H_2) + I_{Ar} X_{Ar^+} + I_H X_{H^+} \right) + \frac{F^0 N^0}{F N} T_0 \left(C_V^0 X_{H_2}^0 + \frac{3}{2} k X_{Ar}^0 \right) \quad (11)$$

В этом уравнении сохранения энергии считается, что поглощенная и оставшаяся в плазменном потоке мощность ($P_{\text{total}} - P_{\text{loss}}$)[Вт] идет на нагрев газа, диссоциацию водорода ($D_0(H_2) \approx 4.5 \times 1.6 \times 10^{-12}$ эрг – энергия диссоциации H₂), ионизацию атомов аргона и водорода (I_{Ar} и I_H – соответствующие потенциалы ионизации в эргах). Последний член в (11) учитывает внутреннюю энергию начальной смеси, $T_0 \approx 300$ К, теплоемкость $C_V^0[\text{эрг/К}] \approx 2.47 \cdot k$ водорода при $T_0 \approx 300$ К, $X_{H_2}^0 = F_{H_2}^0 / F^0$ и $X_{Ar}^0 = F_{Ar}^0 / F^0$ – мольные доли H₂ и Ar в рабочей смеси основного плазмотрона.

Измеряемые потери мощности P_{loss} (по нагреву воды в охлаждающем контуре) [83] и уравнения (6-11) позволяют получить детальное описание параметров плазменного потока в критическом сечении сопла, необходимых для 2-D моделирования расширяющейся плазмы в реакционной камере. Для примера приведем эти параметры для базовых условий, наиболее благоприятных для осаждения АП: мощность в N-torch $P_{total} \approx 6250$ Вт, $F_{Ar}^0 = 190$ sccs, $F_{H_2}^0 = 30$ sccs, и мощность $P_{total} - P_{loss} = 4450$ W, остающаяся в потоке плазмы и поступающая в реакционную камеру через сопло NZRC с критическим диаметром 2.5 мм. Для этих условий из уравнений (6-11) получаются следующие параметры плазмы в сопле NZRC: температура $T \approx 12100$ К, концентрация $N \approx 7.2 \times 10^{17}$ см⁻³, давление $p \approx 900$ Тор; скорость потока $v \approx 2.5$ км/с. Разработанная методика (уравнения 1-11) дает также представление о детальном перераспределении запасенной энергии $\epsilon \sim (P_{total} - P_{loss}) / (1.6 \times 10^{-19}) / (F^0 N^0) \sim 4.7$ эВ на частицу по энергетическим резервуарам: ~ 600 Вт на диссоциацию H_2 ($X_H = 0.208$ во входном потоке), ~ 1800 Вт на нагрев газа ($T \approx 12100$ К) и оставшаяся часть ~ 2050 Вт на ионизацию, обеспечивая долю электронов в смеси $X_e \approx 0.11$ ($n_e \approx 7.9 \times 10^{16}$ см⁻³), из которой $\sim 7\%$ приходится на H^+ ионы, а остальное ($\sim 93\%$) на Ar^+ ионы. Доля ионов H^+ , меньшая, чем равновесная, была получена из расчета кинетики ионизации атомов H (главным образом, посредством термической диссоциации $ArH^+ + M \rightarrow H^+ + Ar + M$ и ступенчатой ионизации $H(n \geq 2) + e \rightarrow H^+ + 2e$ с производством ArH^+ в реакции $H_2 + Ar^+ \rightarrow ArH^+ + H$ и накачкой $H(n=2)$ электронным ударом и в реакции $ArH^+ + e \rightarrow H(n=2) + Ar$) за время пребывания газа в промежуточной камере $\tau \sim 0.6$ мс.

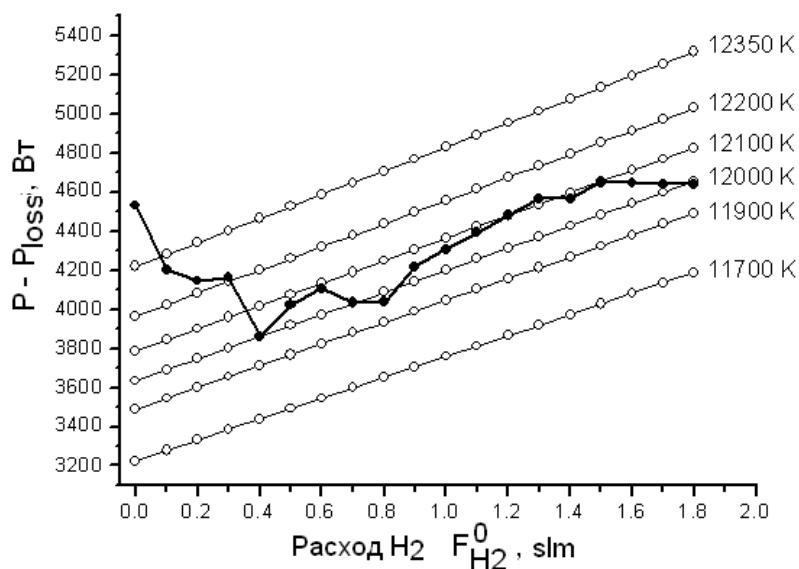


Рис. 4.2. Измеряемая разность (сплошные символы) между вложенной в два плазматрона мощностью $P = 6500$ Вт и мощностью нагрева воды в охлаждающем контуре P_{loss} для разных расходов водорода в Ar. Диагональные прямые соответствуют разным равновесным температурам, обеспечивающим запасенную в плазменном аргон-водородном потоке мощность $P - P_{loss}$. Расходы аргона в основном плазматроне (N Torch) $F_{Ar}^0 = 13.5$ slm - $F_{H_2}^0$ и 0.75 slm в P Torch.

Такая же процедура определения входных данных для 2-D модели была проведена для других, меньших, потоков водорода. Измеренные (по нагреву воды в охлаждающем контуре) потери P_{loss} как функции $F_{H_2}^0$ дали неожиданно немонотонную зависимость (рис. 4.2). Так, в начале, до $F_{H_2}^0 < 0.4$ slm, потери на нагрев стенок плазмотрона росли, затем насыщались при $F_{H_2}^0 \sim 0.4-0.8$ slm, и затем падали с дальнейшим ростом $F_{H_2}^0$. Эта нетривиальная зависимость может объясняться конкуренцией многих факторов и различного поведения вкладов разных процессов в нагрев стенок: теплопроводностных потоков горячего газа на стенки, излучения атомов и ионов, реакций атомов Н на стенках в процессе их рекомбинации (ассоциации), а также рекомбинации ионов и электронов на стенках. Начальный рост потерь P_{loss} с увеличением доли водорода может быть связан с ростом теплопроводности Н/Аг смеси и рекомбинации (с большим тепловыделением) атомов Н на стенках промежуточной камеры. Падение P_{loss} - увеличением доли затрат на диссоциацию H_2 и возможным насыщением скорости ассоциации Н на стенках.

Таким образом, предложенная экспериментально-теоретическая методика позволяет определять параметры плазменного потока в дуговом плазмотроне для различных экспериментальных условий и использовать параметры потока в сопле NZRC в качестве граничных условий для 2-D модели реакционной камеры (§4.3).

§4.3. 2-D(r,z) модель реактора ГХОДП

Двумерная модель включают в себя газодинамический блок, блок плазмохимической кинетики, блок поверхностных процессов на подложке. В этих блоках решаются сходные для моделей реакторов ГХОДП, ГХОРПТ и ГХОСВЧР уравнения. А именно, в первом и втором блоках в цилиндрических координатах (r,z) численно решаются транспортные уравнения сохранения массы газа, импульсов, энергии и компонент смеси [159-161,232]:

$$\nabla_t \mathbf{r} = -\nabla(\mathbf{r} \mathbf{v}) \quad (12)$$

$$\nabla_t(\rho u) = -\nabla(\rho u \mathbf{v}) - \nabla_z p + \nabla W_z \quad (13)$$

$$\nabla_t(\rho v) = -\nabla(\rho v \mathbf{v}) - \nabla_r p + \nabla W_r + \frac{2}{3r} \left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial r} - v \cdot \left(\frac{2\mu}{r} + \frac{\partial \mu}{\partial r} \right) \right\} \quad (14)$$

$$\nabla_t(\rho \varepsilon) = -\nabla(\rho \varepsilon \mathbf{v}) - p \nabla_z u - \left(\frac{p}{r} \right) \nabla_r(rv) - \nabla Q_\lambda - \nabla \left(\sum_{i=1}^k h_i j_i \right) + W_\varepsilon \quad (15)$$

$$\nabla_t n_i = -\nabla(n_i \mathbf{v} + j_i / m_i) + S_i - L_i n_i \quad (16)$$

Для замыкания этой системы использовались уравнения состояния идеального газа, термическое $p=N \times k \times T$ и калорическое (для газовой смеси из n_k компонент $1 \leq i \leq n_k$ с их энтальпиями образования ΔH_{f0}^i и температурно-зависимыми теплоемкостями $C_{Vi}(T)$ [163])

$$re = \sum_i r_i e_i = \sum_i k n_i (\Delta H_{f0}^i + T C_{Vi}) / R, \quad R - \text{универсальная газовая постоянная } (R=1.987262$$

кал/(моль К) для ΔH_{f0}^i в кал/моль), $k=1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К - постоянная Больцмана ($R[\text{эрг}/(\text{моль К})]=k N_A$, N_A -число Авогадро). В уравнениях (12)-(16) $\nabla_x = \mathcal{J} / \mathcal{J}x$, $x = t, z, r$,

$\nabla(\mathbf{r} \mathbf{v}) = \mathcal{J}(r u) / \mathcal{J}z + \mathcal{J}(r r v) / r \mathcal{J}r$, ρ - плотность газа, $\mathbf{r} = (u, v)^T$, u и v - осевая (ось z) и радиальная компоненты скорости, p - давление. Вязкостные члены [159,160,232]:

$$W_z = \left(2\mu \nabla_z u - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{r}, \mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v) \right)^T,$$

$$W_r = \left(\mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v), 2\mu \nabla_r v - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{v} \right)^T$$

$$W_e = m \cdot \left(\frac{4}{3} (\nabla_z u)^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{\nabla_r(rv)}{r} \right)^2 + (\nabla_z u + \nabla_r v)^2 - \frac{2}{r} \nabla_r v^2 - \frac{4}{3} (\nabla_z u) \cdot \frac{\nabla_r(rv)}{r} \right).$$

$\mu = \mu(T)$ - коэффициент вязкости газа, ε [эрг/г] - удельная энергия газовой смеси, ε_i и h_i - удельные энергия и энтальпия i -ой компоненты, теплопроводностный поток

$$Q_I = (-I \nabla_z T, -I \nabla_r T)^T, \quad I = I(T) - \text{коэффициент теплопроводности газа.}$$

n_i и m_i - концентрация и масса i -ой компоненты, S_i и $L_i n_i$ - скорость образования и гибели i -ой компоненты в химических реакциях. Диффузионный поток i -ой компоненты в приближении двухкомпонентных смесей i -Ar [161], например, для H в Ar ($i=H$):

$$j_i = -m_i D_i \cdot N \cdot (\nabla X_i + \frac{k_{Ti}}{T} \cdot \nabla T + \frac{(m_{Ar} - m_i) \cdot X_i \cdot X_{Ar}}{m_a \cdot p} \nabla p) \quad (17)$$

Здесь мольная доля $X_i = n_i / N$, N - концентрация газа, средняя масса $m_a = m_i X_i + m_{Ar} X_{Ar}$, $D_i = (m_{Ar} / m_a) D_{iAr}$, D_{iAr} и k_{Ti} - коэффициент бинарной диффузии и термодиффузионное отношение для i -й компоненты в основном газе Ar [161]. Учет второй по представленности компоненты, H атомов, в коэффициентах диффузии малых компонент (диффузия компоненты i в H/Ar смеси) проводился с эффективным коэффициентом диффузии $D_i \approx 1 / (X_H / D_{iH} + X_{Ar} / D_{iAr})$ [161]. Последний член в уравнении (17) учитывает бародиффузию [161]. Этим процессом обычно пренебрегают в моделях газовых разрядов ввиду его малости в условиях незначительной вариации давления газа. Однако в реакционной камере плазмотрона имеются значительные перепады давления в области начального резкого расширения плазмы за соплом NZRC, и бародиффузия там - важный процесс, приводящий к существенному искажению элементного состава, например,

изменению в 1.5-2 раза отношения N/Ar по сравнению с исходным их отношением в используемой рабочей смеси. Для заряженных компонент в условиях квазинейтральной плазмы использовалось приближение амбиполярной диффузии [54] и транспортные сечения ион-атомных столкновений с учетом поляризационного взаимодействия [54] при малых энергиях частиц. Коэффициенты диффузии и термодиффузии нейтральных компонент и их зависимость от температуры вычислялись по параметрам Леннарда-Джонса компонент [162].

Системы газофазных химических реакций обрабатывалась с помощью разработанного нами транслятора химических реакций, который автоматически формировал правые части ($S_i - L_i n_i$) системы уравнений плазмохимической кинетики для $N/C/Ar$ смеси. Реакционный механизм [79] включал в себя более 170 (прямых и обратных) реакций для 25 нейтральных компонент и 110 реакций с участием 15 заряженных компонент (Таблица 4.1). Рассматривались следующие нейтральные компоненты: C , CH , 3CH_2 , 1CH_2 , CH_3 , CH_4 , $C_2(X)$, $C_2(a)$, C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3 , C_3H , C_3H_2 , C_4 , C_4H , C_4H_2 , H , $H(n=2)$, $H(n=3)$, H_2 и Ar . Было проведено несколько расчетов с включением более тяжелых углеводородов C_3H_3 , C_5H , C_6H , и C_6H_2 , что, однако, не привело к заметным искажением результатов расчетов по сравнению с базовой кинетической схемой. Заряженные компоненты включали в себя электроны e и ионы Ar^+ , ArH^+ , H^+ , отрицательный ион H^- , и 10 углеводородных ионов CH_y^+ ($y=0-3$), $C_2H_y^+$ ($y=0-3$) и $C_3H_y^+$ ($y=0,1$). Основу нейтральной химической кинетики составлял Gri-Mech 3.0 mechanism [163], реакции для отсутствующих в нем $C_2(a)$, $C_2(X)$, C_yH_x , $y>2$, и заряженных компонент собирались из работ по пиролизу углеводородов, астрофизических работ, работ по сажеобразованию, других плазмохимических и реакционных механизмов, ссылки на которые приведены отдельно в примечаниях к Таблице 4.1. Такая компиляция чревата ошибками и несогласованностями (далеко не все коэффициенты скорости реакций получены из прямых измерений или измерений во всем широком диапазоне температур) и требует известной осторожности и анализа эффектов включаемых реакций. К счастью, в горячей струе существенен весьма ограниченный набор основных плазмохимических реакций с участием атомных и простых молекулярных и ионных компонент, тяжелые комплексные частицы не выживают в горячих областях с $T>2000-3000$ К, разлагаясь прежде на более простые компоненты с более обзримым поведением и возможностью сравнения с измеряемыми данными. Вообще, возможность верификации таких сложных моделей на широком и разнообразном экспериментальном материале, полученном при варьировании различных параметров реактора, представляется важным и необходимым условием создания полезного инструмента, способного предсказывать или объяснять наблюдаемые тренды и основные процессы.

Таблица 4.1. Реакционный механизм для нейтральных и заряженных компонент.

Реакции, коэффициенты скоростей реакций $k=A \cdot T^b \exp(-E/(RT))$, Единицы К, см, кал, моль, R=1.987262 кал/(моль К)				A	b	E, кал/моль	Приме- чания
1	H + H + H2	↔	H2 + H2	9E+16	-0.6	0	1
2	H + CH	↔	C + H2	1.65E+14	0	0	1
3	H + CH2(S)	↔	CH + H2	3E+13	0	0	1
4	H + CH3 + (M)	↔	CH4 + (M)	1.39E+16	-0.534	536	1
LOW 2.62E+33 -4.760 2440.00				TROE 0.7830 74. 2941. 6964.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
5	H + CH4	↔	CH3 + H2	6.6E+08	1.62	10840	1
6	H + C2H2 + (M)	↔	C2H3 + (M)	5.6E+12	0	2400	1
LOW 3.8E+40 -7.27 7220.00				TROE 0.7507 98.5 1302. 4167.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 3.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
7	H + C2H3	↔	H2 + C2H2	3E+13	0	0	1
8	H + C2H4 + (M)	↔	C2H5 + (M)	5.4E+11	0.454	1820	1
LOW 0.6E+42 -7.62 6970.00				TROE 0.9753 210. 984. 4374.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
9	H + C2H4	↔	C2H3 + H2	1325000	2.53	12240	1
10	H + C2H5	↔	H2 + C2H4	2E+12	0	0	1
11	H + C2H6	↔	C2H5 + H2	1.15E+08	1.9	7530	1
12	C + CH2	↔	H + C2H	5E+13	0	0	1
13	C + CH3	↔	H + C2H2	5E+13	0	0	1
14	CH + H2	↔	H + CH2	1.08E+14	0	3110	1
15	CH + CH2	↔	H + C2H2	4E+13	0	0	1
16	CH + CH3	↔	H + C2H3	3E+13	0	0	1
17	CH + CH4	↔	H + C2H4	6E+13	0	0	1
18	CH2 + H2	↔	H + CH3	500000	2	7230	1
19	CH2 + CH2	↔	H2 + C2H2	1.6E+15	0	11944	1
20	CH2 + CH3	↔	H + C2H4	4E+13	0	0	1
21	CH2(S) + H2	↔	CH3 + H	7E+13	0	0	1
22	CH2(S) + CH3	↔	H + C2H4	1.2E+13	0	-570	1
23	CH2(S) + CH4	↔	CH3 + CH3	1.6E+13	0	-570	1
24	CH3 + CH3 + (M)	↔	C2H6 + (M)	6.77E+16	-1.18	654	1
LOW 3.40E+41 -7.03 2762.0				TROE 0.619 73.20 1180.00 9999.00			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
25	CH3 + CH3	↔	H + C2H5	6.84E+12	0.1	10600	1
26	C2H + H2	↔	H + C2H2	5.68E+10	0.9	1993	1
27	H + H + M	↔	H2 + M	1E+18	-1	0	1
CH4 2.00 CO2 0.00 C2H6 3.00 Ar 0.63 C2H2 2. H 1.							
28	H + CH2 + (M)	↔	CH3 + (M)	6E+14	0	0	1
LOW 1.04E+26 -2.760 1600.00				TROE 0.562 91. 5836. 8552.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
29	H + C2H3 + (M)	↔	C2H4 + (M)	6.08E+12	0.27	280	1
LOW 1.400E+30 -3.860 3320.00				TROE 0.782 207.5 2663. 6095.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
30	H + C2H5 + (M)	↔	C2H6 + (M)	5.21E+17	-0.99	1580	1
LOW 1.990E+41 -7.080 6685.00				TROE 0.8422 125. 2219. 6882.			
H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.							
31	CH2 + CH4	↔	CH3 + CH3	2460000	2	8270	1
32	C2H4 + (M)	↔	H2 + C2H2 + (M)	8E+12	0.44	86770	1
LOW 1.580E+51 -9.30 97800.00				TROE 0.7345 180. 1035. 5417.			

	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.00 C2H6 3.00 Ar 0.70 C2H2 2. H 1.						
33	H + C2H + (M)	↔	C2H2 + (M)	1E+17	-1	0	1
	LOW 3.750E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132.0 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
34	CH2(S) + C2H6	↔	CH3 + C2H5	4E+13	0	-550	1
35	CH3 + C2H4	↔	C2H3 + CH4	227000	2	9200	1
36	CH3 + C2H6	↔	C2H5 + CH4	6140000	1.74	10450	1
37	CH2(S) + M	↔	CH2 + M	1.5E+13	0	600	2
	H2 2. CH4 2.0 C2H2 2.0 C2H4 2.0 C2H6 3.0 Ar 0.6 H2O 2.00 H 1.						
38	C2+M	↔	C2(X) + M ,	1.8E+10	0	0	3
	CH4 1. C2H2 1. C2H4 1. C2H6 1. Ar 0.5 C 1. CH3 1. C3 1. CH2(S) 1. H 100.						
39	C + CH	↔	C2(X) + H	2.5E+13	0	0	0.5k ₁₂
40	C + C2H	↔	C3 + H	3.45E+14	-0.12	0	k ₄₁ +k ₄₂
41	C + C2H2	↔	C3H + H	1.85E+14	-0.12	0	4
42	C + C2H2	↔	C3 + H2	1.6E+14	-0.12	0	4
43	CH + C2	↔	C3 + H	7E+13	0	0	OA
44	CH + C2(X)	↔	C3 + H	9E+13	0	0	OA
45	CH + C2H	↔	C3H + H	1E+14	0	0	k ₄₆
46	CH + C2H2	↔	C3H2 + H	1E+14	0	0	5
47	C2 + CH2	↔	C3H + H	7E+13	0	0	OA
48	C2 + CH3	↔	C3H2 + H	7E+13	0	0	OA
49	C2 + C2H	↔	C4 + H	6E+13	0	0	6
50	C2 + C2H2	↔	C4H + H	6E+13	0	0	3,6
51	C2 + C4H	↔	C2H + C4	6E+13	0	0	6
52	C2H + H	↔	C2(X) + H2	3.6E+13	0	28270	7
53	C2(X) + CH2	↔	C3H + H	1E+14	0	0	OA
54	C2(X) + CH3	↔	C3H2 + H	1E+14	0	0	OA
55	C2(X) + C2H	↔	C4 + H	1E+14	0	0	6
56	C2(X) + C2H2	↔	C4H + H	1E+14	0	0	3,6
57	C2(X) + C4H	↔	C2H + C4	1E+14	0	0	6
58	C2H + C2H	↔	C4H + H	6E+13	0	0	OA
59	C2H + C2H	↔	C2H2 + C2	9E+11	0	0	OA
60	C2H + C2H	↔	C2H2 + C2(X)	9E+11	0	0	OA
61	C2H + C2H2	↔	C4H2 + H	7.8E+13	0	0	8
62	C2H + C4H2	↔	C4H + C2H2	1E+14	0	0	OA
63	C2H2 + C2H2	↔	C4H2 + H2	1E+14	0	52200	9
64	C2 + C2	↔	C3 + C	2E+14	0	0	10
65	C2(X) + C2	↔	C3 + C	2E+14	0	0	10
66	C2(X) + C2(X)	↔	C3 + C	2E+14	0	0	10
67	H + C2 + (M)	↔	C2H + (M)	3E+16	-1	0	OA
	LOW 1.1E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
68	C + C + (M)	↔	C2 + (M)	1.5E+16	-1	0	OA
	LOW 0.55E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
69	C + C + (M)	↔	C2(X) + (M)	1.5E+16	-1	0	OA
	LOW 0.55E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
70	C + H + (M)	↔	CH + (M)	2E+16	-1	0	OA
	LOW 0.73E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
71	C + C2 + (M)	↔	C3 + (M)	1.5E+16	-1	0	OA
	LOW 0.55E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			

	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
72	C + C2(X) + (M)	↔	C3 + (M)	6E+16	-1	0	OA
	LOW 2.2E+33 -4.800 1900.			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
73	C3 + CH	↔	C4 + H	2E+13	0	0	OA
74	C3 + CH2	↔	C4H + H	2E+13	0	0	OA
75	C3 + CH3	↔	C4H2 + H	2E+13	0	0	OA
76	C3H + H	↔	C3 + H2	1E+14	0	0	6
77	C3H + H2	↔	H + C3H2	3.08E+14	0	3110	6
78	H + C3H + (M)	↔	C3H2 + (M)	1E+17	-1	0	OA
	LOW 3.750E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
79	H + C3 + (M)	↔	C3H + (M)	3E+14	-1	0	OA
	LOW 1.10E+31 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
80	H + C4 + (M)	↔	C4H + (M)	3E+16	-1	0	OA
	LOW 1.10E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
81	C4H + H	↔	C4 + H2	2E+13	0	0	6
82	C4H + H2	↔	C4H2 + H	410000	2.4	200	6
83	C4H + C4H	↔	C4 + C4H2	1.2E+14	0	0	6
84	H + C4H + (M)	↔	C4H2 + (M)	1E+17	-1	0	OA
	LOW 3.750E+33 -4.800 1900.00			TROE 0.6464 132. 1315. 5566.			
	H2 2.00 H2O 6.00 CH4 2.00 CO 1.50 CO2 2.0 C2H6 3.00 Ar 1.74 C2H2 2. H 1.						
85	H(3)	→	H(2) + hw	44000000	0	0	11
86	H(2)	→	H + hw	Cij			12
87	H(2) + H2	→	H + H + H	7.2E+10	0	0	13
88	H(3) + H2	→	H + H + H	1.1E+11	0	0	13
	Плазмохимический механизм						
89	H(2) + e	→	H(3) + e	1.99E+15	0.03	43800	14
90	H(3) + e	→	H(2) + e	6.02E+14	0.08	0	15
91	H + e	→	H(2) + e	3.85E+15	0.11	237000	14
92	H(2) + e	→	H + e	1.45E+15	0.08	2900	15
93	H(2) + Ar	→	ArH+ + e	1E+13	0	16130	OA
94	H(3) + Ar	→	ArH+ + e	1E+13	0	0	OA
95	H + e	→	H+ + e + e	3.85E+15	0.11	316000	14
96	H(2) + e	→	H+ + e + e	6E+14	0	78330	14
97	H(3) + e	→	H+ + e + e	6E+14	0	34559	14
98	Ar+ + H2	→	ArH+ + H	2.36E+14	0.14	0	16
99	Ar+ + CH	→	C+ + H + Ar	4.74E+14	0	0	k103
100	Ar+ + CH2	→	CH+ + H + Ar	4.74E+14	0	0	k103
101	Ar+ + CH2(S)	→	CH+ + H + Ar	4.74E+14	0	0	k103
102	Ar+ + CH3	→	CH2+ + H + Ar	4.74E+14	0	0	k103
103	Ar+ + CH4	→	CH3+ + H + Ar	4.74E+14	0	0	17
104	Ar+ + CH4	→	CH2+ + H2 + Ar	8.37E+13	0	0	17
105	Ar+ + C2	→	C2+ + Ar	2.5E+14	0	0	15
106	Ar+ + C2(X)	→	C2+ + Ar	2.5E+14	0	0	15
107	Ar+ + C2H	→	C2H+ + Ar	2.5E+14	0	0	15
108	Ar+ + C2H2	→	C2H2+ + Ar	2.5E+14	0	0	17
109	Ar+ + C2H4	→	C2H3+ + H + Ar	5.23E+14	0	0	17
110	Ar+ + C2H4	→	C2H2+ + H2 + Ar	1.37E+14	0	0	17
111	Ar+ + C3	→	C3+ + Ar	2.5E+14	0	0	15
112	Ar+ + C3H	→	C3H+ + Ar	2.5E+14	0	0	15

113	H+ + CH	→	CH+ + H	1.14E+15	0	0	18
114	H+ + CH2	→	CH+ + H2	8.4E+14	0	0	18
115	H+ + CH2	→	CH2+ + H	8.4E+14	0	0	18
116	H+ + CH2(S)	→	CH+ + H 2	8.4E+14	0	0	18
117	H+ + CH2(S)	→	CH2+ + H	8.4E+14	0	0	18
118	H+ + CH3	→	CH3+ + H	2E+15	0	0	18
119	H+ + CH4	→	CH3+ + H2	1.4E+15	0	0	18
120	H+ + C2	→	C2+ + H	1.86E+15	0	0	18
121	H+ + C2(X)	→	C2+ + H	1.86E+15	0	0	18
122	H+ + C2H	→	C2+ + H2	9E+14	0	0	18
123	H+ + C2H	→	C2H+ + H	9E+14	0	0	18
124	H+ + C2H2	→	C2H+ + H2	1.2E+15	0	0	18
125	H+ + C2H2	→	C2H2+ + H	1.2E+15	0	0	18
126	H+ + C3	→	C3+ + H	1.2E+15	0	0	18
127	H+ + C3H	→	C3+ + H2	1.2E+15	0	0	18
128	H+ + C3H	→	C3H+ + H	1.2E+15	0	0	18
129	H+ + C3H2	→	C3H+ + H2	1.2E+15	0	0	18
130	C+ + H2	→	CH+ + H	9E+13	0	9280	18
131	C+ + CH	→	C2+ + H	2.3E+14	0	0	18
132	C+ + CH	→	CH+ + C	2.3E+14	0	0	18
133	C+ + CH2	→	CH2+ + C	3.1E+14	0	0	18
134	C+ + CH2	→	C2H+ + H	3.1E+14	0	0	18
135	C+ + CH4	→	C2H2+ + H2	1.9E+14	0	0	18
136	C+ + CH4	→	C2H3+ + H	5.8E+14	0	0	18
137	C+ + C2H	→	C3+ + H	6E+14	0	0	18
138	C+ + C2H2	→	C3H+ + H	1.32E+15	0	0	18
139	CH+ + H	→	C+ + H2	9E+13	0	0	18
140	CH+ + H2	→	CH2+ + H	7.2E+14	0	0	18
141	CH2+ + H	→	CH+ + H	7.2E+14	0	5400	18
142	CH2+ + H2	→	CH3+ + H	4.2E+14	0	0	18
143	CH2+ + CH	→	C2H2+ + H	4.3E+14	0	0	19
144	CH2+ + CH2	→	C2H3+ + H	6E+14	0	0	18
145	CH2+ + CH4	→	C2H2+ + H2 + H2	2.3E+14	0	0	18
146	CH2+ + CH4	→	C2H3+ + H2 + H	1.4E+14	0	0	18
147	CH2+ + CH4	→	CH3+ + CH3	8.4E+13	0	0	18
148	CH3+ + H	→	CH2+ + H	4.2E+14	0	21000	18
149	CH3+ + CH	→	C2H2+ + H2	4.26E+14	0	0	19
150	CH3+ + CH2	→	C2H+ + H2	6E+14	0	0	19
151	C2+ + H2	→	C2H+ + H	8.4E+14	0	0	18
152	C2+ + H2	→	H+ + C2H	9E+14	0	2500	18
153	C2H+ + H2	→	C2H2+ + H	1E+15	0	0	18
154	C2H2+ + H2	→	C2H3+ + H	3E+14	0	1600	18
155	C2H2+ + CH4	→	C2H3+ + CH3	2.46E+15	0	0	19
156	C3+ + H2	→	C3H+ + H	1.8E+14	0	0	18
157	H+ + Ar + Ar	→	ArH+ + Ar	1.3E+21	-0.75	0	OA
158	H+ + Ar + H2	→	ArH+ + H2	1.3E+21	-0.75	0	OA
159	H+ + Ar + H	→	ArH+ + H	1.3E+21	-0.75	0	OA
160	ArH+ + M	→	Ar + H+ + M	3.6E+15	0	92000	OA
161	Ar+ + e + e	→	Ar + e + hw	1.9E+26	-1.5	0	20
162	Ar+ + e + e	→	Ar + e	5.0E+24	-1.5	0	20
163	H+ + e + e	→	H(2) + e	5.43E+24	-1.5	0	OA
164	H+ + e + e	→	H(3) + e	2.46E+25	-1.5	0	OA
165	H+ + e + Ar	→	H(2) + Ar	1.6E+27	-2.5	0	OA

166	H+ + e + H2	→	H(2) + H2	1.6E+27	-2.5	0	OA
167	H+ + e + H	→	H(2) + H	1.6E+27	-2.5	0	OA
168	H+ + e + Ar	→	H(3) + Ar	4E+27	-2.5	0	OA
169	H+ + e + H2	→	H(3) + H2	4E+27	-2.5	0	OA
170	H+ + e + H	→	H(3) + H	4E+27	-2.5	0	OA
171	Ar+ + e + H	→	Ar + H(2)	5.6E+27	-2.5	0	OA
172	ArH+ + e	→	Ar + H(2)	2.89E+14	0.	0	21
173	ArH+ + e	→	Ar + H(3)	2.89E+14	0.	27840	OA
174	C+ + e	→	C	8.56E+13	-0.61	0	18
175	CH+ + e	→	C + H	9.9E+17	-0.42	0	18
176	CH2+ + e	→	C + H2	1.3E+18	-0.5	0	18
177	CH2+ + e	→	CH + H	1.3E+18	-0.5	0	18
178	CH3+ + e	→	CH2 + H	1.82E+18	-0.5	0	18
179	CH3+ + e	→	CH + H2	1.82E+18	-0.5	0	18
180	C2+ + e	→	C + C	3.12E+18	-0.5	0	18
181	C2H+ + e	→	C2 + H	1.4E+18	-0.5	0	18
182	C2H+ + e	→	CH + C	1.4E+18	-0.5	0	18
183	C2H2+ + e	→	C2H + H	1.56E+18	-0.5	0	18
184	C2H2+ + e	→	CH + CH	1.56E+18	-0.5	0	18
185	C2H3+ + e	→	C2H + H	1.4E+18	-0.5	0	18
186	C2H3+ + e	→	CH2 + CH	1.4E+18	-0.5	0	18
187	C2H3+ + e	→	C2H2 + H	1.4E+18	-0.5	0	18
188	C3+ + e	→	C2 + C	3.12E+18	-0.5	0	18
189	C3H+ + e	→	C2 + CH	1.56E+18	-0.5	0	18
190	C3H+ + e	→	C2H + C	1.56E+18	-0.5	0	18
191	H2 + e	→	H- + H	1.45E+15	0.5	76440	22
192	H- + H	→	H2 + e	1.08E+15	0	0	23
193	H- + e	→	H + 2e	4.52E+14	0.5	44450	14
194	H- + M+	→	H(n>1) + M	6.00E+16	0	0	23,24

В СГС единицах коэффициенты скоростей $k1 [c^{-1}]$, $k2 \cdot N_A [cm^3/c]$ и $k3 \cdot N_A^2 [cm^6/c]$ для одно, двух и трех-частичных реакций, соответственно, $N_A = 6.022 \times 10^{23} [mоль^{-1}]$ - число Авогадро.

- 1 Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R.K., Song C., Gardiner Jr. W.C, Lissianski V.V., Qin Z. <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech>, числа за словами LOW, TROE используются в принятой в GRI Mech аппроксимации зависящих от давления коэффициентов скоростей реакций с третьим телом M (и соответствующих разным M enhancement factors в следующей строке)
- 2 H.Wang, M. Frenklach. Combustion and Flame, v.110, p.173-221 (1997)
- 3 H. Reisler, M.S. Mangir, C.Wittig. J.Chem.Phys. 1980, v.73, pp.2280-2286
- 4 D. Chastaing, S.d.Le Picard, I.R. Sims, I.W.M Smith. Astronomy&Astrophysics, 2001, v.365, 241-247
- OA Оценка по аналогии с известными подобными реакциями
- 5 J.A. Miller, C.T. Bowman. Prog. Energy Combust. Sci. 1989, v.15, pp.287-338
- 6 T.Kruse, P. Roth, J.Phys.Chem. A, v.101, p.2138 (1997)
- 7 W. Tsang, R.F.Hampson, J.Phys.Chem.Ref.Data,1986, v.15,N3, p.1087
- 8 B. Ceursters, H.M.T. Nguyen et al. Chem.Phys. V.262, p.243 (2000)
- 9 H. Ogura. Bull. Chem. Soc. Jpn. V50, p.1044 and p.2051 (1977)
- 10 T.Kruse, P. Roth, J.Phys.Chem. A, v.101, p.2138 (1997). Коэффициенты скорости получены из проведенного моделирования Kruse's экспериментов.
- 11 Ю.П. Райзер, "Физика газового разряда", Москва, "Наука", 1987
- 12 Радиационный перенос и перепоглощение излучения рассчитывалось с помощью развитого подхода с взаимными C_{ij} коэффициентами [84] и далее в тексте параграфа.
- 13 N. Terazawa, M. Ukai, N. Kouchi et al. J.Chem.Phys. v.99, p.1637 (1993)
- 14 Сечения из [Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas, R.K. Janev, D. Reiter, U. Samm, Report 4105, Institut fur Plasmaphysik, Forschungszentrum Julich GmbH] интегрировались с Максвелловской ФРЭЭ для разных электронных температур.
- 15 Рассчитан по детальному балансу (о нем в Райзере [11]) с сечениями прямого процесса.
- 16 D.K.Bedford, D. Smith. Intern.J.of Mass Spec. and Ion Processes, v.98, p.179-190 (1990)

- 17 M. Tsuji, H.Kouno, K. Matsumura et al, J.Chem.Phys.,v.98, p.2001, (1993)
 18 http://massey.dur.ac.uk/drf/protostellar/species_chemistry
 19 Yu.A. Lebedev, I.L. Epshtein. Thepophysica of high temperatures (in Russian), v.36,p.534 (1998)
 20 Коэффициенты из [C.J. Rennick, R.A.H. Engeln, J.A. Smith, A.J. Orr-Ewing, M.N.R. Ashfold and Yu. A. Mankelevich, J. Appl. Phys. 97, p.113306 (2005)], обновленные в настоящем механизме.
 21 J.B.A. Mitchell, O. Novotny, J.L. LeGarrec, A. Florescu-Mitchell, C. Rebrion-Rowe, A.V. Stolyarov, M.S. Child, A. Svendsen, M.A. El Ghazaly and L.H. Andersen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, L175 (2005).
 22 Сечения процессов $e + H_2(v)$ из [R.K. Janev, D. Reiter, U. Samm, Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas, Jül-Bericht 4105, Forschungszentrum Jvlich, 2003] интегрировались с Максвелловской ФРЭЭ для равновесного колебательного распределения $H_2(v)$.
 23 G.M. Petrov, Ts. Petrova, Plasma Chem. and Plasma Processing, v.22, N4, p.573,(2002)
 24 Ионы $M^+ = H^+, CxHy^+, ArH^+, Ar^+$

Константы скоростей обратных реакций определялись с помощью транслятора химических реакций по термодинамическим и термохимическим данным [163,164,194]. Стоит отметить, что полиномиальные аппроксимации теплоемкости, энтальпии и энтропии компонент в [163,194] ограничены температурным диапазоном от 200 К до 5000-6000 К, так что диапазон $T > 6000$ К потребовал специального рассмотрения и аппроксимаций в рассчитываемых термохимических данных.

Модель реактора ГХОДП была также дополнена важным для возбужденных уровней водорода $H(n \geq 2)$ блоком расчета переноса и перепоглощения излучения в резонансной линии $H(n=2) \leftrightarrow H(n=1)$. Этот радиационный перенос в оптически толстой в наших условиях линии, влияющий на радиальные и аксиальные профили $H(n \geq 2)$ и тем самым воздействующий на ионную кинетику, в частности, на образование ионов ArH^+ в реакциях $H(n \geq 2)$ с Ar , учитывался в работе [84] с помощью разработанного в [233,234] подхода на основе взаимных коэффициентов C_{ij} . Коэффициент C_{ij} – это вероятность поглощения в пространственной ячейке j (с координатами центра ячейки (r_j, z_j)) резонансного излучения из ячейки i (с координатами центра (r_i, z_i)). Кроме двух пространственных измерений, связывающих попарно все ячейки разностной сетки, где есть заметные концентрации излучателя $H(n=2)$ или поглотителя $H(n=1)$, коэффициенты C_{ij} имеют еще одно измерение (частотное) для воспроизведения с высоким разрешением (400 интервалов) Фойгтовского профиля линий излучения и поглощения [79]. Вообще, коэффициент C_{ij} зависит от оптического пути между ячейками i и j в данном частотном интервале $\Delta\nu_k$, геометрического фактора, концентрации электронов и температуры в ячейке j [84]. Излучение в центральной части Фойгтовского профиля в наших условиях заперто, так что перенос излучения идет в менее запертых частях профиля (крыльях линии).

Радиационный блок существенно усложняет и увеличивает время численных расчетов по явному консервативному разностному методу на равномерной пространственной сетке с типичными размерами ячеек $\Delta r = 0.5$ мм по r и $\Delta z = 1-2.1$ мм по z и временным шагом $dt = 6-20$ нс. Реакционная камера моделировалась двумя цилиндрами с радиусами 19 и 72.5 мм и высотами 82 и 92 мм, соответственно (рис. 4.1). Центр водоохлаждаемого подложкодержателя радиусом

$R_s=1.3$ см располагался в точке ($r = 0, z_s$). Как и в эксперименте, базовые значения были $z_s=155$ мм и для температуры лежащей на подложкодержателе подложки $T_s=1200$ К.

В третьем блоке при постановке граничных условий для компонент смеси на подложке использовался описанный в параграфе 2.1.3 механизм поверхностных реакций роста алмазной пленки с учетом адсорбции, десорбции и рекомбинации Н атомов и адсорбции углеводородных радикалов (например, $\text{CH}_y, y=0-3$) [48]. Тонкий неравновесный пограничный слой над подложкой не рассчитывался в 2-D модели. Для типичных параметров потока над этим слоем (скорость потока $v_r \sim 10^5$ см/с, плотность газа $\sim 7 \times 10^{-6}$ г/см³ и его температура $T \sim 6000$ К) толщину термического слоя можно оценить как $\delta[\text{см}] \leq 0.1 R_s^{1/2}$ [161,231], так что δ сравним с характерной длиной гибели в химических реакциях углеводородных компонент. В условиях резких градиентов температуры в слое (если вообще можно говорить о температуре в таких неравновесных условиях, толщина слоя равняется всего примерно ~ 70 длинам пробега частиц по упругим столкновениям) и его неравновесности не очень корректно применять коэффициенты скоростей реакций $k_i(T)$, предполагающие равновесное распределение частиц по энергии с температурой T . Поэтому концентрации, рассчитываемые в 2-D модели на ближайшем к подложке расстоянии $\Delta z/2$, можно использовать в блоке поверхностных реакций роста АП лишь в качестве характерных величин концентраций.

Начальные параметры влетающей в реакционную камеру плазменной струи определялись по методике, описанной в предыдущем параграфе. Поступление метана из циркулятора в широкой части реакционной камеры моделировалось кольцевым источником, обеспечивающим тот же расход ($0 \leq F_{\text{CH}_4} \leq 2.5$ sccs) и местоположение, что и в эксперименте (рис. 4.1). Из существенных процессов на стенках реакционной камеры учитывалась рекомбинация атомарного водорода с вероятностью $\gamma_{\text{H}}=0.15$, характерной для металлических поверхностей [235]. Стоит заметить, что по мере осаждения углеродной пленки на стенках реактора γ_{H} может существенно, на один-два порядка, уменьшаться (J. Butler, частное сообщение).

В результате самосогласованного решения уравнений 2-D модели - интегрирования по времени до достижения стационарных распределений расчетных параметров - были получены пространственные распределения плазмохимических компонент и газодинамических параметров в объеме реактора, в частности, в области ударной волны вблизи сопла NZRC, в горячей струе, холодной зоне циркуляции и распределений над подложкой концентраций радикалов (например, CH_x, H), необходимых для расчета скорости роста АП и ее однородности. В следующих разделах главы приводятся некоторые результаты двумерного моделирования процессов и сравнения с экспериментальными данными для Бристольского реактора ГХОДП [79,80] и Stanford Research Institute (SRI) реактора ГХОДП [73-79], для которого также имеется

множество измеренных данных (калориметрии и методом LIF, лазерно-индуцированной флуоресценции [73-78], глава 1).

§4.4. Моделирование реакторов ГХОДП в Н/С/Аг смесях

4.4.1. Газодинамические и плазмохимические процессы в реакционной камере плазмотрона

С помощью описанной в предыдущем параграфе 2-D модели и методики установления параметров входного потока здесь рассматриваются основные физико-химические процессы, происходящие в распадающейся плазме дугового плазмотрона при ее расширении в реакционную камеру низкого давления $p_{RC}=50$ Тор. Результаты расчетов по 2-D модели позволяют детально проследить картину общего тепло- и массопереноса и плазмохимического механизма в реакционной камере. Так для иллюстрации на рис. 4.3 приведены (r,z) распределения температуры газа и поля скоростей для базовых условий Бристольского реактора ГХОДП.

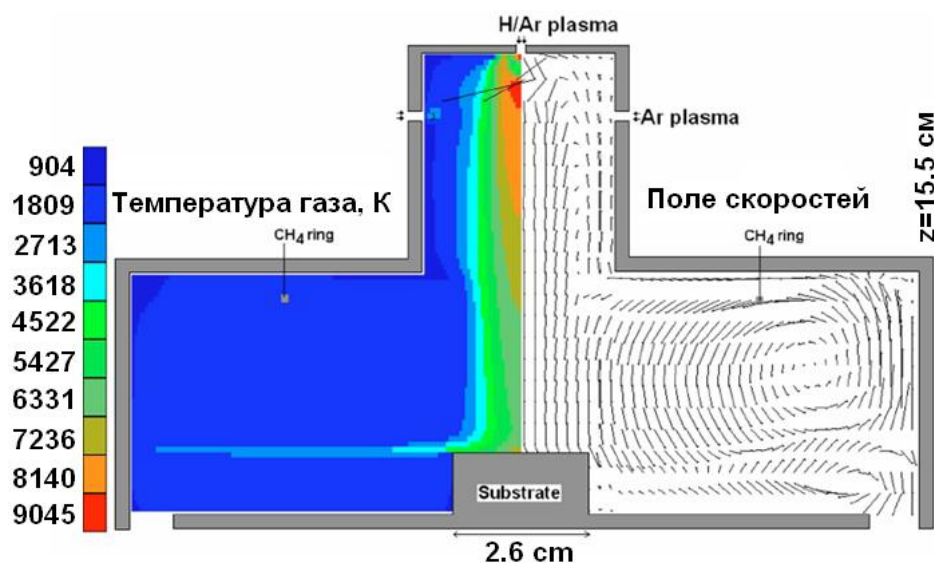


Рис. 4.3. Расчетные (r,z) распределения температуры газа (левая половина) и поля скоростей газа (правая половина) для базовых условий Бристольского реактора ГХОДП. Поток метана $F_{CH_4}^0=80$ sccm=1.333 sccs подается через круговой инжектор радиусом $R_{ring}=4.47$ см и аксиальной координатой, отсчитываемой от сопла NZRC, $z_{ring}=9.24$ см. Входные параметры основного потока: температура $T_{NZRC} \approx 12100$ К, концентрация $N_{NZRC} \approx 7.3 \times 10^{17}$ см⁻³, давление $p_{NZRC}=900$ Тор; входная скорость потока $v_{NZRC} \approx 2.5$ км/с. 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 основного потока влетающей плазмы и зоны циркуляции газа в холодной широкой части реакционной камеры.

Базовые параметры были следующими: расходы $F_{H_2}^0=30$ sccs и $F_{Ar}^0=190$ sccs в основном плазмотроне (N torch), 12.5 sccs (0.75 slm) расход аргона в боковом плазмотроне (P

torch), мощности $P=4450$ Вт и 350 Вт в плазменных потоках, поступающих в реакционную камеру из N torch и P torch, соответственно, поток метана $F_{CH_4}^0=80$ sccm= 1.333 sccs подается через круговой инжектор радиусом $R_{ring}=4.47$ см и аксиальной координатой, отсчитываемой от сопла NZRC, $z_{ring}=9.24$ см. Входные параметры основного потока: температура $T_{NZRC} \approx 12100$ К, концентрация $N_{NZRC} \approx 7.3 \times 10^{17}$ см⁻³, давление $p_{NZRC}=900$ Тор; входная скорость потока $v_{NZRC} \approx 2.5$ км/с.

Центральный горячий столб плазмы хорошо виден на рис. 4.3 по полю скоростей газа (правая половина рисунка) и температуре (левая половина). Длина стрелок в поле скоростей на рис. 4.3 не точно пропорциональна величине локальной скорости газа (слишком большой разброс величин скорости) и выбрана она так, чтобы было видно зону основного потока влетающей плазмы и зону циркуляции газа в более холодной широкой части реакционной камеры, где и расположен круговой инжектор метана. Провал температуры в области перерасширения $z \sim 0.75$ см, где достигаются минимальные температуры $T_{min} \sim 4300$ К и давления $p_{min} \sim 9$ Тор, представлен более детально на рис. 4.4 для осевых ($r=0$) параметров потока вблизи входного отверстия ($z=0$) в реакционную камеру. Сразу за этой областью температура скачком возрастает до 9000 К, а давление до 57 Тор и далее релаксирует к базовому давлению $p_{RC}=50$ Тор (рис. 4.4). Положение этого скачка хорошо согласуется с экспериментальной и теоретической оценкой [230,236] расстояния z_m от входного отверстия в камеру расширения до расположения ударной волны

$$z_m = 0.7d \times (p_{NZRC}/p_{RC})^{0.5} \approx 0.75 \text{ см} \quad (18)$$

для рассматриваемых давлений и входного диаметра $d=0.25$ см.

Рис. 4.4 иллюстрирует также влияние бародиффузии (последний член в уравнении 17) на распределение N атомов – появление максимума мольной доли X_H в области минимума давления. Причем, следует отметить здесь значительный рост, примерно на $\sim 85\%$, этой доли по сравнению начальной $X_H^0=0.208$ во входном потоке. Для меньшего потока водорода $F_{H_2}^0=0.5$ slm= 8.333 sccs доля X_H в максимуме оказалась еще больше, примерно на $\sim 130\%$ по сравнению начальной $X_H^0 \approx 0.063$. Таким образом, в зоне минимума давления, температуры и концентрации основного газа (аргона) расчеты показывают отсутствие соответствующего резкого провала в концентрации H , а в мольной доле X_H предсказывают даже локальный максимум (рис. 4.4). Подобное отсутствие резкого провала в концентрации H наблюдалось экспериментально в расширяющейся Ar/H плазме в реакторе Эйнховенского технологического университета (EUT) [66]. Там для смеси Ar:H₂=6:1 и $p_{RC}=42$ Па в области минимума концентрации Ar ($z=5$ см) отношение концентраций $[H]/[Ar]$ было порядка ~ 0.16 , тогда как вне зоны резкого минимума

давления и концентрации [Ar] это отношение было в ~2-6 раз меньше ($[H]/[Ar] \sim 0.025-0.08$). Общее понижение доли H в потоке до и за ударной волной авторы [66] объясняли радиальной диффузией атомов H к стенкам камеры и рекомбинацией H на них. Вместо этого предположения расчетный эффект бародиффузии позволяет объяснить наблюдаемое существенное (в разы) увеличение мольной доли легкой компоненты в тяжелом газе в зоне резкого минимума давления (рис. 4.4).

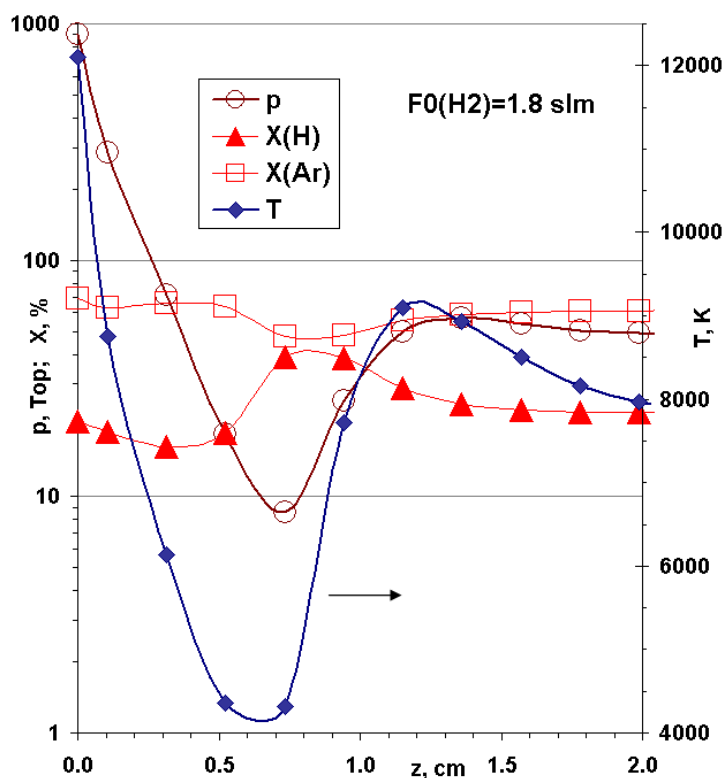


Рис. 4.4. Осевые ($r=0, z$) параметры потока (давление p , температура газа T и мольные доли атомов водорода и аргона) в области основного расширения струи для базового варианта. Входное отверстие в реакционную камеру соответствует координате $z=0$.

Описание общей картины различных пространственных зон плазмохимических конверсий компонент стоит начать с эволюции основной струи горячей плазмы, скорость которой превышает 1 км/с и которая состоит на входе в реакционную камеру практически только из атомарных частиц (Ar, H), электронов и атомарных ионов (Ar^+ , H^+). На рисунке 4.5 приведено распределение мольной доли электронов (X_e в %) в струе для базовых условий и расходов ($F_{H_2}^0 = 0.5 \text{ slm} = 8.33 \text{ sccs}$, $F_{Ar}^0 = 190 \text{ sccs}$, $F_{CH_4}^0 = 1.333 \text{ sccs}$, слева) и ($F_{H_2}^0 = 1.8 \text{ slm} = 30 \text{ sccs}$, $F_{Ar}^0 = 190 \text{ sccs}$, $F_{CH_4}^0 = 80 \text{ sccm} = 1.333 \text{ sccs}$, справа).

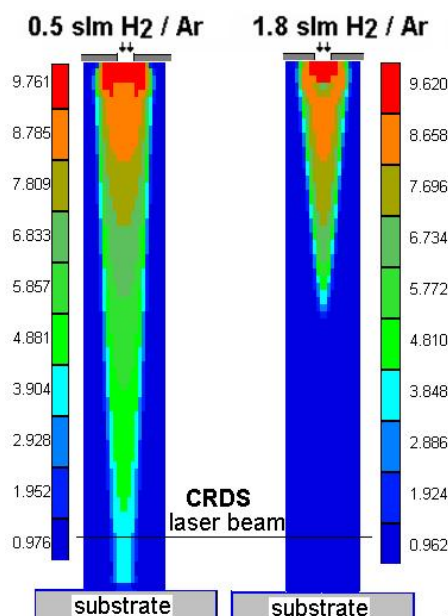


Рис. 4.5. Распределение мольной доли электронов (X_e в %) в струе для базовых условий и расходов ($F_{H_2}^0 = 1.8 \text{ slm} = 30 \text{ sccs}$, $F_{Ar}^0 = 190 \text{ sccs}$, $F_{CH_4}^0 = 80 \text{ sccm} = 1.333 \text{ sccs}$, справа) и для тех же условий, но с меньшим расходом H_2 ($F_{H_2}^0 = 0.5 \text{ slm} = 8.33 \text{ sccs}$, слева).

После начального активного расширения плазмы падение ее концентрации начинает определяться, главным образом, проникновением в струю из приграничных, более холодных зон, молекулярных компонент, в первую очередь H_2 . Как видно, чем больше расход H_2 и значит больше общий уровень молекулярного водорода в реакционной камере, тем уже и короче (по вертикальной оси z) область не распавшейся (точнее, не прорекомбинировавшей) струи, где сохраняются высокие ($n_e > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) концентрации электронов. Концентрация Ar^+ падает на порядки из-за известной быстрой реакции (ее коэффициент скорости $k \approx 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Таблица 4.1):



Для базового расхода H_2 (1.8 slm) концентрация основного начального иона, $[Ar^+]$, в районе острия распределения X_e в центре реакционной камеры становится меньше, чем $[H^+]$ и $[ArH^+]$, и далее по z ионы Ar^+ практически полностью исчезают. Ионы ArH^+ , в свою очередь, гибнут в последующих реакциях диссоциативной электрон-ионной рекомбинации (Таблица 4.1)



и термической диссоциации в столкновениях с нейтральными частицами M :



Присутствие ионов H^+ во входном плазменном потоке, также как и их наработка в двухступенчатой конверсии ионов $Ar^+ \rightarrow H^+$ в реакциях (19,21), увеличивает длину (время) распада плазмы, так как ионы H^+ являются более долгоживущими, чем ионы Ar^+ и ArH^+ : у ионов H^+ низкая скорость рекомбинации с электронами (по трехтелному механизму) и нет

реакций перезарядки с основными компонентами (аргоном и, в нижней части потока, молекулярным водородом) ввиду меньшего потенциала ионизации $I_H=13.6 < I_{Ar}=15.76$ и $I_{H_2}=15.43$ эВ. Таким образом, ион H^+ выживает в более протяженной вниз по потоку области и даже становится там доминирующим ионом, замедляя распад плазмы на уровне концентраций на оси $10^{11}-10^{12}$ см⁻³ для базового варианта с расходом 1.8 slm H_2 . Для малых расходов H_2 , например 0.5 slm, из-за нехватки молекулярного водорода плазма не успевает распасться вплоть до подложки, сохраняя высокую концентрацию $n_e \sim 3 \times 10^{15}$ см⁻³ и Ar^+ ион в качестве доминирующего иона в струе плазмы.

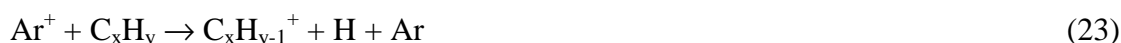
Линейная концентрация $N(n=2)$ (обозначаемый далее $\{N(n=2)\}$ интеграл по диаметру струи) измерялась в Бристольском реакторе по поглощению излучения диодного лазера (ECDL, Newport, $\lambda \sim 656$ нм) в плоскости, пересекающей плазменную струю в осевой координате $z=14$ см. Проводилась серия измерений с лучами, проходящими на разных расстояниях x от оси струи ($r=0$) параллельно друг другу, что позволило затем с помощью процедуры Абеля получить радиально разрешенные профили $[N(n=2)](z=14 \text{ см}, r)$ [80].

Уже первая серия измерений $\{N(n=2)\}$ для базового значения $x=0$ и различных расходов водорода $F_{H_2}^0$ дала удивительные результаты, поразившие экспериментаторов Бристольской группы и заставившие их многократно перепроверять экспериментальные данные. А именно, при увеличении потока водорода в 3 раза (от 0.5 slm до 1.5 slm) вместо ожидаемого роста $\{N(n=2)\}(z=14 \text{ см})$ было зарегистрировано [83] ее падение на 2 порядка! Для разрабатываемой модели объяснение этих результатов также потребовало тщательного анализа различных процессов и проверки их эффектов на $\{N(n=2)\}$.

Анализ и расчет процессов рождения и гибели $N(n=2)$ показал, что пространственное распределение концентрации $N(n=2)$ формируется в результате баланса реакций рекомбинации (20), диффузии, переноса газа и радиационного переноса и перепоглощения в резонансной линии $N(n=2) \leftrightarrow N(n=1)$. Реакция рекомбинации (20) является основным источником возбужденного атомарного водорода, скорость этой реакции на порядки превосходит прямое возбуждение $N(n=1)$ электронным ударом, выдвигавшееся в работе [77] как источник $N(n>1)$. В центральной части струи концентрация Ar^+ выше, чем на границе, но там мало молекулярных компонент. И, наоборот, вне струи имеется заметная концентрация H_2 , но там практически нет ионов Ar^+ . Поэтому максимум скорости рекомбинации (20) и, соответственно, $[N(n=2)]$, достигается вдоль границы плазменной струи, где присутствуют как Ar^+ , так и H_2 . В горячей конусовидной части плазменной струи, не успевшей значительно прорекомбинировать, ионы Ar^+ являются доминирующими и их концентрация близка к электронной концентрации, $[Ar^+] \sim n_e$. Как видно из рис. 4.5, n_e (и $[Ar^+]$) истощаются при больших расходах $F_{H_2}^0 \sim 1-1.8$ slm

задолго до зоны измерения в отличие от случая малых расходов $F_{H_2}^0 \leq 0.5$ slm. Для $F_{H_2}^0 = 1.8$ slm в нижней части потока ионов Ar^+ уже мало и, значит, нет наработки ArH^+ в реакции (19). Наличие ионов ArH^+ в нижней части струи обусловлено только за счет их переноса из верхней части струи и без основного источника (19) концентрации ArH^+ и $H(n=2)$ падают на два-три порядка в зоне измерений $z=14$ см по сравнению с зоной их основной наработки. Как результат, $\{H(n=2)\}$ в зоне измерений $z=14$ см также почти на два порядка меньше для $F_{H_2}^0 = 1.8$ slm по сравнению со случаем $F_{H_2}^0 = 0.5$ slm, как это видно из приведенных на рис. 4.6(а,б,в) радиальных экспериментальных профилей концентраций $H(n=2)$ и расчетных профилей концентраций $H(n=2)$ и электронов на расстоянии $z=14$ см от входа в реакционную камеру для разных расходов метана и водорода ($F_{H_2}^0 = 0.5$ slm = 8.33 sccs, $F_{CH_4}^0 = 0$, рис. 4.6а), ($F_{H_2}^0 = 0.5$ slm, $F_{CH_4}^0 = 80$ sccm = 1.333 sccs, рис. 4.6б) и ($F_{H_2}^0 = 1.8$ slm, $F_{CH_4}^0 = 80$ sccm = 1.333 sccs, рис. 4.6в). Концентрация $H(n=2)$ в эксперименте для условий рис. 4.6в была ниже уровня детектирования поглощения лазерного излучения. Как видно, радиальные расчетные и экспериментальные профили $[H(n=2)]$ неплохо согласуются и для $F_{H_2}^0 = 0.5$ slm имеют максимум вне оси в $r \sim 2-2.5$ мм по упоминавшимся выше причинам (механизм (19,20)).

Таким образом рассмотренные выше процессы указывают на серьезное воздействие основной молекулярной компоненты (H_2) на эволюцию плазменной струи. Другие молекулярные компоненты – различные углеводороды C_xH_y , вовлекающиеся в струю из более холодных областей зоны круговой циркуляции (рис. 4.3), имеет меньшую, чем H_2 , концентрацию в силу используемых расходов $F_{H_2}^0 \gg F_{CH_4}^0 = 1.333$ sccs. Кроме диффузионного переноса, поступающий метан и продукты его разложения переносятся к центральному горячему столбу плазмы и этим циркуляционным потоком. Эти углеводороды с низкими потенциалами ионизации ($\sim 9-13$ эВ) способствуют гибели обоих начальных ионов в реакциях перезарядки



Эти образующиеся ионы могут далее перезарядаться на углеводородных компонентах или сразу гибнуть в реакциях диссоциативной электрон-ионной рекомбинации с образованием атомарного водорода в основном или возбужденном состоянии:



Эти ионы способствуют распаду плазмы и поджатию (особенно заметному радиальному) плазменного столба.

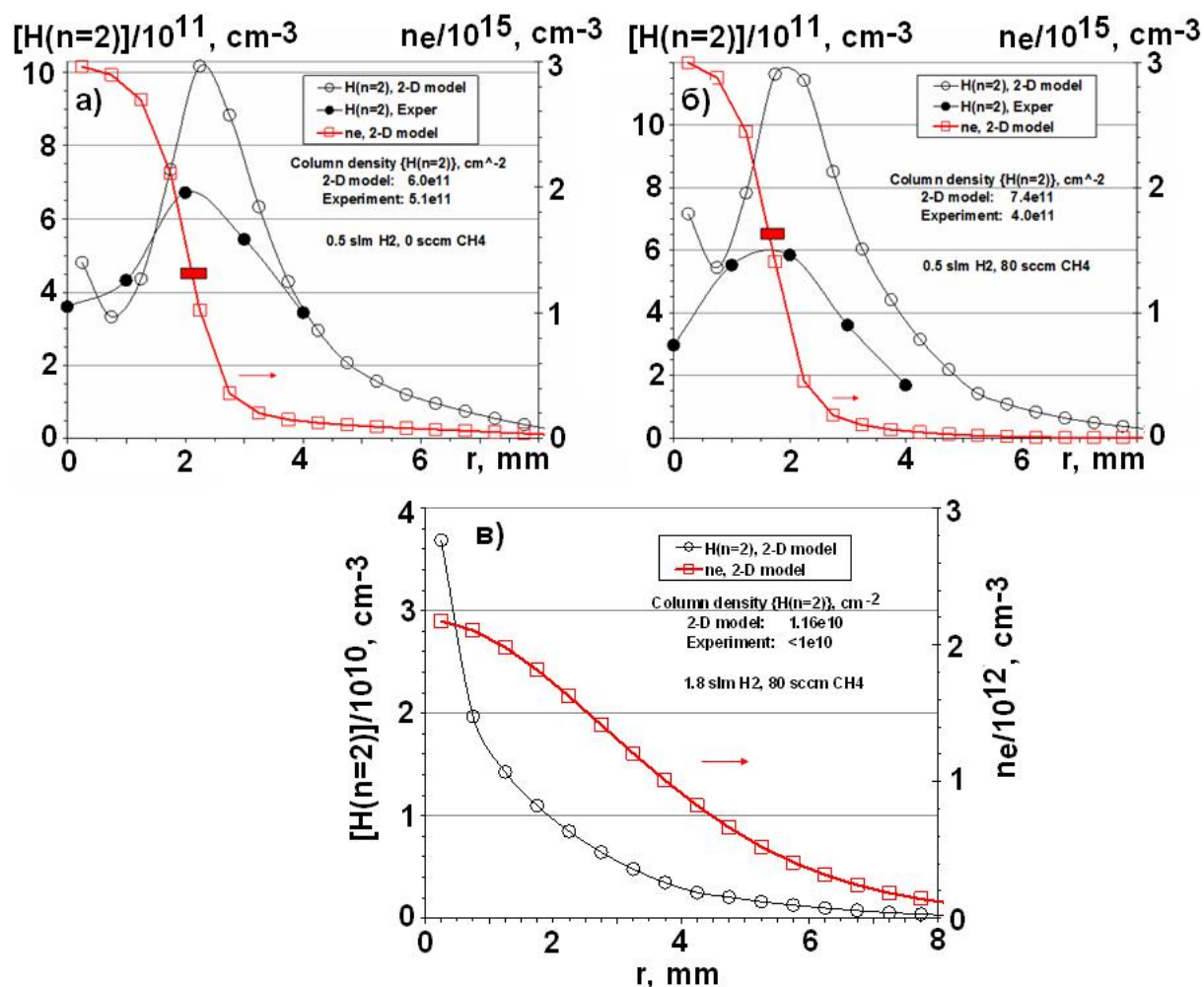


Рис. 4.6. Радиальные экспериментальные профили концентраций $H(n=2)$ и расчетные профили концентраций $H(n=2)$ и электронов в плоскости $z=14 \text{ cm}$ для разных расходов метана и водорода ($F_{H_2}^0 = 0.5 \text{ slm} = 8.33 \text{ sccs}$, $F_{CH_4}^0 = 0$, рис. 4.6а), ($F_{H_2}^0 = 0.5 \text{ slm}$, $F_{CH_4}^0 = 80 \text{ sccm} = 1.333 \text{ sccs}$, рис. 4.6б) и ($F_{H_2}^0 = 1.8 \text{ slm}$, $F_{CH_4}^0 = 80 \text{ sccm} = 1.333 \text{ sccs}$, рис. 4.6в). $[H(n=2)]$ в эксперименте для условий рис. 4.6в была ниже уровня детектирования поглощения лазерного излучения. Сплошные прямоугольники на кривых n_e помещены в области максимума $[H(n=2)](r)$ для индикации уровней измеряемых концентраций электронов.

Влияние углеводородов на эволюцию плазменной струи можно увидеть из сравнения расчетных профилей $[H(n=2)]$ и n_e для двух разных расходов метана $F_{CH_4}^0 = 0$ (рис. 4.6а) и $F_{CH_4}^0 = 80 \text{ sccm}$ (рис. 4.6б). Эти профили позволили также объяснить низкий уровень концентраций электронов, измеряемых по Штарковскому уширению линий поглощения $H(n=2)$ и, значит, n_e , характерных для областей максимальных $[H(n=2)](r)$, а также казавшееся невероятным зарегистрированное увеличение n_e при вводе метана. И действительно, как и ожидалось, уровень расчетных n_e незначительно падает с вводом метана (рис. 4.6а,б).

Сплошные прямоугольники на кривых n_e помещены в области максимума $[H(n=2)](r)$ для индикации уровней измеряемых концентраций электронов. Как видно из рис. 4.6а и б, с вводом метана профили $[H(n=2)](r)$ немного поджимаются и максимум $[H(n=2)](r)$ смещается к центру менее чем на 1 мм. Однако в условиях резкого радиального спада $n_e(r)$ этого оказывается достаточно для заметного ~20-30% роста измеряемых концентраций n_e при увеличении подачи метана от 0 до 80 ссст.

Расчеты показывают, что концентрации углеводородных ионов (например, C^+ , CH^+ , CH_3^+ , $C_2H_3^+$) в струе не превышают $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, что значительно меньше концентрации первичных ионов у сопла $[Ar^+] \sim 4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[H^+] \sim 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Для некоторых компонент, например, C_2 , их потери определяются реакциями с ионами в областях струи, где $[H_2] < [Ar^+]$, т.е. во всей струе для $F_{H_2} \leq 0.5 \text{ slm}$ и в ее конической части для $F_{H_2} \geq 1 \text{ slm}$ (рис. 4.5). Кроме столкновений с молекулярными компонентами, существует еще один процесс гибели первичных ионов - рекомбинация с отрицательными ионами. Для иллюстрации этого эффекта учитывался один отрицательный ион - H^- , концентрация которого определялась балансом процессов наработки (диссоциативное прилипание электронов к H_2) и потерь (отлипанием в столкновениях с электронами и атомами, ассоциативным отлипанием в реакции с H атомами, рекомбинацией с положительными ионами). С такими процессами концентрация H^- для базовых условий реактора достигала значений $\sim 3 \times 10^{12} - 7 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в конической части струи, где достигались максимумы и других, непервичных, ионов.

Процессы разложения молекул H_2 и углеводородов в струе в ион-молекулярных реакциях усложняют и без того сложную неравновесную картину конверсий углеводородов в условиях резких аксиально-радиальных градиентов температуры и концентраций H и H_2 . Рис. 4.3 и двумерные распределения важных компонент на рис. 4.7, рассчитанные по 2-D модели для базовых условий реактора, позволяют проследить основные стадии этих трансформаций. CH_4 из кольцевого инжектора попадает в область рециркуляции (рис. 4.3) с прогретым Ar/H_2 газом (с температурой $T \sim 1300 - 1800 \text{ K}$ и локальными концентрациями H атомов $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и быстро разлагается в последовательных H -shifting реакциях



Образующиеся радикалы, метил CH_3 , метилен CH_2 , CH , атомарный углерод C , в отдельных реакциях друг с другом нарабатывают C_2H_x компоненты, которые в свою очередь перераспределяются в быстрых H -shifting реакциях



накапливаются в основном в C_2H_2 - наиболее стабильной компоненте в этой области. C_2H_x компоненты в реакциях с CH_y нарабатывают C_3H_x компоненты и далее C_4H_x и более тяжелые углеводороды. В результате этих химических трансформаций, а также диффузионного и

газового переноса в области рециркуляции устанавливается стационарное распределение концентраций компонент реагирующей H/C/Ar смеси. Так, 2-D модельный расчет дает следующие типичные концентрации (в см^{-3}) компонент в центральной части зоны рециркуляции: $\text{C}_2\text{H}_2 \sim 1.2 \times 10^{15}$, $\text{CH}_4 \sim 4.5 \times 10^{13}$, $\text{CH}_3 \sim 1.3 \times 10^{13}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \sim 5.7 \times 10^{12}$, $\text{C}_3 \sim 1.2 \times 10^{13}$, $\text{C}_3\text{H}_2 \sim 4.7 \times 10^{13}$, $\text{C}_4\text{H}_2 \sim 1.2 \times 10^{13}$, $\text{H} \sim 8.3 \times 10^{14}$, $\text{H}_2 \sim 4.5 \times 10^{16}$, $\text{Ar} \sim 3 \times 10^{17}$.

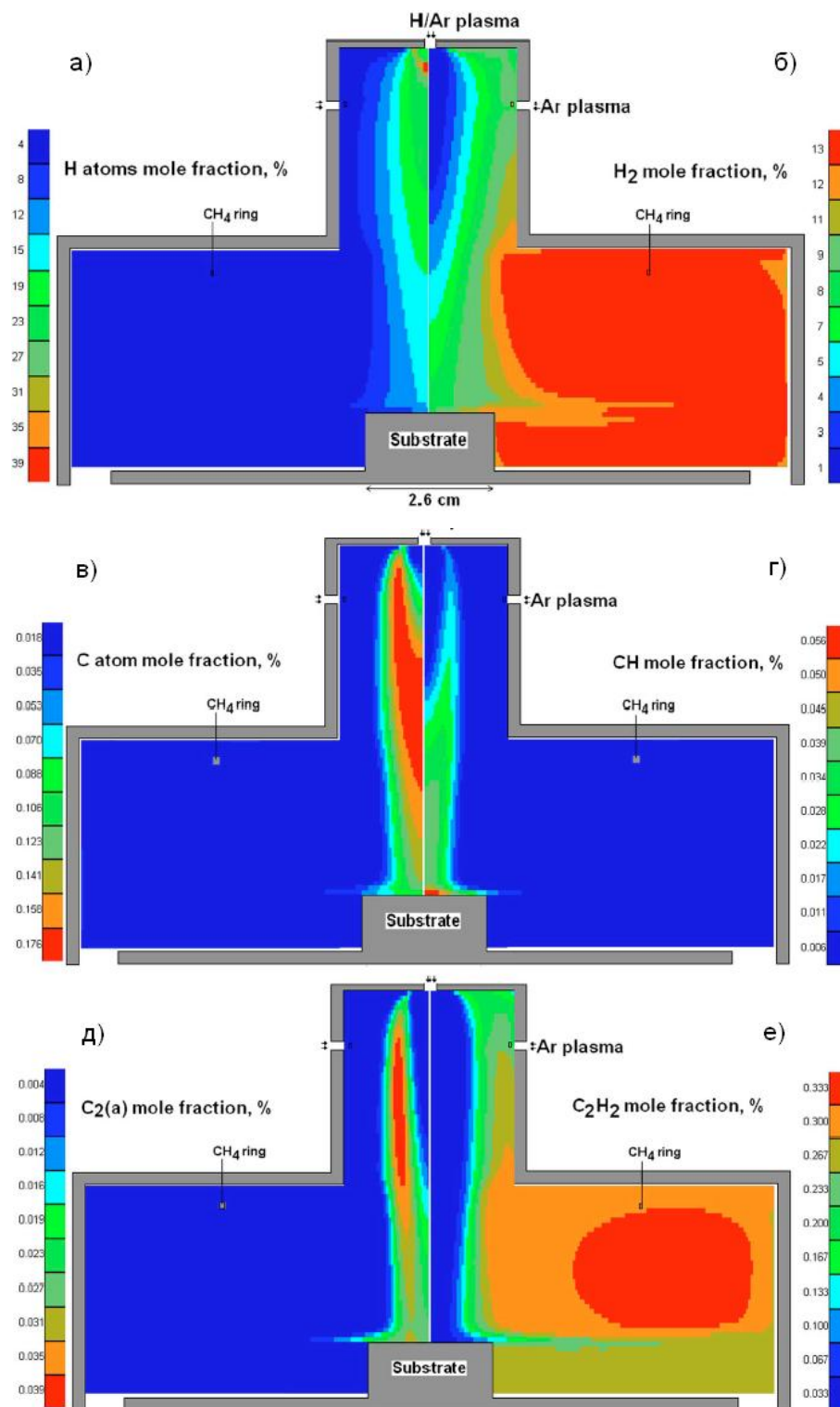
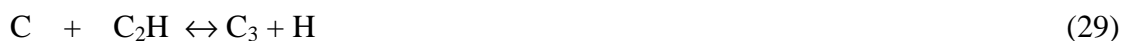


Рис. 4.7. Двумерные распределения мольных долей (в %) важных компонент в реакционной камере реактора ГХОДП для базовых условий (как для рис. 4.3).

Циркуляционный поток (направленный вверх у вертикальных стенок камеры и к оси у верхних горизонтальных стенок, рис. 4.3) и диффузионный перенос поставляют H_2 (рис. 4.7б) и углеводородные компоненты C_xH_y (например, C_2H_2 , рис. 4.7е) обратно в плазменную струю, где они вовлекаются в основной поток и разлагаются при высоких температурах ($T > 5000$ К) на атомы (Н и С, рис. 4.7а,в) и простые молекулы, такие как СН and $C_2(a)$ (рис. 4.7г,д, концентрация состояния $C_2(a^3\Pi_u)$ в наших условиях примерно в 6 раз, кратно вырожденности уровней, превышает концентрацию основного состояния $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, что примерно подтвердилось и при сравнении с CRDS данными для линейной концентрации $\{C_2(X, v=0, J=14)\}$ [79,80]). Важная реакционная и сильно неравновесная (по химическому составу) область сразу за границей плазменной струи (опоясывающая струю) хорошо видна на расчетных распределениях молекул $C_2(a)$ и СН (рис. 4.7д,г). Эта пограничная область также проявляется и на других молекулах, таких как C_2H and C_3 . Ацетилен (рис. 4.7е), наиболее представленный углеводород вне струи, как показывают 2-D модельные расчеты и подтверждают CRDS измерения с использованием диодного лазера [43], диффундируя в осевую горячую часть струи, конвертируется сначала в C_2H и затем в C_2 .

Разнообразные реакции взаимной конверсии между группами компонент CH_y , C_2H_y , C_3H_y , C_4H_y и более высокими углеводородами, а также реакции термического разложения C_xH_y имеет скорости, меньшие (на один и более порядков в различных областях реактора) чем скорости H-shifting реакций (27,28). Широкая вариация локальных условий (температур газа, концентраций Н, H_2 , C_xH_y) не позволяют выделить короткий список основных реакций интерконверсий. 2-D модель позволяет отметить ряд важных реакций этого типа:



Таким образом, двумерное моделирование позволило выявить сложную (связанную с процессами циркуляционного и диффузионного переноса, резкими градиентами концентраций и температур, широкими вариациями локальных условий) картину трансформаций различных углеводородов (C_xH_y), Н, H_2 и заряженных компонент в реакционной камере ГХО реактора с дуговым плазматроном. Основные превращения нейтральных компонент можно кратко представить как $CH_4 \rightarrow CH_y$ ($y=0-3$) $\leftrightarrow C_2H_x \leftrightarrow (C_3H_x$ и более тяжелые углеводороды) в относительно холодной рециркуляционной области и $C_2H_x \leftrightarrow (CH_y \& CH_z)$, $C_3H_x \leftrightarrow (CH_y \& C_2H_z)$, $(C_2H_y \& C_2H_z) \leftrightarrow C_4H_x \leftrightarrow (CH_y \& C_3H_z)$ в горячей плазменной струе и пограничной

зоне вокруг нее. В зависимости от локальных температуры T и отношения $[H]/[H_2]$, равновесие H-shifting реакций смещено в сторону C, CH и C_2 в горячей, высоко диссоционной (H-rich) области струи и ближайшей пограничной части (рис. 4.7). Далее по радиусу от струи, во внешней части пограничной зоны доминируют CH_2 , C_2H и C_2H_2 . Как упоминалась выше, эта картина нейтральной химии нарушается за счет влияния ионной химии на трансформацию углеводородов C_xH_y в областях плазменной струи, где $[H_2] \ll [Ar^+]$ или $[H_2] \ll [H^+]$. Типичные профили концентраций компонент на промежутке (по координате z) от входного сопла до подложки на оси $r=0$ (рис. 4.8а) и в пограничной области на расстоянии $r=6$ мм от оси (рис. 4.8б) для базовых условий реактора иллюстрируют отмеченное выше разнообразие локальных условий и вариации в широких пределах концентраций нейтральных и заряженных компонент.

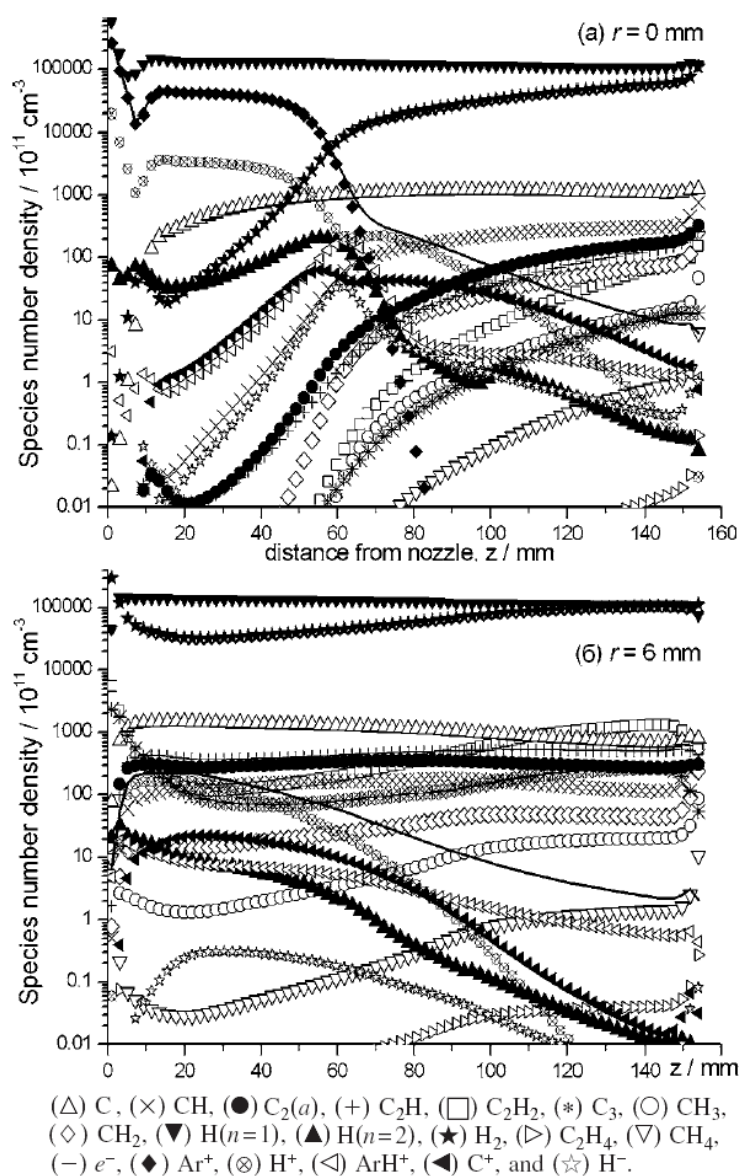


Рис. 4.8. Профили концентраций компонент как функции расстояния z от входного сопла для радиальных координат $r=0$ (а) и 6 мм (б) и базовых условий (как на рис. 4.3).

Развитая выше с помощью 2-D моделирования картина основных процессов в реакционной камере дает также представление о параметрах активированной реакционной струи, падающей на подложку (температура которой $T_s=1200$ К) со скоростями порядка 1 км/с и температурой газа $T\sim 6000$ К, и формирующей над ней тонкий пограничный слой толщиной порядка 1 мм и менее [79]. Этот неравновесный слой с большим градиентом температуры (если вообще здесь в условиях сильной неравновесности можно говорить о температуре), отраженными от подложки и встречными потоками частиц, требует отдельного рассмотрения с использованием других теоретических подходов, не предполагающих установления равновесных распределений частиц по скоростям и энергиям. Таким образом, полученные в 2-D расчетах концентрации Н атомов и C_xH_y над этим слоем могут дать лишь приблизительное представление о потоках на подложку Н атомов и C_xH_y (необходимых для оценки скорости роста G алмазных пленок и ее однородности) и выявить возможных предшественников АП. Как видно из рис. 4.9 для радиальных профилей концентраций C_xH_y , основным компонентами для роста АП могут быть С атомы и СН. Учитывая их более высокую вероятность встраивания в АП [48,237], чем у CH_3 - основного предшественника алмаза в большинстве других ГХО реакторов [50], оценка скорости роста G (параграф 2.1.3, [48,50]) дает для таких концентраций С, СН, Н и H_2 (рис. 4.9 и 4.8а, соответственно) значение $G\sim 100$ микрон/час в центре подложки ($r=0$), близкое к полученным в эксперименте [79,80].

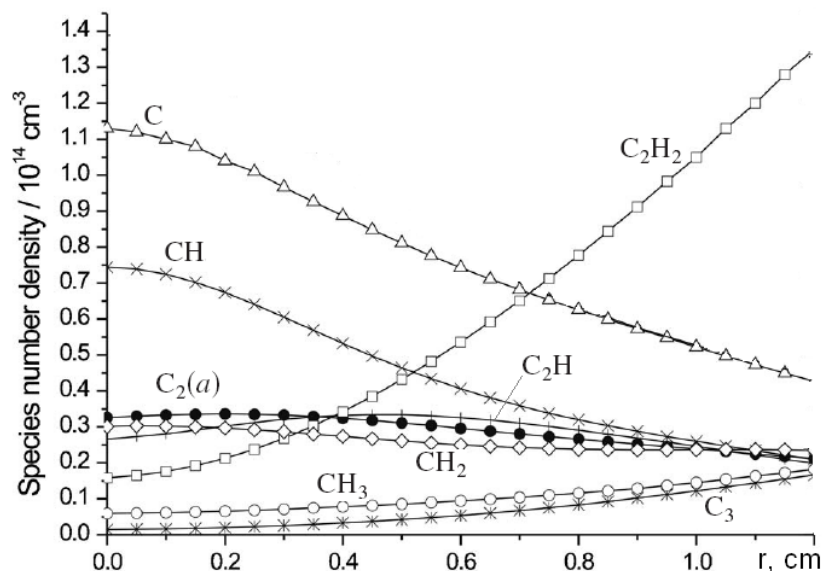


Рис. 4.9. Радиальные профили концентраций основных C_xH_y компонент на расстоянии $\Delta z/2\approx 1$ мм от поверхности подложки реактора ГХОДП для базовых условий Бристольского реактора (как для рис. 4.3).

Расчеты для меньших, чем базовый 1.8 slm, расходов H_2 (0.5, 1 и 1.5 slm) показали, что концентрации СН падают, а С растут с уменьшением расхода H_2 . Но суммарная их концентрация над подложкой остается примерно на том же уровне. Как видно из рис. 4.9,

суммарная концентрация С и СН и, значит, скорость роста АП будет сильно неоднородной по радиусу, спадая примерно в 3 раза к краю подложки ($r=1.2$ см). Это один из существенных недостатков реакторов ГХОДП, предопределивших практический спад интереса к ним как источникам АП.

4.4.2. Эффекты вариации разрядных параметров. Сравнение 2-D модельных расчетов с CRDS измерениями {СН} и {C₂(a)}

Этот раздел посвящен эффектам вариации параметров реактора (расходов Н₂ и СН₄) на поведение СН и С₂ компонент и сравнению 2-D модельных расчетов с экспериментальными CRDS измерениями линейных концентраций СН($v=0$) и С₂($a, v=0$) и их вращательных температур как функций параметров реактора. Сравнения с обширным массивом экспериментальных данных в дополнение к обсуждавшемуся в предыдущем разделе сравнению поведения Н($n=2$) и n_e представляют собой, по сути, строгое тестирование разработанной 2-D модели и предложенной экспериментально-теоретической методики определения параметров плазменной струи на входе в реакционную камеру.

Первичным результатом CRDS измерений поглощения лазерного излучения в струе является линейная плотность молекул в определенном колебательно- вращательном состоянии (v, J), например [80]:

$$\{C_2(a, v=0, J)\} = \frac{8pL\bar{\nu}^2}{A_{00}} \int_{line} \Delta k d\pi = \sum_{i=1}^n \Delta r_i [C_2(a)]_i p_{v=0}(T_i) p_J(T_i) \quad (36)$$

Здесь L – расстояние между зеркалами ($L=100$ см); A_{00} – коэффициент Эйнштейна для $v'=0 - v''=0$ колебательной полосы электронного перехода С₂ d³Π_g – a³Π_u ($A_{00} = (7.21 \pm 0.30) \times 10^6$ с⁻¹, Swan band, длина волны $\lambda=515$ нм), $\bar{\nu}$ – частота волны спектральной линии (в см⁻¹); Δk (в с⁻¹) – измеряемое изменение коэффициента скорости затухания излучения из-за поглощения лазерного излучения молекулами С₂. Правая часть уравнения (36) – рассчитываемый в модели интеграл по области поглощения (сумма по радиальным ячейкам Δr_i по лучу лазерного излучения) концентрации $[C_2(a, v=0, J)]_i = [C_2(a)]_i \times p_{v=0}(T_i) \times p_J(T_i)$, $p_{v=0}(T_i)$ и $p_J(T_i)$ – зависящие от температуры колебательная и вращательная доли данного уровня (v, J). Поскольку в эксперименте, в отличие от модели, нельзя извлечь информацию о распределении сильно меняющейся в области поглощения температуры газа, то здесь представляется логичным сравнивать непосредственно измеряемые и расчетные линейные концентрации $\{C_2(a, v=0, J)\}$, а не $\{C_2(a, v=0)\}$ или $\{C_2(a)\}$. Такая же формула применяется и к сравнению $\{СН(X, v=0, N)\}$ с использованием электронного перехода А²Δ – Х²Π (длина волны $\lambda=426$ нм, $A_{00} = 1.85 \pm 0.05 \times 10^6$ с⁻¹). Измерения поглощения распространялись на три вращательных линии R ветви (с $J=8-10$ для С₂(a)) и усреднялись по ним, далее соответствующие средние линейные концентрации

будут обозначаться как $\{C_2(a, v=0, J=9)\}$ и $\{CH(X, v=0, N=7)\}$. Эти измерения поглощения проводились для фиксированного положения по оси z на расстоянии $z=145$ мм от входного сопла в реакционную камеру, стандартное положение подложки было при этом $z_{sub}=155$ мм. Для изучения влияния подложки на концентрации и температуру, подложка выдвигалась к зоне измерения вплоть до $z_{sub}=146$ мм.

Вращательные и газовые температуры в экспериментах и 2-D расчетах. Измеренные двумя способами температуры (по разрешенному вращательному спектру молекул C_2 и доплеровскому уширению линии) дали близкие значения $T_{C_2}=3300 \pm 200$ К в свободной струе ($z_{sub}=155$ мм) и разошлись при измерении в 1 мм от подложки ($z_{sub}=146$ мм): $T_{C_2(rot)} \approx 3300$ К и $T_{C_2(Doppler)} \approx 4800 \pm 400$ К [80]. Рассчитанное по 2-D модели поле скоростей газа позволяет объяснить это противоречие. В свободной струе нет заметных радиальных скоростей v , а большие скорости потока $u \sim 1-2$ км/с по оси z не влияют на спектральные OES и CRDS измерения в перпендикулярном направлении. Однако у подложки газовый поток, налетающий на подложку, начинает обтекать ее по радиусу, что приводит, как показывают 2-D расчеты, к появлению в тонком приповерхностном слое (1-2 мм) радиальных скоростей $v \sim 0.8$ км/с, сравнимых с тепловыми скоростями молекул C_2 . Дополнительного вклада этих радиальных скоростей потока газа в доплеровское уширение линии вполне достаточно для объяснения роста $T_{C_2(Doppler)}$ у подложки [80].

Расчетные по 2-D модели значения $T_{C_2(rot)} \approx 3870$ К в свободной струе были на $\sim 15\%$ больше экспериментальных значений и меньше максимальных газовых температур на оси струи $T \sim 5400$ К. Последнее вполне ожидаемо, учитывая радиальные профили $C_2(a)(r, z)$ с максимумами вне центральной части струи (рис. 4.7д). Профиль мольной доли CH, напротив, имеет максимум на оси ($r=0$) в зоне измерения $z=145$ мм, что и дает большие расчетные температуры CH $T_{CH(rot)} \approx 4300-4670$ К. Соответствующая экспериментальная оценка $T_{CH(rot)}$ по ограниченному диапазону частот $23415 - 23435$ cm^{-1} дает значения ≤ 4000 К, использовать более высокие вращательные уровни (27 и выше) не удалось из-за высокого уровня шума в экспериментальных данных.

Аксиальное поведение $C_2(a)$ и CH в эксперименте и 2-D расчетах. На рис. 4.10 приведены расчетные и экспериментальные профили $\{C_2(a, v=0, J=9)\}$ и $\{CH(X, v=0, N=7)\}$ в зависимости от расстояния от подложки. Как видно, расчетные и экспериментальные аксиальные профили неплохо коррелируют друг с другом, демонстрируя подъем у подложки в результате расширения струи и ее радиального растекания у подложки (рис. 4.7). Однако расчетные значения систематически превышают CRDS данные. Подобное превышение и отсутствие насыщения наблюдалось и при изучении зависимостей от расхода метана [79,80]. Это может

быть связано с возможным завышением расчетных температур струи и не учетом в модели конверсии углеродсодержащих компонент в высшие углеводороды и пылевые (сажевые) частицы. Вполне приемлемые условия для такой конверсии, например, не слишком высокие температуры $T \sim 1000-1500$ К реализуются в зоне циркуляции (при более высоких температурах тяжелые углеводороды разрушаются [238-241]).

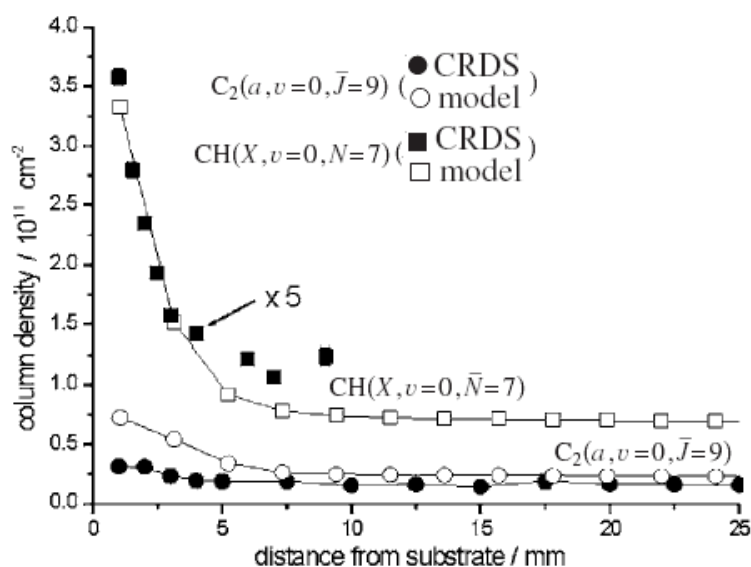


Рис. 4.10. Экспериментальные и расчетные линейные концентрации $\{C_2(a, v=0, J=9)\}$ и $\{CH(X, v=0, N=7)\}$ как функции расстояния от подложки для базовых условий реактора ГХОДП (как на рис. 4.3).

Радиальное поведение $C_2(a)$ и CH для разных расходов метана и водорода в эксперименте и 2-D модельных расчетах. Все приведенные ранее результаты для линейных концентраций относились к их измерениям и расчетам вдоль луча, проходящего через центральную ось струи ($r=0, z$), перпендикулярно ей. Строгим тестом модели является обсуждаемая в этом подразделе серия CRDS измерений по параллельным лучам y , смещенным на разное расстояние x от центра (оси z) и пересекающего струю по серии хорд (рис. 4.11). Подобные серии проводят для восстановления радиальной зависимости концентраций с помощью процедуры Абеля. С двумерными расчетными распределениями $[C_2(a, v=0, J=9)](r, z=145 \text{ мм})$ можно непосредственно рассчитать линейные концентрации вдоль хорд y на разном расстоянии x от центра $\{C_2(a, v=0, J=9)\}(x)$ и сравнить их с соответствующими экспериментальными данными [80] (и проделать то же самое для $\{CH(X, v=0, N=7)\}(x)$). Такие сравнения пространственных профилей при разных расходах метана и проводятся далее в этом подразделе.

2-D модель предсказывает для ряда компонент C_2 , C_2H , C_3 , C_3H , C_4 и C_4H концентрические профили (в виде полого цилиндра) с провалом в центре струи. Похожий провал наблюдался в измерениях C_3 концентрации методом лазерно-индуцированной

флюоресценции (LIF) в дуговом плазмотроне меньшей мощности [75]. Однако в C_2 профиле там не было провала в центре.



Рис. 4.11. Схема экспериментальных измерений [80] линейных концентраций со смещением лазерной системы (луча y) на расстояние x от центра струи.

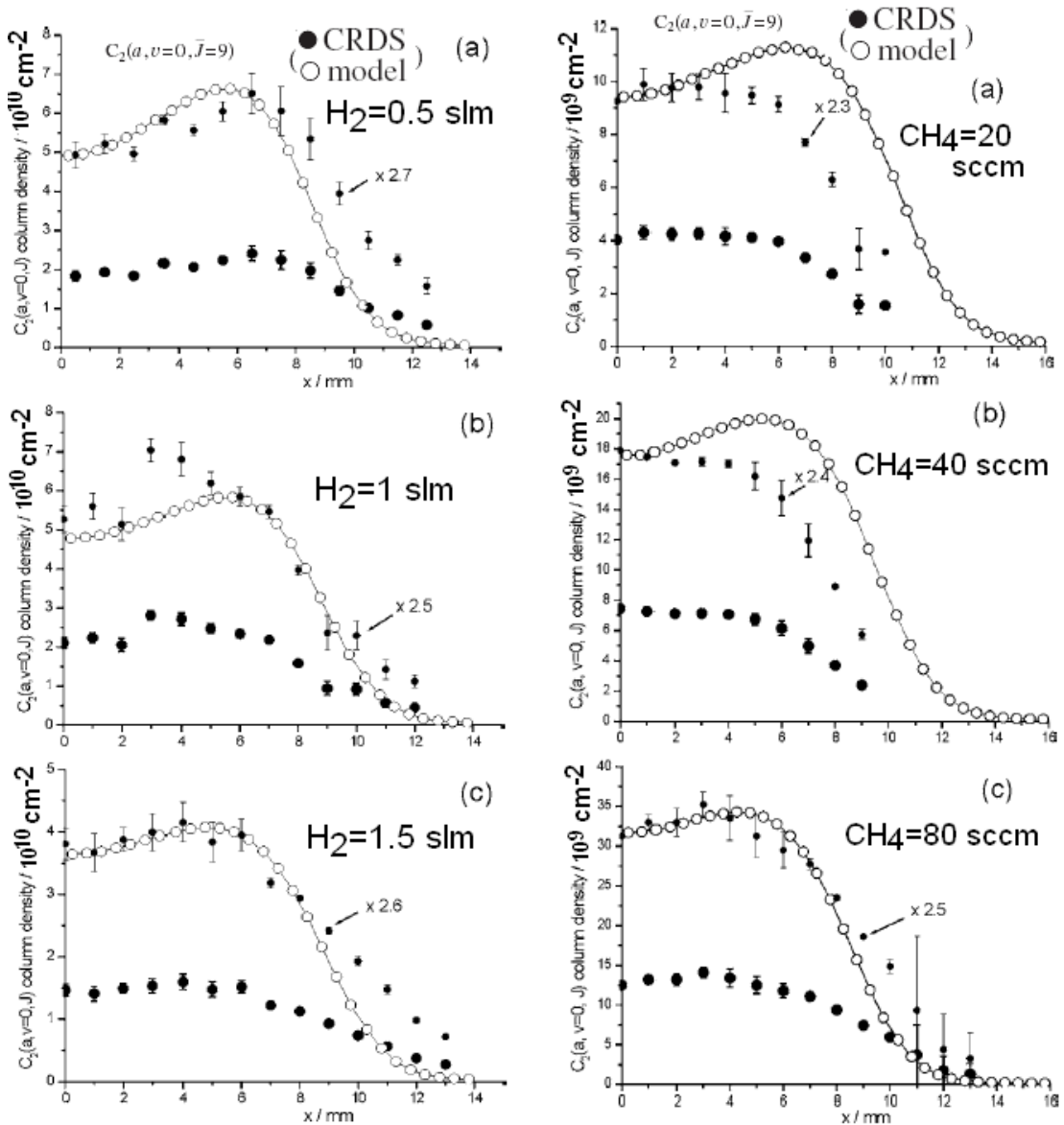


Рис. 4.12. Профили $\{C_2(a, v=0, J=9)\}$ для разных расходов H_2 и базового расхода $F(CH_4)=80$ sccm.

Рис. 4.13. Профили $\{C_2(a, v=0, J=9)\}$ для разных расходов CH_4 и базового расхода $F(H_2)=1.8$ slm.

На рис. 4.12-4.15 CRDS измерения[80] с разрешением 1 мм в диапазоне $-12 \leq x \leq 12$ мм сравниваются с соответствующими расчетными данными для разных расходов метана и водорода при прочих базовых параметрах реактора (6.4 кВт, $F_{Ar}=13.2$ slm, $z=145$ мм). На рис. 4.12-4.15 приведены также масштабированные (умноженные на разные множители в диапазоне 1.8-3.8) CRDS данные для более наглядного сравнения с пространственным поведением расчетных профилей.

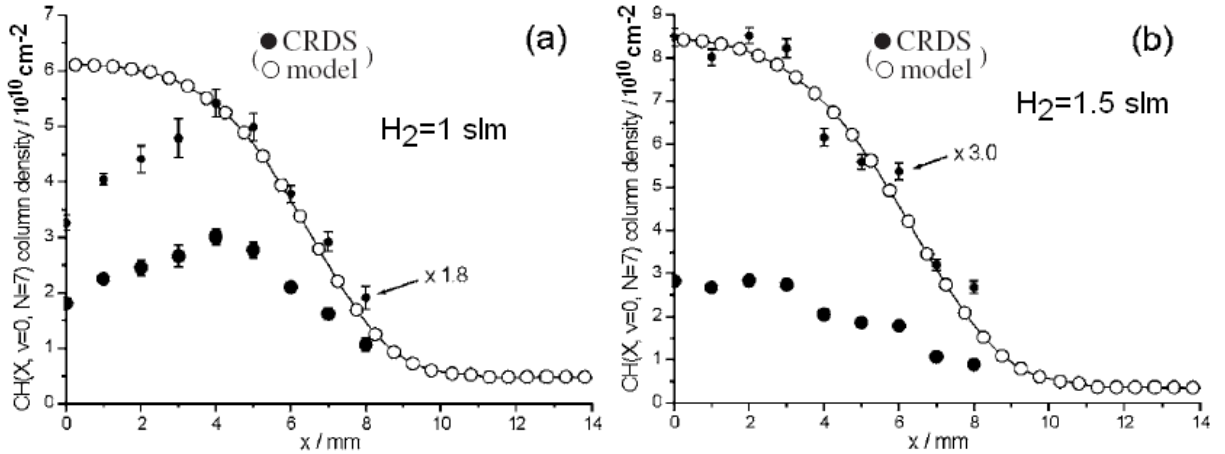


Рис. 4.14. Расчетные и измеренные профили $\{\text{CH}(X, v=0, N=7)\}$ для разных расходов H_2 (a) $F(H_2)=1 \text{ slm}$ и (b) $F(H_2)=1.5 \text{ slm}$ и базового расхода $F(\text{CH}_4)=80 \text{ sccm}$.

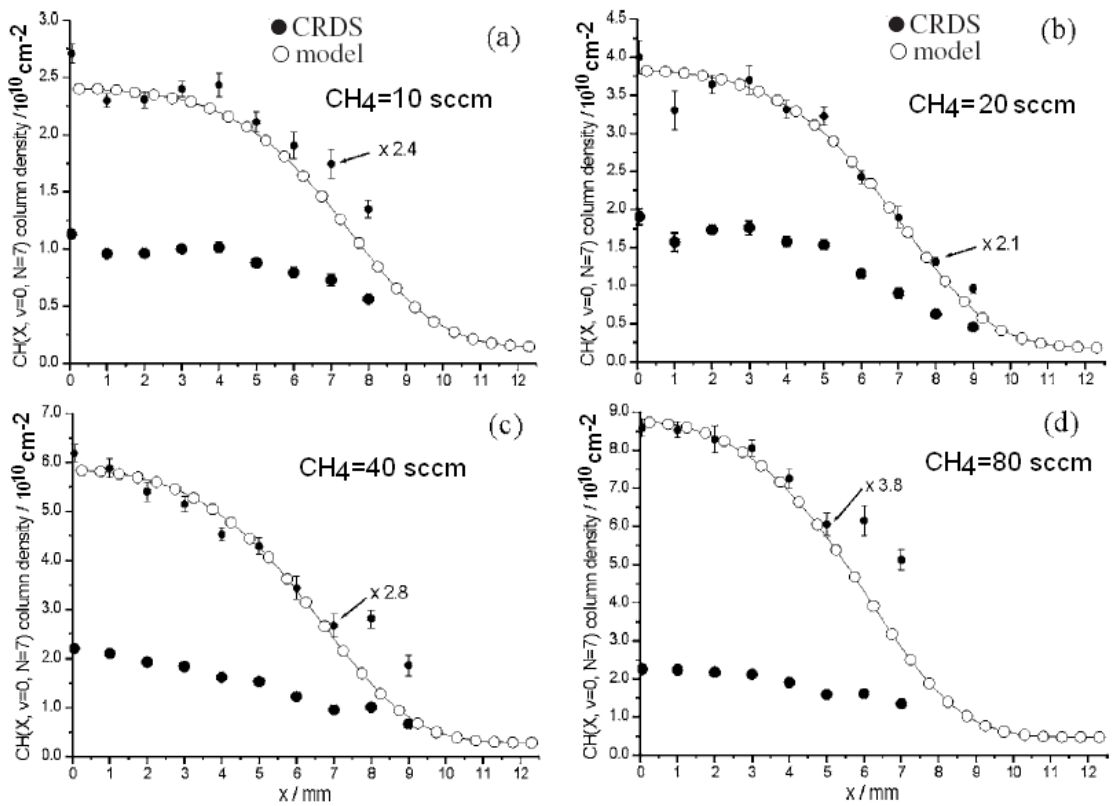


Рис. 4.15. Расчетные и измеренные профили $\{\text{CH}(X, v=0, N=7)\}$ для разных расходов CH_4 и базового расхода $F(H_2)=1.8 \text{ slm}$. На рис. 4.12-4.15 приведены также масштабированные (умноженные на разные множители в диапазоне 1.8-3.8) CRDS данные для более наглядного сравнения с пространственным поведением расчетных профилей.

Кроме очевидных различий в абсолютных значениях экспериментальных и расчетных профилях масштабирование CRDS данных позволяет выявить и некоторые отличия в пространственных профилях. Так, на рис. 4.12а ширина модельного профиля уже на ~1 мм, чем CRDS профиль. Небольшой провал в линейных концентрациях $\{C_2(a, v=0, J=9)\}(x)$ при малых $x < 4-6$ мм в области максимальных длин поглощения весьма показателен: он означает намного более заметный провал в центре струи в молярных долях (рис. 4.7д) и еще больший (с учетом максимума температуры в центре струи) провал в концентрациях $[C_2(a)]$. Для $\{CH(X, v=0, N=7)\}$ провал при малых x виден только в CRDS данных для $F(H_2)=1$ slm. Некоторый разбой CRDS данных на рис. 4.12б вероятно связан с нестабильностью плазменной струи, наблюдавшейся в эксперименте. Кроме того, по мере проведения измерений происходило срабатывание материала катода, менялись условия дугового разряда и уже по этой причине нельзя требовать одновременного и точного воспроизведения экспериментальных результатов в модели, где использовались неизменные параметры (для соответствующей рабочей смеси) влетающей плазменной струи.

Как видно, с увеличением расхода H_2 кардинальных изменений абсолютных значений C_2 и CH не наблюдается. При больших $F(H_2)$ (1.5, 1.8 slm) концентрации заряженных частиц, радикалов в зоне измерения очень чувствительны к протяженности конуса существования начальных ионов (больших концентраций электронов, рис. 4.5). Расчеты показывают, что основным источником C_2 в струе является реакция



и затем быстрая интерконверсия в столкновениях с другими частицами M :



Эти источники C_2 молекул являются основными для всех H_2 расходов, но основные каналы потерь C_2 в струе меняются. Для $F(H_2) = 0.5$ slm - это реакция перезарядки Ar^+ на C_2 в условиях $[H_2] \ll [Ar^+]$; для $F(H_2) \geq 1$ slm с большими концентрациями H_2 - это обратная H -shifting реакция (-37). Независимо от расходов H_2 , реакция



никогда не становится доминантным стоком для C_2 молекул.

Похожие тренды наблюдаются для молекул CH : основное производство и гибель CH - это прямая и обратная H -shifting реакции (40):



Дополнительный вклад в гибель CH также вносит реакция перезарядки:



Этот плазмохимический сток не столь важен для CH ввиду отсутствия областей струи с условиями $[H] \ll [Ar^+]$ (в отличие от условия $[H_2] \ll [Ar^+]$ для C_2).

Зависимости от расхода $F(\text{CH}_4)$ при фиксированном $F(\text{H}_2)=1.8 \text{ slm}$ более ярко выражены. Абсолютные значения $\{C_2(a, v=0, \bar{J}=9)\}$ растут примерно пропорционально расходу метана (рис. 4.13), но относительные пространственные профили почти не меняются. Рост абсолютных значений $\{\text{CH}(X, v=0, N=7)\}$ с потоком метана насыщается в эксперименте при $F_{\text{CH}_4} \geq 40 \text{ sccm}$ (рис. 4.15), в расчетных результатах насыщение гораздо менее выражено. Относительные пространственные профили $\{\text{CH}(X, v=0, N=7)\}$ также не сильно меняются, наблюдается небольшой сдвиг максимумов профилей к оси z ($r=0$) с увеличением расхода метана. Профили C_2 и CH относительно подобны, можно отметить лишь немного более протяженный по радиусу профиль C_2 по сравнению с CH . С ростом расхода метана растет общий уровень концентраций углеводородов вне струи и, как следствие, поток углеводородов из холодной зоны в плазменную струю, увеличивая и там общий уровень концентраций C_xH_y . При этом перераспределение углеводородов внутри групп C_1H_x , C_2H_x и т.д. и между ними может приводить к их неодинаковому поведению с ростом $F(\text{CH}_4)$.

Кроме того, сильно меняющиеся (r, z) распределения газовой температуры и концентраций H атомов, H_2 и первичных ионов, сложные транспортные процессы и возможные отклонения в их описании (сложная диффузия многокомпонентной смеси, начальные параметры струи) – все это также влияет на наблюдаемые и рассчитываемые зависимости CH , C_2 и других углеводородов от операционных параметров реактора. Модель воспроизводит основные тренды, пространственные распределения измеряемых линейных концентраций $C_2(a)$ и CH , но переоценивает их абсолютные значения. Одной из причин этого, а также отсутствия в модельных результатах такого же насыщения $C_2(a)$ и CH с ростом расхода CH_4 , как в эксперименте, может быть не учет в химической кинетике тяжелых углеводородов и сажеобразования на стенках реакционной камеры. Подходящие условия для образования тяжелых углеводородов и сажевых частиц реализуются в холодной циркуляционной зоне ($T \sim 1000\text{-}1500 \text{ K}$) [241], а в горячей струе тяжелые углеводороды будут быстро разлагаться.

Несмотря на некоторые количественные расхождения с экспериментальными данными, разработанные экспериментально-аналитический метод определения входных параметров плазменной струи, 2-D модель и проведенные серии экспериментов и их 2-D моделирование выполнили главную на тот момент задачу – от практически полного незнания параметров плазменной струи и их эволюции, плазмохимических процессов, основных механизмов конверсии углеводородов и их пространственной локализации перейти к детальному пониманию всего сложного комплекса различных процессов в реакторах ГХОДП, в частности, в Бристольском реакторе ГХОДП. В следующем разделе рассматривается пример применения разработанной методики и 2-D модели к другому, меньшей мощности, реактору с дуговым плазмотроном.

§4.5. Моделирование реактора ГХОДП меньшей мощности (<2 кВт) с аргон-водородным дуговым разрядом

Развитый подход 2-D моделирования реакторов ГХОДП проверялся на другом, менее мощном (характерная мощность $P=1600$ Вт), реакторе института SRI International (Stanford Research Institute, далее SRI реактор), для которого имеется в литературе обширный и разнообразный экспериментальный материал [73-78]. В этом реакторе получены различные характеристики расширяющейся плазмы: (r,z) распределения газовой температуры и скоростей струи [74,75]; CH , C_2 , C_3 [73] и H [78] концентраций, измеряемых методом лазерно-индуцированной флюоресценции (LIF), степени диссоциации водорода с помощью калориметрического метода [76], распределения концентраций возбужденных частиц H^* , C^* , CH^* and C_2^* с помощью пространственно-разрешенной оптической-эмиссионной спектроскопии (OES) [77]. В SRI реакторе меньшей мощности (~ 1600 Вт, ~ 2 эВ на частицу), дуговой разряд горит в смеси Ar/H_2 (а не в чистом Ar , как в Бристольском реакторе), и метан подмешивается в горячую Ar/H_2 плазменную струю через отверстия в расширяющейся части сопла в ~ 3 мм вниз по потоку от критического сечения диаметром 0.635 мм. Высота расширяющейся части сопла 13 мм и ее выходной (наибольший) диаметр 9.53 мм [75]. Граничные и начальные условия для модельного реактора учитывали специфику геометрии сопла, реакционной камеры и параметров дугового разряда и расходов газа.

2-D моделирование процессов в реакционной камере (камере расширения плазматрона) было проведено с использованием развитой модели для следующих базовых операционных параметров SRI реактора: расход H_2 был 3.27 slm, аргона – 3.63 slm, CH_4 – 0.016 slm; вложенная в дуговой разряд мощность 1.6 кВт, давление газа начального потока (выше по течению дугового разряда) ~ 5300 Тор, давление в реакционной камере 25 Тор, температура подложки $T_s=870$ К, расстояние от выходного сечения сопла до подложки – 38 мм, радиус подложкодержателя $R_s = 0.65$ см. Сначала, как и для Бристольского реактора, были определены аналитически параметры плазменной струи в критическом сечении сопла, используя измеренные калориметрически потери мощности 475 ± 55 Вт на нагрев воды в охлаждающей контуре камеры дугового разряда [76] и предполагая, что дополнительные (например, радиационные [76]) потери не превышают 50 Вт. В отличие от [76], кинетическая энергия плазменного потока (~ 410 W) не включалась в энергетический баланс калориметрического метода: высокие, около звуковые скорости потока, достигающиеся за счет разности давлений (начального 5300 Тор и $p=25$ Тор в реакционной камере), будут наблюдаться и без зажигания дугового разряда. В соответствии с уравнениями (1-11) аналитического подхода оставшаяся в струе мощность 1075 Вт дает следующие параметры струи в критическом сечении: температура

газа $T_{NZ} \sim 6030$ К; давление $p_{NZ} \sim 3700$ Тор, скорость потока $v_z = 1600$ м/с, мольные доли $X_H \sim 0.34$, $X_{H_2} \sim 0.22$, $X_{Ar} \sim 0.44$. Низкая степень ионизации в струе ($X_e < 0.01\%$ [76]) не влияет на параметры потока газа. Полученная степень диссоциации водорода, $[H]/([H]+2[H_2]) \sim 0.436$ много меньше равновесной степени диссоциации (~ 0.94) при температуре ~ 6000 К. Это отклонение может быть вызвано коротким временем пребывания газа в разрядной зоне и рекомбинацией атомарного водорода на стенках камеры дугового разряда. Для проверки эффекта начальных параметров плазменной струи и параметров на стенке сопла они варьировались в пределах $\pm 20\%$ от базовых значений, и оказалось, что расчетные результаты в реакционной камере остаются достаточно стабильными и возмущаются такими вариациями в пределах менее 20%. В настоящих расчетах в качестве базовой температуры стенок расширяющейся части вольфрамового сопла бралась температура 2000 К и значение $\gamma_H = 0.15$ для вероятности рекомбинации H на стенках сопла и реакционной камеры.

С этими начальными и граничными условиями 2-D модельные расчеты дают результаты, качественно и зачастую количественно согласующиеся с экспериментальными измерениями параметров потока газа и концентраций компонент CH, C₂ и C₃. Так, расчетная скорость потока на его оси в 20 мм от выходного сечения сопла ($r=0$, $z=20$ мм) $v_z \sim 2400$ м/с против измеренной $v_z \sim 2600$ м/с (по Доплеровскому сдвигу вращательной линии NO - специальной малой добавки-трейсера), а расчетная температура газа $T \sim 2000$ К (Рис. 4.16) меньше, чем экспериментальная $T \sim 2200-2400$ К [75], измеряемая по LIF интенсивностям вращательных и колебательных линий CH и вращательных линий NO. Расчетные $T \sim 2200$ К получаются при большей остающейся в струе мощности и начальной температуре струи $T_{NZ} \sim 7000$ К. На этом же рис. 4.16, дающем представление о геометрии центральной части реакционной камеры с расширяющимся соплом (вверху), приведено распределение мольной доли атомарного водорода. Расчетные концентрации H и H₂ на оси симметрии реакционной камеры ($r=0$) на разных расстояниях z от выходного сечения сопла были следующими: $[H] = 1.6 \times 10^{16}$ см⁻³, $[H_2] = 6.3 \times 10^{16}$ см⁻³ для $z=0$ и $[H] = 5.4 \times 10^{15}$ см⁻³, $[H_2] = 5.5 \times 10^{16}$ см⁻³ для $z=20$ мм. Расчетные $[H]$ оказались меньше, чем измеренные методом LIF [78]: $[H] = 3.8 \times 10^{16}$ см⁻³ для $z=0$ и $[H] = 2.8 \times 10^{16}$ см⁻³ для $z=20$ мм.

Что касается углеродных и углеводородных компонент, то в их распределениях наблюдаются некоторые общие с Бристольским реактором ГХОДП закономерности несмотря на различия в температурах плазменной струи и способах ввода CH₄: для некоторых молекулярных компонент (например C₃, рис. 4.17) распределения в виде полого цилиндра с провалом в центральной части струи и радиальным выносом компонент в холодную зону циркуляции с потоком после его столкновения с подложкодержателем, неоднородные профили C_xH_y по радиусу и оси z . Но есть и важные для осаждения АП отличия. Так, основной

углеродсодержащий радикал в SRI реакторе это CH_3 , и, как видно из рис. 4.17 (правая половина), он неоднородно распределен вдоль подложки (двукратное падение на радиусе 3 мм от $[\text{CH}_3]=1.2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для $r=0$ до $[\text{CH}_3]=0.6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для $r=3 \text{ мм}$ и $z=37.5 \text{ мм}$, т.е. в 0.5 мм от поверхности подложки). Такой перепад приведет к сравнимой радиальной неоднородности в скорости осаждения АП. Надо также отметить, что заметный вклад в скорость роста АП в SRI реакторе ГХОДП будут вносить также CH_2 ($[\text{CH}_2]=3.6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для $r=0$) и атомы С ($[\text{C}]=1.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для $r=0$).

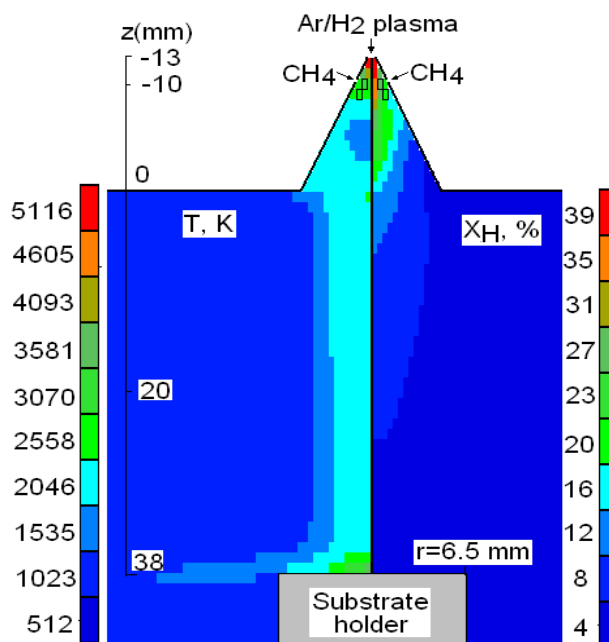


Рис. 4.16. Расчетные (r, z) распределения температуры газа (слева) и мольной доли (в %) атомарного водорода в центральной части реакционной камеры SRI реактора ГХОДП (давление $p=25 \text{ Тор}$, мощность $P=1600 \text{ Вт}$).

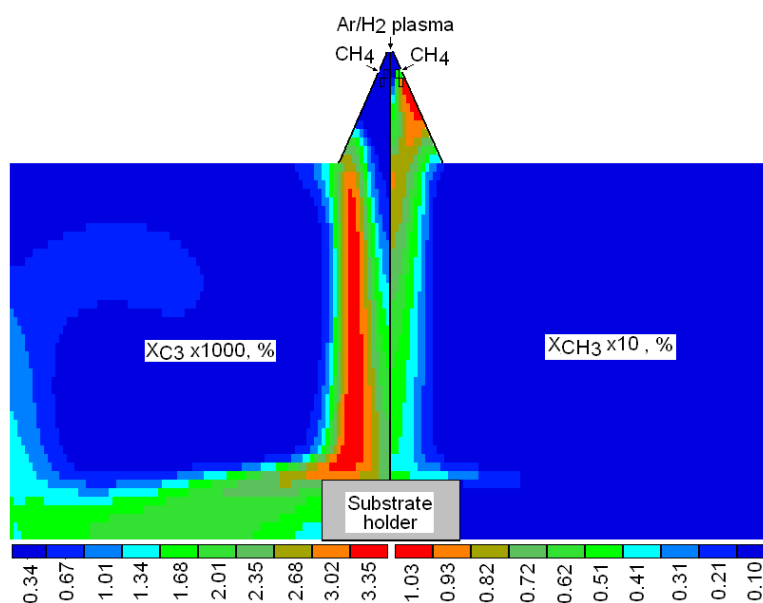


Рис. 4.17. Двумерные распределения мольных долей (в %) C_3 (слева) и CH_3 в реакционной камере SRI реактора ГХОДП (давление $p=25 \text{ Тор}$, мощность $P=1600 \text{ Вт}$).

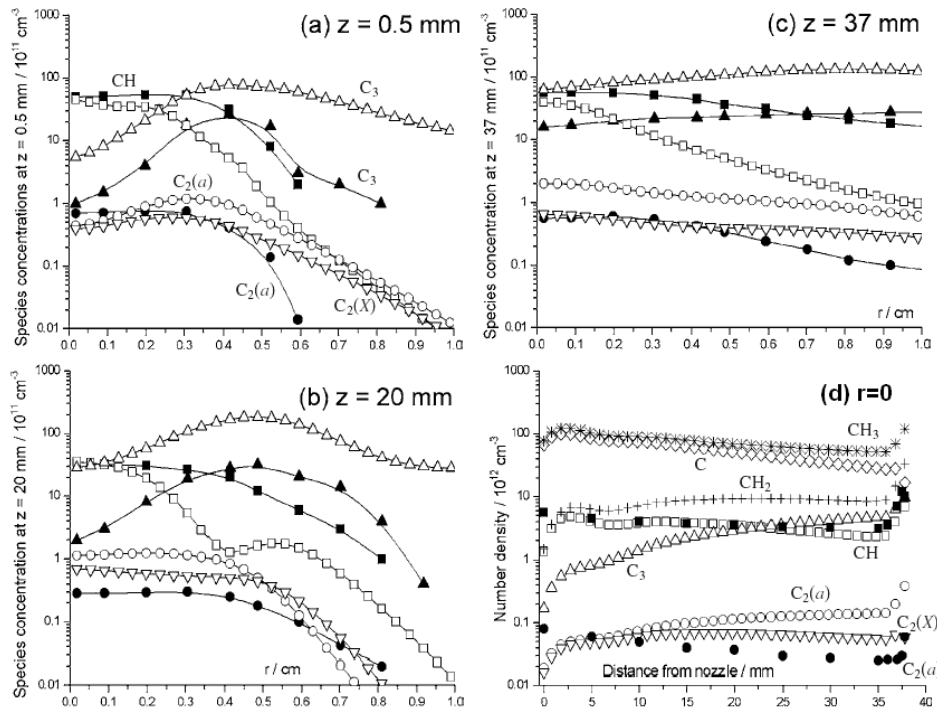


Рис. 4.18. Радиальные (a,b,c для $z=0.5, 20, 37$ мм) и аксиальные (d, для $r=0$) профили концентраций в реакционной камере SRI реактора ГХОДП, измеренные [73] методом LIF CH (■), $\text{C}_2(\text{a})$ (●) и C_3 (▲) и рассчитанные по 2-D модели CH (□), $\text{C}_2(\text{a})$ (○), C_3 (Δ), $\text{C}_2(\text{X})$ (∇), $\text{C}_2(\diamond)$, CH_3 (*) и CH_2 (+).

Радиальные и аксиальные расчетные профили CH , C_2 и C_3 концентраций сравниваются с LIF измерениями [73] на рис. 4.18abc и 4.18d, соответственно. Как видно, есть весьма неплохое совпадение относительных профилей (их радиальных размеров) этих компонент в разных частях струи: сразу по выходе из сопла ($z=0$), в середине струи ($z=20$ мм) и у подложки ($z=37$ mm). Как и для Бристольского реактора, расчетные и измеренные абсолютные концентрации согласуются для большинства кривых в пределах фактора ~ 3 . Как видно из рис. 4.18d, $\text{CH}_{x=0-3}$ радикалы доминируют у подложки и, также как и у других C_xH_y (например C_2H_2 , C_3), их концентрации растут скачкообразно у подложки. Поточковые условия над пограничным слоем у поверхности подложки ($v_r \sim 10^5$ см/с, $v_z \sim 2 \times 10^5$ см/с, плотность газа $\sim 10^{-5}$ г/см³ и его температура $\sim 2500 - 3100$ К) дают по теории пограничного слоя [161,231] толщину этого слоя меньше 0.7 мм ($\delta[\text{см}] \leq 0.08 R_s^{1/2}$, где $R_s = 0.65$ см - радиус подложкодержателя). 2-D модельные расчеты позволяют оценить поток радикалов $v_z \times [\text{CH}_x]$ в этот слой, в котором радикалы в условиях термической и химической неравновесности [79] могут претерпевать дополнительные конверсии и перераспределения. Из оценки потока CH_3 в слой над центром подложки ($r=0$) следует, что если каждый 300-й попадающий в слой радикал CH_3 встраивается в АП, то такая доля только этого радикала обеспечит достигнутые в эксперименте скорости роста алмазной пленки $G \sim 50$ микрон/час [76]. 1/300 доля может быть вполне оправданной оценкой и определяться произведением следующих вероятностей: вероятность ~ 0.1 столкнуться с

радикальным сайтом C^* (а не C-H сайтом), вероятность ~ 0.1 встроиться в АП [119] и, значит, около трети потока CH_3 должно достигать поверхности подложки. Рост АП посредством адсорбции CH_3 на бирадикальном сайте C^{**} [143] (радикальный сайт C^* рядом с соседним радикальным, свободным от H, сайтом C^*), процент которых будет $\sim 0.1^2 = 0.01$, что может дать подобную же оценку с учетом существенно большей вероятности (~ 1) [143] радикала CH_3 встроиться в АП на бирадикальном сайте.

Еще одна важная область сравнения экспериментальных и расчетных результатов касается поведения электронно-возбужденных компонент, точнее их излучения. Развитый плазмохимический механизм позволяет объяснить природу наблюдаемого OES спектра и интенсивностей излучательных линий [77]. Например, детектируемое излучение водорода H^* в [77] объяснялось прямым возбуждением $H(n=1)$ электронным ударом. Однако анализ экспериментальных и расчетных результатов, в частности, низкие электронные температуры $T_e \approx T \sim 0.2$ эВ и концентрации электронов (для примера расчетная $n_e \sim 7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ в точке ($r=0$, $z=20$ мм)), показывает, что прямое возбуждение уровней $n > 2$ с порогом $E \geq 12.089$ эВ крайне неэффективно при таких T_e и скорость возбуждения электронным ударом на много порядков ниже, чем, например, скорость диссоциативной рекомбинации (20) ArH^+ и электрона. Эта реакция предложена в [79] в качестве основного источника детектируемого излучения H^* , например, $H(n=3) \rightarrow H(n=2) + h\nu$.

Для более низких излучающих уровней $CH(A)$ ($E \approx 2.88$ эВ), $CH(B)$ ($E \approx 3.2$ эВ), C_2^* ($E \approx 2.5$ эВ), C_3^* ($E = 3.06$ эВ) [7715 = AplOpt2000] скорость прямого возбуждения электронным ударом заметно подрастает ($k_{excit} \sim \exp(-E/T_e)$), но тем не менее нельзя с уверенностью сказать, что электронное возбуждение является основным источником излучения в детектируемых линиях в пространственно-разрешенных OES измерениях [77]. Помимо возбуждения электронным ударом в горячей струе плазмотрона существует еще один важный радиационный механизм – химическая люминесценция, заключающийся в образовании возбужденных частиц в результате экзотермических реакций. Так, в [77] показано, что излучение в полосе Свана $C_2(d^3\Pi - a^3\Pi)$ определяется трехтельной реакцией рекомбинации атомов С:



В этой же работе [77] излучение остальных видимых линий CH^* , C_3^* , C^* , H^* объяснялось прямым возбуждением электронным ударом. Однако, полученные по 2-D модели результаты указывают, что более важными и лучше коррелирующими с экспериментальными данными в рассматриваемом плазмотроне являются другие источники видимого излучения – химическая люминесценция и диссоциативная электрон-ионная рекомбинация. Так, результаты расчетов указывают, как на основной источник излучения линии $CH(A^2\Delta - X^2\Pi)$, на реакцию рекомбинации атомов С и Н:



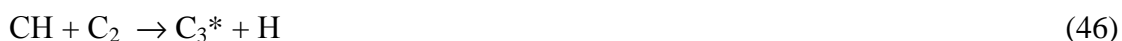
Обе реакции (42,43) достаточно экзотермичны для образования $C_2(d)$ и $CH(A)$ радикалов, но оба этих возбужденных состояния коррелируют адиабатически с низколежащим возбужденным уровнем $C(^1D)$ ($E \sim 1.2$ эВ) [124]. Несмотря на значительное падение концентрации $C(^1D)$ по сравнению с основным состоянием $C(^3P)$ (если по Больцману, то экспонента в центре струи ($r=0$, $z \sim 20$ мм, $T_e \sim 0.2$ эВ) даст уменьшение $\exp(-E/0.2) \sim 0.0025$, а над центром подложки с $T_e \sim 0.27$ получим $\exp(-E/0.27) \sim 0.012$) скорости реакций (41,42) все равно на порядки превосходят скорости соответствующих прямых возбуждений электронным ударом. Стоит заметить, что для образования C_2^* еще более важной представляется реакция



Эта реакция считается основным источником C_2^* излучения в пламенах [242]. Скорость реакции (44) на 4-5 порядков превосходит скорость реакции (42) в типичных условиях СВЧ плазмы в C/H и C/H/O смесях [123,124]. Наиболее непосредственное подтверждение хемилюминесценции было получено в СВЧ плазме в В/H смесях, когда излучение VN^* заполняло всю разрядную камеру (далеко за пределами плазменной области), а результаты 2-D модельных расчетов (глава 6) указывали на ее источник – аналог реакции (43):



Что касается излучения в линии $C_3(A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ (405 нм, $E = 3.06$ эВ), то модельные расчеты также указывают на возможный источник – достаточно экзотермическую реакцию, работающую как в струе плазмотрона, так и в СВЧ плазме [124]:



§ 4.6. Выводы к Главе 4

В этой главе представлены разработанная 2-D(r,z) модель реактора ГХОДП с самосогласованным учетом плазмохимии рекомбинирующей H/C/Ar плазмы, транспортных процессов (тепло и массо-перенос, диффузия, термодиффузия и бародиффузия), переноса излучения, газофазно-поверхностных процессов на подложке. Проведены систематические расчеты H/Ar и H/C/Ar смесей в двух реакторах ГХОДП различной мощности (более 6 кВт и менее 2 кВт) и сравнения расчетных результатов и многочисленных экспериментальных данных.

Предложена и реализована экспериментально-теоретическая методика определения параметров плазменной струи на входе в реакционную камеру, позволившая установить характерные параметры плазменной струи. Например, для базовых параметров Бристольского реактора (расходы $F_{Ar}^0 = 190$ sccs, $F_{H_2}^0 = 30$ sccs, мощность основного дугового аргонового

разряда ~ 6250 W, мощность, остающаяся в потоке плазмы, ~ 4450 W) параметры струи на входе в реакционную камеру: температура плазмы $T \approx 12100$ K и концентрация $N \approx 7.2 \times 10^{17}$ см⁻³, давление $p \approx 900$ Тор; скорость потока $v \sim 2.5$ км/с. Разработанная методика дает также представление о детальном перераспределении запасенной энергии $\epsilon \sim 4.7$ эВ на частицу по энергетическим резервуарам: ~ 600 Вт на диссоциацию H₂ ($X_H = 0.208$ во входном потоке), ~ 1800 Вт на нагрев газа и оставшаяся часть ~ 2050 Вт на ионизацию, обеспечивая долю электронов в смеси $X_e \approx 0.11$ ($n_e \approx 7.9 \times 10^{16}$ см⁻³).

В результате проведенного моделирования была получена целостная картина взаимовлияния различных процессов в сильно отличающихся условиях горячей плазменной струи плазмотрона и холодной зоны рециркуляции газа и взаимодействия этих зон, позволившая описать многие экспериментальные результаты. В том числе

- парадоксальное падение на порядки измеряемой линейной плотности H(n=2) при увеличении в разы доли водорода в H/Ar смеси из-за ускоренного при больших долях H₂ распада плазмы в результате диссоциативной электрон-ионной рекомбинации – основного источника H(n=2);
- критически важный эффект пространственных профилей концентраций электронов и H(n=2) на измеряемые по Штарковскому уширению концентрации электронов;
- предложено объяснение за счет процесса бародиффузии наблюдаемого разделения содержания компонент H и Ar в зоне ударной волны;
- излучения плазмы в результате химической люминесценции и диссоциативной электрон-ионной рекомбинации;
- поведения в разных операционных режимах реакторов измеренных параметров струи (температуры, скорости) и концентраций различных компонент (электронов, H(n=2), C, CH, C₂(a), C₃, C₂H₂) и их пространственных распределений.

Проведенное моделирование позволило выявить ключевые процессы конверсии ионов, рекомбинации электронов и ионов, конверсии углеводородных и водородных компонент в различных зонах реакционной камеры, особенности пространственного переноса компонент, формирования пространственных распределений потоков радикалов на подложку, проанализированы возможные вклады атомарного углерода, метила и других углеводородов в скорости осаждения алмазных пленок. Несмотря на некоторые количественные расхождения расчетных результатов с многочисленными данными экспериментальных измерений в Бристольском и Стэнфордском SRI реакторах ГХОДП, развитая 2-D модель позволила удовлетворительно и самосогласованно описать картину процессов осаждения AP, наблюдаемые тренды в зависимости от вариаций параметров реактора и характерные параметры плазменных струй.

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 ГХО РПТ

§5.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси плазмой РПТ

В данной главе с помощью разработанной пространственно двумерной 2-D(r,z) модели изучаются процессы активации С/Н и С/Н/О смесей разрядом постоянного тока в реакторе ГХО РПТ. В реакторах ГХО РПТ мощностью порядка и выше 1 кВт с типичными давлениями ~50-200 Тор и температурами газа в положительном столбе T~2000-3000 К обычные скорости осаждения алмазных пленок – микроны в час на площади нескольких квадратных сантиметров, но возможно также достижение достаточно высоких скоростей роста (десятков микрометров в час, например, до 30 мкм/ч на площади 3 см² в реакторе ГХО РПТ на шесть киловатт [243]) и обеспечение роста АП на подложках большой площади - десятков квадратных сантиметров в много-катодном разряде [85].

В отсутствие серийных промышленных установок, в целом ряде лабораторий созданы и успешно эксплуатируются экспериментальные реакторы ГХО с активацией смесей разрядом постоянного тока. В частности, в настоящей главе рассматривается реактор ГХО РПТ, разработанный в ОМЭ НИИЯФ МГУ [244] и моделировавшийся в работах [88,90,92-94]. Моделируемая экспериментальная установка схематично показана на рис. 5.1. Разрядная камера, как правило, представляет собой водоохлаждаемый цилиндр из нержавеющей стали. С одного торца цилиндра через изолятор вводится катод, сделанный из тугоплавкого металла, например молибдена, вольфрама, а с другого - анод, также изготовленный из тугоплавкого металла. Анод и катод имеют независимые системы охлаждения. Подложка располагается на заземленном аноде и нагревается самим разрядом (тепловым потоком от горячего газа, выделением тепла при адсорбции атомарного водорода на ее поверхности [122]). Температура подложки может регулироваться как охлаждением электрода, так и изменением теплопроводящих свойств подложкодержателя. Контроль температуры подложки осуществляется обычно с помощью оптических пирометров.

На момент моделирования реактора ГХО РПТ (середина 90-х годов) типичная процедура осаждения АП состояла из следующих последовательных шагов [244]. После установки подложки, предварительно обработанной алмазной пудрой, на подложкодержатель-анод рабочая камера откачивалась насосом, затем в камеру через катод подавался водород. Подачей напряжения на катод производится пробой газа при пониженном давлении десятки Тор, затем давление газа в реакторе повышается до рабочего (типично 50-200 Тор) и добавляется метан с

типичным процентным содержанием 1%-10% CH_4/H_2 [88]. После расходомеров газы попадали в буферный объем, где они перемешивались, а затем в разрядную камеру через отверстия в катоде. Типичные скорости осаждения поликристаллических алмазных пленок в рассматриваемом реакторе были порядка 3-10 микрон в час.

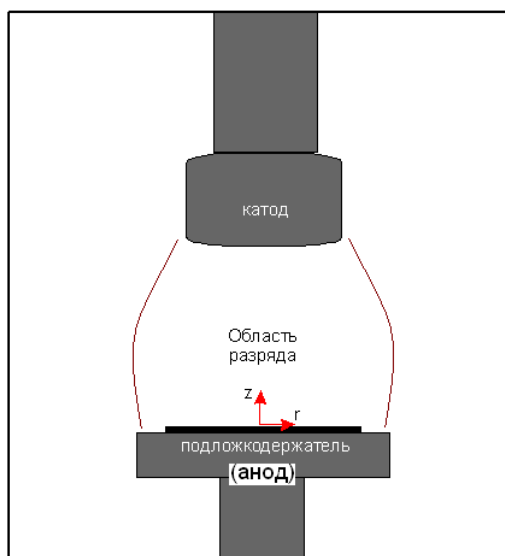


Рис. 5.1. Схема реактора для осаждения алмазных пленок с активацией смеси разрядом постоянного тока (РПТ).

В такого типа реакторах ГХО с плазменной активацией (реакторы ПАГХО, в англоязычной литературе PACVD) за счет неравновесных плазменных процессов, например, диссоциации молекулярных компонент (H_2 , C_xH_y , CO) электронным ударом, и нагрева газа Джоулевым тепловыделением ($T \sim 2000-3000$ К) активируется газофазная плазмо-химическая кинетика в не реагирующих или слабо реагирующих в нормальных условиях Н/С смесях. Образующиеся радикалы (например, атомы Н, метил CH_3) участвуют в газофазно-поверхностных реакциях осаждения АП пленок. Для проектирования новых и оптимизации существующих реакторов требуется понимание и количественное описание всего комплекса происходящих в них процессов. Достичь такого понимания и представления о параметрах плазмы и распределениях ее компонент (чего не было на момент начала настоящего 2-D моделирования) можно с помощью достаточно полных и многомерных (как минимум двумерных (2-D)) моделей, протестированных на имеющихся экспериментальных данных, и проведения на основе таких моделей вычислительных экспериментов, что и будет основным содержанием этой главы.

§5.2. 2-D(r,z) модель реактора ГХОРПТ

Теоретическое исследование разряда постоянного тока при субатмосферных давлениях (50-200 Тор), вложенной мощности порядка и выше 1 кВт, с максимальными газовыми температурами 2000-3000 К, температурами электронов $T_e \sim 1-1.5$ эВ и неравновесной

функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) требует самосогласованного рассмотрения различных блоков процессов: тепло- и массопереноса, плазмохимической кинетики и электродинамики, амбиполярной диффузии заряженных частиц, молекулярной диффузии и термодиффузии нейтральных компонент смеси. Именно сильная взаимозависимость этих процессов не позволяет изучать их отдельно, используя упрощенные подходы. Поэтому для корректного учета всех основных явлений была разработана достаточно полная, самосогласованная, пространственно двумерная 2-D(r,z) модель для цилиндрически симметричного реактора ГХО с активацией РПТ плазмой. Для изучения газоразрядных процессов 2-D модель должна позволять рассчитывать двумерные распределения плазмохимических компонент, электрических полей, температур и скоростей газа. Поэтому разработанная модель реактора ГХОРПТ включала в себя газодинамический (транспортный) блок, блок плазмохимической кинетики, блок расчета распределения электрического поля плюс блок поверхностных процессов на подложке осаждаемой АП:

(i) Транспортный блок

(ii) Блок плазмохимической кинетики

(iii) Блок расчета электрического поля

(iv) Блок поверхностных процессов на подложке (рост АП, гибель атомов Н)

В первом и втором блоках в цилиндрических координатах (z,r) решаются транспортные уравнения сохранения массы газа, импульсов, энергии и компонент смеси (как и в модели реактора ГХОДП, глава 3):

$$\nabla_t \mathbf{r} = -\nabla(\mathbf{r}\mathbf{v}) \quad (1)$$

$$\nabla_t(\rho u) = -\nabla(\rho u \mathbf{v}) - \nabla_z p + \nabla W_z \quad (2)$$

$$\nabla_t(\rho v) = -\nabla(\rho v \mathbf{v}) - \nabla_r p + \nabla W_r + \frac{2}{3r} \left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial r} - v \cdot \left(\frac{2\mu}{r} + \frac{\partial \mu}{\partial r} \right) \right\} \quad (3)$$

$$\nabla_t(\rho \varepsilon) = -\nabla(\rho \varepsilon \mathbf{v}) - p \nabla_z u - \left(\frac{p}{r} \right) \nabla_r(rv) - \nabla Q_\lambda - \nabla \left(\sum_{i=1}^k h_i j_i^D \right) + Q_J + W_\varepsilon \quad (4)$$

$$\nabla_t n_i = -\nabla \left(n_i \mathbf{v} + j_i^D / m_i \right) + S_i - L_i n_i \quad (5)$$

$$re = \sum_i r_i e_i = \sum_i (\Delta H_{f0} + n_i k T C_{vi} / R) \quad (6)$$

$$p = NkT \quad (7)$$

где $\nabla_x = \mathbf{1} / \mathbf{1}x$, $x=t,z,r$; $\nabla(\mathbf{r}\mathbf{v}) = \mathbf{1}(ru) / \mathbf{1}z + (\mathbf{1}(rv) / \mathbf{1}r) / r$,

ρ - плотность газа, $\mathbf{v} = (u, v)^T$, u, v - осевая и радиальная компоненты скорости, p , N и T - давление, концентрация и температура газа, соответственно. Члены, обусловленные вязкостью газа [159,160,232]

$$W_z = \left(2\mu \nabla_z u - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{v}, \mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v) \right)^T,$$

$$W_r = \left(\mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v), 2\mu \nabla_r v - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{v} \right)^T$$

$$W_e = m \cdot \left(\frac{4}{3} (\nabla_z u)^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{\nabla_r(rv)}{r} \right)^2 + (\nabla_z u + \nabla_r v)^2 - \frac{2}{r} \nabla_r v^2 - \frac{4}{3} (\nabla_z u) \cdot \frac{\nabla_r(rv)}{r} \right)$$

$\mu = \mu(T)$ - коэффициент вязкости, ϵ и h - удельные энергия и энтальпия газовой смеси. Осевой и радиальный теплопроводностные потоки $Q_I = (-I \nabla_z T, -I \nabla_r T)^T$, $I = I(T)$ - коэффициент теплопроводности, Q_I - мощность джоулева тепловыделения, n_i и m_i - концентрация и масса i -ой компоненты, ϵ , ϵ_i - удельная внутренняя энергия газа и i -ой компоненты газа, ΔH_{f0} и $C_{vi}(T)$ - энтальпия образования i -ой компоненты и ее теплоемкость как функция температуры газа, R - универсальная газовая постоянная, $C_{vi}(T)/R$ - безразмерная величина, $C_{vi}/R = 1.5$ для атомных компонент, k - постоянная Больцмана. Диффузионный поток i -ой компоненты в приближении диффузии малой примеси в основном газе - компоненте k

$$j_i^D = -m_i D_i \cdot N \cdot (\nabla X_i + \frac{k_{Ti}}{T} \cdot \nabla T), \quad D_i = (m_k / (m_i X_i + m_k X_k)) D_{ik} - \text{эффективный коэффициент}$$

диффузии, $X_i = n_i/N$, - мольная доля, N - концентрация газа, D_{ik} [$\text{см}^2 \text{с}^{-1}$] и k_{Ti} - коэффициент бинарной диффузии и термодиффузионное отношение [161,162]. Бинарные коэффициенты диффузии i -ой компоненты в доминирующей газовой компоненте k (H_2 в нашем случае) вычислялись по формулам $D_{ik} = a_i T^b / p$, $b \sim 1.5-1.7$, детали вычислений D_{ik} приведены в главе 6. S_i и $L_i n_i$ - скорость образования и гибели i -ой компоненты в химических реакциях.

Системы газозафазных химических реакций обрабатывалась с помощью разработанного нами транслятора химических реакций, который автоматически формировал правые части (S_i и $L_i n_i$) и Якобиан системы уравнений химической кинетики для Н/С смеси, для которой использовался механизм GRI Mech [163], включавший в себя 38 обратимых реакций для компонент Н, H_2 , CH_x , $x=0-4$, и C_2H_y , $y=1-6$ [88]. Константы скоростей обратных реакций определялись также с помощью транслятора химических реакций по термодинамическим и термохимическим данным [163,164].

В наших условиях разрядная плазма является квазинейтральной ($\sum n_i^+ \approx n_e$) почти всюду кроме приграничных областей (например, катодного слоя). В уравнениях баланса для заряженных частиц (электронов n_e и положительных ионов n_i^+) использовалось приближение амбиполярной диффузии, D_a - коэффициент амбиполярной диффузии, и расчетные коэффициенты ионизации и диссоциативной рекомбинации электронов и ионов. В наших условиях основные ионы - это обычно ион H_3^+ в чистом водороде и C_2H_x^+ ($x=2,3$) в смесях водорода с метаном. Коэффициенты ионизации k_j^{ion} , диссоциации различных компонент так

же, как и другие электронные коэффициенты, рассчитывались заранее по функции распределения электронов, которая находилась из решения уравнения Больцмана в двучленном приближении [91]. Предполагалась локальная зависимость ФРЭЭ от приведенного электрического поля E/N , N - концентрация газа. При расчете ФРЭЭ в водороде учитывались следующие столкновительные процессы: упругие столкновения электронов с молекулами водорода, возбуждение/девозбуждение вращательных и колебательных уровней водорода, возбуждение электронных уровней, диссоциация и ионизация H_2 . Сечения процессов брались из различных источников [59,60,163,245,246]. По полученной ФРЭЭ рассчитывались необходимые константы электронно-кинетических реакций и аппроксимировались функциями от E/N для использования в дальнейших расчетах. Например, были получены следующие аппроксимации для констант скоростей диссоциации и ионизации водорода [cm^3/c] в чистом водороде[91]:

$$k_d = 10^{-11} \exp(5.6 - 113.9/(E/N) - 3167/(E/N)^2); \quad 30 \text{ Td} < E/N < 60 \text{ Td}, \quad (8)$$

$$k_i = 10^{-14} \exp(11.9 - 370.8/(E/N) - 2068/(E/N)^2); \quad 30 \text{ Td} < E/N < 60 \text{ Td} \quad (9)$$

Коэффициенты диссоциативной электрон-ионной рекомбинации



интегрировались по имеющимся сечениям ([247] для $H_3^+ + e$ реакции, [248] для $C_2H_x^+ + e$ реакций, $x=2,3$) и для комнатных газовых температур давали следующие аппроксимации:

$$k(H_3^+ + e) = 1.9 \times 10^{-9} / T_e^{0.68}, \quad k(C_2H_x^+ + e) = 9 \times 10^{-8} / T_e^{0.68} \quad [cm^3/c] \quad (12)$$

Здесь T_e - температура электронов в эВ. С повышением газовой температуры T коэффициенты рекомбинации могут падать примерно пропорционально $\sim 1/T$ [250]. Коэффициент рекомбинации реакции (10) зависит от колебательного возбуждения $H_3^+(v)$ [249]. Отметим сразу, что эти сечения [247] были получены в экспериментальных условиях, сильно отличающихся от условий разрядной плазмы. Поэтому возможно значительное отличие реальных значений коэффициентов от данных таких измерений при учете их уменьшения с ростом газовой температуры [54,250]. Кроме того, в последние годы появились экспериментальные данные, указывающие на существенно более низкие, чем общепринятые, коэффициенты ион-электронной рекомбинации для простых ионов, например, H_3^+ [249] и ArH^+ [251]. Подробнее причины этого обсуждаются в [122] и разделе 6.4.1. Косвенное подтверждение такой возможности для ионов ArH^+ и H_3^+ было получено в последующем изучении реакторов ГХОСВЧР (глава 6), где использовались существенно меньшие коэффициенты рекомбинации. Там же показано, что в H_2 и в H_2/Ar плазме с малой примесью

кислорода (даже на уровне 10 ppm), основными ионами будут не H_3^+ , а кислород-содержащие ионы, такие как H_3O^+ с характерными коэффициентами рекомбинации $k(\text{H}_3\text{O}^+ + e) = 6.2 \times 10^{-9} / T_e^{0.82}$ [см³/с] (T_e в эВ) в наших плазменных условиях (глава 6). Поэтому основные расчеты в H_2 плазме проводились с таким коэффициентом рекомбинации. В Н/С плазме ионы H_3^+ и H_3O^+ далеко не основные, и роль их электрон-ионной рекомбинации минимальна по сравнению с основными углеводородными ионами, у которых, как правило, имеется много каналов диссоциативной рекомбинации [250]. Как и в СВЧ плазме (глава 6), в плазменной области РПТ с учетом падения k с температурой газа [54,250] использовалась следующая зависимость $k(\text{C}_2\text{H}_x^+ + e) = 3.5 \times 10^{-8} / T_e^{0.68}$ см³/с, T_e в эВ. Специальные расчеты на чувствительность результатов к варьированию $k(\text{C}_2\text{H}_x^+ + e)$ показали, что ввиду резкой экспоненциальной зависимости $k_f(E/N)$ даже увеличенный в 3 раза коэффициент рекомбинации основных ионов C_2H_x^+ приводил к 10%-му росту полей E/N и максимальных n_e и ~7%-ому росту максимальной температуры при заданной постоянной мощности. В РПТ в H_2 увеличение коэффициента электрон-ионной рекомбинации в 3 раза приводило к 10%-му увеличению E/N и температуры газа.

(iii) Блок расчета электрического поля

В разряде постоянного тока в наших условиях плазма квазинейтральна всюду за исключением тонких приэлектродных слоев. При этом радиус Дебая порядка 10^{-3} см и прямое численное решение уравнения Пуассона для определения распределений электрического поля E и уравнений сохранения ионов и электронов затруднительно. Поэтому использовался другой подход для расчета электрического поля. Распределение потенциала электрического поля в столбе РПТ повышенного давления определялось из уравнения $\text{div } j = 0$ [54], которое бралось приближенно в виде:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r s \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(s \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0 \quad (13)$$

Здесь плотность тока $j \gg j_e = s E$, $E = -\nabla \phi$, s – коэффициент проводимости, ϕ – потенциал электрического поля E . Величина полного тока I и площадь катодного пятна являются внешними параметрами и определяются из экспериментальных данных. Т.к. в наших условиях катодный слой достаточно тонкий (0.1-0.3 мм), то тепловыделение в нем учитывалось только в граничных условиях для газовой температуры.

Отметим, что в первоначальной версии модели [88,90] для расчета распределений электрического поля E и зарядов использовался квазидвумерный подход типа модели дисков с итерационной процедурой нахождения поля $E(z)$, постоянного в каждом сечении разрядного промежутка, из уравнения баланса электронов и сохранения полного тока $I = \int j_e 2\pi r dr$, где интеграл берется по токовому каналу $0 < r < R_{\text{current}}$. R_{current} вообще говоря не известен и приближенно полагается равным радиусу катода. Расчеты по реально двумерной модели (с

уравнением (13)) показали, что профили поля и концентраций заряженных частиц меняются значительно по сравнению с этим квазидвумерным подходом. При этом максимальные значения полей E/N и концентраций зарядов меняются не столь сильно, что и следовало ожидать ввиду резкой экспоненциальной зависимости скорости ионизации от E/N .

В четвертом блоке при постановке граничных условий для компонент смеси на подложке использовались механизмы поверхностных реакций роста алмазной пленки (раздел 2.1.3). На стенках реактора и подложке ГУ для газодинамических параметров были стандартными, например, условиями прилипания и непротекания для тангенциальной и нормальной компонент скорости, соответственно.

В цилиндрической геометрии уравнения сохранения массы, импульсов, энергии, нейтральных и заряженных компонент реагирующей газовой смеси совместно с уравнением для электрического поля и уравнениями состояния (6,7) численно решались до достижения установившегося режима. С помощью разработанной 2-D(r,z) модели были изучены основные процессы плазмохимической активации смеси, осаждения АП и влияние разрядных параметров на характеристики плазмы и распределения компонент смеси. Результаты моделирования и сравнения с экспериментальными данными подробно описываются в последующих параграфах данной главы.

§5.3. Моделирование реактора ГХОРПТ в Н/С смесях

В этом параграфе рассматриваются основные физико-химические процессы, происходящие в низкотемпературной Н/С плазме РПТ. В таких системах за счет неравновесных плазменных процессов, например, диссоциации электронным ударом, и нагрева газа в результате Джоулева тепловыделения активируется газофазная химия в не реагирующих в нормальных условиях смесях. Образующиеся радикалы, например, атомарный водород Н и C_nH_m (метил CH_3 , метилен CH_2 , CH , атомарный углерод C), участвуют в сложных поверхностных процессах роста АП: адсорбции/десорбции, рекомбинации, поверхностной диффузии (миграции) и т.п. Несмотря на различные применяемые для осаждения АП способы плазменной активации рабочей смеси - обычно это смесь молекулярного водорода с углеродсодержащей компонентой - наиболее важные физико-химические процессы в разряде постоянного тока и СВЧ разряде протекают сходным образом и приводят к образованию низкотемпературной плазмы с близкими характеристиками. Чтобы дать представление об изучаемом объекте, приведем характерные значения параметров низкотемпературной плазмы в разрядах для осаждения АП: газовая и ионная температуры порядка 2000-3000 К, электронная температура $T_e \sim 1-1.5$ эВ при сильно неравновесной, отличной от Максвелловской равновесной, функции

распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), концентрация электронов порядка $(1-5) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, приведенное электрическое поле E/N в разрядной плазме порядка 35-45 Td. Отметим также, что тлеющий РПТ в рассматриваемых условиях часто оказывается стратифицированным, что заметно осложняет теоретический анализ протекающих в нем процессов. Целый комплекс различных, но сильно взаимосвязанных процессов, протекающих в таких разрядах, требует самосогласованного рассмотрения тепло- и массопереноса, плазмохимической кинетики и электродинамики, амбиполярной диффузии заряженных частиц, молекулярной диффузии и термодиффузии нейтральных компонент смеси. Сильная взаимосвязанность этих процессов не позволяет изучать их отдельно, используя упрощенные подходы. Для теоретического изучения и получения целостной картины газоразрядных процессов в рассматриваемых реакторах необходимы самосогласованные и, как минимум, пространственно двумерные модели, позволяющие рассчитывать распределения плазмохимических компонент, электрических полей, температур и скоростей газа. Именно с использованием такой модели, описанной в предыдущем параграфе, получены основные результаты, излагаемые в настоящем разделе.

5.3.1. Плазмохимические процессы в водородной плазме

Разряд в чистом водороде применяется в технологии осаждения АП на первоначальной стадии для очистки поверхности подложки. Для облегчения первоначального пробоя газа, зажигание разряда осуществляется при пониженных давлениях порядка десятков Тор. После пробоя давление в реакторе повышают до рабочих давлений порядка 50 – 200 Тор. При этом одновременно в разрядной зоне за счет Джоулева нагрева растет температура газа вплоть до $T \sim 3000 \text{ К}$.

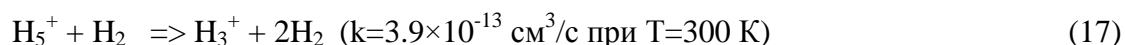
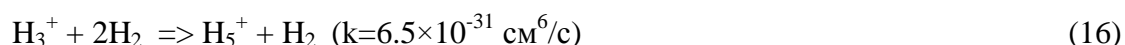
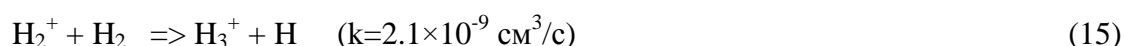
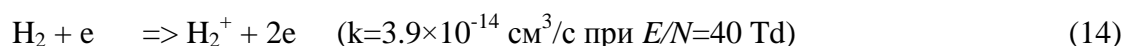
Первоначально большая часть вложенной энергии поглощается электронами, непосредственно в ионную компоненту энергия идет только в узком катодном слое РПТ, толщина которого в рассматриваемых условиях составляет доли миллиметра. Электроны приобретенную в поле энергию тратят в основном на возбуждение колебательных и вращательных уровней молекул водорода, диссоциацию водорода, нагрев газа в результате упругих столкновений электронов с частицами газа, и небольшую оставшуюся часть на ионизацию и возбуждение электронных уровней H_2 и H . Соотношение между этими каналами зависит главным образом от величины приведенного электрического поля E/N . Расчет в двучленном приближении функции распределения электронов по энергии позволяет определить эти характерные соотношения. Так, для типичного значения $E/N=40 \text{ Td}$ на колебательное возбуждение H_2 идет 63%, на вращательное возбуждение – 17%, на диссоциацию 11%, на упругие столкновения – 7.5%, на ионизацию и возбуждение недиссоциативных электронных уровней водорода – 1.5%. Энергия колебательного и вращательного возбуждения

в конечном итоге трансформируется в нагрев газа благодаря быстрым при повышенных температурах процессам колебательно-поступательной (VT) и вращательно-поступательной (RT) релаксации. При расчете ФРЭЭ в водороде важны следующие столкновительные процессы: упругие столкновения электронов с молекулами водорода, возбуждение/девозбуждение вращательных и колебательных уровней водорода, возбуждение электронных уровней, диссоциация и ионизация H_2 , а также упругие и неупругие столкновения электронов с атомами водорода при наличии заметной степени диссоциации H_2 . Константы электронно-кинетических реакций рассчитываются по ФРЭЭ и зависят главным образом от приведенного электрического поля E/N .

Важнейшие для газовой и поверхностной химии радикалы - атомы водорода - образуются в результате термической диссоциации $H_2 + H_2 \rightarrow 2H + H_2$ и диссоциации электронным ударом $H_2 + e \rightarrow H_2^* + e \rightarrow H + H + e$. Для диссоциации в рассматриваемых условиях наиболее важными являются диссоциативные возбужденные состояния H_2^* с низкими порогами возбуждения $\epsilon = 8.9, 11.75, 11.8$ эВ [245]. В рабочих смесях реакторов для осаждения АП именно атомарный водород инициирует основные превращения углеродсодержащих компонент и наработку радикалов (например, CH_x , $x < 4$) -- газовой фазы предшественников алмаза. Как показывают расчеты, термическая диссоциация, скорость которой экспоненциально зависит от газовой температуры, становится преобладающим источником атомов H только при температуре газа выше, чем $T \sim 2750 - 2850$ К.

Пространственное распределение газовой температуры в рассматриваемых реакторах устанавливается в результате баланса, главным образом, джоулевого тепловыделения и теплопроводностного выноса тепла из плазменной области в радиальном и осевом направлениях. Джоулево тепловыделение, также как и плазмохимические процессы, зависят от распределения электронов, ионов и электрического поля, точнее приведенного поля E/N , которое само зависит от распределения зарядов и температуры. Таким образом, ключевые параметры плазмы - концентрация электронов и ионов, приведенное поле и температура газа - оказываются сильно взаимозависимыми.

В рассматриваемых разрядных условиях основными процессами рождения и гибели заряженных частиц являются ионизация молекулярного водорода (14), быстрая конверсия ионов (15-17) [252,253], диссоциативная электрон-ионная рекомбинация (10) и (18) [254]:

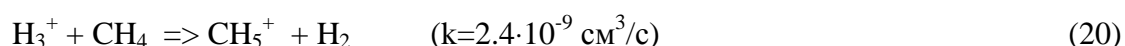
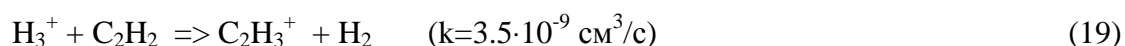


Как видно из соотношения приведенных характерных констант скоростей реакций, основными ионами в водородной плазме рассматриваемых давлений 10-200 Тор являются ионы H_3^+ , с ростом давления увеличивается доля ионов H_5^+ . Диффузия заряженных частиц из плазменной области в окружающие ее зоны холодного газа рассчитывалась в приближении амбиполярной диффузии с коэффициентом амбиполярной диффузии, вычислявшимся в наших условиях по подвижностям зарядов в H_2 и поляризуемости молекул H_2 по формуле $D_a[\text{см}^2/\text{с}] \approx 40 \times T[\text{К}] \times T_e[\text{эВ}] / p[\text{Тор}]$ (детали расчета в главе 6).

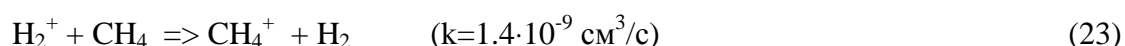
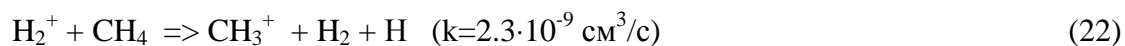
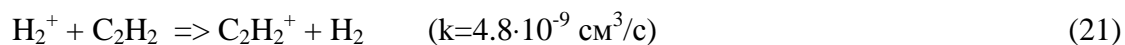
Что касается ионизации, то дополнительный вклад в нее дают также процессы ионизации атомарного водорода, а в смесях с углеводородами ионизация ацетилена (основной углеводород в разрядной зоне) становится доминирующим ионизационным процессом. Характерные особенности плазмохимических процессов в углеводородно-водородных смесях обсуждаются в следующем подразделе и в главе 6.

5.3.2. Плазмохимические процессы в Н/С смесях

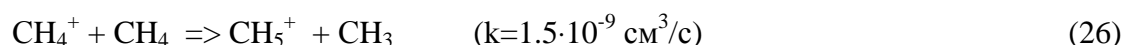
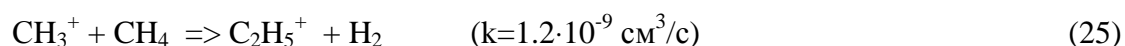
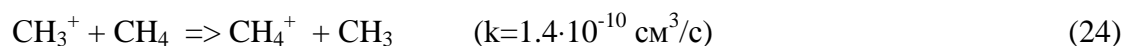
Рассмотрим сейчас основные процессы в смесях водорода с углеводородами, наиболее часто используемых для осаждения АП. Даже малая добавка порядка одного или нескольких процентов какой-либо углеводородной компоненты, например, метана CH_4 или ацетилена C_2H_2 , в чистый водород может значительно повлиять на процессы рождения и гибели заряженных частиц и, следовательно, на уровень поглощаемой в разряде мощности и температуру газа в разрядной зоне. А именно, после реакций (14,15) образующиеся ионы H_3^+ в основном не гибнут в реакциях (10,16), а с гораздо большей вероятностью участвуют в дальнейших реакциях ионной конверсии типа реакций (19,20) [252]:

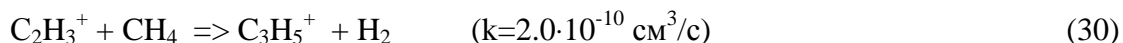
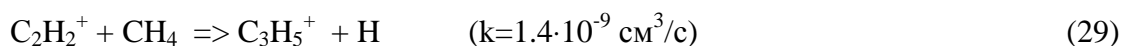
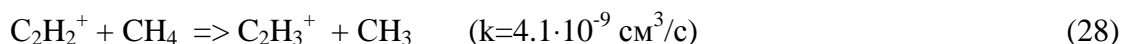
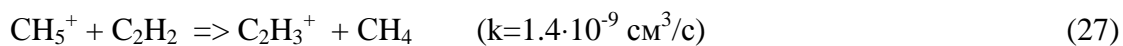


Кроме того, ионы H_2^+ и сами участвуют в быстрых реакциях ионной конверсии с углеводородными компонентами, как правило, имеющими более низкие пороги ионизации ($I=15.43$ эВ для H_2 , $I=11.4$ эВ для C_2H_2 , $I=12.6$ эВ для CH_4) [252]:

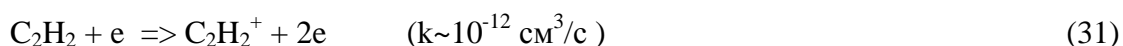


Образующиеся ионы CH_x^+ , $C_2H_x^+$ могут и дальше участвовать в различных реакциях ионной конверсии [252]:





Реакции типа (19)-(30) приводят к тому, что наиболее представленными ионами в рассматриваемых смесях вместо H_3^+ становятся углеводородные ионы, например, C_2H_2^+ , C_2H_3^+ . Кроме того, смене главного иона способствует и непосредственно процессы ионизации углеводородов, способные давать заметный (а чаще всего доминирующий) вклад в общую ионизацию газа. Важнейшим из таких процессов является процесс ионизации ацетилена,



так как молекула ацетилена имеет низкий порог ионизации (11.4 эВ), а сам ацетилен является основной углеводородной компонентой в горячем положительном столбе тлеющего разряда в смесях водорода с углеводородами (как видно из результатов расчетов в следующем подразделе на рис. 5.4 и 5.5). Подробнее схожие механизмы интерконверсий углеводородов в различных пространственных областях (в горячей плазменной области, в прогретой внеплазменной и холодных областях) обсуждаются в [111,114] и главе 6 для реактора ГХОСВЧР. Там же и в [122] детально обсуждаются эффекты смены главного иона (и, значит, скорости электрон-ионной рекомбинации) и источников ионизации на температуру газа и степень диссоциации водорода при переходе от водородной к Н/С плазме. Добавление углеродсодержащей компоненты в чистый водород увеличивает полную ионизацию (за счет ионизации C_2H_2), но гораздо более резко увеличивает гибель зарядов в реакциях рекомбинации электронов с новыми основными ионами - углеводородными ионами (как упоминалось выше, коэффициенты диссоциативной электрон-ионной рекомбинации $\text{C}_2\text{H}_x^+ + e$ на порядки превосходят соответствующие коэффициенты для $\text{H}_3^+ + e$ рекомбинации). Это приводит к увеличению общего напряжения, необходимого для поддержания заданного постоянного тока в РПТ, и, как следствие, увеличению вкладываемой в разряд мощности и подъему газовой температуры и степени диссоциации водорода.

Рассмотренные выше реакции с участием ионов и электронов влияют на распределение полей, концентраций заряженных частиц и ионный состав в разрядной зоне. Но поток радикалов на подложку определяют главным образом химические реакции с участием нейтральных частиц, максимальные концентрации наиболее важных из которых ($[\text{H}] \sim 2.3 \times 10^{16}$ в центре разряда, $[\text{CH}_3] \sim 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ вблизи входных отверстий в катод) на несколько порядков превосходят концентрацию электронов и ионов $n_e \sim (1-5) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Из плазмохимических реакций только диссоциация электронным ударом молекулярного водорода может вносить сравнимый с нейтральной химией вклад в поток атомов водорода. В Таблице 5.1 для примера

приведен набор реакций, важных для осаждения АП и конверсий углеводородов, в смеси 7%CH₄/H₂ в базовых разрядных условиях (межэлектродный зазор d=2 см, давление p=132 Тора, полный ток I=1.3 А) на оси разряда в 3.5 мм от катода. Здесь поступающий в результате прокачки метан активно разлагается атомарным водородом, диффундирующим из более горячей центральной плазменной зоны. Таблица 5.1 включает набор констант скоростей k_i , k_{-i} прямых и обратных реакций (в единицах 1/с для одночастичных реакций, см³/с для двухчастичных и см⁶/с для трехчастичных реакций), и самих скоростей прямых R_i и обратных реакций R_{-i} .

Таблица 5.1. Характерный набор констант скоростей k_i (в единицах 1/с для одночастичных реакций, см³/с для двухчастичных и см⁶/с для трехчастичных реакций) и самих скоростей прямых R_i и обратных реакций R_{-i} из 2-D расчета РПТ в смеси 7%CH₄/H₂ (p=132 Тора, полный ток I=1.3 А) в точке r=0 и z~3.5 мм от катода.

i/Реакции	k_i	k_{-i}	R_i cm ³ /c	R_{-i} cm ³ /c
1 H + H + H ₂ <=> H ₂ + H ₂	2.34E-33	1.39E-18	2.01E+17	3.46E+17
2 H ₂ + e => H + H + e	3.01E-14		1.50E+18	
3 H + CH ₄ <=> CH ₃ + H ₂	3.22E-11	1.75E-12	2.29E+21	2.25E+21
4 CH ₂ (S) + H ₂ <=> CH ₃ + H	1.16E-10	1.23E-11	4.15E+20	4.17E+20
5 CH + H ₂ <=> H + CH ₂	1.42E-10	4.25E-10	4.00E+20	4.04E+20
6 CH ₂ + H ₂ <=> H + CH ₃	1.01E-12	1.56E-12	3.64E+19	5.27E+19
7 H + CH <=> C + H ₂	1.83E-10	4.23E-12	1.35E+19	1.23E+19
8 H + CH ₃ (+M) <=> CH ₄ (+M)	2.78E-13	3.03E-11	9.42E+18	1.65E+19
9 CH ₂ + CH ₄ <=> CH ₃ + CH ₃	3.97E-12	3.34E-13	1.56E+18	2.22E+18
10 H + CH ₂ (S) <=> CH + H ₂	4.98E-11	1.14E-12	4.68E+18	3.21E+18
11 CH ₄ + e => CH ₃ + H + e	1.88E-11		2.71E+16	
12 CH ₂ (S) + CH ₄ <=> CH ₃ + CH ₃	3.00E-11	1.73E-13	1.17E+18	1.15E+18
13 H + CH ₂ (+M) <=> CH ₃ (+M)	1.21E-13	1.11E-12	1.15E+17	2.85E+17
14 C ₂ H + H ₂ <=> H + C ₂ H ₂	8.15E-11	4.37E-12	9.04E+20	9.04E+20
15 H + C ₂ H ₄ <=> C ₂ H ₃ + H ₂	5.66E-11	5.98E-12	5.83E+19	3.68E+19
16 H + C ₂ H ₃ <=> H ₂ + C ₂ H ₂	4.98E-11	1.07E-16	8.06E+18	8.44E+17
17 H + C ₂ H ₆ <=> C ₂ H ₅ + H ₂	9.98E-11	8.54E-13	1.22E+18	1.18E+18
18 H + C ₂ H ₂ (+M) <=> C ₂ H ₃ (+M)	4.73E-15	1.30E-08	9.79E+17	1.61E+19
19 C ₂ H ₄ (+M) <=> H ₂ + C ₂ H ₂ (+M)	1.00E-10	3.85E-18	7.87E+17	3.03E+16
20 H + C ₂ H ₅ <=> H ₂ + C ₂ H ₄	3.32E-12	1.03E-17	1.21E+17	4.02E+14
21 C ₂ H ₂ + e => C ₂ H + H + e	1.88E-11		7.88E+16	
22 H + C ₂ H (+M) <=> C ₂ H ₂ (+M)	2.13E-13	6.77E-14	6.21E+16	1.07E+17
23 CH ₃ + C ₂ H ₄ <=> C ₂ H ₃ + CH ₄	3.01E-13	5.84E-13	6.10E+16	3.92E+16
24 H + C ₂ H ₃ (+M) <=> C ₂ H ₄ (+M)	1.42E-13	7.94E-12	2.29E+16	6.24E+16
25 H + C ₂ H ₄ (+M) <=> C ₂ H ₅ (+M)	1.02E-14	1.96E-08	1.05E+16	5.44E+18
26 H + C ₂ H ₅ (+M) <=> C ₂ H ₆ (+M)	1.34E-13	9.26E-11	4.87E+15	8.61E+15
27 CH ₃ + C ₂ H ₆ <=> C ₂ H ₅ + CH ₄	8.27E-13	1.30E-13	1.98E+15	1.96E+15
28 CH ₂ (S) + C ₂ H ₆ <=> CH ₃ + C ₂ H ₅	7.46E-11	6.77E-14	4.97E+14	4.85E+14
29 CH ₃ + CH ₃ <=> H + C ₂ H ₅	1.90E-12	1.97E-10	1.26E+19	7.16E+18
30 CH ₂ + CH ₃ <=> H + C ₂ H ₄	6.64E-11	3.29E-14	1.24E+19	3.39E+16
31 CH + CH ₄ <=> H + C ₂ H ₄	9.96E-11	8.04E-15	3.06E+18	8.29E+15
32 C + CH ₃ <=> H + C ₂ H ₂	8.30E-11	1.21E-18	1.24E+18	2.50E+14
33 CH + CH ₃ <=> H + C ₂ H ₃	4.98E-11	7.81E-15	7.27E+17	1.26E+15

34	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	1.09E-13	7.79E-09	7.24E+17	7.24E+17
35	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	2.25E-11	7.62E-16	4.15E+17	7.86E+14
36	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	5.31E-11	9.27E-21	2.79E+17	7.29E+13
37	$\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}$	8.30E-11	3.50E-17	3.49E+16	1.02E+13
38	$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	6.64E-11	3.47E-20	2.72E+16	7.18E+12

Здесь М означает третье тело, $\text{CH}_2(\text{S})$ – синглет CH_2 , числовой формат 2.34E-33 означает 2.34×10^{-33} . В рассматриваемой точке значение приведенного поля $E/N \sim 37 \text{ Td}$, газовая температура $T \sim 2370 \text{ K}$, концентрация газа $N = 5.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация электронов $n_e \sim 3.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Все реакции разбиты на четыре группы: производство и гибель атомарного водорода, перераспределение между CH_x ($x \leq 4$) компонентами, перераспределение между C_2H_x ($0 < x \leq 6$) компонентами и обмен компонент между CH_x и C_2H_x группами. Локальный дисбаланс в производстве и гибели химических компонент компенсируется диффузионным переносом компонент.

Потоки радикалов (H , CH_x , $x=0-3$) на подложку и соотношения между этими потоками наряду с температурой подложки определяют качество и свойства осаждаемой алмазной пленки, ее морфологию. Параметры смеси у подложки и другие результаты численного моделирования реактора ГХОРПТ рассматриваются в следующем подразделе.

5.3.3. Результаты численного моделирования. Эффекты вариации разрядных параметров реактора ГХОРПТ

Численное моделирование разрядных установок позволяет получить количественные результаты влияния вариации параметров реакторов на разрядные процессы, дать представление о пространственных распределениях различных разрядных характеристик и протестировать численные результаты с помощью экспериментальных данных, полученных на установке ОМЭ НИИЯФ МГУ (внс Тимофеев М.А.)

Распространенным методом получения информации о параметрах плазмы является исследование спектров излучения плазмы. В спектре помимо большого числа линий молекулярного водорода присутствуют линии атомарного водорода серии Бальмера: H (656 нм), H (486 нм), H (434 нм), а также линии двухатомных молекул C_2 (516 нм) и CH (431 нм). Спектры РПТ оказываются наиболее схожими со спектрами СВЧ плазмы [113], что косвенно свидетельствует о том, что физико-химические процессы, протекающие в РПТ весьма близки к процессам в СВЧ разряде. Это связано с сильной неравновесностью плазмы (отрывом электронной температуры от газовой $T_e \sim 1-1.5 \text{ эВ} \gg T \sim 0.15-0.3 \text{ эВ}$) в таких разрядах в отличие от плазмы дуговых разрядов, где $T_e \sim T$ при давлениях порядка 100 Тор и выше [54].

Как упоминалось выше, основными процессами, определяющими распределение концентраций ионов и электронов в рассматриваемых разрядных условиях, являются ионизация

углеводородов (например, C_2H_2), молекулярного и атомарного водорода, диссоциативная электрон-ионная рекомбинация и амбиполярная диффузия. Для радикалов одними из важнейших процессов в тлеющем разряде постоянного тока являются термическая диссоциация и диссоциация H_2 электронным ударом, реакции с атомарным водородом, Джоулев нагрев смеси и термическая активация химических реакций. Для плазмохимических процессов, диффузионного переноса H и C_xH_y , термодиффузионного переноса углеродсодержащих компонент из горячих областей разряда в более холодные внеплазменные зоны принципиальное значение имеет пространственное распределение температур, которое определяется, главным образом, балансом Джоулева нагрева и теплопроводностного выноса энергии из горячей области к электродам и стенкам реактора [122]. В долгоживущих электронно-колебательных уровнях двухатомных молекул (H_2 , C_2) наблюдаемое распределение вращательных уровней хорошо описывается уравнением Больцмана с вращательной температурой, совпадающей с газовой температурой T . В рассматриваемых разрядах типичные газовые температуры в межэлектродном зазоре, полученные из спектральных измерений вращательных температур, лежат в диапазоне 2000-3000 К.

Для изучения процессов в разряде постоянного тока и сравнения с экспериментальными данными и наблюдениями были проведены расчеты по двумерной модели для следующих параметров реактора: радиус катода $R_{cath}=1.2$ см, межэлектродный зазор d варьировался от 1 до 3 см. Подложка располагалась на цилиндрическом аноде радиусом 1.65 см, ее температура $T_s=1150$ К бралась из экспериментальных данных. Типичные токи в режиме осаждения были 1-1.5 А, напряжения – 500-800 В. Смесь рабочих газов (0%-7%) CH_4/H_2 подавалась через систему миллиметровых отверстий в катоде с типичными скоростями порядка 4-10 м/с, давление в камере $p=120 - 150$ Тор.

Приведем сначала некоторые результаты для конкретных параметров реактора [94] (рабочая смесь 7% CH_4/H_2 , давление в камере 132 Тор, полный ток $I=1.3$ А, межэлектродный зазор $d=2$ см), для которых расчетное падение напряжения в положительном столбе разряда было $U_{nc}\sim 400$ В. На рис. 5.2 приведены двумерные распределения газовой температуры T (в К) и мольной доли атомарного водорода X_H – важнейшего радикала для активации газофазной и поверхностной химии. Расчеты показывают, что в центре разрядной области достигаются максимальные газовые температуры $T\sim 3020$ К и мольные доли атомарного водорода $X_H\sim 5.5\%$. От горячего центра T и X_H плавно спадают в радиальном направлении и к электродам, как видно из рис. 5.2. Увеличение скорости прокачки газа на порядки приводило к смещению максимума температуры к аноду, но при использованной в данном расчете скорости (4 м/с) потока газа во входных отверстиях в катоде такого заметного смещения еще не было.

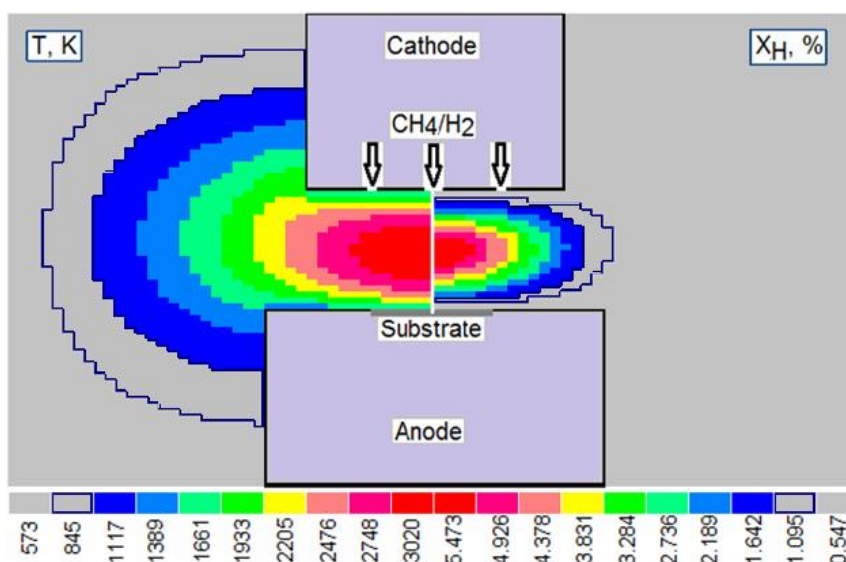


Рис. 5.2. 2-D(r,z) распределения газовой температуры T (левая половина рисунка) и мольной доли атомарного водорода X_H (правая половина) в реакторе ГХОРПТ. Смесь 7% CH_4/H_2 , давление $p=132$ Тор, полный ток $I=1.3$ А, температура подложки 1150 К, межэлектродный зазор $d=2$ см, диаметр катода 2.4 см, диаметр анода 3.2 см. z – вертикальная ось, r – горизонтальная ось, ($r=0, z=0$) соответствует центру подложки.

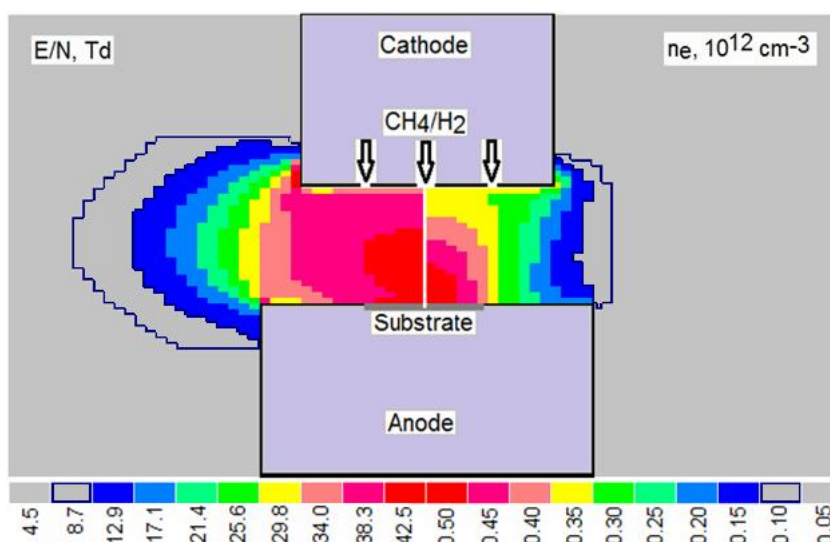


Рис. 5.3. 2-D(r,z) распределения приведенного электрического поля E/N в Тд (слева) и концентрации электронов $n_e/10^{12}$ (см^{-3} , справа) в реакторе ГХОРПТ. Смесь 7% CH_4/H_2 , давление $p=132$ Тора, полный ток $I=1.3$ А, межэлектродный зазор $d=2$ см, диаметр катода 2.4 см, диаметр анода 3.2 см.

Для рассматриваемого режима на рис. 5.3 изображены также расчетные распределения приведенного поля E/N и концентрации электронов n_e (в единицах 10^{12}см^{-3}) в межэлектродном зазоре (ось симметрии реактора – вертикальная ось z , по горизонтали - радиальное направление r). Приведенное поле E/N в зазоре распределено более однородно (особенно по осевой координате z), чем T и, соответственно, полная концентрация газа $N \sim 1/T$. Концентрации электронов n_e (и ионов $n_{ion}=n_e$) смещены к аноду, как и источник ионизации – концентрация C_2H_2 , и в радиальном направлении максимальны на оси реактора ($r=0$). На катоде реализуется

режим с однородной, близкой к нормальной, плотностью тока $j=I/(S_{top}+S_{lateral})\sim 0.2$ А/см² с захватом, помимо торцевой поверхности S_{top} , части боковой поверхности катода $S_{lateral}\sim 3$ см² для смеси 7%CH₄/H₂ смеси и $S_{lateral}\sim 7$ см² для H₂ плазмы, бравшейся из экспериментальных наблюдений ярко светящейся боковой части катода.

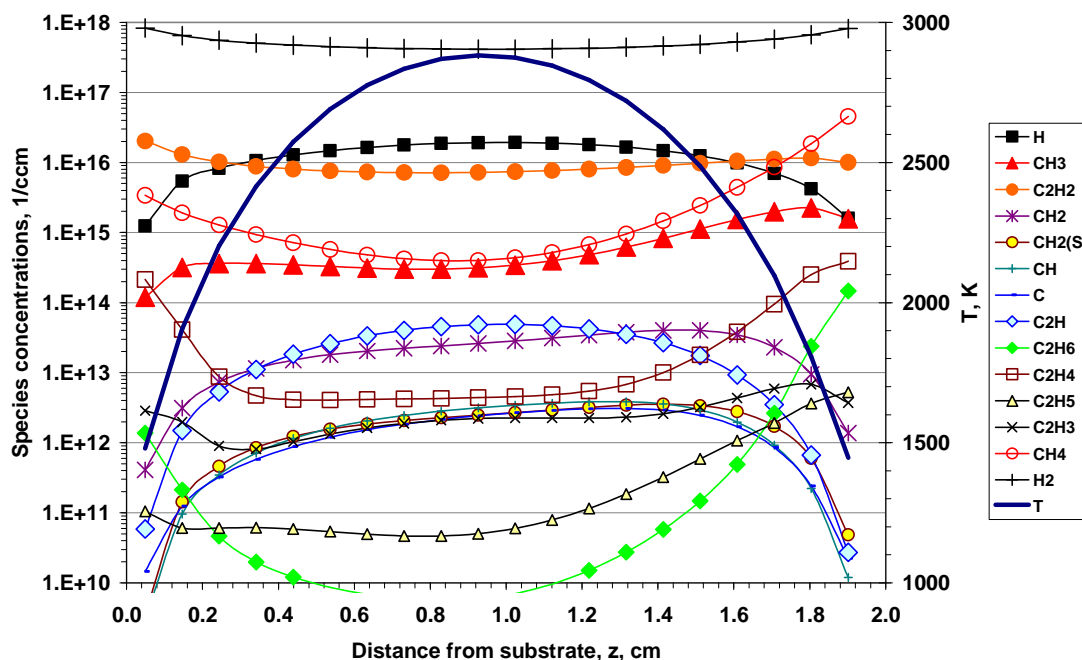


Рис. 5.4. Распределение концентраций компонент смеси в межэлектродном зазоре для радиальной координаты $r=5.5$ мм. Межэлектродный зазор $d=2$ см, рабочая смесь 7%CH₄/H₂, давление $p=132$ Тора, ток $I=1.3$ А, температура подложки $T_s=1150$ К.

На рис. 5.4 для радиальной координаты $r=0.55$ см приведены профили концентраций компонент C_xH_y и температуры газа T как функций расстояния z от анода. Как видно из рисунка 5.4, для рассматриваемого режима практически полное разложение метана (падение его концентрации на два порядка) происходит на расстоянии ~ 0.5 см от места ввода рабочей смеси в разрядную зону (от отверстий в катоде). Как и в реакторе ГХОСВЧР (глава 6), основная углеводородная компонента в горячей плазменной зоне – ацетилен, 2-D распределение мольной доли которого приведено на рис. 5.5. Там же приведен характерный профиль X_{CH_3} с максимумами вокруг центральной, наиболее горячей, зоны разряда. Стоит подчеркнуть, что распределения CH_3 , также как и других углеводородов и H атомов, очень подобны соответствующим распределениям в реакторе ГХОСВЧР [111]. Поэтому схожие пространственные механизмы конверсии углеводородов будут детально разбираться далее на примере реактора ГХОСВЧР в главе 6. Здесь стоит отметить одно отличие изучаемых реакторов: несмотря на более высокие максимальные температуры газа и средние удельные энергоклады PW в РПТ в базовых вариантах ($T_{max}\sim 3000$ К и $PW\sim 50$ Вт/см³ в РПТ против $T_{max}\sim 2900$ К и $PW\sim 30$ Вт/см³ в СВЧР) достигаемые мольные доли были ниже в РПТ ($X_H\sim 5.5\%$) по сравнению $X_H\sim 7.5\%$ в СВЧР. Помимо небольших отличий в параметрах используемых смесей

существенной (для устанавливающихся распределений T и X_H) разницей в этих разрядах было наличие в РПТ двухстороннего стока тепла и гибели H атомов на относительно холодных поверхностях катода и анода сверху и снизу плазменной области в отличие от одностороннего стока в СВЧР только вниз на поверхность подложкодержателя. Варьирование величины межэлектродного зазора d приводит к значительным изменениям разрядных характеристик. Расчеты по двумерной модели для рабочей смеси 7% CH_4/H_2 и давления в камере $p=132$ Тора 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 этом полный ток $I=1.3$ А постоянен, а падение напряжения в положительном столбе U_{nc} растет с зазором от 330 В для $d=1.25$ см, до 370 В для $d=1.6$ см и ~ 400 В для $d=2$ см так, что типичные значения приведенного поля E/N в зазоре катод-анод находятся на уровне 38 ± 3 Td, а концентрации электронов $n_e\sim(1-5)\times 10^{11}$ cm^{-3} (см. рис. 5.3). Рост T и X_H в центре плазменной зоны с увеличением зазора объясняется удалением от этого центра относительно холодных электродов – основных стоков тепла и H атомов.

Для оптимизации рассматриваемых реакторов с плазменной активацией важно знать соотношение между термически равновесными и неравновесными электронными механизмами рождения радикалов. В частности, соотношение скоростей диссоциации молекул водорода за счет столкновений с электронами и нейтральными частицами. Расчеты показывают, что скорость термической диссоциации H_2 начинает превышать диссоциацию электронным ударом в горячих областях с температурой газа выше 2750-2850 К.

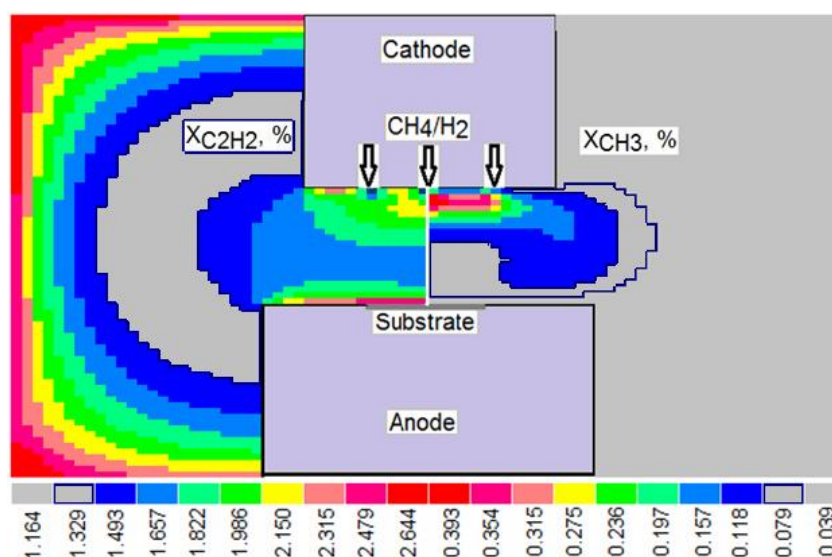


Рис. 5.5. 2-D(r,z) распределения мольной доли C_2H_2 (слева) и CH_3 (справа) в процентах для базовых условий реактора ГХОРПТ (как на рис. 5.2).

Следует отметить, что в чистом водороде (без углеводородов) расчетные температуры газа и степени диссоциации значительно меньше, чем в смесях с метаном при одинаковых

разрядных токах. Так, для зазора $d=2$ см, давления $p=120$ Тор, тока $I=1.4$ А в чистом H_2 максимальная температура не превышает ~ 2500 К, X_H была меньше 0.4%, а в положительном столбе падение напряжение $U_{\text{пс}} \sim 340$ В и поле $E/N \sim 34$ Тд заметно меньше соответствующих величин для смеси 7% CH_4/H_2 . Как показывает сравнение с результатами расчетов, приведенными выше для базовой смеси 7% CH_4/H_2 , и подтверждает эксперимент, при добавлении в водородную плазму 7% метана происходят значительные изменения разрядных характеристик: падение напряжения $U_{\text{пс}}$ в положительном столбе возрастает на ~ 60 В (на $\sim 20\%$), максимальная температура газа растет от ~ 2460 К до ~ 3020 К, а молярная доля атомарного водорода от долей процента до 5.5%. Как отмечалась выше, в результате быстрых реакций ионной конверсии первоначальный ион H_2^+ конвертируется в H_3^+ и далее в H_3O^+ , а в смесях с метаном все эти ионы перезаряжаются на молекулах C_xH_y (в дополнение к основному производству ионов $C_xH_y^+$ при ионизации молекул 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 (несмотря на возрастающую за счет C_2H_2 полную скорость ионизации) к увеличению $U_{\text{пс}}$ и E/N , необходимых для обеспечения протекания заданного тока.

Из сравнения рассчитанных по 2-D модели падений напряжения $U_{\text{пс}}$ в положительном столбе с экспериментальными напряжениями на разряде $U_{\text{рпт}}$ при различных межэлектродных зазорах и смесях следовало, что величина катодного падения $U_{\text{кс}} \approx U_{\text{рпт}} - U_{\text{пс}}$ составляла примерно 270-285 В, что примерно на 10% превосходит справочное нормальное катодное падение в H_2 [54]. Типичные расчетные электронные температуры $T_e \sim 1.25 \pm 0.1$ эВ в Н/С плазме РПТ были близки к T_e в реакторе ГХОСВЧР [111], (глава 6). Расчетные концентрации важных компонент над подложкой и подложкодержателем (на высоте $z=0.5$ мм от их поверхности) и скорость (G , мкм/ч, формула (19) главы 2) осаждения алмазной пленки приведены на рис. 5.6 для базовых параметров реактора ГХОРПТ (как на рис. 5.2). Из рис. 5.6 можно оценить неоднородность режима осаждения АП: $G=3.7 \pm 0.15$ мкм/ч в круге $0 \leq r < 0.5$ см, и $\pm 11\%$ вариации G по всей подложке $r \leq 1$ см ($G=4 \pm 0.45$ мкм/ч). 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. 5.6 видна также характерная для реакторов всех типов область скачка концентраций атомарного водорода за краем подложкодержателя, где ослабевает эффект гетерогенной гибели Н атомов (глава 2). Там же наблюдается резкий рост концентраций CH_3 и падение C_2H_2 . Скорости роста АП (в основном за счет CH_3) были на уровне экспериментальных G в реакторе ГХОРПТ и того же порядка скорости $G \sim 2-3$ микрона в час были получены в изучаемом в главе 6 реакторе ГХОСВЧР.

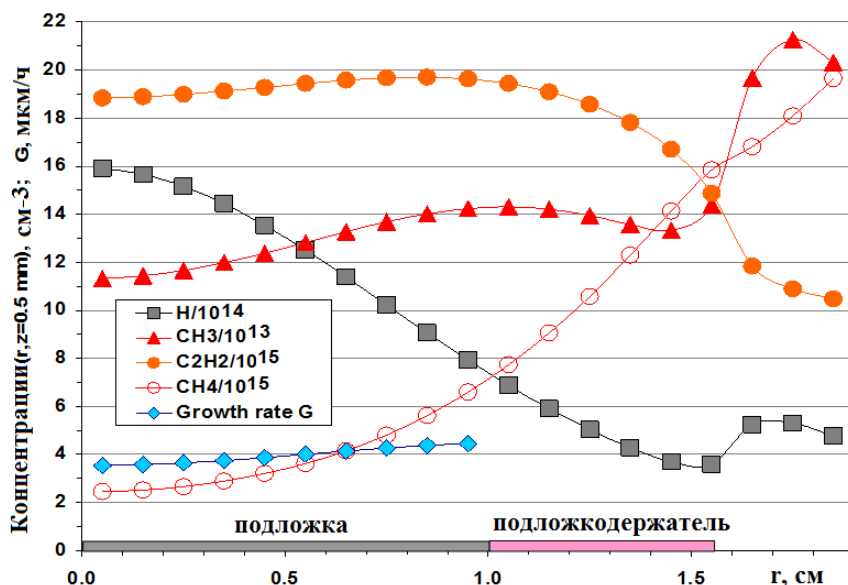


Рис. 5.6. Расчетные концентрации компонент над подложкой и подложкодержателем (на высоте $z=0.5$ мм от их поверхности) и скорость G (в микронах в час) осаждения алмазной пленки для базовых параметров реактора ГХОРПТ (как на рис. 5.2).

§5.4. Моделирование реактора ГХОРПТ в Н/С/О смесях

В этом подразделе рассмотрим особенности плазмохимии и активации Н/С/О смесей на примере другого экспериментального реактора ГХОРПТ замкнутого цикла в CO/H_2 плазме, разработанного в ОМЭ НИИЯФ (Паль А.Ф., Серов А.О.) [89]. Прошедшая разрядную камеру и азотную ловушку рабочая смесь (или ее часть) затем возвращалась в разрядную камеру и использовалась многократно с частичным обновлением смеси. Катод (сплошной вольфрамовый с водяным охлаждением или секционированный молибденовый) и молибденовый анод (являвшийся подложкой для роста АП и снабженный небольшим нагревателем) помещались в разрядную камеру объемом 3 литра. Прокачка газа со скоростями до 100 м/с в разрядной камере была по направлению от катода к аноду. Стандартные условия и параметры реактора были следующими: смесь (1%-15%) CO/H_2 , давление $p=155$ Тор, типичная скорость газа в камере 20 м/с, зазор анод-катод от 1 до 1.7 см, диаметр анода 0.5-0.8 см, разрядный ток $I \sim 0.26-0.29$ А и напряжение $U_{\text{рпт}} \sim 600-800$ В, температура подложки (анода) 1025-1275 К, расход газа за 6 часов осаждения - 6.7 литра. Концентрация атомарного водорода измерялась актинометрическим методом при добавлении 1-3.7% криптона, температура газа в разряде измерялась миниатюрной W-Re термопарой, покрытой Al_2O_3 или SiO_2 .

В разработанной 2-D(r, z) модели реактора ГХОРПТ использовалась Н/С/О химическая кинетика GRI Mech 3.0 [163] (26 компонент, 90 обратимых реакций). Коэффициенты ионизации k_j^{ion} , диссоциации различных компонент, колебательно-вращательного возбуждения, так же, как и другие электронные коэффициенты в CO/H_2 смеси, рассчитывались заранее по функции

распределения электронов, которая находилась из решения уравнения Больцмана в двучленном приближении. При наличии кислорода в смесях возможно появление новых ионов и радикалов, например H_3O^+ , H_2O^+ , HCO^+ , O , OH [123]. Анализ реакций конверсии ионов [123,253] показывает, что ионы H_2^+ быстро конвертируются в H_3^+ и затем в H_3O^+ , HCO^+ , C_xH_y^+ и, возможно, в более сложные ионы.

Приведем расчетные результаты для следующего набора параметров реактора: рабочая смесь 4.1%CO/3.7%Kr/H₂, давление $p=155$ Тор, зазор анод-катод 1.6 см, диаметр анода и катода 0.6 см, температура подложки $T_s=1173$ К, разрядный ток $I=0.275$ А. Моделирование [89,123] выявило ряд важных в CO/H₂ плазме процессов: ионизация и диссоциация CO и H₂ электронным ударом, возбуждение их колебательно-вращательных уровней и низколежащего метастабильного уровня CO(*a*³Π) (с энергией 6.04 эВ). В разрядных смесях с основной углеродсодержащей компонентой - молекулами CO, заметная термическая диссоциация которых начинается при температуре выше 3000 К, важнейшими источниками углеродных радикалов является диссоциация CO электронным ударом и реакция $\text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ [89,123]. Образующиеся атомы C могут непосредственно служить строительным материалом АП или быстро конвертироваться в другие радикалы, например, в CH и далее в другие углеводороды (CН_х, $x>1$, и C₂H_у) в реакциях с участием H и H₂. А образующиеся при диссоциации CO атомы O инициируют быстрые реакции $\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$ и $\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Дополнительный источник радикалов – реакции нейтральных компонент $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCO}$, $\text{HCO} + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$, $\text{H}_2 + \text{M} \leftrightarrow 2\text{H} + \text{M}$ – в рассматриваемых разрядных режимах был менее значителен, чем диссоциация CO и H₂ электронным ударом, ввиду недостаточно высоких газовых температур $T\sim 2500$ К. Плазмохимия и кинетика электронов в CO/H₂ смесях позднее изучались и в реакторе ГХОСВЧР [123].

Типичные расчетные параметры в горячей приосевой области были следующими: приведенное поле $E/N\sim 45-50$ Td, максимальная газовая температура $T\sim 2500$ К, концентрация электронов $\sim 2\cdot 10^{12}$ см⁻³, температура электронов $T_e\sim 1.3$ эВ, концентрация и мольная доля атомарного водорода $1.5\cdot 10^{16}$ см⁻³ и 2.5%, соответственно. Как видно из рис. 5.7, расчетные газовые температуры и мольные доли атомарного водорода удовлетворительно согласовались с результатами экспериментальных измерений. Двумерные расчеты показывают (рис. 5.8), что от горячей приосевой зоны температура плавно спадает в радиальном направлении и к электродам.

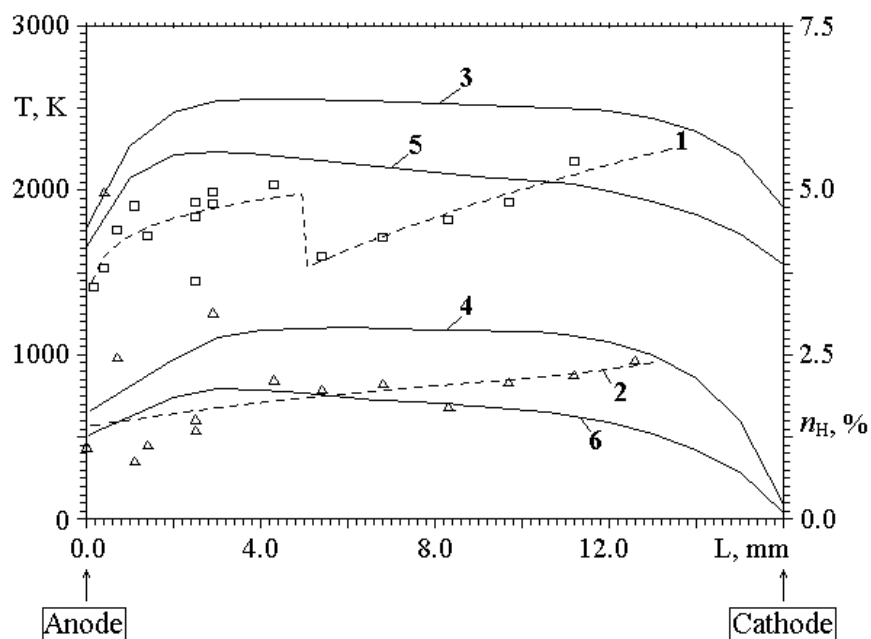


Рис. 5.7. Распределение газовой температуры (1,3,5) и мольной доли Н атомов (2,4,6) в зазоре анод(подложка)-катод. 1,2 – экспериментальные данные (пунктирные линии – их аппроксимация методом наименьших квадратов); 3,4 – расчетные данные для радиальной координаты $r=0$ (ось симметрии) и 5,6 – для радиальной координаты $r=0.2$ см.

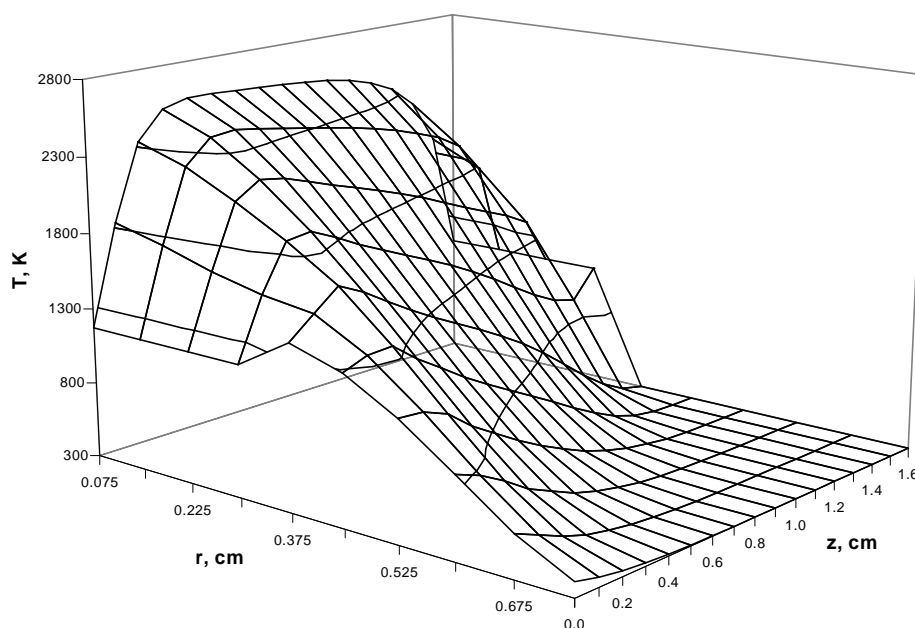


Рис. 5.8. Расчетное распределение газовой температуры. Поверхность подложки (анода) соответствует координатам ($z=0, -0.3 \leq r \leq 0.3$ см), координаты поверхности катода ($z=1.6, -0.3 \leq r \leq 0.3$ см).

§ 5.5. Выводы к Главе 5

Для реакторов ГХОРПТ разработана 2-D(r,z) модель плазмохимических и транспортных процессов с расчетом электронной кинетики и 2-D распределений потенциала электрического поля. Проведенное моделирование в H_2 , CH_4/H_2 и CO/H_2 смесях позволило получить целостную, пространственно-разрешенную картину процессов осаждения АП, распределений

концентраций компонент плазмы, электрических полей, выявить основные плазмохимические процессы и зависимости параметров плазмы от вариаций некоторых параметров реакторов. Как и в СВЧР плазме, в плазменной зоне РПТ в CH_4/H_2 смесях доминирующая углеводородная компонента – ацетилен, а метан разлагается практически весь в термической диссоциации и реакциях с Н атомами. Для базовых параметров реактора ГХОРПТ (давление $p=132$ Тора, разрядный ток $I=1.3$ А, межэлектродный зазор $d=2$ см, смесь 7% CH_4/H_2) достигаемые максимальные значения температуры газа $T\sim 3000$ К, мольной доли атомарного водорода $X_{\text{H}}\sim 5.5\%$, концентрации электронов $n_e\sim 5\times 10^{11}$ см^{-3} , приведенного поля $E/N\sim 40$ Тд, падение напряжения в положительном столбе $U_{\text{пс}}\sim 400$ В. Расчетные скорости роста АП (в основном за счет CH_3) $G\sim 4$ микрон/час были на уровне экспериментальных G в реакторе ГХОРПТ.

Расчетные температура газа и степень диссоциации водорода значительно падают с уменьшением межэлектродного зазора d , а также с прекращением подачи метана (в плазме чистого водорода). Так, для зазора $d=2$ см, давления $p=120$ Тор, тока $I=1.4$ А в чистом H_2 максимальная температура не превышает $T\sim 2500$ К, X_{H} меньше 0.4%, а падение напряжения в столбе $U_{\text{пс}}\sim 340$ В и $E/N\sim 34$ Тд. Такие тренды наблюдаются и в эксперименте, а модель это объясняет следующим образом. В результате быстрых реакций ионной конверсии первоначальный ион H_2^+ конвертируется в H_3^+ и далее в H_3O^+ , а при добавлении метана все эти ионы перезаряжаются на молекулах C_xH_y (в дополнение к основному производству ионов C_xH_y^+ при ионизации молекул C_xH_y). Коэффициенты диссоциативной электрон-ионной рекомбинации ионов C_xH_y^+ на 1-2 порядка больше, чем ионов H_3O^+ и H_3^+ , что ведет к возрастанию скорости гибели заряженных частиц и, несмотря на значительно возрастающую за счет ионизации C_2H_2 полную скорость ионизации, к увеличению $U_{\text{пс}}$ и E/N , необходимых для обеспечения протекания заданного тока. Растущая вложенная мощность обеспечивает рост температуры газа и степени диссоциации водорода. Рост T и X_{H} в центре плазменной зоны с увеличением зазора объясняется удалением от этого центра основных стоков тепла и Н атомов – относительно холодных электродов.

Проведенное моделирование РПТ в CO/H_2 смесях показало, что углеродсодержащие радикалы здесь, в отличие от неплазменных источников в CH_4/H_2 смесях, образуются первоначально в результате диссоциации CO электронным ударом. Образующиеся атомы С могут непосредственно служить строительным материалом АП или быстро конвертироваться в другие радикалы, например, в CH и далее в другие углеводороды (C_xH_x , $x>1$, и C_2H_y) в реакциях с участием Н и H_2 . Дополнительный источник радикалов – реакции нейтральных компонент $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{НСO}$, $\text{НСO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$, $\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{M}$ – в рассмотренных разрядных режимах был менее значителен, чем диссоциация CO и H_2 электронным ударом, ввиду недостаточно высоких газовых температур $T\sim 2500$ К.

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

§6.1. Схема и основные принципы работы реакторов ГХО с активацией смеси СВЧ разрядом

Одним из важнейших преимуществ ГХО СВЧР метода синтеза АП является его чистота, т.е. отсутствие загрязнений от электродов, нитей или стенок камеры, поскольку плазма существует лишь около подложки и изолирована от стенок. Большинство созданных к настоящему времени реакторов ГХОСВЧР состоят из трех основных блоков: СВЧ тракта (обычно включающего себя магнетронный генератор непрерывной генерации частоты 2.45 ГГц с соответствующим блоком питания и волноводным трактом), газового тракта и разрядной камеры (реактора). Отличия в установках состоят главным образом в мощности СВЧ генератора и способе ввода СВЧ излучения, конструкции разрядной камеры (размеры, форма, количество и место ввода газовых каналов, размеры подложки и подложкодержателя) и ее типа: "резонаторного" (ASTeX-type) и более простые и дешевые, мощностью до 1 кВт, установки "волноводного типа" (NIRIM-type) [34]. Установки "волноводного типа", где диэлектрическая трубка (прозрачная для СВЧ волны) с реагирующим газом пронизывает под прямым углом СВЧ волноводный тракт прямоугольного сечения, стали применяться для создания СВЧ плазмы высокого давления с начала 50-х годов, когда были созданы генераторы непрерывного действия киловатной мощности [54]. Позже, после широкого распространения в 80-х – 90-х годах газофазного химического осаждения АП, СВЧ установки волноводного типа получили распространение также для осаждения АП из активированной смеси (обычно углеводородной компоненты с водородом) на подложке, располагаемой в трубке ниже (по потоку газа) зоны поглощения СВЧ излучения [34,110].

Далее будут рассматриваться и моделироваться только установки первого ("резонаторного") типа. Эти установки снабжаются СВЧ генераторами различных мощностей (от 1 до десятков кВт). Волноводный тракт осуществляет передачу СВЧ мощности от генератора к плазме, возбуждаемой электрической компонентой СВЧ колебаний. Обычно для передачи энергии на частоте 2.45 ГГц используются стандартные волноводы с внутренним сечением 90x46 мм или 72x34 мм, изготавливаемые из меди или алюминия. В состав волноводного тракта входят также устройства для измерения СВЧ мощности - как падающей (проходящей от магнетрона в нагрузку), так и отраженной (распространяющейся в тракте в обратном направлении) [4]. Циркулятор включается в волноводный тракт между магнетроном и резонатором, обычно непосредственно у магнетрона, и выполняет две основные функции:

защиту магнетрона от повреждений отраженной мощностью, возникающей в волноводном тракте при его рассогласовании с нагрузкой и повышение стабильности амплитуды и частоты СВЧ колебаний. Для автоматического согласования волноводного тракта с разрядной камерой при изменении нагрузки (плазменного поглощения при изменении режимов осаждения алмазных пленок) применяют согласующий трансформатор, позволяющий обеспечивать эффективную передачу СВЧ энергии от генератора к плазме разрядной камеры [4].

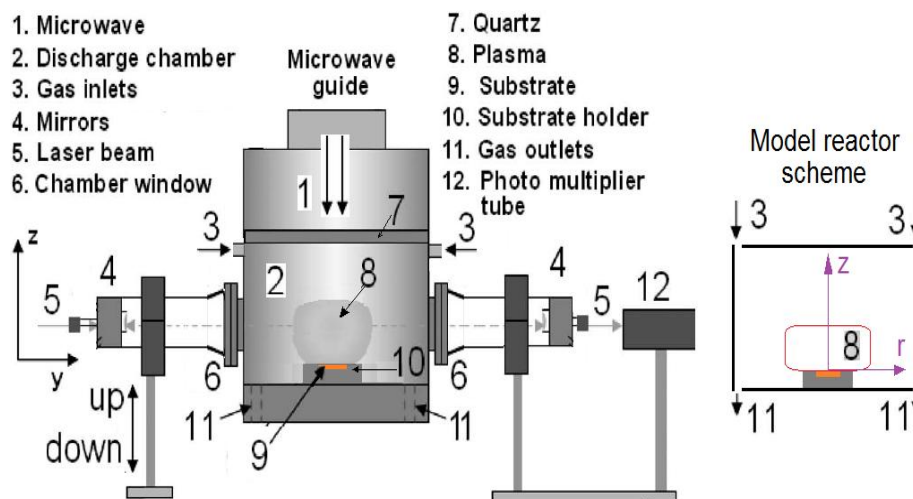


Рис. 6.1. Экспериментальная и модельная схема ГХОСВЧР реактора с цилиндрической разрядной камерой (2), диагностическими окнами (6), подложкой (9) и подложкодержателем (10), кварцевым окном (7) для ввода СВЧ мощности (1) в плазму (8), лазерной диагностики (4,5,12), газовым вводом (3) и выводом (11).

На рис. 6.1 изображена схема ГХОСВЧР реактора (Бристольский университет, [112]) с цилиндрической разрядной камерой, выполняемой обычно из нержавеющей стали с диагностическими окнами на боковой поверхности. Вакуумноплотное кварцевое окно (сверху) для ввода СВЧ мощности одновременно разделяет разрядный объем камеры от внешней атмосферы. На нижней стенке камеры располагается подложка, утопленная заподлицо в подложкодержатель-диск диаметром 3 см. Диск лежит на кольце-спейсере или подвижной трубке, вставленной в отверстие внизу камеры и позволяющей менять по высоте положение подложки в камере. Такие реакторы ГХОСВЧР (MW PACVD) в C/H смесях (например, 1-10% CH_4/H_2) обеспечивают на подложках (обычно диаметром 10 - 100 мм) скорости роста алмазных пленок, как правило, 1-20 мкм/ч при сравнительно низких стоимостях осаждения, что важно, например, для конкурентоспособности технологии изготовления режущих инструментов с углеродным покрытием. В литературе есть сообщения [255] о существенно больших скоростях (~150 мкм/ч) гомоэпитаксиального роста алмаза ювелирного качества в узком диапазоне параметров (повышенной температуре подложки $T_s \sim 1400$ К и малыми добавками O_2 и/или N_2).

Далее будет рассматриваться только установка "резонаторного типа" на примере Бристольского реактора ГХОСВЧР мощностью до 2 кВт и частотой $f=2.45$ ГГц [111-114]. Для него были проведены разнообразные экспериментальные исследования (с использованием лазерной поглотительной (CRDS) спектроскопии, оптической (OES) спектроскопии, Бристольский университет, группа проф. М. Ашфолда) в различных Н/С, Н/С/Ar, Н/С/He Н/В/О/Ar, Н/С/В/О/Ar смесях и двумерное моделирование плазмохимической активации этих смесей и процессов осаждения АП (НИИ ЯФ МГУ, Манкелевич Ю.А) [111-114]. Стандартный рабочий режим этого реактора для базовой смеси 4.4%CH₄/7%Ar/H₂ реализуется при давлении $p=150$ Тор, мощности $P=1500$ Вт, температуре подложки $T_s=973$ К и полном расходе газа $F=565$ sccm (стандартных см³ в минуту), при этом типичная скорость осаждения микрокристаллической АП была $G\sim 2$ мкм/ч. Схема этого реактора (также как и соответствующего ему цилиндрически симметричного модельного реактора без диагностических окон и с отличающейся геометрией ввода/вывода газа) с радиусом разрядной камеры $R_r=6$ см и высотой $h_r\approx 6.2$ см представлена на рис. 6.1. Ввод газовой смеси в экспериментальной установке осуществлялся через две противоположные трубки диаметром $\frac{1}{4}$ дюйма (0.64 см), выведенные на боковую стенку камеры в ~ 1 см от кварцевого окна, вывод газа – через две трубки, выходящие из основания камеры. Это система ввода-вывода нарушает 2-D(r,z) цилиндрическую симметрию камеры, что невозможно реализовать в модельном 2-D(r,z) реакторе. Поэтому ввод-вывод газа в 2-D(r,z) модельном реакторе был в виде тонких, в одну расчетную ячейку Δr с внутренним радиусом $R_r-\Delta r$ и внешним R_r , кольцевых отверстий в верхней и нижней стенках реактора, соответственно.

До описания 2-D модели реактора ГХОСВЧР и результатов моделирования полезно привести общие сведения о принципах работы и характерных параметрах плазмы в режимах осаждения АП. СВЧ излучение проходит через прозрачное для него диэлектрическое кварцевое окно и отражается от металлических стенок. Отраженная волна интерферирует с падающей и при надлежащем выборе размеров цилиндрического резонатора (радиуса R_r и высоты h_r) образуются стоячие волны различной конфигурации (различные моды ТМ, ТЕ, зависящие также от моды падающей волны). Для обеспечения условий пробоя и максимальных электрических полей E у подложки в ГХОСВЧР реакторах обычно используют ТМ_{0mn} моды (компоненты электрического и магнитного поля в направлении распространения волны $E_z\neq 0$, $H_z=0$) [256]. Электромагнитные поля (E , H) в резонаторе в вакууме (без поглощающей плазмы) могут иметь чрезвычайно сложное пространственное распределение полей с резкими локальными максимумами и минимумами [94]. В области максимальных электрических полей в камере с рабочей смесью (или основной компонентой смеси, например, Н₂) происходит начальный пробой газа. Оптимальные условия для пробоя реализуются при соотношении $v_m\sim\omega$

(транспортная частота электронов v_m порядка частоты СВЧ поля $\omega=2\pi f=1.54\times 10^{10}$ с⁻¹) и для СВЧ пробоя это условие реализуется при давлениях газа $p\sim 1-10$ Тор [54]. Ухудшение условий пробоя при меньших давлениях ($v_m\ll\omega$) связано с увеличением диффузионных потерь электронов, а при больших давлениях ($v_m\gg\omega$) – с ростом упругих и неупругих потерь энергии электронов, пропорциональных p [54].

После пробоя и повышения давления до рабочего 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 $n_e\sim(1.5-3)\times 10^{11}$ см⁻³ [111] больше критической (для бесстолкновительной плазмы) концентрации $n_c=m_e\omega^2/(4\pi e^2)=7.44\times 10^{10}$ см⁻³ (здесь m_e – масса электрона, СВЧ круговая частота $\omega=2\pi f$, $f=2.45$ ГГц) [54, стр.196]. В рассматриваемых рабочих режимах (например, плазма Н₂ с малой добавкой углеводородной компоненты при характерных давлении $p=150$ Тор, температурах газа $T=2900$ К и электронов $T_e\sim 1.3$ эВ) плазма не является бесстолкновительной – соотношение частот $\omega=1.54\times 10^{10} < v_m\approx 7.2\times 10^{10}$ с⁻¹ [54]. Коэффициент поглощения электромагнитной волны в плазме (формула 7.42 из [54]) для $n_e\sim 2.5\times 10^{11}$ см⁻³ [111]:

$$\mu_\omega=4\pi e^2 n_e v_m / (m_e c \times \epsilon_d^{0.5} \times (\omega^2 + v_m^2)) \approx 0.38 \text{ см}^{-1}$$

Здесь масса m_e – масса электрона, диэлектрическая проницаемость плазмы $\epsilon_d \approx 0.84$ (формула 7.27 из [54]). По закону Бугера $dS/dz=-\mu_\omega S$ (формула 7.41 из [54]), поток энергии $S\sim\exp(-\mu_\omega z)$ электромагнитной волны затухает в $e^{1.5}\approx 4.5$ раза на длине $1.5/\mu_\omega \approx 3.9$ см и эта длина примерно соответствует двойной высоте наблюдаемой плазменной области, т.е. высоту плазмы H_{pl} можно оценить как $H_{pl}\approx 0.75/\mu_\omega$. Это означает, что двойное прохождение электромагнитной волны через плазменную область в прямом направлении и после отражения от подложки или нижней стенки реактора происходит с $\sim 78\%$ ($=100-100/4.5$) поглощением энергии волны в плазме. Реально в Бристольском и других подобных реакторах обеспечивается поглощение мощности более 95% от мощности СВЧ генератора. Как показывает анализ аксиальных профилей интенсивностей излучения (OES данные) компонент, зависящих главным образом от возбуждения электронным ударом (например, Н($n>2$)), формула $H_{pl}\approx 0.75/\mu_\omega \sim 2$ см позволяет получить неплохую оценку высоты $H_{pl} \approx 1.8$ см плазменной области в рассматриваемом экспериментальном режиме (см. рис. 6.9 ниже).

Электрические E и магнитные H поля, рассчитываемые путем численного решения нестационарных уравнений Максвелла в реакционной камере (резонаторе) при наличии поглощающей плазмы, например, плазмы водорода [104-106], кардинально перестраиваются по сравнению с вакуумным случаем (без поглощающей плазмы) [94]. Электронная кинетика,

функция распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) в осциллирующих полях $E\sin(\omega t)$ зависят от $E^2/(\omega^2 + \nu_m^2)$ [54]. Для рассматриваемых плазменных условий $\omega^2 \ll \nu_m^2$ и приведенное электрическое поле зависит в основном не от частоты СВЧ излучения, а от ν_m и, значит, концентрации газа N , так что в качестве приведенного электрического поля можно рассматривать привычную величину среднеквадратичного E/N . Приведенные электрические поля в плазме имеют плавное, без больших перепадов и градиентов, пространственное распределение, что в свою очередь приводит к почти однородному пространственному распределению температуры электронов T_e в плазменной области. Перепад T_e с в пределах 10% был получен в расчетах [105] для водородной плазмы давления $p=83$ Тор и мощности $P = 2$ кВт с максимумом T_e по оси z в миллиметрах от подложки ($z_{T_{\max}} \sim 1.5$ мм) и плавным 10% спадом в остальной части плазмы при $z > z_{\max}$.

В реакторах ГХОСВЧР, как и в ГХОРПТ, ГХОДП, реализуется как неравновесная плазменная активация смеси, например, диссоциации молекулярных компонент (H_2 , C_xH_y) электронным ударом, так и термическая активация химических реакций диссоциации, конверсии углеводородов, например, с участием атомов и молекул водорода, при серьезном нагреве газа (до температур порядка 3000 К), типичных приведенных электрических полях E/N в разрядной плазме порядка 35-50 Td, средней температуре электронов T_e порядка 1 – 1.5 эВ при сильно неравновесной (отличной от равновесной Максвелловской) функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и типичной концентрации электронов порядка $(1-3) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [111]. За счет термических и неравновесных плазменных процессов активируется газофазная химия в нереагирующих или слабо реагирующих в нормальных условиях смесях. Образующиеся в Н/С смесях радикалы, например, атомарный водород H, метил CH_3 , метилен CH_2 , CH , атомарный углерод C и другие участвуют в сложных поверхностных процессах роста АП: адсорбции/десорбции, рекомбинации, поверхностной диффузии (миграции), раздел 2.1.3. Целый комплекс различных, но сильно взаимосвязанных процессов, протекающих в разрядной плазме и внеплазменных областях, требует самосогласованного рассмотрения тепло- и массопереноса, плазмохимической кинетики и электродинамики, амбиполярной диффузии заряженных частиц, молекулярной диффузии и термодиффузии нейтральных компонент смеси. Сильная взаимосвязанность этих процессов затрудняет их отдельное изучение, используя упрощенные подходы. Для количественного описания этих разнородных процессов требуются пространственно многомерные (как минимум двумерные (2-D)) модели. Расчет по такой 2-D модели электронной и плазмохимической кинетики в реальных рабочих смесях (с минимум несколькими десятками нейтральных и заряженных компонент) самосогласованно с расчетом пространственного распределения электромагнитных полей в реакционной камере с поглощающей плазмой представляет собой чрезвычайно сложную и вычислительно

времяемкую задачу. Проведенный выше анализ позволил избрать другой, более простой, путь построения 2-D модели процессов в СВЧ плазме реакторов ГХОСВЧР без прямого расчета электромагнитных полей. В следующем разделе будет дано детальное описание такой 2-D(r, z) модели. Далее в этой главе будут приведены результаты моделирования для различных смесей и разрядных параметров, их тестирование и сравнение с большим массивом разнообразных экспериментальных данных, полученных в группе проф. М. Ашфолда (Школа Химии, Бристольский университет) в Бристольском реакторе ГХОСВЧР.

§6.2. 2-D(r, z) модель процессов в реакторе ГХОСВЧР

В данном параграфе детально представлена цилиндрическая 2-D(r, z) модель, описывающая основные процессы в реакторе ГХОСВЧР в условиях и допущениях, сделанных в предыдущем параграфе, и дающая на выходе пространственные распределения газовой температуры T и концентраций компонент n_i , скоростей потоков газа и диффузионных потоков, скоростей плазмохимических реакций и скорости роста АП, каналы дальнейшей трансформации поглощенной СВЧ мощности в зависимости от параметров реактора и рабочей смеси.

Разработанная 2-D модель реактора включает в себя блоки различных взаимозависимых процессов [111]: транспортно-тепловой блок (расчет скоростей и температуры газа, диффузии частиц), блок плазмохимической кинетики (расчет распределений нейтральных и заряженных частиц), блок расчета поглощаемой мощности P , температуры электронов T_e (ФРЭЭ, приведенных полей E/N) и блок поверхностных процессов на осаждаемой АП (рост АП, гибель атомов Н и других радикалов).

А именно, в первом и втором блоках в цилиндрических координатах (радиальной r и аксиальной z) численно (с использованием явной консервативной разностной схемы на однородной пространственной сетке) решались уравнения сохранения массы газа, импульсов, энергии и компонент смеси [111,159,232]:

$$\nabla_t \mathbf{r} = -\nabla(\mathbf{r}\mathbf{v}) \quad (1)$$

$$\nabla_t(\rho u) = -\nabla(\rho u \mathbf{v}) - \nabla_z p + \nabla W_z \quad (2)$$

$$\nabla_t(\rho v) = -\nabla(\rho v \mathbf{v}) - \nabla_r p + \nabla W_r + \frac{2}{3r} \left\{ \mu \frac{\partial u}{\partial r} - v \cdot \left(\frac{2\mu}{r} + \frac{\partial \mu}{\partial r} \right) \right\} \quad (3)$$

$$\nabla_t(\rho \varepsilon) = -\nabla(\rho \varepsilon \mathbf{v}) - p \nabla_z u - \left(\frac{p}{r} \right) \nabla_r(rv) - \nabla Q_\lambda - \nabla \left(\sum_{i=1}^k h_i j_i \right) + Q_J + W_\varepsilon \quad (4)$$

$$\nabla_t n_i = -\nabla \left(n_i \mathbf{v} + j_i / m_i \right) + S_i - L_i n_i \quad (5)$$

Для замыкания этой системы использовались уравнения состояния идеального газа, термическое

$$p = N \times k \times T \quad (6)$$

и калорическое (для газовой смеси из n_k компонент $1 \leq i \leq n_k$ с их энтальпиями образования ΔH_{f0}^i и температурно-зависимыми теплоемкостями $C_{Vi}(T)$ [163,164])

$$re = \sum_i r_i e_i = \sum_i k n_i (\Delta H_{f0}^i + T C_{Vi}) / R \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R=1.987262$ кал/(моль К) для ΔH_{f0}^i в кал/моль), $k=1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана ($R[\text{эрг}/(\text{моль К})]=kN_A$, N_A – число Авогадро). В уравнениях (1)-(5) $\nabla_x = \mathbf{1} / \mathbf{1} x$, $x = t, z, r$, $\nabla(r \mathbf{v}) = \mathbf{1}(r \mathbf{u}) / \mathbf{1} z + \mathbf{1}(r r v) / r \mathbf{1} r$, ρ – плотность газа, $\mathbf{v} = (u, v)^T$, u и v – осевая (ось z) и радиальная компоненты скорости, p – давление. Вязкостные члены [159,160,232]:

$$W_z = \left(2\mu \nabla_z u - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{v}, \mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v) \right)^T,$$

$$W_r = \left(\mu \cdot (\nabla_r u + \nabla_z v), 2\mu \nabla_r v - \frac{2}{3} \mu \cdot \nabla \mathbf{v} \right)^T$$

$$W_e = m \cdot \left(\frac{4}{3} (\nabla_z u)^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{\nabla_r(rv)}{r} \right)^2 + (\nabla_z u + \nabla_r v)^2 - \frac{2}{r} \nabla_r v^2 - \frac{4}{3} (\nabla_z u) \cdot \frac{\nabla_r(rv)}{r} \right).$$

$\mu = \mu(T)$ – коэффициент вязкости газа, ϵ [эрг/г] – удельная энергия газовой смеси, ϵ_i и h_i – удельные энергия и энтальпия i -ой компоненты, теплопроводностный поток $Q_I = (-I \nabla_z T, -I \nabla_r T)^T$, $I = I(T)$ – коэффициент теплопроводности газа, T – температура газа, Q_L [эрг/(с·см³)] = $PW - Q_R$, PW – мощность обусловленного столкновениями электрон-частица поглощения энергии СВЧ волны в единице объема (1 см³) с дальнейшей ее передачей от электронов частицам газа в упругих и неупругих столкновениях. Q_R – удельной мощностью радиационных потерь.

а) Процессы диффузионного переноса нейтральных и заряженных компонент.

Диффузия компоненты i здесь рассматривается как диффузия малой примеси в двух основных газах H_2 и Ar , $X_i \ll X_{H_2} + X_{Ar}$. Тогда соотношения Стефана-Максвелла [161] для массового

диффузионного и термодиффузионного потока i -ой компоненты как малой примеси можно приближенно записать в виде

$$j_i = -m_i D_i \cdot N \cdot (\nabla X_i + \frac{k_{Ti}}{T} \cdot \nabla T) \quad (8)$$

Здесь $X_i = n_i/N$, n_i и m_i - концентрация и масса i -ой компоненты газовой реагирующей смеси, N - концентрация газа, $D_i \approx 1/(X_{H_2}/D_{i,H_2} + X_{Ar}/D_{i,Ar})$ и k_{Ti} - эффективный коэффициент диффузии и термодиффузионное отношение для компоненты i , соответственно, $D_{i,k} [\text{см}^2 \text{с}^{-1}]$ - коэффициент бинарной диффузии [154,161]. Отметим, что $D_i \approx D_{i,H_2}$ при малых долях аргона $X_{Ar} < 0.1$. $D_{i,k}$ и k_{Ti} брались из табличных данных или вычислялись по параметрам Леннарда-Джонса (Lennard-Jones parameters) [162]. Затем для использования в программе D_i аппроксимировался как $D_i = a_i \times T^{1.7}/p$ [111]. Характерные значения фактора a для Н атомов, CH_3 и C_2H_2 молекул в базовой смеси 7% Ar/ H_2 были следующими: $a_{\text{H}} = 0.103$, $a_{\text{CH}_3} = 0.0314$ и $a_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.0264$ для D_i в $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, T в К и p в Торах.

Для плазмы рассматриваемых разрядов высокого давления выполняются условия квазинейтральности $|n_e - \sum n_{+i}| \ll n_e \gg \sum n_{+i}$ (характерная величина Дебаевского радиуса [54] порядка $d_D = 525 \times (T_e [\text{эВ}]/n_e)^{0.5} \sim 0.0013$ см), и для транспорта заряженных частиц использовалось приближение амбиполярной диффузии с общим (для электронов n_e и разных ионов n_{+i}) коэффициентом диффузии $D_a \approx D_{ion} \times (1 + T_e/T_{ion})$ [54]. Здесь n_e и T_e - электронная концентрация (в см^{-3}) и температура, ионная температура в наших условиях быстрого обмена энергией между ионами и нейтральными частицами полагалась равной газовой температуре $T_{ion} \approx T$. D_{ion} - осредненный коэффициент диффузии ионов $D_{ion} \gg \sum D_{+i} \times \nabla n_{+i} / \nabla n_e$. В случаях (часто реализующихся в плазме) имеющегося одного доминирующего иона (с диффузионным коэффициентом D_+) или, когда несколько основных ионов имеют близкие диффузионные коэффициенты $D_{+i} \gg D_+$, осредненный коэффициент диффузии D_{ion} можно записать [111] как $D_{ion} \gg D_+ \gg (\mu_+ [\text{см}^2/(\text{В} \times \text{с})] \times N) \times (T_{ion} [\text{К}]/11605)/N = a_+ \times T^2/p$. При выводе этого выражения подразумевалось выполнение соотношения для подвижностей ионов $\mu_+ N \gg \text{const}$ и использовалось уравнение состояния идеального газа (6). Далее из этих формул для D_a и D_{ion} получим выражение, использовавшееся в модели [111]:

$$D_a \approx a_+ \times T \times (T + T_e) / p$$

Для примера приведем ряд значений a_+ для важных (доминирующих) ионов: $a_+ = 0.00285$ для H_3^+ в 7% Ar/ H_2 плазме, $a_+ = 0.0023$ для C_2H_2^+ и C_2H_3^+ ионов в 4.4% $\text{CH}_4/7\%$ Ar/ H_2 плазме, $a_+ \approx 0.0003$ для C_2H_2^+ и C_2H_3^+ ионов в 0.5% $\text{CH}_4/1\%$ H_2/Ar плазме. Здесь D_a в $\text{см}^2/\text{с}$, T и T_e в К, p в Торах.

б) Подходы для описания и расчета плазмохимической и электронной кинетики.

В стационарных условиях в уравнении (5) для i -ой компоненты члены пространственного переноса, локального плазмохимического производства S_i и гибели $L_i n_i$ находятся в балансе. Для каких-то («быстрых») компонент основной баланс обеспечивается примерным равенством плазмохимических членов $S_i \approx L_i n_i$, которые много больше транспортных членов. Для «медленных» компонент транспортные члены могут быть порядка или больше, чем плазмохимические члены. Плазмохимические члены для каждой компоненты $S_i = \sum k_{1j} n_{i1} + \sum k_{2j} n_{i1} n_{i2} + \sum k_{3j} n_{i1} n_{i2} n_{i3}$ и $L_i n_i = (\sum k_{1j} + \sum k_{2j} n_{i1} + \sum k_{3j} n_{i1} n_{i2}) n_i$ представляют собой суммы по всем одно-, двух- и трех-частичным реакциям, в которых эта компонента производится или гибнет. Реакции и коэффициенты скорости реакций (как функции температуры) $k_{1j}(T)$, $k_{2j}(T)$, $k_{3j}(T)$ считываются из файла (списка химических реакций в естественной химической нотации) и эти суммы формируются автоматизировано с помощью разработанного транслятора реакций для дальнейшего расчета правых частей уравнения (5). Коэффициенты скорости обратных реакций также вычисляются автоматически по термодинамическим данным компонент [163,164,194].

Плазмохимический механизм и термодинамика для Н/С/Аг смесей брались из разных источников, включающих детальный механизм для нейтральных водородных и углеводородных ($C_x H_y$) компонент [79,163], плазмохимические реакции [79,97,101,252] с сечениями электронных столкновительных процессов $e-H$, $e-H_2$ [96,257-265] и $e-C_x H_y$ [266-269]. Базовый плазмохимический механизм для Н/С/Аг смесей включал порядка 250 (прямых и обратных) реакций для 30 нейтральных компонент (С, СН, $CH_2(X)$ (далее 3CH_2 или CH_2), $CH_2(a)$ (далее 1CH_2 or $CH_2(S)$), CH_3 , CH_4 , $C_2(X)$, $C_2(a)$, C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3 , C_3H , C_3H_2 , C_4 , C_4H , C_4H_2 , Н, H_2 ($v = 0, 1, 2$), электронно-возбужденные $H(n=2)$, $H(n=3)$, Ag^* (метастабильных) и Ag^{**} (резонансных) эффективных уровней, включающих нижние $3p^5 4s^1$ состояния с энергиями 11.54 и 11.72 эВ для Ag^* , 11.62 и 11.82 эВ для Ag^{**}), эффективный электронно-возбужденный молекулярный водород H_2^* , а также 8 заряженных компонент (электроны и положительные ионы $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, H^+ , H_2^+ , H_3^+ , Ag^+ и AgH^+). Расширенная версия ионного списка (с дополнительными ионами C^+ , C_2^+ , C_3^+ , CH^+ , C_2H^+ и C_3H^+) использовалась для плазмы с доминирующей аргоновой компонентой (например, (0.5-1%) CH_4 /(0-2%) H_2 /Аг) в условиях осаждения UNCD пленок (УльтрананоКристаллических Алмазных Пленок) [116,122]. Оценки и тестовые расчеты с отрицательными ионами (C_2H^- , H^-) и процессами диссоциативного прилипания, отлипания и рекомбинации для них показали, что концентрации отрицательных ионов слишком малы, чтобы быть важными в плазме реакторов ГХОСВЧР.

Коэффициенты ионизации k_j^{ion} , диссоциации различных компонент так же, как и другие электронные коэффициенты ke_j , необходимо рассчитывать для различных смесей по ФРЭЭ,

которая в рассматриваемых условиях далека от равновесной Максвелловской функции. Как обосновывалось выше, ФРЭЭ $n(e)$ (с интегралом по энергии электронов e , равным концентрации электронов, $\int n(e)de = n_e$) и температура электронов T_e находились в 0-D модели [111] из решения кинетического уравнения Больцмана в двучленном приближении [54] для типичных плазменных условий (состав смеси, температура газа T) в предположении локальной зависимости энергетического спектра электронов от приведенного среднеквадратичного электрического поля E/N :

$$\frac{\mathcal{I}n}{\mathcal{I}t} = \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}e} (D_e \frac{\mathcal{I}n}{\mathcal{I}e} + C_e n) + I_c, \quad (9)$$

где коэффициенты

$$D_e = \frac{2e^2 E^2}{3m_e \sum_i X_i n_{mi}} e, \quad C_e = \sum_i \frac{2m_e}{M_i} e n_{mi} - \frac{e^2 E}{3m_e \sum_i X_i n_{mi}}.$$

m_e и M_i – массы электронов и тяжелых частиц i , с которыми сталкиваются электроны. Соответствующие сечения $\sigma_{mi}(e)$ упругих столкновений и частоты столкновений с тяжелыми частицами i с соответствующими концентрациями n_i

$$v_{mi}(e) = \sigma_{mi}(e) \times (2e/m_e)^{0.5} \times n_i,$$

использовались для расчета энергетической зависимости коэффициентов D_e and C_e . При расчете интеграла неупругих столкновений электронов I_c [91,111] использовались сечения σ_j для различных процессов j , включающих возбуждение/девозбуждение вращательных и колебательных уровней молекул и электронных состояний частиц, ионизацию различных частиц газовой смеси. В результате численного решения уравнения (9) и осреднения по найденному энергетическому спектру электронов $n(e)$, коэффициенты скорости электронных реакций

$$k_j = \langle \sigma_j(e) \times (2e/m_e)^{0.5} \rangle \quad (10)$$

находились как функции E/N (или T_e) для характерной температуры T газа в плазменной области. Далее эти электронные коэффициенты k_j как функции T_e использовались в 2-D модели.

в) Расчет поглощенной плазмой СВЧ мощности и электронной температуры.

Поглощенную электронами в единице плазменного объема плотность мощности PW (в Вт см⁻³) как функцию приведенного поля E/N , концентрации электронов n_e , температуры газа T и давления p можно оценить в локальном приближении как [111,122]

$$PW \sim jE \sim en_e \mu_e N \times \left(\frac{E}{N}\right) \times E = e \times (\mu_e N) \times \left(\frac{E}{N}\right)^2 n_e \times \left(\frac{p}{kT}\right) \approx C(p, E/N) \frac{n_e}{T} \quad (11)$$

Здесь e , j и μ_e - заряд электрона, плотность электронного тока и подвижность электронов, соответственно, k – постоянная Больцмана. $C(p, E/N)$ – слабо варьируемая по плазменному объему функция, а полученная обратно пропорциональная зависимость $PW \sim 1/T$ является важным стабилизирующим фактором, способствующим удержанию плазмы от перегрева. Конкретные оценки по этой формуле приводятся далее в §6.5.

В 2-D модельных расчетах поглощаемая плотность мощности PW в каждой ячейке разностной сетки с данными локальными параметрами (E/N , n_e , T , p) и химическим составом газа рассчитывалась не по приближенной формуле (11), а непосредственно как сумма потерь и набора энергии электронов в различных процессах (упругое рассеяние электронов, возбуждение/девозбуждение различных состояний частиц, диссоциация, ионизация частиц) [111]:

$$PW = \sum_i k_i N_j n_e e_i \quad (12)$$

Здесь e_i – потеря ($e_i > 0$) или набор ($e_i < 0$) энергии электроном в i -ом процессе. В предположении слабонеоднородного распределения температуры электронов T_e (поля E/N), как это обсуждалась в предыдущем параграфе, и для заданной из эксперимента полной поглощаемой мощности P и размеров плазмы уравнения (9, 10, 12) позволяют определить T_e (и поля E/N), обеспечивающие интегральное соотношение

$$P = \int PW dV_{pl} \quad (13)$$

согласованно с расчетом состава и других параметров плазмы. Размеры плазмы (высота H_{pl} и радиус R_{pl} в случае цилиндрической плазменной области объемом $V_{pl} = \pi R_{pl}^2 H_{pl}$) брались из пространственно разрешенных OES данных и $H(n=2)$ профилей [112,113] Высоту (толщину) плазменной зоны можно также оценить приближенно по коэффициенту поглощения электромагнитной волны в плазме (§6.1). В процессе численного решения нестационарных уравнений модели (1-5) уровень значений электронной температуры плавно варьировался (увеличивался при $P > \int PW dV_{pl}$ и падал при $P < \int PW dV_{pl}$) для обеспечения поглощения заданной мощности P . На практике такой способ выхода на согласованное стационарное решение оказался весьма устойчивым, по достижении квазиравновесного уровня T_e далее с расчетным временем равенство (13) стабильно поддерживалось за счет медленно меняющихся T_e по мере изменения рассчитываемых состава и других параметров плазмы вплоть до выхода на стационарный уровень T_e .

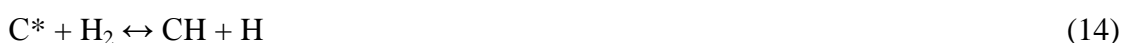
г) Граничные условия.

Для уравнений модели задавались стандартные граничные условия (ГУ) для температуры (для охлаждаемых водой стенок камеры предполагалась постоянная температура

$T_w=300$ К, температура подложки T_s , например, $T_s=973$ К, задавалась из эксперимента, температура поступающей рабочей смеси $T_{inlet}=300$ К) и для массовых потоков компонент (нулевые скорости на стенках, ненулевые в кольце газового ввода обеспечивающие экспериментальные расходы F_i рабочих компонент смеси, в выходном сечении – свободное вытекание). Температура подложки также оценивалась из баланса греющих потоков из плазмы (теплопроводностного потока и выделения энергии при адсорбции потока N атомов) и охлаждающих (теплопроводностного потока по газовому зазору 0.4 мм от тыльной стороны подложки к охлаждаемому водой основанию камеры и теплопроводности по кольцу-подложкодержателю) [123]. При постановке граничных условий на холодных стенках камеры (кварцевой верхней крышке и остальных металлических стенках с возможными углеродными осаждениями) предполагалось отсутствие реакций для компонент смеси, кроме N атомов, для которых предполагалась малая [152] вероятность гибели $\gamma_{wH}=0.001$ (рекомбинации в H_2). Впрочем, расчеты с большими γ_{wH} (например, $\gamma_{wH}=0.15$), характерными для чистых металлов [270], показали, что этот процесс не является важным в ГХОСВЧР реакторах, влияя лишь на распределение компонент в непосредственной близости от холодных стенок реактора [111].

ГУ на подложке и подложкодержателе. Как и в ранее рассмотренных реакторах, более существенными по влиянию на газовую фазу являются реакции компонент (и наиболее важная из них - гибель атомов N в реакциях адсорбции и рекомбинации) на горячих поверхностях - на подложке и подложкодержателе. При постановке ГУ на подложке для рассмотренного ограниченного набора реакционных компонент (N , H_2 и CH_x радикалы) использовался механизм поверхностных реакций роста алмазной пленки (раздел 2.1.3), приводивший к наиболее существенному для газовой фазы эффекту – заметному уменьшению $[N]$ на подложкой и подложкодержателем [29,48,111,183]. Расчет концентраций компонент в ближайшей к поверхности ячейке разностной сетки (на расстоянии $0.5dz$ от поверхности, где шаг сетки dz по оси z был 0.1 см для большинства расчетов) требует учета процессов на поверхности и в тонком пограничном слое [79,230] с толщиной, сравнимой или меньшей, чем dz . Учесть сложные неравновесные условия в таком слое в рамках 2-D модели представляется крайне затруднительным [79], поэтому в ГУ использовались газофазно-поверхностные реакции без учета погранслоя.

ГУ для N атомов. На поверхности подложки и подложкодержателя (как и в реакторах других типов, подраздел 2.3.1, и во многих других работах [8,28,33,48], и подобно реакциям на поверхности горячей нити (глава 3)) рассматриваются две основные обратимые реакции с участием радикальных сайтов C^* (свободных углеродных сайтов C^* алмазной пленки) и терминированных водородом сайтов CH на поверхности АП:





Для учета существенной гибели H атомов в этих реакциях использовалось, как и в работе [162], условие баланса диффузионного потока и гибели H на поверхности [118]:

$$D_H N ([H]_{ns}/[N]_{ns} - [H]_s/[N]) / (0.5dz) = \gamma(T_s, [H]_s, [H_2]_s) \times V_{TH} \times [H]_s / 4 \quad (16)$$

Здесь $[H]_s$ и $[H]_{ns}$ – концентрации H атомов непосредственно у поверхности ($z=0$) и в центре ближайшей к поверхности расчетной ячейке ($z=0.5dz$), соответственно, $[N]$ и $[N]_{ns}$ – соответствующие концентрации газа, V_{TH} – тепловая скорость атомов H у поверхности, и $\gamma(T_s, [H]_s, [H_2]_s)$ вероятность гибели H в реакциях (14,15). Зачастую на поверхности АП пренебрегают прямой реакцией (14) (диссоциацией H_2). Однако, как было показано в [28], учет диссоциации H_2 в выражении для γ , выведенном из уравнений кинетики (14,15), обеспечивает наблюдаемое в экспериментах [271] падение γ при высоких $T_s > 1200-1300$ К. Аналитическое решение уравнений кинетики реакций (14, -14, 15) с зависящими от температуры подложки T_s коэффициентами скоростей этих реакций [28,48] позволяет получить и использовать следующую формулу [28] для гибели H на поверхности подложки и подложкодержателя:

$$\gamma(T_s, [H]_s, [H_2]_s) \approx 0.83 / \{ 1 + 0.3 \exp(3430/T_s) + 0.1 \exp(-4420/T_s) [H_2]_s/[H]_s \} \quad (17)$$

ГУ для H_2 , Ar, He. Для основного газа H_2 и добавок инертных газов, слабо возмущаемых газовой и поверхностной химией, в 2-D модельных расчетах предполагалось постоянство мольных долей в промежутке $[0, 0.5dz]$: $[H_2]_s \approx [H_2]_{ns} T_{ns}/T_s$. Это условие учитывает скачок температуры газа $T_{ns}-T_s$ в этом промежутке, который в ГХОСВЧР может быть порядка нескольких сотен градусов [116].

ГУ для углеводородов C_yH_x . Для углеводородов, кроме прекурсоров алмаза $[CH_x]$, $x=0-3$, подложка и подложкодержатель предполагались инертными (нереакционными) поверхностями. Для $[CH_x]$, $x=0-3$, на подложке учитывалось их уход (встраивание) в АП, который, впрочем, не оказывал существенного влияния на $[CH_x]_{ns}$ при имеющихся скоростях G роста АП порядка нескольких микрон в час. Скорость G (в единицах мкм/час), выведенная из механизма роста АП (раздел 2.1.3), пропорциональна доле радикальных сайтов $F^* = [C^*]/([C^*] + [CH])$ на поверхности АП, концентрациям прекурсоров (в $см^{-3}$) и вероятностям β_x встраивания прекурсоров в АП

$$G_x \approx \beta_x \times 9.4 \times 10^{-14} \times T_{ns}^{0.5} \times [CH_x]_{ns} \times F^* \quad (18)$$

Она неплохо описывала экспериментальные скорости роста АП в разных ГХО реакторах с $\beta_3 \sim 0.035 + 0.35F^*$ для основного прекурсора – метила CH_3 и $\beta_0 \sim 0.35$ для атомов C, способных вносить вклад в рост АП в условиях сильной активации смеси (высокие газовые температуры и/или степени диссоциации водорода, раздел 2.3.3 и [48,119]).

Нестационарные уравнения (1-13) с граничными условиями решались численно с помощью явного консервативного разностного метода крупных частиц (метода сохранения баланса массы, частиц, импульсов и энергии в ячейке разностной сетки) [167], начиная с произвольных начальных условий и до установления стационарного режима. Характерный временной шаг был порядка $\Delta t=10-40$ нс. Как и в предыдущих главах (моделях других реакторов ГХО), использовались сдвинутые [167] равномерные сетки с постоянными шагами dz и dr порядка 1 мм с привязкой расчетных величин к центру ячеек (плотность, концентрация компонент, удельная энергия и температура газа) или границам (аксиальный импульс gu и скорость u со сдвигом по оси z от центра ячеек на $dz/2$, а радиальный импульс gv и скорость v со сдвигом по r от центра ячеек на $dr/2$). В результате решения уравнений модели определялись стационарные пространственные распределения температуры газа и электронов, скоростей газа, концентраций нейтральных и заряженных компонент смеси, скоростей плазмохимических реакций для различных режимов реактора (мощности P , давления p , состава рабочего газа). Таким образом достигается возможность восстановить целостную пространственную картину основных процессов, протекающих в реакторах ГХОСВЧР для осаждения АП, что и будет рассматриваться в последующих параграфах этой главы.

§6.3. Параметры плазмы и плазмохимические процессы, пространственный механизм конверсии углеводородов и распределения компонент в базовых условиях осаждения микрокристаллических АП (МКАП)

Представление результатов расчетов и их сравнение с экспериментальными CRDS и OES результатами Бристольской группы М. Ашфолда для различных смесей имеет смысл начать с базового режима и типичной для осаждения МКАП смеси 4.4%CH₄/7% Ar/H₂ и базовых параметров реактора $p=150$ Тор, $P=1500$ Вт, полный расход $F=565$ sccm. Этот режим был также исходным для экспериментальных серий при систематическом варьировании параметров реактора. Далее в параграфе §6.4 будут рассмотрены эффекты вариации доли метана на примере смеси с пятикратно уменьшенным процентом CH₄ (0.88%CH₄/7% Ar/H₂) и безуглеводородной смеси (7% Ar/H₂) и, для базовой смеси, эффекты варьирования давления газа и мощности СВЧ разряда.

Во всех этих расчетах предполагался 5% спад температуры электронов T_e по оси z от максимума при $z_{T_{max}}=0.15$ см до минимума на верхней границе $z_{top}=H_{pl}$. В объеме плазмы в радиальном направлении T_e была постоянной. Расчеты с другими градиентами T_e в диапазоне 0-10% показали, что в зависимости от этого градиента наблюдаются небольшие смещения максимумов линейных концентраций компонент (особенно наиболее чувствительных к плазменной активации, например, {H(n=2,3)}) и 5% градиент обеспечивал наилучшее согласие

с экспериментальным профилем $\{N(n=2)\}$. Далее, говоря о температуре электронов T_e , будем иметь в виду ее значение в центре плазменной области ($r=0, z=z_{top}/2$).

Расчеты по 2-D модели стартовали в начальный момент времени $t=0$ с произвольных начальных условий невозбужденной газовой смеси и велись до физического времени t_{steady} , когда устанавливались практически стационарные распределения температуры газа и концентраций компонент в реакторе. Время t_{steady} установления близкого к стационару режима порядка нескольких секунд оказалось даже меньше времени полной смены газа в реакторе $t_{flow}=V_{reactor}/(F[sccm] \times 760 / (60 \times p))$ ($t_{flow} \sim 10$ с для базовых параметров $p=150$ Torr, расхода $F=565$ sccm и объема реактора $V_{reactor} \approx \pi R_r^2 h_r \approx 700$ см³). Установившиеся скорости газа v, u почти всюду не превышали 10 см/с, так что пространственный перенос компонент реакционной смеси в основном обеспечивали процессы диффузии и термодиффузии.

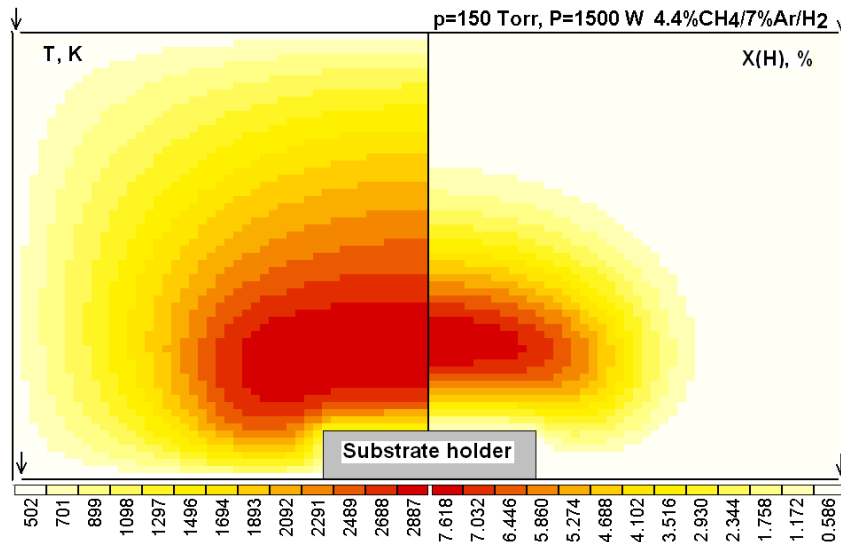


Рис. 6.2. Расчетные 2-D(r,z) распределения температуры газа T (левая половина рисунка) и мольной доли атомов N атомов $X(H)$ с максимальными $T_{max} \approx 2890$ К и $X_H^{max} \approx 0.076$ для базовых условий реактора и смеси 4.4% $CH_4/7\%$ Ar/ H_2 .

Для понимания и описания сложного механизма активации рабочей смеси СВЧР необходимо для начала дать более конкретное представление о характерных параметрах плазмы и основных плазмохимических процессах. По описанной выше 2-D модели (36 компонент и ~ 250 реакций) были рассчитаны стационарные (r,z) распределения температуры газа и концентраций компонент для базовых параметров ($p=150$ Torr, $P=1500$ Вт, полный расход $F=565$ sccm) и смесей с различной долей метана (0-4.4%) $CH_4/7\%$ Ar/ H_2 . Некоторые из этих распределений представлены на рис. 6.2-6.4 для типичных условий осаждения МКАП (для базовой смеси 4.4% $CH_4/7\%$ Ar/ H_2). На рис. 6.2 приведены распределения температуры газа T (левая половина рисунка) и мольной доли $X(H)$ атомов N с максимальной температурой $T_{max} \approx 2890$ К, $X_H^{max} \approx 0.076$ и $[N] \approx 3.8 \times 10^{16}$ см⁻³ в приосевой области ($r=0, z \approx 1.15-1.25$ см) чуть выше центра плазменной области. Положение плазменной области ($r \sim 0-3.2$ см, $z \sim 0-1.8$ см) и

распределения концентрации электронов n_e (левая половина) и возбужденного водорода $H(n=2)$ (компоненты, важной для детектирования границ плазмы по измеряемым CRDS профилям и ее возможного вклада в ионизацию) видны из рис. 6.3. Несмотря на видимый рост n_e и удельной плотности поглощенной мощности PW с уменьшением z (рис. 6.4), главным образом вследствие 5% роста T_e с уменьшением z , максимумы T и X_H (рис. 6.2) смещены в противоположном направлении (вверх), что обусловлено серьезным охлаждающим эффектом подложки. Как видно из аксиальных профилей концентраций (для $r=0$) на рис. 6.4, наблюдается систематическая разница в положении максимумов компонент с преимущественно плазменными источниками (чувствительных к n_e и T_e , например, электронно-возбужденных компонент) и компонент, более чувствительных к газовой температуре T , например, H , CH , C_2 , C_2H .

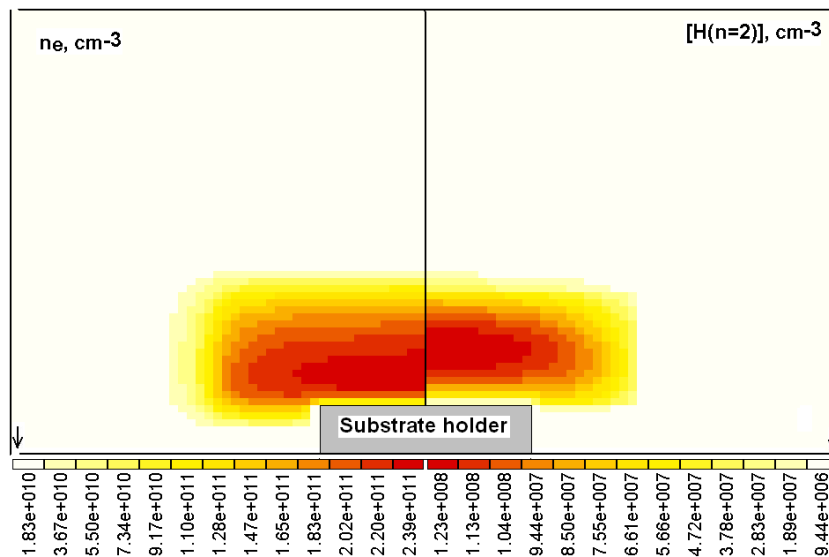


Рис. 6.3. Расчетные 2-D(r,z) распределения концентраций электронов и $H(n=2)$ для базовых условий реактора и смеси 4.4% $CH_4/7\%$ Ar/H_2 .

Рассмотрим сейчас более детально основные процессы, приводящие к таким распределениям и характерным уровням T и концентраций компонент n_i . Как уже упоминалось выше, локальный уровень концентраций плазмы $n_e \approx \sum n_i$ (здесь сумма по всем ионам квазинейтральной плазмы) устанавливается главным образом в результате баланса скоростей ионизации C_xH_y , H_2 , экспоненциально резко зависящих от температуры электронов T_e (приведенного поля E/N), и гибели зарядов в реакциях диссоциативной рекомбинации основных ионов $C_xH_y^+$ с электронами. Коэффициент рекомбинации $k(C_2H_2^+ + e)$ был получен из сечений [248] для нашей расчетной ФРЭЭ и, с учетом падения k с температурой газа [54,250], далее в горячей плазменной области ($T \sim 3000$ К) использовалась следующая зависимость $k(C_2H_2^+ + e) = 3.5 \times 10^{-8} / T_e^{0.68}$ cm^3/c , T_e в эВ. Без точного знания ионного состава, возможного наличия более сложных $C_xH_y^+$ ионов, выражение для $k(C_2H_2^+ + e)$ следует рассматривать как

характерную скорость рекомбинации в рассматриваемой горячей Н/С/Аг плазме. Эффект ее вариации в широких пределах в похожей плазме разряда постоянного тока не вызывал значительных изменений результатов (параграф 4.2). Из-за резкой зависимости $n_e(T_e)$ ($n_e(E/N)$) в процессе счета быстро устанавливаются квазиравновесные уровни n_e , T_e , E/N , обеспечивающие поглощение заданной мощности в заданном плазменном объеме.

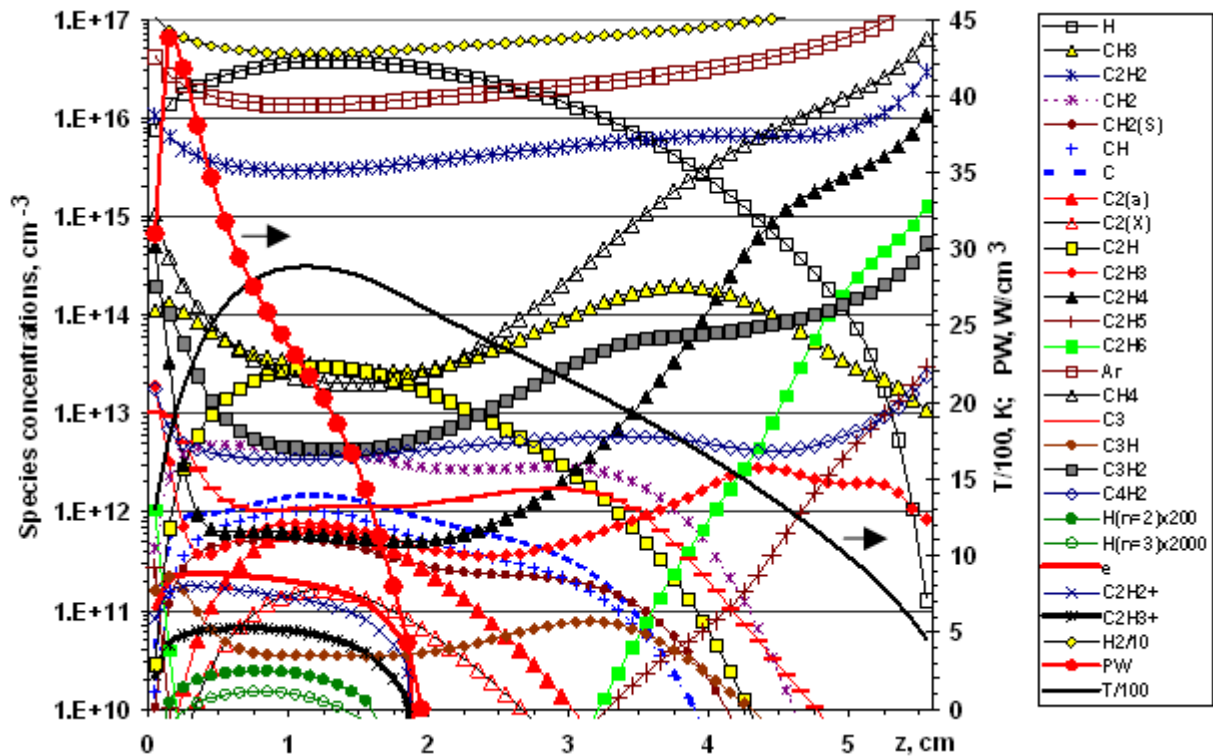


Рис. 6.4. Расчетные аксиальные профили ($r=0$, z) концентраций компонент (левая ось), температуры газа T и удельной поглощаемой мощности PW (правая ось) для базовых условий реактора и смеси 4.4% $\text{CH}_4/7\%$ Ar/H_2 , z - расстояние от подложки

Каналы трансформации поглощенной мощности и энергетический баланс плазмы.

Расчеты показывают [111], что подавляющая часть (>85%) поглощенной электронами СВЧ мощности тратится на колебательное и вращательное возбуждение молекул H_2 . Таблица 6.1 дает представление об основных механизмах плазменной активации смеси. В ней приведены скорости и коэффициенты скоростей реакций, а также доли потерь энергии электронов в различных процессах (в % по отношению к полной удельной поглощенной мощности PW) в центральном ядре (в точке $r=0$, $z=1.05$ см) плазменной области. Как видно, энергетические доли колебательного возбуждения H_2 составляют ~63% (с учетом ~15.5% возвращающейся электронам обратно энергии в реакциях второго рода с $\text{H}_2(v>0)$), ~1.4% - на колебательное возбуждение C_2H_2 , ~23.7% - на вращательное возбуждение H_2 , ~10% - на упругие потери электронов в столкновениях с H_2 (~9%) и H (~1%), ~1.4% на диссоциацию H_2 , ~0.1% на диссоциацию C_2H_2 , менее 0.5% - на электронное возбуждение H_2 и H и менее 0.01% - на

ионизацию, в основном, C_2H_2 , H_2 и H . Аксиальный профиль удельной поглощаемой мощности $PW(r=0, z)$ (рис. 6.4), имеет максимум ~ 44 Вт/см³ в $z_{Tmax}=0.15$ см от подложки и далее спадает с ростом z , достигая в центре плазменной зоны значения $\sim 20-30$ Вт/см³.

Таблица 6.1. Скорости, коэффициенты скоростей и энергетические доли потерь энергии электронов наиболее важных плазмохимических реакций в центре плазменной области ($r=0$, $z=1.05$ см) с плазменными параметрами: температурой электронов $T_e=1.28$ эВ и газа $T=2884$ К, концентрацией электронов $n_e=1.95 \times 10^{11}$ см⁻³ и удельной мощностью $PW \approx 23$ Вт/см³. Базовые условия $p=150$ Торр, $P=1500$ Вт, полный расход газа $F=565$ сссм, смесь 4.4% $CH_4/7\%$ Ar/H_2 .

i	($r=0$, $z=1.05$ см)	Скорость реакции R_i , см ⁻³ с ⁻¹	Коэффициент скорости k_i , см ³ с ⁻¹ или с ⁻¹	Энергетическая доля процесса в % от удельной мощности PW
	Колебательное и вращательное возбуждение/девозбуж., упругие столкновения, V-T релаксация			
1	$H_2(v=0) + e \rightarrow H_2(v=1) + e$	1.89×10^{20}	2.43×10^{-9}	78.4
2	$H_2(v=1) + e \rightarrow H_2(v=0) + e$	3.73×10^{19}	3.82×10^{-9}	-15.5
3	$C_2H_2(v) + e \leftrightarrow C_2H_2(v+1) + e$	7.57×10^{18}	1.34×10^{-8}	1.39
4	$H_2(J) + e \leftrightarrow H_2(J+2) + e$, rotations	5.53×10^{20}	6.32×10^{-9}	23.7
5	$H_2 + e \rightarrow H_2 + e$, elastic	1.26×10^{22}	1.44×10^{-7}	9.06
	$H + e \rightarrow H + e$, elastic	6.82×10^{20}	9.42×10^{-8}	0.98
	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2 + e$, elastic	1.12×10^{20}	1.98×10^{-7}	0.006
6	$H_2(v=1) + H \rightarrow H_2(v=0) + H$	1.244×10^{23}	6.68×10^{-11}	
7	$H_2(v=0) + H \rightarrow H_2(v=1) + H$	1.243×10^{23}	8.39×10^{-12}	
	Диссоциация			
8	$H_2 + H_2 \rightarrow H + H + H_2$	1.27×10^{19}	6.28×10^{-17}	
	$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	1.29×10^{18}	2.08×10^{-33}	
9	$H_2 + e \rightarrow H + H + e$	4.42×10^{17}	5.06×10^{-12}	1.43
10	$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	6.15×10^{13}	1.35×10^{-11}	
11	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$	2.00×10^{16}	3.56×10^{-11}	0.08
12	$C_2H + e \rightarrow C_2 + H + e$	2.01×10^{14}	3.56×10^{-11}	
13	$CH_3 + e \rightarrow CH_2 + H + e$	6.45×10^{13}	1.01×10^{-11}	
	Ионизация			
14	$Ar + e \rightarrow Ar^+ + e + e$	5.23×10^{12}	1.98×10^{-15}	
15	$Ar^* + e \rightarrow Ar^+ + e + e$	5.70×10^{10}	4.02×10^{-10}	
16	$H_2^* + e \rightarrow H_2^+ + e + e$	9.65×10^{10}	3.98×10^{-10}	
17	$H + e \rightarrow H^+ + e + e$	1.09×10^{14}	1.51×10^{-14}	
18	$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + e + e$	1.56×10^{14}	1.78×10^{-15}	0.002
19	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^+ + e + e$	8.32×10^{14}	1.44×10^{-12}	0.007
20	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e$	5.17×10^{13}	9.95×10^{-13}	
21	$H(n=2) + Ar \rightarrow ArH^+ + e$	7.81×10^{11}	4.98×10^{-13}	
22	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e$	5.22×10^{13}	1.66×10^{-11}	
23	$Ar^* + C_2H_2 \rightarrow Ar + C_2H_2^+ + e$	6.98×10^{12}	3.32×10^{-11}	
24	$H_2^* + C_2H_2 \rightarrow H_2 + C_2H_2^+ + e$	2.98×10^{13}	8.30×10^{-12}	
	Рекомбинация электр.-ионная			
25	$H_3^+ + e \rightarrow H_2 + H(n=2)$	7.04×10^{09}	4.80×10^{-10}	
26	$C_2H_2^+ + e \rightarrow C_2H + H$ $\rightarrow C_2 + H + H$	7.79×10^{14} 2.89×10^{14}	1.84×10^{-8} 1.11×10^{-8}	
27	$C_2H_3^+ + e \rightarrow C_2H_2 + H$ $\rightarrow C_2H + H + H$	1.16×10^{14} 2.37×10^{14}	9.67×10^{-9} 1.99×10^{-8}	

	Возбуждение/девозбуждение электронных состояний			
28	$H_2 + e \rightarrow H_2^* + e$	2.49×10^{16}	2.85×10^{-13}	0.201
29	$Ar + e \rightarrow e + Ar^*$	5.92×10^{14}	2.24×10^{-13}	0.0047
30	$Ar + e \rightarrow e + Ar^{**}$	4.12×10^{14}	1.56×10^{-13}	0.0033
31	$Ar^* + H \rightarrow H(n=2) + Ar$	5.39×10^{14}	1.99×10^{-10}	
32	$Ar^{**} + H \rightarrow H(n=2) + Ar$	8.03×10^{13}	1.99×10^{-10}	
33	$H(n=2) + e \rightarrow H(n=3) + e$	2.17×10^{11}	9.63×10^{-9}	
34	$H(n=3) + e \rightarrow H(n=2) + e$	6.84×10^{10}	5.01×10^{-8}	
35	$H + e \rightarrow H(n=2) + e$	2.89×10^{16}	4.00×10^{-12}	0.201
36	$H(n=2) + e \rightarrow H + e$	4.42×10^{11}	1.96×10^{-8}	
37	$H + e \rightarrow H(n=3) + e$	5.89×10^{14}	8.14×10^{-14}	0.005
38	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H + H + H$	8.62×10^{14}	1.66×10^{-11}	
39	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H + H + H$	5.22×10^{13}	1.66×10^{-11}	
	Излучение		$A\theta, c^{-1}$	
40	$H(n=3) \rightarrow H(n=2) + h\nu$	3.08×10^{14}	4.40×10^7	
41	$H(n=2) \rightarrow H(n=1) + h\nu$	2.89×10^{16}	2.50×10^8	
42	$H(n=3) \rightarrow H(n=1) + h\nu$	1.75×10^{14}	2.50×10^7	
43	$H_2^* \rightarrow H_2 + h\nu$	2.49×10^{16}	2.00×10^7	
44	$Ar^{**} \rightarrow Ar + h\nu$	3.25×10^{14}	3.00×10^7	
	Конверсия ионов			
45	$Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$	4.68×10^{12}	1.20×10^{-9}	
46	$Ar^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + Ar$	5.49×10^{11}	1.40×10^{-10}	
47	$Ar^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+ + Ar$	1.01×10^{10}	4.00×10^{-10}	
48	$ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$	1.53×10^{14}	4.98×10^{-10}	
49	$H^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+ + H$	1.09×10^{14}	2.00×10^{-9}	
50	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	1.49×10^{14}	1.99×10^{-9}	
51	$H_2^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H$	2.72×10^{12}	1.20×10^{-9}	
52	$H_2^+ + C_2H_2 \rightarrow H_2 + C_2H_2^+$	2.32×10^{12}	4.82×10^{-9}	
53	$H_2^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3^+ + H$	2.32×10^{12}	4.82×10^{-9}	
54	$H_3^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H_2$	9.13×10^{13}	8.93×10^{-11}	
55	$H_3^+ + C_2H_2 \rightarrow H_2 + C_2H_3^+$	4.23×10^{14}	1.94×10^{-9}	

Быстрая $V \rightarrow T$ и $R \rightarrow T$ релаксация колебательно-вращательных уровней молекул H_2 и C_2H_2 (доминирующей в плазме углеводородной компоненты) в основном 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 . Анализ (Таблица 6.1) скоростей $V \rightarrow T$ релаксации и процессов упругих столкновений, на порядки превышающих накачку колебаний электронным ударом (посредством прилипания и последующего распада отрицательного иона [54]) и в экзотермических химических реакциях, делает затруднительным отрыв температур компонент $T_{C_xH_y} \approx T_{H_2} \approx T_H \approx T_{vibr}$. Здесь колебательная температура H_2 T_{vibr} должна быть почти в равновесии с температурой атомов водорода T_H : ввиду быстрого обмена $V \leftrightarrow T$ (реакции 6,7) более медленное возбуждение/девозбуждение колебаний электронным ударом (реакции 1,2 в Таблице 6.1) накачивает как T_{vibr} , так и T_H . Однако экспериментально в рассматриваемых условиях с помощью CRDS метода детектировалась (по Доплеровскому профилю поглощения в Balmer- α линии) повышенная температура возбужденного водорода $H(n=2)$ $T_{H^*} \sim 4750$ К при газовой

температуре $T \sim 2900$ К [111,112]. Анализ возможных причин уширенного профиля σ_{23} Balmer- α линии поглощения $H(n=2) \rightarrow H(n=3)$ показывает, что такое уширение может быть объяснено уменьшением концентрации поглотителей $H(n=2)$ в канале лазерного луча (режим насыщения по лазерной интенсивности I_{cavity}) [123]. Максимальное уменьшение $H(n=2)$ порядка 30% для частоты лазерного излучения, соответствующей центру Balmer- α линии w_0 , 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) [123].

В эксперименте режим насыщения нелегко распознать, поскольку интенсивность лазерного излучения I_{cavity} между зеркалами зависит от множества факторов (пропускание зеркала, его геометрии, площади сечения луча и т.д.) и известна лишь весьма приблизительно. Из уравнения баланса для $H(n=2)$ в лазерном луче можно легко показать, что заметная часть концентрации $H(n=2)$ может перекачиваться в области луча на уровень $H(n=3)$ за счет поглощения лазерного излучения и эта часть будет зависеть от отношения $I_{\text{cavity}}(w) \sigma_{23}(w) / (A_{21} \theta)$. Здесь $A_{21} = (4/6) \times 6.26 \times 10^8 = 4.7 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ – коэффициент скорости радиационного распада $n=2 \rightarrow n=1$, θ – фактор ускользания (escape factor) фотона из области лазерного луча. Анализ уравнений для устанавливающихся в лазерном луче и вне его концентраций $H(n=2,3)$ показывает, что требуемое 30% уменьшение $[H(n=2)]$ мы будем иметь для значения $I_{\text{cavity}}(w_0) \sigma_{23}(w_0) / (A_{21} \theta) \sim 1$. Одним из факторов, указывающим на насыщение (уменьшение концентрации поглотителей из-за лазерного излучения), является аномальная ширина Доплеровской линии поглощения, не соответствующая средней температуре поглотителей, например, явно превышающей максимальную газовую температуру $T_{\text{Doppler}}(H) = 4750$ К, а также $T_{\text{Doppler}}(B) = 4500$ К для атомов бора в H/B/C/Ar смесях, где детектировалось насыщение при сравнении поглощения в двух атомных линиях бора (§6.6 и [121]). Поскольку линейная плотность $\{H(n=2)\}$ и $\{B\}$ в CRDS методе находилась из интеграла по всему профилю линии поглощения, то реальное занижение $\{H(n=2)\}$ и $\{B\}$ в данных экспериментах было некоторым средним между максимальным 30% в центре линии и нулевым в крыльях (реально, порядка 15-20%). Для молекулярных компонент (C_2 , CH) аномальных Доплеровских уширений не наблюдалось в эксперименте, что косвенно указывает на слабое возмущение концентраций поглотителей и отсутствие необходимости коррекции измеренных линейных плотностей. Однако, при использовании метода CRDS следует помнить об изложенном выше эффекте и проверять возможное занижение измеряемых линейных плотностей, которое может быть существенным при больших интенсивностях I_{cavity} лазерного излучения в полости (например, при $I_{\text{cavity}}(w_0) \sigma_{23}(w_0) \gg A_{21}$ для $\{H(n=2)\}$).

2-D модель позволяет проследить дальнейшую трансформацию энергии СВЧ поля, потраченную через электронную подсистему на активацию газовой смеси. Большая часть этой энергии напрямую посредством $V \rightarrow T$ релаксации идет на нагрев газа (поддержание высоких газовых температур T) и далее отводится газовой теплопроводностью к стенкам реактора в следующих долях: ~44.3% на нижнюю стенку реактора, ~10.2% на верхнюю стенку (кварцевое окно), ~19.8% на боковые стенки цилиндрического реактора, ~18.4% на подложку и торцевую поверхность подложкодержателя, ~7.3% на его боковую стенку. Такая серьезная и систематическая, наблюдаемая в разных смесях и ГХОСВЧР реакторах [122,123], асимметрия потоков энергии на нижнюю и верхнюю стенки реактора, обусловленная смещением плазменной области вниз от центра реактора, делает затруднительным экспериментальные попытки измерение вклада потока Н атомов в нагрев подложки по разности этих потоков.

Существенно меньшая часть поглощенной энергии СВЧ поля идет на химические трансформации компонент [111,123] (изначально, главным образом, на термическую диссоциацию H_2 , реакция 8 Таблицы 6.1) и еще меньше на радиационное излучение (реакции 40-44 Таблицы 6.1, с перепоглощением в резонансных линиях основных компонент). Как упоминалась выше, образующийся атомарный водород является основным инициатором последующих химических трансформаций углеводородов в газовой фазе, активации поверхности растущей АП пленки (создания радикальных сайтов C^* в реакциях $CN + H \leftrightarrow C^* + H_2$) и нагрева подложки (при его адсорбции на радикальном сайте $C^* + H \leftrightarrow CH$). Однако доля Н в нагреве подложки далеко не основная (~5.8 Вт/см²), что составляет порядка 14.5% от среднего вклада теплопроводностного потока ~38 Вт/см² в нагрев подложки и подложкодержателя.

Ионизация, рекомбинация, ионная конверсия, возбуждение электронных уровней и диссоциация. Как видно из Таблицы 6.1, основными процессами ионизации газа в рассматриваемой базовой смеси является ионизация прямым электронным ударом C_2H_2 (основной углеводород с низким потенциалом ионизации $I_{C_2H_2} = 11.4$ эВ), H_2 ($I_{H_2} = 15.43$ эВ) и Н ($I_H = 13.6$ эВ). Вклад остальных ионизационных процессов (в том числе с участием электронно-возбужденных частиц) не превышает 12% от полной скорости ионизации $1.23 \times 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Здесь есть неясность и противоречивые данные в литературе [272,273] по поводу реакции 20, которая с большим коэффициентом скорости $k = 2.8 \times 10^{-11} T^{0.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ была основной ионизацией в работах [96,105]. Результаты расчетов различных смесей Бристольского реактора [111], а также анализ других разрядных смесей [274], показали, что допустимый k должен быть существенно меньше, чем $k = 2.8 \times 10^{-11} T^{0.5}$, дающий значение $1.5 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при $T = 2900$ К. В настоящих расчетах использовался коэффициент $k = 1.66 \times 10^{-11} \exp(-8117/T) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [111] для реакции (20).

Производимые ионы H^+ , H_2^+ быстро конвертируются в C_2H_2^+ и C_2H_3^+ в реакциях ионной конверсии (Таблица 6.1). Основные в данной схеме ионы C_2H_2^+ и C_2H_3^+ могут в свою очередь конвертироваться в более сложные ионы C_xH_y^+ в конкуренции с реакциями их обратного термического развала. Однако, даже если основным ионом будет какой-либо более сложный ион C_xH_y^+ , это не внесет существенных возмущений в расчетные результаты (как отмечалось в параграфе 4.2) при сравнимых коэффициентах электрон-ионной рекомбинации для ионов C_2H_2^+ , C_2H_3^+ и ионов C_xH_y^+ . Диссоциативная электрон-ионная рекомбинация (реакции 25-27 Таблицы 6.1) находится в небольшом локальном дисбалансе с суммарной скоростью ионизации, компенсируемом за счет диффузионного стока или притока зарядов в данное место плазменной области.

Из реакций возбуждения электронных состояний следует отметить возбуждение прямым электронным ударом атомов H и Ar (с последующим их радиационным распадом или передачей энергии возбуждения на диссоциацию и/или ионизацию основных компонент смеси, Таблица 6.1), молекул H_2 (и дальнейшим радиационным распадом эффективного синглетного уровня H_2^*). Для плазменной диссоциации H_2 (реакция 9) предполагался механизм Фелпса [259]: возбуждение триплетных уровней H_2 с их радиационным распадом в разлетное состояние $b^3\Sigma$. Стоит отметить, что термический источник атомов H в рассматриваемых реакторах ГХОСВЧР доминирует над плазменным в горячей плазменной области с температурой $T > 2600\text{-}2700$ К.

Основные механизмы и пространственные области конверсия углеводородных компонент. Имея представления о плазменных параметрах, процессах и пространственных распределениях газовой температуры и концентрации важнейшего (для химической активации смеси) радикала – атомного водорода, с помощью 2-D модели можно разобраться и воспроизвести картину сложного механизма конверсии углеводородных компонент и его пространственной структуры во всем объеме реактора ГХОСВЧР. Рис. 6.4 дает представление о значениях концентраций компонент рабочей смеси и их осевых ($r=0, z$) профилях в плазме ($z \leq 1.8$ см) и вне плазмы ($z > 1.8$ см). Но как получаются такие распределения можно понять, только проследив во всем объеме реактора конверсию углеводородов, начиная с исходного CH_4 , поступающего вместе с H_2 и Ar в холодный верхний угол реактора вблизи кварцевого окна и цилиндрической стенки реактора.

На рис. 6.5 приведены 2-D распределения мольных долей метана и ацетилена для базовых условий. Три области отмечены на правой панели: центральная, горячая плазменная зона **A**, и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C**, с различными характерными T , X_{H} и направленностью конверсий C_xH_y . В средней зоне **B**, при температурах $1400 < T < 2200$ К, метан, разлагаясь на CH_x радикалы в H -сдвиговых реакциях, конвертируется в C_2H_2 [114]. Это конверсия сопровождается значительным потреблением H атомов (порядка четырех атомов на

конверсию $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$). Обратная конверсия $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$ происходит в зоне С, при газовых температурах $500 < T < 1400$ К и не потребляет в итоге Н атомы, хотя они и играют ключевую роль в этой многоступенчатой конверсии, выступая в роли своеобразного катализатора.

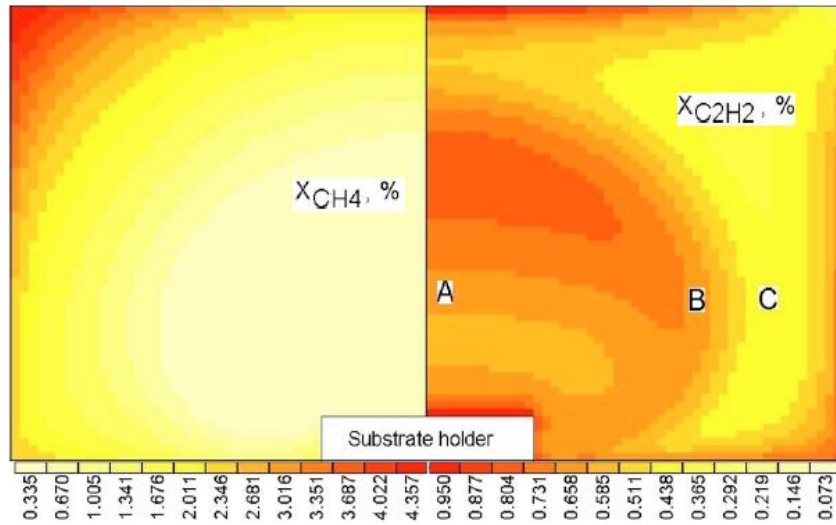


Рис. 6.5. Расчетные 2-D(r,z) распределения мольных долей (в %) CH_4 и C_2H_2 для базовых условий реактора и смеси 4.4% CH_4 /7% Ar/H_2 . Три области А, В и С различного характера преимущественных конверсий углеводородов отмечены на правой панели.

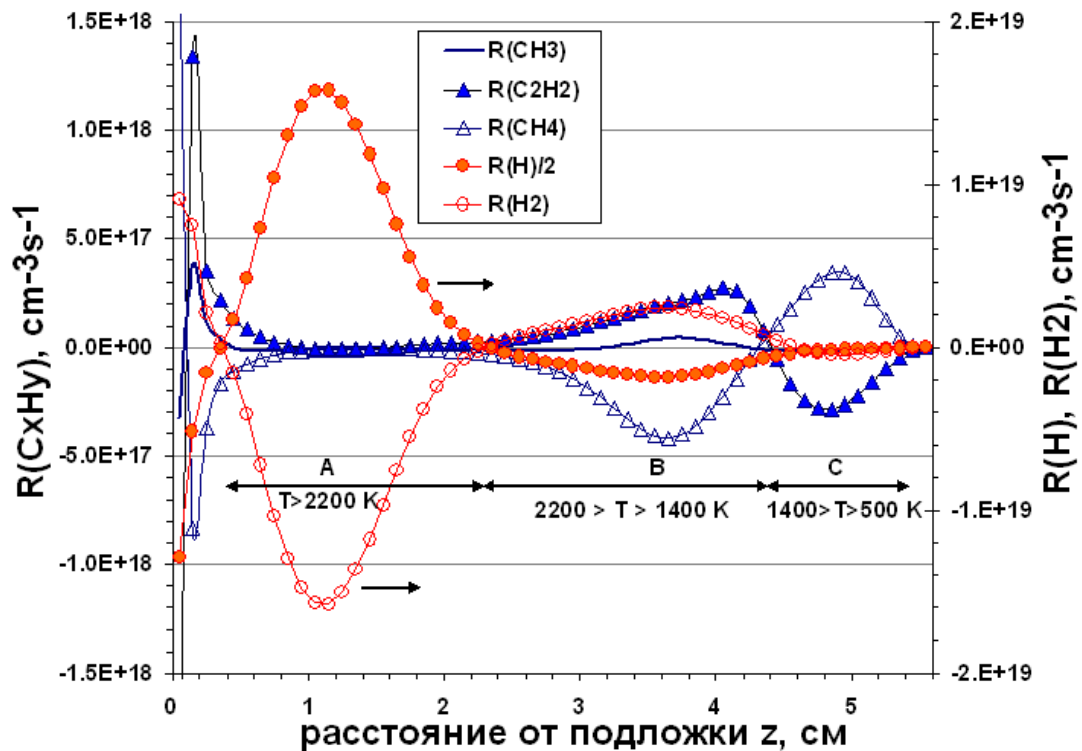


Рис. 6.6. Аксиальные ($r=0, z$) профили нетто-скоростей $S_i - L_i n_i$ (сумма реакций производства S_i минус сумма скоростей реакций гибели $L_i n_i$ компоненты i) для основных компонент в базовом режиме реактора ГХОСВЧР, смесь 4.4% CH_4 /7% Ar/H_2 .

Таблица 6.2. Основные стадии (ключевые реакции со скоростями $>10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) механизма конверсии метана в ацетилен ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$) в зоне **В** (в точке ($r=0, z = 3.5 \text{ см}$) с температурой $T \sim 1900 \text{ К}$) для базовых параметров реактора и смеси 4.4% $\text{CH}_4/7\% \text{ Ar}/\text{H}_2$.

	Реакция	Скорость реакции, $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	Скорость нетто-конверсии, $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
1	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	7.28×10^{19}	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3;$ 2.5×10^{17}
2	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	7.14×10^{19}	
3	$\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (+\text{M})$	1.20×10^{18}	
4	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$	5.24×10^{18}	$\text{CH}_3 \rightarrow {}^{1/3}\text{CH}_2;$ 1.6×10^{17}
5	${}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	5.11×10^{18}	
6	${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	2.97×10^{17}	
7	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$	3.27×10^{17}	
8	${}^1\text{CH}_2 (+\text{M}) \rightarrow {}^3\text{CH}_2 (+\text{M})$	1.89×10^{18}	
9	${}^3\text{CH}_2 (+\text{M}) \rightarrow {}^1\text{CH}_2 (+\text{M})$	1.76×10^{18}	${}^1\text{CH}_2 \rightarrow {}^3\text{CH}_2;$ 1.3×10^{17}
10	${}^3\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.35×10^{17}	$\text{CH}_x + \text{CH}_y \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4;$ 1.35×10^{17}
11	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.53×10^{18}	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3;$ 2.1×10^{17}
12	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	1.32×10^{18}	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2;$ 2.1×10^{17}
13	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2.36×10^{17}	
14	$\text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M})$	7.14×10^{17}	
15	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$	7.40×10^{17}	

Количественную и пространственную картину этих конверсий (положение и размеры зон **А**, **В** и **С**) можно видеть на рис. 6.6 для нетто-скоростей $S_i - L_i n_i$ (сумма скоростей реакций производства S_i минус сумма скоростей реакций гибели $L_i n_i$ компоненты i) – областей источников ($S_i - L_i n_i > 0$) или стоков ($S_i - L_i n_i < 0$) основных компонент. Основные реакции, обеспечивающие эти конверсии (источники или стоки компонент), и типичные скорости этих реакций приведены в Таблицах 6.2 и 6.3 для зон **В** и **С**, соответственно. Эти таблицы дают достаточно полную картину взаимных конверсий углеводородных компонент в разных зонах реактора и детально объясняют известный факт [99,114] слабой зависимости результатов осаждения МКАП от сорта исходного углеводорода в рабочей смеси (все определяется лишь отношением С/Н содержания компонент в исходной смеси [114]).

Таблица 6.3. Основные стадии (ключевые реакции со скоростями $>10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) механизма конверсии ацетилена в метан ($\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$) в зоне **С** (в точке ($r=0, z = 4.8 \text{ см}$) с температурой $T \sim 1140 \text{ К}$) для базовых параметров реактора и смеси 4.4% $\text{CH}_4/7\% \text{ Ar}/\text{H}_2$.

	Реакция	Скорость реакции $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	Скорость нетто-конверсии, $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$
1	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$	2.32×10^{17}	$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3;$ 2.1×10^{17}
2	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	2.78×10^{17}	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4;$ 2.1×10^{17}
3	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$	1.54×10^{17}	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5;$ 1.3×10^{17}
4	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1.42×10^{17}	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{CH}_3;$ 1.4×10^{17}
5	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	1.00×10^{18}	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4;$ 2.1×10^{17}
6	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	7.93×10^{17}	

Перейдем теперь к горячей плазменной зоне **A**, определяющей в том числе и потоки радикалов на подложку (скорость роста AP), и демонстрирующей значительные нетто-скорости S_i-L_i/n_i только для H атомов (источник) и H₂ (сток), как видно из рис. 6.6. Только 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). В горячей центральной части имеется близкое к равновесному распределение компонент в группах C₁ (C₁H_x (x=0-4)) и C₂ (C₂H_y (y=0-6)), зависящее главным образом от локальных [H], [H₂], T и термодинамических данных компонент (теплоемкости C_p , энтропии S и энтальпии образования компоненты ΔH_f°). Большинство наиболее быстрых реакций (H-сдвиговых, реакций рекомбинации/термического разложения) [33,112,114] находятся в балансе (равновесии) со своими обратными реакциями (как это видно из Таблицы 6.4) и поэтому распределение [C_xH_y] определяются термодинамическими данными (хорошо известными для основных рассматриваемых компонент), и слабо зависит от используемых коэффициентов скоростей прямых реакций (скорости обратных реакций рассчитываются по термодинамическим данным реагентов и продуктов реакций).

Таблица 6.4. Реакции конверсии углеводородов, скорости прямых (R_i) и обратных (R_{-i}) реакций и коэффициенты скоростей прямых (k_i) и обратных (k_{-i}) реакций в зоне **A** (в точке ($r=0, z = 1.05$ см) с температурой $T=2884$ К, $[H]=3.715 \times 10^{16}$ см⁻³, $[H_2]=4.488 \times 10^{17}$ см⁻³) для базовых параметров реактора и смеси 4.4%CH₄/7%Ar/H₂. Размерность коэффициентов скоростей k : с⁻¹ (для одночастичных реакций), см³с⁻¹ (для двухчастичных реакций), см⁶с⁻¹ (для трехчастичных реакций). Зависимость от давления для реакций с третьим телом М учитывалась как в GRI Mech 3.0 механизме. Концентрация [M] входит в приведенные коэффициенты, например, размерность k_{-3} [с⁻¹], а k_3 [см³с⁻¹].

i	Реакции	$R_i, \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	$R_{-i}, \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	k_i	k_{-i}
1	H+CH <=> C+H2	1.06E+19	1.06E+19	2.74E-10	1.63E-11
2	H+CH2(S) <=> CH+H2	9.79E+17	9.83E+17	4.98E-11	2.10E-12
3	H+CH3(+M) <=> CH4(+M)	1.51E+17	1.45E+18	1.24E-13	6.19E+04
4	H+CH4 <=> CH3+H2	5.79E+19	5.92E+19	6.66E-11	4.04E-12
5	H+C2H2(+M) <=> C2H3(+M)	1.66E+17	9.73E+17	1.54E-15	1.28E+06
6	H+C2H3 <=> H2+C2H2	1.41E+18	2.36E+18	4.98E-11	1.82E-15
7	H+C2H4(+M) <=> C2H5(+M)	3.52E+13	4.42E+14	1.55E-15	1.06E+06
8	H+C2H4 <=> C2H3+H2	3.35E+18	3.50E+18	1.47E-10	1.02E-11
9	H+C2H5 <=> H2+C2H4	5.14E+13	4.02E+13	3.32E-12	1.47E-16
10	H+C2H6 <=> C2H5+H2	2.27E+14	3.85E+14	1.92E-10	2.06E-12
11	C+CH2 <=> H+C2H	5.58E+14	6.51E+14	8.30E-11	6.05E-16
12	C+CH3 <=> H+C2H2	3.93E+15	4.61E+15	8.30E-11	4.30E-17
13	CH+H2 <=> H+CH2	4.89E+19	4.89E+19	1.04E-10	2.84E-10
14	CH+CH2 <=> H+C2H2	3.21E+14	3.75E+14	6.64E-11	3.49E-18
15	CH+CH3 <=> H+C2H3	1.70E+15	1.20E+15	4.98E-11	4.22E-14
16	CH+CH4 <=> H+C2H4	2.44E+15	1.67E+15	9.96E-11	7.37E-14
17	CH2+H2 <=> H+CH3	4.06E+18	4.04E+18	1.96E-12	3.33E-12
18	CH2+CH2 <=> H2+C2H2	7.08E+15	8.26E+15	3.31E-10	6.37E-18
19	CH2+CH3 <=> H+C2H4	1.00E+16	6.74E+15	6.64E-11	2.97E-13
20	CH2(S)+H2 <=> CH3+H	2.76E+19	2.76E+19	1.16E-10	2.27E-11

21	CH2(S)+CH3 <=> H+C2H4	3.81E+14	2.57E+14	2.20E-11	1.13E-14
22	CH2(S)+CH4 <=> CH3+CH3	3.64E+14	3.71E+14	2.94E-11	3.48E-13
23	CH3+CH3(+M) <=> C2H6(+M)	3.88E+13	1.94E+14	3.64E-14	6.10E+06
24	CH3+CH3 <=> H+C2H5	4.23E+15	3.65E+15	3.96E-12	2.36E-10
25	C2H+H2 <=> H+C2H2	1.13E+21	1.12E+21	8.66E-11	1.05E-11
26	H+CH2(+M) <=> CH3(+M)	8.65E+15	8.44E+16	5.03E-14	2.59E+03
27	H+C2H3(+M) <=> C2H4(+M)	2.05E+15	1.92E+16	7.24E-14	3.15E+04
28	H+C2H5(+M) <=> C2H6(+M)	6.35E+11	3.68E+12	4.10E-14	1.16E+05
29	CH2+CH4 <=> CH3+CH3	8.70E+14	8.84E+14	8.02E-12	8.29E-13
30	C2H4(+M) <=> H2+C2H2(+M)	1.77E+17	3.15E+16	2.89E+05	2.43E-17
31	H+C2H(+M) <=> C2H2(+M)	1.06E+17	1.04E+18	9.84E-14	3.59E+02
32	CH2(S)+C2H6 <=> CH3+C2H5	1.23E+09	2.08E+09	7.31E-11	1.53E-13
33	CH3+C2H4 <=> C2H3+CH4	1.26E+13	1.29E+13	6.29E-13	7.20E-13
34	CH3+C2H6 <=> C2H5+CH4	1.79E+09	2.97E+09	1.73E-12	3.04E-13
35	CH2(S)(+M) <=> CH2(+M)	1.13E+19	1.13E+19	2.13E+07	2.44E+06
36	CH2+CH4 <=> C2H4+H2	7.56E+15	5.19E+15	6.97E-11	1.89E-14
37	C2(+M) <=> C2(X)(+M)	8.31E+15	7.85E+15	1.24E+04	5.20E+04
38	C+CH <=> C2+H	5.03E+14	6.26E+14	3.32E-10	2.52E-14
39	C+CH4 <=> C2H3+H	2.82E+15	2.03E+15	8.30E-11	7.15E-14
40	C+C2H <=> C3+H	1.12E+16	1.12E+16	2.66E-10	2.74E-13
41	C+C2H2 <=> C3H+H	4.95E+17	4.94E+17	1.18E-10	3.79E-10
42	C+C2H2 <=> C3+H2	4.28E+17	4.32E+17	1.02E-10	8.72E-13
43	CH+C2 <=> C3+H	1.16E+14	1.10E+14	1.66E-10	2.68E-15
44	CH+C2(X) <=> C3+H	3.41E+13	3.41E+13	2.16E-10	8.31E-16
45	CH+C2H <=> C3H+H	6.53E+15	6.52E+15	2.16E-10	4.99E-12
46	CH+C2H2 <=> C3H2+H	6.52E+17	6.50E+17	2.16E-10	3.89E-12
47	C2+CH2 <=> C3H+H	6.18E+14	5.79E+14	1.99E-10	4.43E-13
48	C2+CH3 <=> C3H2+H	4.36E+15	4.10E+15	1.99E-10	2.46E-14
49	C2+C2H <=> C4+H	1.93E+15	1.85E+15	9.96E-11	4.62E-11
50	C2+C2H2 <=> C4H+H	1.93E+17	1.83E+17	9.96E-11	1.30E-10
51	C2+C4H <=> C2H+C4	2.53E+12	2.39E+12	9.96E-11	7.68E-11
52	C2(X)+H2 <=> C2H+H	9.45E+16	9.38E+16	1.40E-12	8.72E-14
53	C2(X)+CH2 <=> C3H+H	2.32E+14	2.30E+14	3.32E-10	1.76E-13
54	C2(X)+CH3 <=> C3H2+H	1.64E+15	1.63E+15	3.32E-10	9.75E-15
55	C2(X)+C2H <=> C4+H	1.45E+15	1.47E+15	3.32E-10	3.67E-11
56	C2(X)+C2H2 <=> C4H+H	1.45E+17	1.45E+17	3.32E-10	1.03E-10
57	C2(X)+C4H <=> C2H+C4	1.90E+12	1.90E+12	3.32E-10	6.10E-11
58	C2H+C2H <=> C4H+H	1.39E+17	1.41E+17	1.66E-10	9.99E-11
59	C2H+C2H <=> C2H2+C2	1.39E+16	1.48E+16	1.66E-11	7.66E-12
60	C2H+C2H2 <=> C4H2+H	4.86E+18	4.87E+18	5.81E-11	3.84E-11
61	C2H+C4H2 <=> C4H+C2H2	1.64E+15	1.65E+15	1.66E-11	1.51E-11
62	C2H2+C2H2 <=> C4H2+H2	1.53E+17	1.54E+17	1.84E-14	1.00E-13
63	C2+C2 <=> C3+C	2.39E+14	1.81E+14	5.31E-10	1.13E-10
64	C2(X)+C2 <=> C3+C	5.38E+13	4.32E+13	5.31E-10	2.70E-11
65	C2H(+M) <=> C2+H(+M)	1.35E+16	1.47E+15	4.67E+02	5.90E-14
66	C2(+M) <=> C+C(+M)	1.35E+11	1.11E+10	2.02E-01	5.27E-15
67	C2(X)(+M) <=> C+C(+M)	3.05E+10	2.64E+09	2.02E-01	1.26E-15
68	C4+H(+M) <=> C4H(+M)	3.88E+13	3.78E+14	9.71E-13	9.97E+03
69	C4H+H <=> C4+H2	4.67E+16	4.71E+16	3.32E-11	9.76E-11
70	C4H+H2 <=> C4H2+H	2.25E+18	2.23E+18	1.32E-10	1.76E-11
71	C4H+C4H <=> C4+C4H2	2.86E+11	2.86E+11	1.99E-10	7.78E-11
72	C4H+H(+M) <=> C4H2(+M)	1.38E+15	1.35E+16	9.84E-13	3.94E+03
73	C3+CH <=> C4+H	3.83E+13	4.52E+13	3.32E-11	1.13E-12

74	$C_3+CH_2 \rightleftharpoons C_4H+H$	1.70E+14	1.99E+14	3.32E-11	1.41E-13
75	$C_3+CH_3 \rightleftharpoons C_4H_2+H$	1.20E+15	1.40E+15	3.32E-11	1.10E-14
76	$C_3H+H \rightleftharpoons C_3+H_2$	2.17E+17	2.19E+17	1.66E-10	4.42E-13
77	$C_3H+H_2 \rightleftharpoons H+C_3H_2$	4.69E+18	4.68E+18	2.97E-10	2.80E-11
78	$H+C_3H(+M) \rightleftharpoons C_3H_2(+M)$	1.29E+15	1.26E+16	9.84E-13	2.80E+03
79	$H+C_3(+M) \rightleftharpoons C_3H(+M)$	6.46E+14	6.27E+15	1.57E-14	1.78E+05
80	$C+H(+M) \rightleftharpoons CH(+M)$	2.34E+13	2.29E+14	4.34E-16	2.19E+02

Из такого локального квази-равновесия можно получить полезные оценки [111,115] для концентраций компонент в группах углеводородов C1 и C2:

$$[CH_x] = f_{1x}(T, H, H_2) \times [C1] \quad (19)$$

$$[C_2H_y] = f_{2y}(T, H, H_2) \times [C2] \quad (20)$$

Здесь [C1] и [C2] – полные концентрации групп $[C1] = \sum [CH_x]$, $x=0-4$, $[C2] = \sum [C_2H_y]$, $y=0-6$. f_{1x} и f_{2y} – доли (вес) компонент в группе как функции локальных T и степени диссоциации H_2 . Для намного более медленного обмена между группами, в основном, в реакциях



также наблюдается квази-равновесие прямых и обратных реакций в горячей плазменной зоне, как это видно из Таблицы 6.4 для скоростей реакций в ($r=0$, $z=1.05$ см). Там же приведены коэффициенты скоростей реакций. Общий баланс складывается строго в пользу C2 группы при преобладающих в горячей зоне температурах $2000 < T < 3000$ К, и по 2-D расчетам более 96% (по концентрациям) всех углеводородов здесь – это молекулы ацетилена C_2H_2 (рис. 6.6). Характерные значения долей f_{1x} в центре плазменной области при $T=2884$ К and $[H]/[H_2] = 0.083$ были следующими: $f_{14}=0.367$, $f_{13}=0.512$, $f_{12}=0.091$, $f_{11}=0.016$ и $f_{10}=0.023$. Из реакций обмена (21,22), являющихся источником для CH_x (например, $[CH_x] \times [CH_y] \sim (k_{-21}/k_{21}) [C_2H_{x+y-1}] [H]$) и соотношения (19) можно вывести следующую функциональную зависимость: $[C1] \sim [C2]^{0.5}$. В свою очередь концентрация группы C2 близка к полной концентрации углеродсодержащих компонент C_xH_y в данном месте: $[C2] \approx 0.5 b_{TD} X_C^0 N$. Здесь X_C^0 – молярная доля метана в рабочей смеси ($X_C^0 = 0.044$ для базовой смеси) и фактор b_{TD} описывает уменьшение полного содержания C_xH_y за счет процессов термодиффузии [26,161] – тяжелые частицы в легком газе H_2 диффундируют из горячих зон в холодные зоны. 2-D расчеты дают значение $b_{TD} \sim 0.3$ в центре плазменной зоны (рис. 6.5). Таким образом, в горячей плазменной области и даже в более холодной области над подложкой мы имеем следующие зависимости концентраций CH_x и C_2H_y от начальной доли углеводородного газа в рабочей смеси X_C^0 ($X_C^0 = X_{CH_4}^0$ для метана, $X_C^0 = 2X_{C_2H_2}^0$ для ацетилена – рабочего газа, $X_C^0 = 3X_{C_3H_8}^0$ – для пропана):

$$[CH_x] \sim (X_C^0)^{0.5} \quad (23)$$

$$[C_2H_y] \sim X_C^0 \quad (24)$$

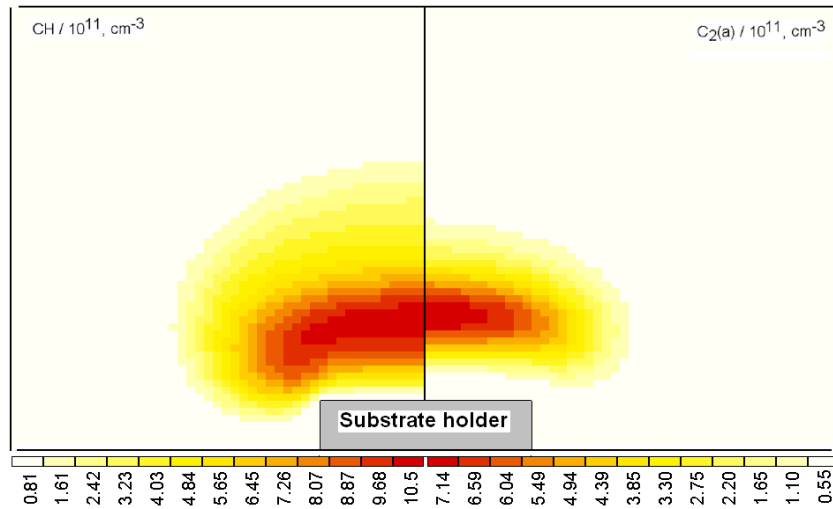


Рис. 6.7. Расчетные 2-D(r,z) распределения концентраций CH и C₂(a) для базовых условий реактора и смеси 4.4% CH₄/7% Ar/H₂.

Эти зависимости согласуются с измеренными [112] вариациями линейных плотностей {CH} и {C₂(a)}, соответственно, как функциями X^0_C (подробнее об этом в следующем параграфе). На рис. 6.7 приведены расчетные 2-D распределения концентраций этих двух радикалов для базовых условий реактора и смеси. Области CH и C₂(a) локализованы в горячей плазменной зоне. Возбуждаемая прямым электронным ударом излучательная полоса Свана (Swan band emission, ~516.5 нм) C₂($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$), энергия $\epsilon(C_2(d^3\Pi_g))=2.59$ эВ, $\epsilon(a^3\Pi_u)=0.089$ эВ, во многом ответственна за видимый глазом размер плазмы в ГХОСВЧР реакторах (с меньшим вкладом в излучение от H($n>2$) и CH($A^2\Delta, \epsilon=2.88$ эВ), $\lambda=431.4$ нм). Однако, сравнивая видимый размер плазмы с распределением атомов H (рис. 6.2), метила CH₃ и CH₂ (рис. 6.8), распределений источников/стоков компонент (рис. 6.6), можно сделать вывод, что реакционная область много больше, чем видимая плазменная зона [118]. Расчетные распределения CH₃, CH₂ и CH (рис. 6.8 и 6.7) иллюстрируют чувствительность компонент CH_x к локальным газовым температурам T и отношению [H]/[H₂]. Более высокие T и [H]/[H₂] сдвигают равновесие в сторону CH и C атомов, имеющих схожее с CH распределение, а в C₂ группе – в сторону C₂ (рис. 6.7) и C₂H, чье распределение близко к распределению C₂. Расчетные концентрации всех компонент над центром подложки ($r=0$, $z=0.05$ см) приведены в Таблице 6.5 следующего параграфа наряду с данными для других долей метана в рабочей смеси (0 и 0.88%) и будут там обсуждаться в контексте эффектов вариации X^0_C .

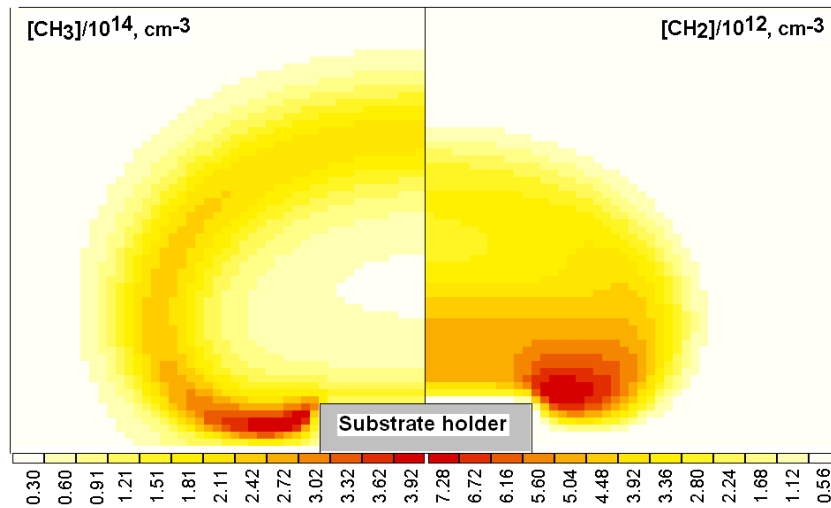


Рис. 6.8. Расчетные 2-D(r,z) распределения концентраций CH_3 и CH_2 для базовых условий реактора и смеси 4.4% CH_4 /7% Ar/H_2 .

Подробнее стоит остановиться на метиле, чье распределение имеет сферическо-кольцевую область максимумов, опоясывающую плазменную зону. Такая структура распределения CH_3 стабильно наблюдается для разных смесей и параметров ГХОСВЧР реакторов [111,123], показывая, что условия в горячей плазме с температурой газа $T \sim 2900\text{-}3000$ К являются перегретыми для CH_3 , а более оптимальными для CH_3 являются области с $T \sim 2000$ К (рис. 6.2 и 6.8). Обратив внимание на этот результат [111], группа Мичиганского университета [275] косвенным образом подтвердила чувствительность скорости осаждения к расстоянию подложки от плазмы. Изменив геометрию своего реактора так, чтобы иметь возможность отодвигать подложку и подложкодержатель подальше от плазменной области, они смогли, отдаляя подложку, в ~ 2 раза увеличить скорость осаждения АП (до 9.5 микрон/час). Правда, при этом возможно увеличивалась плотность поглощенной мощности PW (из-за уменьшения объема плазмы) при постоянной полной вложенной мощности 2.4 кВт и давлении 220 Тор.

В изучаемом Бристольском реакторе в 0.05 см над подложкой достигаются практически однородные концентрации метила $[\text{CH}_3](z=0.05 \text{ см}) \approx 1.1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{H}](z=0.05 \text{ см}) \approx 7.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а непосредственно ($z=0$) над подложкой $[\text{H}]_s \approx 1.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Выведенные корневая и линейная зависимости (23) и (24) и 2-D расчеты позволяют дать важную для практики численную оценку мольной доли метила (основного прекурсора АП в рассматриваемом и подобных ГХОСВЧР реакторах) над подложкой:

$$X_{\text{CH}_3} \approx 5 \times 10^{-4} \times (X_{\text{C}}^0)^{0.5} \quad (25)$$

Используя эту формулу и формулу для скорости роста АП (формула (19) из параграфа 2.1.3 с характерной для ГХОСВЧР реакторов $T_{ns} \sim 1300$ К, Таблица 6.5 ниже), можно получить разумную оценку скорости роста АП из CH_3 по радикальному и бирадикальному механизмам:

$$G[\text{мкм/час}] \approx 4.4 \times (X^0_C)^{0.5} \times p[\text{Тор}] \times F^* \times (0.1 + F^*) \approx a_0 \times (X^0_C)^{0.5} \times p[\text{Тор}] \quad (26)$$

Типичное значение доли радикальных сайтов $F^* = [C^*]/([C^*] + [CH])$ на поверхности АП порядка 0.1, для которого получим $a_0 \approx 0.09$. Можно воспользоваться более аккуратной оценкой [48]

$$F^* \approx 1/(1 + 0.3 \exp(3430/T_s) + 0.1 \exp(-4420/T_s) \times [H_2]_s/[H]_s) \quad (27),$$

которая для базовых условий дает $F^* \approx 0.083$ и, соответственно, $a_0 \approx 0.067$. В итоге для базовых условий ($p=150$ Тор, $X^0_C=0.044$, $T_s=973$ К) получим $G \approx 2$ мкм/час, что соответствует наблюдаемым экспериментальным скоростям. Зависимость (26) предсказывает пропорциональность скорости роста квадратному корню доли X^0_C углеродной компоненты в рабочей смеси. В ряде работ [276,277] такая зависимость $G(X^0_C) \sim (X^0_C)^{0.5}$ действительно наблюдалась для $X^0_C < 5\%$. При больших X^0_C наблюдался более крутой рост скорости G , однако это сопровождалось изменением морфологии пленки от МКАП к НКАП.

Таким образом, в данном параграфе с помощью расчетных результатов по 2-D модели, протестированных на различных экспериментальных данных (§6.4), представлена целостная картина основных плазмохимических процессов и параметров газовой смеси в различных (горячих и холодных) областях реактора ГХОСВЧР в типичном режиме осаждения МКАП. Как всегда при разработке и использовании комплексной многогранной модели со сложной плазмохимией возникает вопрос о достоверности полученных результатов. Наиболее строгой и последовательной проверкой модели может служить ее возможность (или неспособность) воспроизводить не одну выборочную экспериментальную зависимость, а целый комплекс различных экспериментальных данных, пространственных распределений и трендов, полученных при систематическом варьировании различных параметров реактора и рабочей смеси. Проблема такой верификации модели будет затронута в следующих параграфах при вариации различных параметров реактора.

Здесь в качестве первого шага проверки модели приведены на рис. 6.9 результаты сравнения экспериментальных и расчетных пространственных распределений линейных концентраций $\{CH(X,v=0)\}$, $\{C_2(a,v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ для базовых параметров реактора и смеси. Как видно из рис. 6.9, 2-D модель достаточно хорошо воспроизводит относительные профили и абсолютные значения линейных концентраций. При этом средняя по диаметру вращательная температура $T_{\text{rot}}(C_2(a), z=1 \text{ см}) \sim 3000$ К, приближенно извлекаемая из измеряемого методом CRDS вращательного спектра $C_2(a)$ [112], также была близка соответствующей расчетной температуре. Концентрация C_2 очень чувствительна к локальным газовой температуре и отношению $[H]/[H_2]$, как видно из рис. 6.4 и 6.7, за пределами горячей центральной области плазмы она резко падает, например, на порядки при приближении к подложке. При высоких температурах в плазменной зоне наблюдается, как отмечалось выше (Таблица 6.4),

квазиравновесие в распределении углеводородных компонент и, значит, их концентрации зависят в большой степени от их термодинамических данных (C_p , S , ΔH_f , определяющих отношение коэффициентов скорости прямой и обратной реакции $k_{\text{direct}}/k_{\text{reverse}}$) при данных локальных T и $[H]/[H_2]$. Термодинамические данные являются достаточно хорошо экспериментально и теоретически определенными функциями температуры (погрешности в них существенно ниже, чем неопределенности в химической кинетике, коэффициентах скоростей реакций), и достоверность термодинамических данных существенно повышает в этих условиях надежность расчетных концентраций углеводородных и водородных компонент смеси.

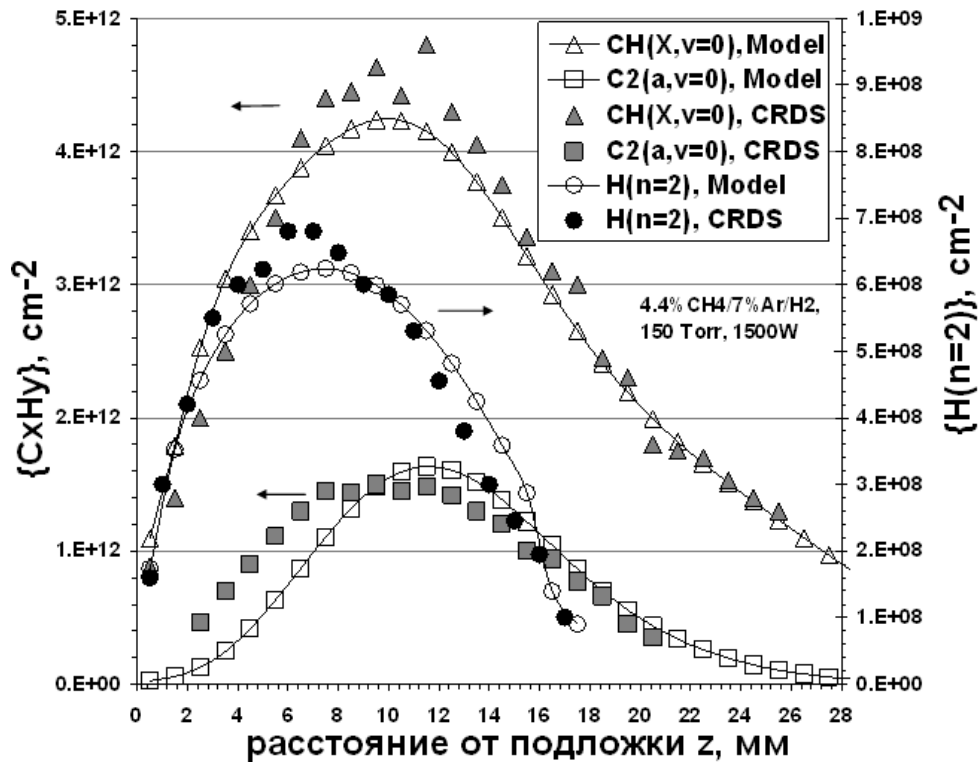


Рис. 6.9. Пространственные z -профили экспериментальных и расчетных линейных концентраций $\{CH(X,v=0)\}$, $\{C_2(a,v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ для базового режима реактора.

Еще одно детальное исследование [114] было посвящено сравнению расчетного и измеренного в Бристольском университете интегрального поглощения инфракрасного QCL (quantum cascade laser) излучения (в диапазоне $1276.5\text{--}1273.1\text{ cm}^{-1}$) молекулами CH_4 и C_2H_2 на колебательно-колебательных переходах. К сожалению эта непростая для интерпретации методика характеризует поведение C_2H_2 и CH_4 в основном в холодных пристеночных областях, где только и выживает метан и где имеются максимумы населенностей поглощающих вращательно-колебательных уровней ацетилена [114]. В целом, 2-D модель хорошо описывала абсолютное интегральное (по диаметру) поглощение CH_4 и относительное C_2H_2 (занимая абсолютные значения поглощения ацетилена) как функций параметров реактора и аксиальной координаты z [114]. Попытки объяснить многочисленные измерения интегрального

поглощения, включая его временную динамику и поведение в разных рабочих C_xH_y газах, привели к обнаружению описанного ранее пространственно-разделенного механизма $CH_4 \leftrightarrow C_2H_2$ конверсий. Экспериментально в [114] было также показано, что в рабочих смесях с разными C_xH_y газами (C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_8 и C_4H_{10}), практически идентично вели себя интегральные поглощения CH_4 и C_2H_2 как функции элементного отношения C/H в рабочей H/C/Ar смеси с расходами $F(C_xH_y)=5-40$ sccm, $F(Ar)=40$ sccm, $F(H_2)=F_{total}-F(C_xH_y)-F(Ar)$, $F_{total}=565$ sccm. Этот результат говорит о том, что все C_xH_y исходные газы быстро разлагаются в реакторе ГХОСВЧР, формируя в большей части реактора одинаковые распределения CH_4 и C_2H_2 не при одних и тех же поступлениях углерода в реактор, а при одинаковых отношениях C/H в смеси: параметром подобия $C_xH_y/H_2(/Ar)$ смесей является $C/H=xF(C_xH_y)/(yF(C_xH_y)+2F(H_2))$ [114].

В следующих параграфах будут рассмотрены еще ряд проверок модели, а именно ее способности объяснять многочисленные CRDS и OES данные при систематическом варьировании параметров реактора и рабочих смесей.

§6.4. Эффекты вариации доли метана и результаты моделирования для смесей 7%Ar/H₂, 0.88%CH₄/7%Ar/H₂, 4.4%CH₄/7%Ar/H₂ и 10%CH₄/H₂. Эффекты вариации давления и вложенной мощности

6.4.1. Эффекты вариации доли метана

В предыдущем параграфе было выявлена линейная зависимость концентраций C_2H_y компонент в плазменной зоне от начальной доли метана (или другого рабочего углеводорода) в смеси $[C_2H_y] \sim X_C^0$ и корневая зависимость CH_x компонент $[CH_x] \sim (X_C^0)^{0.5}$. В Таблице 6.5 для трех долей метана $X_C^0=0, 0.88\%$ и 4.4% , добавляемых в смесь 7%Ar/H₂ (так что $X_{H_2}^0 = 1 - X_C^0 - X_{Ar}^0$) приведены расчетные концентрации компонент над центром подложки и в центре плазменной области. Из столбцов с $X_C^0=0.88\%$ и 4.4% видно, что выведенные зависимости выполняются приближенно и что параметры плазмы (n_e , возбужденные частицы, основные ионы) меняются не сильно. Также при этом качественно не меняются основные плазмохимические процессы, процессы поглощения и диссипации энергии, описанные выше для базовых условий. Однако, уменьшение скорости ионизации при уменьшении X_C^0 (из-за падения концентрации C_2H_2 – основного источника ионизации) приводит к необходимости повышения T_e для поддержания примерно того же уровня концентрации электронов n_e , требуемого для обеспечения заданной полной поглощаемой мощности P . Скорости электрон-ионной рекомбинации при этом меняются мало ввиду неизменности главных ионов $C_xH_y^+$. В результате, для $X_C^0=0.88\%$ достигаются чуть меньшие, чем для $X_C^0=4.4\%$, уровни концентрации n_e при одновременном

увеличении T_e на ~5% (Таблица 6.5) и плазменного объема: $V_{pl} \approx 58 \text{ см}^3$ для $X_C^0 = 0.88\%$ по сравнению с базовым $V_{pl} \approx 52 \text{ см}^3$ для $X_C^0 = 4.4\%$.

Существенно другой ионизационно-рекомбинационный баланс реализуется при отсутствии углеродных компонент, в смеси 7% Ar/93% H₂: меняются главные ионы (здесь главный ион H₃⁺, концентрация ионов ArH⁺ и H⁺ меньше на порядки) и основные источники ионизации (ионизация H₂, H и ассоциативная ионизация с участием H(n>1) вместо C₂H₂ ионизации электронным ударом), растет коэффициент амбиполярной диффузии заряженных частиц (примерно на 25%) из-за смены главного иона. CRDS измерения группы М. Ашфолда (Бристольский университет) показали, что при добавлении метана в аргон-водородную плазму (7% Ar/H₂), скачкообразно вырастает линейная концентрация {H(n=2)} (в два раза при добавлении 0.88% CH₄). Затем с повышением доли метана она медленно спадает (на 15% при повышении доли метана в смеси до 7%) [112]. 2-D моделирование позволило выявить основные процессы, позволяющие объяснить такое экспериментальное поведение {H(n=2)}. А именно, при появлении углеводородных компонент происходит резкая смена главного иона с (H₃⁺ на C_xH_y⁺) в результате реакций ионной конверсии (Таблица 6.1) с соответствующим ростом скорости электрон-ионной рекомбинации ($k(C_2H_2^+ + e) \gg k(H_3^+ + e)$), а скорость ионизации растет с CH₄ далеко не так резко (вклад ионизации C₂H₂ в полную скорость ионизации составляет примерно 50% при 0.88% CH₄). В результате добавление 0.88% CH₄ в Ar/H плазму приводит к возрастанию температуры электронов (на ~10%, Таблица 6.5), возрастанию средней расчетной плотности мощности с 19 Вт/см³ для 0% CH₄ до 26 Вт/см³ при 0.88% CH₄ и 29 Вт/см³ при 4.4% CH₄ (и падению объема плазмы V_{pl} с 77 до 58 и 52 см³, соответственно). При этом меняется механизм баланса заряженных частиц плазмы – в H/C/Ar плазме он становится обычным локальным ионизационно-рекомбинационным в отличие от H/Ar плазмы, где наработка зарядов в плазме компенсируется не за счет резко уменьшившейся локальной электрон-ионной рекомбинации, а в основном за счет ухода зарядов на подложку и подложкодержатель.

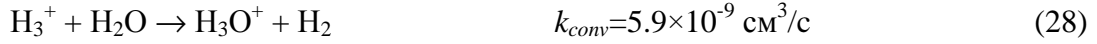
Для изложенного выше объяснения экспериментальных результатов требовалось условие малости коэффициента рекомбинации основного иона H₃⁺ по сравнению с углеводородными ионами $k(H_3^+ + e) \ll k(C_xH_y^+ + e)$. Эта проблема нахождения скорости электрон-ионной рекомбинации как функции электронной и газовой температур и сорта иона в Ar/H (и в водородной) плазме заслуживает специального рассмотрения. Начнем с сорта иона. Более сложные, чем H₃⁺, ионы, например H₅⁺, образующие в трехтельной реакции H₃⁺ + H₂ + M ↔ H₅⁺ + M будут эффективно термически разваливаться в обратной реакции (при измеряемой энтальпии трехтельной реакции $-\Delta H < 0.42 \text{ эВ}$ [278] и в рассматриваемых условиях высоких газовых температур $T \sim 3000 \text{ К}$), так что распределение ионов будет сильно смещено в сторону H₃⁺ иона. Даже при невысоких газовых температурах и наших концентрациях $[M] \sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$

концентрация H_5^+ будет на порядок меньше, чем $[\text{H}_3^+]$, как следует из эксперимента [253]. Коэффициент скорости диссоциативной электрон-ионной рекомбинации падает с температурой электронов примерно как $\sim 1/T_e^{0.5}$ (при комнатных газовых T) и как $\sim 1/T_e^{1.5}$ (при T порядка нескольких тысяч градусов) [54]. Для простых ионов с меньшим числом возможных реакционных каналов возможны другие температурные зависимости [250]. Недавние работы показали, что коэффициент рекомбинации k таких ионов при малых энергиях взаимодействия может быть существенно меньше типичных значений $k \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$. Например, $k(\text{ArH}^+ + e) \sim 5 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ для $T_e < 1.5 \text{ эВ}$, как следует из измерений [251]. Работа [249] указывает на малый коэффициент рекомбинации $k(\text{H}_3^+ + e)$ ($< 2 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ при температурах $T = 95$ и 300 К в послесвечении разряда низкого давления), что на два порядка ниже, чем общепринятые в астрофизике. Объясняется это резкой зависимостью $k(\text{H}_3^+(v) + e)$ от колебательного возбуждения иона. $k(\text{H}_3^+(v=0) + e)$ мал (на два порядка меньше, чем максимальный $k(\text{H}_3^+(v=3) + e)$) из-за отсутствия эффективных диссоционных каналов в $\text{H} + \text{H}_2$ и $\text{H} + \text{H} + \text{H}$ [249]. А измеряемый во многих пучковых экспериментах $k(\text{H}_3^+ + e)$ соответствует большим коэффициентам реакции $\text{H}_3^+(v=3,4) + e \rightarrow \text{H}(n=2) + \text{H}_2$, так как именно образование таких колебательно-возбужденных ионов максимально в реакции $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+(v) + e$ и эти ионы не успевают потушиться до их рекомбинации с электронами [249].

В нашем случае, в рассматриваемой СВЧ плазме высокого давления, колебания $\text{H}_3^+(v)$ быстро релаксируют к равновесному распределению и населенность $\text{H}_3^+(v=3,4)$ на порядки меньше, чем $\text{H}_3^+(v=0)$. На малые коэффициенты для рассматриваемых ионов H_3^+ и ArH^+ косвенно указывает и проведенные экспериментально-теоретическое исследования ГХОСВЧР реакторов в различных смесях, в том числе и в плазме аргона с малой добавкой H_2 (§6.5 и [122]). В 2-D моделировании СВЧ плазмы [111] использовались коэффициенты $k(\text{ArH}^+ + e) = k(\text{H}_3^+ + e) = 4.8 \times 10^{-10} \ll k(\text{C}_2\text{H}_2^+ + e) = k(\text{C}_2\text{H}_3^+ + e) = 3.5 \times 10^{-8} / T_e^{0.68} \text{ см}^3/\text{с}$, T_e в эВ.

Здесь следует отметить один важный нюанс, действительно ли мы имеем дело с главными ионами H_3^+ (и ArH^+) в H/Ar плазме реальных реакторов, где возможны малые молекулярные примеси (N_2 , O_2) в рабочих газах и/или натекание воздуха в камеру. Исследования с малыми добавками диборана ($X_0(\text{B}_2\text{H}_6) < 100 \text{ ppm}$, §6.6) позволило установить уровень таких примесей в Бристольском реакторе ГХОСВЧР, в частности, молекулярного кислорода порядка 10 ppm [120,121]. Однако, даже такая, казалось бы, малая примесь, способна кардинально изменить ионную химию в H/Ar плазме. В $\text{H}/\text{C}/\text{Ar}$ плазме эффекты примеси O_2 (и тем более N_2) практически не важны, кислород сохраняется в плазме в виде достаточно стабильного при высоких температурах продукта CO и практически не возмущает химию C_xH_y^+ ионов [123]. Были проведены специальные расчеты $0.001\% \text{ O}_2 / 7\% \text{ Ar} / \text{H}_2$ смесей с дополнительными компонентами O_2 , O , OH , H_2O , H_3O^+ , плазмохимическими реакциями с их

участием (более детально эта химия представлена в §6.6). Как показали результаты этих расчетов, добавление 10 ppm O₂ в смесь 7% Ag/H₂ приводит к конверсии кислорода в H₂O (с концентрациям [H₂O]~10¹² см⁻³ в плазменной области) за счет реакции O₂ + H ↔ OH + O и H-shifting реакций H_xO + H ↔ H_{x-1}O + H₂ (x=1,2) и смене главного иона H₃⁺ на H₃O⁺ в реакции [252]



Как следствие, мы имеем рост рекомбинационных потерь зарядов ввиду соотношения коэффициентов электрон-ионной рекомбинации $k(\text{H}_3^+ + e) \ll k(\text{H}_3\text{O}^+ + e)$ и в результате, при сохранении плазменного объема ($V_{\text{pl}} = 77 \text{ см}^3$ как в H/Ag плазме), небольшой рост T_e , [H(n=2,3)] и падение n_e (Таблица 6.5). Коэффициент рекомбинации $k(\text{H}_3\text{O}^+ + e)$ был получен из сечений [279] для расчетной ФРЭЭ. Для учета падения k рекомбинации с температурой газа [54] он был уменьшен в два раза и в дополнительных расчетах здесь и далее использовался $k(\text{H}_3\text{O}^+ + e)[\text{см}^3/\text{с}] = 6.2 \times 10^{-9} / T_e^{0.82}$ (T_e в эВ) $= 1.33 \times 10^{-5} / T_e^{0.82}$ (T_e в К). Таким образом, при соотношении коэффициентов рекомбинации $k(\text{H}_3^+ + e) \ll k(\text{H}_3\text{O}^+ + e) \ll k(\text{C}_x\text{H}_y^+ + e)$ замена основного иона H₃⁺ на H₃O⁺ в безуглеродной плазме не приводила к качественному изменению понимания рассмотренного выше эффекта добавления метана и сохраняла наблюдаемые тренды (резкий рост {H(n=2,3)} при добавлении метана и в H/Ag, и в H/Ag/O плазму). 2-D модель в точке $z=0.95 \text{ см}$ дает следующие результаты для абсолютных линейных концентраций {H(n=3)}/{H(n=2)} (в см⁻²): $2.26 \times 10^7 / 3.83 \times 10^8$, $2.46 \times 10^7 / 4.1 \times 10^8$ и $4.37 \times 10^7 / 6.83 \times 10^8$ для трех разных C/O добавок в 7% Ag/H₂ смесь ($X_0(\text{CH}_4) = 0, X_0(\text{O}_2) = 0$), ($X_0(\text{CH}_4) = 0, X_0(\text{O}_2) = 0.001\%$) и ($X_0(\text{CH}_4) = 0.88\%, X_0(\text{O}_2) = 0$), соответственно, что неплохо согласуется CRDS и OES измерениями (рис. 6.10).

Дальнейшее повышение доли метана в смеси 7% Ag/H₂ от рассматриваемой доли 0.88% CH₄ до базовой 4.4% CH₄ и выше не вызывает никаких резких изменений основных процессов и параметров плазмы, как показывают OES и CRDS данные и 2-D моделирование [112,113]. Линейно растет и становится доминирующей ионизация молекул C₂H₂ с низким порогом ионизации $I_{\text{C}_2\text{H}_2} = 11.4 \text{ эВ}$ при сохранении сорта главных ионов (C₂H₂⁺ и C₂H₃⁺ в рассматриваемой схеме ионной кинетике) (Таблица 6.1). Растущая эффективность ионизации приводит к плавному падению температуры электронов и росту их концентрации (Таблица 6.5), уменьшению объема плазмы (порядка 10%) и соответствующему росту средней плотности мощности, как указывалось выше. Экспериментальные и расчетные поведение линейных концентраций CH(X,v=0), C₂(a,v=0) и H(n=2) с изменением %CH₄, давления и мощности неплохо согласуются, как видно из рис. 6.10 и Таблицы 6.6. Как видно из рис 6.10 и более детально показано в [112,113], многие OES и CRDS тренды и пространственные распределения согласуются друг с другом. На рис. 6.10 приведено также сравнение расчетной степени

диссоциации водорода $f_D = [H]/([H] + 2[H_2])$ в центре плазменной области и измеренной с помощью актинометрии для $H(n=1)$ (по отношению интенсивностей линий H 656.5 и Ar 750.4 нм [113]).

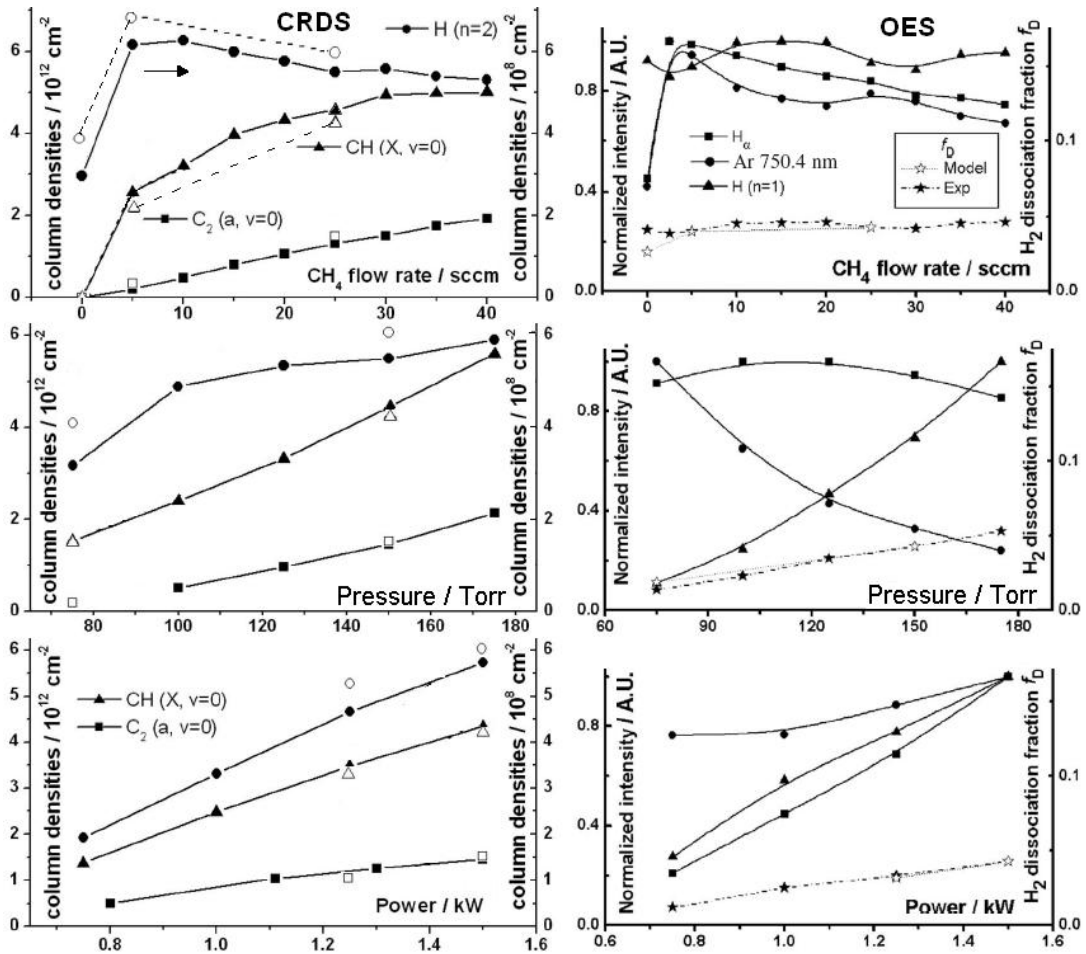


Рис. 6.10. Измеренные методом CRDS линейные концентрации $CH(X, v=0)$, $C_2(a, v=0)$ и $H(n=2)$ (слева), и OES интенсивности излучения в линиях $H(n=3 \rightarrow n=2, 656.5 \text{ нм})$ и $Ar(3s^2 3p^5 4p, 13.52 \text{ эВ} \rightarrow 3s^2 3p^5 4s, 11.86 \text{ эВ})$ (справа), а также данные актинометрии для $H(n=1)$ (по отношению интенсивностей линий H 656.5 и Ar 750.4 нм [113]) и 2-D модельные результаты для зависимостей от % CH_4 , давления p и мощности P . Приведено также сравнение степени диссоциации водорода $f_D = [H]/([H] + 2[H_2])$ в центре плазменной области (правая ось ординат на OES графиках).

Для двух долей метана (0.88% и 4.4%) в смеси качественно не меняется рассмотренный в §6.3 механизм конверсий углеводородных компонент с тремя отмеченными основными зонами конверсий, доминированием C_2H_2 и соответствующими соотношениями между компонентами в группах CH_x и C_2H_y (Таблица 6.5). Выявленные зоны и механизм C_xH_y конверсий детально объясняет природу обнаруженной экспериментально независимости результатов осаждения АП и пространственных распределений компонент в плазме [112-114] от сорта используемой углеводородной компоненты.

Таблица 6.5. Расчетные температура газа T , электронов T_e и концентрации компонент (в см^{-3}) над центром подложки ($r=0, z=0.05$ см) и вблизи центра плазменной области ($r=0, z=1.05$ см) для базовых параметров $p=150$ Тор, $P=1500$ Вт, $F=565$ sccm и трех смесей с разным содержанием метана (0%CH₄/7%Ar/H₂, 0.88%CH₄/7%Ar/H₂ и 4.4%CH₄/7%Ar/H₂) и смеси 0.001%O₂/7%Ar/H₂ (примесь 10 ppm кислорода O₂), для которой приведены и концентрации дополнительных компонент O₂, H₂O, O, OH, H₃O⁺.

X ⁰ _{CH₄} ,%	0	0.88	4.4	0	0.88	4.4	0
X ⁰ _{O₂} , %	0	0	0	0	0	0	0.001
z, см	0.05	0.05	0.05	1.05	1.05	1.05	1.05
T _e , эВ				1.24	1.35	1.28	1.25
T, К	1215	1264	1306	2822	2840	2884	2813
H	6.53E+15	6.83E+15	7.59E+15	2.79E+16	3.02E+16	3.72E+16	2.85E+16
CH ₄		6.39E+14	1.05E+15		2.08E+13	2.34E+13	[O ₂]= 2.08E+03
CH ₃		5.45E+13	1.11E+14		2.32E+13	3.27E+13	[H ₂ O]= 1.93E+12
CH ₂		1.91E+11	4.28E+11		2.58E+12	4.63E+12	[O]= 1.26E+09
CH ₂ (s)		3.85E+09	1.04E+10		2.89E+11	5.29E+11	[OH]= 3.32E+10
CH		6.19E+09	1.49E+10		4.64E+11	1.05E+12	
C		3.04E+10	4.04E+10		5.45E+11	1.45E+12	
C ₂ (a)		1.01E+08	1.44E+08		1.26E+11	6.70E+11	
C ₂ (X)		2.25E+06	1.26E+07		2.51E+10	1.51E+11	
C ₂ H		4.84E+09	2.88E+10		6.09E+12	2.90E+13	
C ₂ H ₂		2.89E+15	1.05E+16		8.26E+14	2.89E+15	
C ₂ H ₃		5.77E+12	1.87E+13		2.06E+11	7.63E+11	
C ₂ H ₄		1.75E+14	4.97E+14		2.11E+11	6.11E+11	
C ₂ H ₅		1.10E+11	2.73E+11		2.39E+08	4.17E+08	
C ₂ H ₆		4.21E+11	1.05E+12		2.13E+07	3.18E+07	
C ₃		2.23E+12	1.02E+13		1.25E+11	1.10E+12	
C ₃ H		3.13E+10	1.61E+11		4.80E+09	3.52E+10	
C ₃ H ₂		4.39E+13	1.94E+14		7.68E+11	4.50E+12	
C ₄		1.69E+04	2.33E+05		5.01E+07	1.08E+09	
C ₄ H		7.53E+06	9.23E+07		2.23E+09	3.79E+10	
C ₄ H ₂		1.90E+12	1.75E+13		2.69E+11	3.41E+12	
H(n=2)	4.13E+06	1.36E+07	1.26E+07	7.31E+07	1.28E+08	1.16E+08	7.49E+07
H(n=3)	1.36E+05	5.11E+05	5.07E+05	4.36E+06	8.21E+06	7.00E+06	4.53E+06
H ₂ *	4.42E+08	1.47E+09	1.29E+09	1.08E+09	1.82E+09	1.24E+09	1.10E+09
Ar*	2.72E+08	7.79E+08	4.16E+08	1.11E+08	1.67E+08	7.28E+07	1.02E+08
Ar**	8.48E+06	2.72E+07	1.82E+07	1.29E+07	2.09E+07	1.08E+07	1.21E+07
e	3.91E+10	7.21E+10	1.06E+11	1.78E+11	1.69E+11	1.95E+11	1.69E+11
C ₂ H ₂ ⁺		3.40E+10	8.39E+10		6.23E+10	1.33E+11	[H ₃ O ⁺]=1.42E+11
C ₂ H ₃ ⁺		3.80E+10	2.22E+10		1.06E+11	6.14E+10	
H ₃ ⁺	3.91E+10	5.84E+07	1.11E+07	1.77E+11	3.93E+08	7.53E+07	2.56E+10
H ₂ ⁺	2.19E+04	9.07E+04	6.77E+04	1.41E+05	2.83E+05	1.67E+05	1.47E+05
ArH ⁺	1.46E+06	2.45E+05	1.31E+05	1.97E+08	3.10E+06	6.83E+05	2.66E+07
Ar ⁺	2.26E+03	9.27E+03	5.37E+03	9.36E+03	1.88E+04	8.73E+03	9.00E+03
H ⁺	3.02E+06	1.79E+06	4.54E+05	7.21E+08	8.29E+07	1.89E+07	9.25E+08
Ar	6.18E+16	5.70E+16	4.28E+16	1.83E+16	1.77E+16	1.36E+16	1.70E+16
H ₂ (v=1)	9.07E+15	1.13E+16	1.28E+16	5.01E+16	5.01E+16	5.01E+16	5.01E+16
H ₂ (v=0)	1.11E+18	1.07E+18	1.03E+18	4.17E+17	4.12E+17	3.99E+17	4.20E+17

6.4.2. Эффекты вариации давления и вложенной мощности

Экспериментальное поведение линейных концентраций $\text{CH}(X, v=0)$, $\text{C}_2(a, v=0)$ и $\text{H}(n=2)$ и интенсивностей излучения в оптическом диапазоне линий $\text{C}_2(d^3\Pi-a^3\Pi)$ полосы Свана (Swan band) в области длин волн ~ 515 нм, $\text{CH}(A^2\Delta-X^2\Pi)$ (~ 431 нм), Бальмеровских линий (Balmer- α и β) $\text{H}(n=3,4 - n=2)$ показало плавно и монотонно растущий характер с ростом давления p и вкладываемой мощности P [112,113]. 2-D модель достаточно хорошо воспроизводит эти тренды (рис. 6.10, Таблица 6.6) при соответствующих изменениях плазменного объема: $V_{pl} \sim 66$ см³ для $p=75$ Тор и $V_{pl} \sim 37$ см³ для $P=1250$ Вт по сравнению с базовым $V_{pl} \sim 52$ см³ для $p=150$ Тор и $P=1500$ Вт. Как видно из этих данных, при уменьшении мощности P на 17% средняя плотность вложенной мощности растет на $\sim 15\%$ (за счет такого же возрастания концентрации электронов при примерно неизменных температурах T и T_e), а при уменьшении давления p на 50% PW падает на $\sim 20\%$ (при $\sim 30\%$ росте концентрации электронов, $\sim 2\%$ падении максимальных газовых температур T и $\sim 10\%$ росте температуры электронов T_e , Таблица 6.6). Эти результаты хорошо согласуются с полученной ранее теоретической функциональной зависимостью PW (уравнение 11). Так, вместо линейного 50% падения PW с уменьшением давления от 150 до 75 Тор и, соответственно, 50% падения функционального параметра $C(p, E/N)$ мы имеем его лишь $\sim 20\%$ -е падение из-за компенсации за счет n_e и T_e . На падение T_e с давлением, кроме модели, явно указывает поведение излучения в линиях (рис. 6.10), падающее для Ar(750.4 нм) вопреки росту $[\text{Ar}]$ и слабо меняющееся для $\text{H}(n=3 \rightarrow n=2, 656.5$ нм). Здесь отличие поведения H^* от возбужденного аргона вызвано тем, что $[\text{H}(n=1)]$ растет с давлением быстрее (чем примерно линейно растущая $[\text{Ar}]$), близко к квадратичной зависимости $[\text{H}(n=1)] \sim p^2$, в основном из-за основного источника H - термической диссоциации, пропорциональной $\sim k_{\text{diss}}[\text{H}_2]^2$.

Стоит отметить возможность некоторого отклонения приведенных параметров плазмы от реальных значений из-за не строго однозначного подбора плазменного объема, приводящего к приемлемой аппроксимации экспериментальных линейных концентраций $\text{CH}(X, v=0)$, $\text{C}_2(a, v=0)$ и $\text{H}(n=2)$. Цилиндрический объем V_{pl} – параметр 2-D модели, и реальная форма плазменного объема может отличаться от строго цилиндрической. Высота плазменного объема H_{pl} определялась из экспериментальных z-профилей $\text{H}(n=2,3)$, CH , CH^* , C_2 и C_2^* . Как было показано в [113], относительные профили возбужденных компонент CH^* , C_2^* хорошо согласуются с $\{\text{CH}(X)\}$, $\{\text{C}_2(a)\}$, что указывает на прямое электронное возбуждение из $\text{CH}(X)$ и $\text{C}_2(a)$ как на доминирующий источник этих возбужденных компонент и малость в C/H плазме других источников излучения этих компонент, например, хемилюминесценции, как в $\text{C}/\text{H}/\text{O}$ плазме [124] или хемилюминесценции VH^* в $\text{V}/\text{H}/\text{O}$ плазме [124], заполняющей весь объем реактора [120], подробнее об этом в §6.6. В случаях с заметным вкладом хемилюминесценции в возбуждение какой-либо компоненты определение высоты H_{pl} по этой компоненте может быть

некорректным и для этой цели следует выбирать компоненты с преимущественно плазменным источниками возбуждения: электронном ударом, реакций передачи возбуждения, например, между возбужденными молекулами CO^* и OH^* [123,124].

Таблица 6.6. Расчетные средняя температура электронов T_e , линейные концентрации на расстоянии $z \approx 1$ см от подложки и экспериментальные (измеренные методом CRDS) линейные концентрации (в см^{-2}) компонент $\text{CH}(X,v=0)$, $\text{C}_2(a,v=0)$ и $\text{H}(n=2)$ для базовых параметров ($p=150$ Тор, $P=1500$ Вт, $F=565$ sccm, смесь 4.4% $\text{CH}_4/7\%$ Ar/H_2) и трех наборов параметров реактора с отклонением от базового значения одного параметра (содержание метана, вложенная мощность и давление газа, соответственно).

Параметры реактора	2-D модель				Эксперимент, CRDS измерения		
	T_e , эВ	{ $\text{CH}(X,v=0)$ }	{ $\text{C}_2(a,v=0)$ }	{ $\text{H}(n=2)$ }	{ $\text{CH}(X,v=0)$ }	{ $\text{C}_2(a,v=0)$ }	{ $\text{H}(n=2)$ }
Базовый	1.29	4.24E+12	1.49E+12	5.99E+08	4.63E+12	1.50E+12	5.93E+08
0.88% CH_4	1.36	2.14E+12	2.97E+11	6.83E+08	2.56E+12	2.20E+11	6.12E+08
1250 Вт	1.30	3.36E+12	1.06E+12	5.58E+08	3.48E+12	1.20E+12	4.63E+08
75 Тор	1.45	1.47E+12	1.85E+11	4.06E+08	1.50E+12	<2e11	3.13E+08

Что касается влияния вариаций аргона на параметры плазмы, то малые добавки $X_0(\text{Ar}) < 10\%-20\%$ в реакционную CH_4/H_2 смесь не вызывают каких-либо заметных эффектов, как было показано экспериментально и в 2-D моделировании [112,113]. Однако при доминирующей доле Ar в рабочей смеси плазменные процессы, параметры и свойства осаждаемых АП претерпевают значительные изменения. Эффекты вариации Ar в широких пределах будут рассмотрены отдельно в §6.5. Эффекты вариации геометрии подложкодержателя будут затронуты в следующем подразделе этого параграфа в условиях осаждения монокристаллического алмаза.

6.4.3. Моделирования условий осаждения монокристаллического алмаза (МНКА) (single crystal diamond, SCD) в смеси 10% $\text{CH}_4/90\%$ H_2

В заключительном разделе этого параграфа будет затронута отдельная проблема осаждения монокристаллического алмаза (МНКА или SCD в английской литературе, single crystal diamond), экспериментальные достижения в этой области подробно рассмотрены в обзоре [280]. Наиболее впечатляющие результаты (по скоростям роста $G > 50-150$ мкм/ч и размерам алмазных кристаллов с высотой порядка 1 см и сечением $\sim 3 \times 3$ мм) достигнуты в группе Carnegi Institute(USA) [255] в узком диапазоне параметров реактора (по температуре подложки, составу смесей с малыми добавками O_2 и/или N_2) и, как следствие, возможными проблемами с устойчивостью и воспроизводимостью этих режимов. О более устойчивой технологии осаждения МНКА позволяют говорить недавние результаты группы из Мичиганского университета [281].

2-D моделирование осаждения МНКА [50,118] проводилось на примере более детально описанного ГХОСВЧР реактора бельгийской группы Hasselt University/IMEC/Katholieke Universiteit Leuven [282,283] с отличной от Бристольского геометрией

подложкодержателя/подложки и параметрами реактора: С/Н смесь с большой долей метана (10% CH_4 /90% H_2), давление $p=180$ Тор, мощность $P=600$ Вт, температура подложки $T_s=973$ К. Не все геометрические детали этой установки были известны во время моделирования, в частности, диаметр подложкодержателя.

В модельном реакторе с высотой $h=6.2$ см и радиусом $R_r=5$ см, алмазной подложкой размером 2.5×2.5 мм, утопленной заподлицо на верхней поверхности цилиндрического подложкодержателя $h_{sh}=2$ см и диаметром D_{sh} (рассматривались два размера $D_{sh}=0.9$ см и 1.2 см), расчеты проводились для двух объемов цилиндрической плазменной области: $V_{pl} \sim 12 \text{ см}^3$ (с высотой $H_{pl}=1.8$ см, радиусом $R_{pl}=1.45$ см и средней плотностью мощности $PW_{aver} = 50 \text{ Вт/см}^3$) и $V_{pl} \sim 5 \text{ см}^3$ (с высотой $H_{pl}=1.6$ см, радиусом $R_{pl}=1$ см и $PW_{aver} = 120 \text{ Вт/см}^3$). Мощность $PW_{aver}=120 \text{ Вт/см}^3$ была существенно больше, чем характерная для осаждения микрокристаллических АП (МКАП) $PW_{aver} \sim 25\text{-}30 \text{ Вт/см}^3$, и давала более высокие газовые температуры $T_{max} \sim 3300$ К, мольные доли атомов водорода $X_H \sim 23\%$ и температуры электронов $T_e \approx 1.5$ эВ в центральном ядре плазмы. В свою очередь, это обеспечивало и более высокие, необходимые для роста МНКА [50], отношения $[H_s]/\sum[CH_x] \sim 250$ концентрации атомарного водорода к сумме концентраций над подложкой ($z=0$) CH_x радикалов ($x=0\text{-}3$) - прекурсоров АП. Для $PW_{aver}=50 \text{ Вт/см}^3$ эти параметры были ниже ($T_{max} \sim 3000$ К, $X_H \sim 10\%$, $T_e \approx 1.3$ эВ, $[H_s]/[CH_3] \sim 12$) и существенно ближе к МКАП режиму подраздела 6.4.1.

На рис. 6.11 приведены 2-D распределения температуры газа T (левая половина рисунка) и мольной доли атомов Н атомов $X(H)$ для $PW_{aver}=120 \text{ Вт/см}^3$ и диаметра подложкодержателя $D_{sh}=0.9$ см. Положение горячего излучающего ядра плазмы можно проследить по распределению C_2 на рис. 6.12 (слева), а характерное, огибающее плазменную область, распределение основного прекурсора АП (метила) приведено там же на правой половине рисунка. Как и раньше, яркая светящаяся область плазмы существенно меньше, чем реакционная область, где идут обсуждавшиеся выше различные конверсии углеводородов.

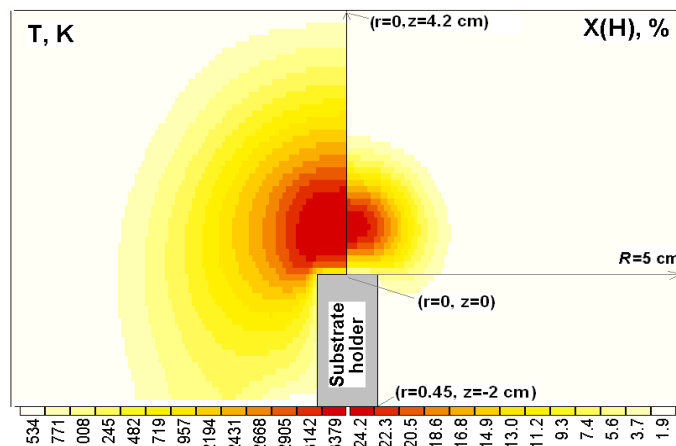


Рис. 6.11. 2-D распределения температуры газа T (левая половина) и мольной доли Н атомов $X(H)$ для $PW_{aver}=120 \text{ Вт/см}^3$ и диаметра подложкодержателя $D_{sh}=0.9$ см.

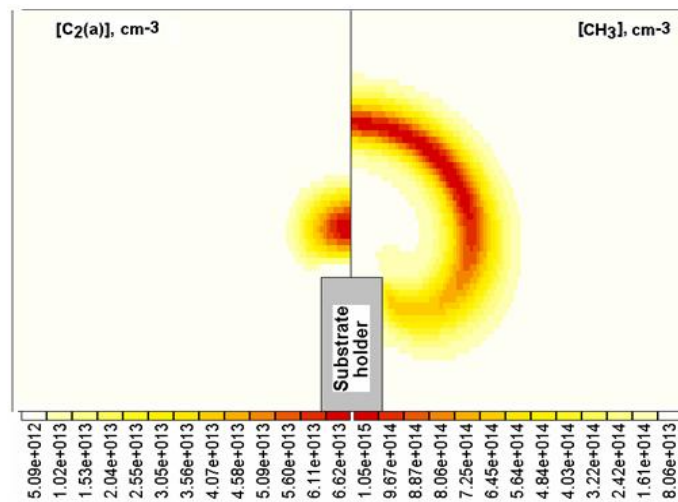


Рис. 6.12. Распределению $[C_2]$ (слева) и огибающую плазменную область распределение $[CH_3]$ для $PW_{aver}=120$ Вт/см³ и диаметра подложкодержателя $D_{sh}=0.9$ см.

Наряду с температурой подложки потоки радикалов H , CH_x ($x=0-3$) на подложку и соотношения между потоками H и CH_x определяют морфологию и качество АП, ее свойства. Возможно управление процессом газофазного синтеза АП посредством изменения условий осаждения при варьирования различных параметров реактора. Следует, однако, заметить, что варьирование одного параметра (в данной серии мощности и геометрии подложкодержателя) вызывает, как правило, целый ряд изменений в параметрах плазмы и условиях над подложкой, что затрудняет изучение зависимости свойств АП от параметров. На рис. 6.13 приведены распределения над подложкой и подложкодержателем концентраций H_s и CH_3 для трех режимов ($PW_{aver}=50$ Вт/см³ и $D_{sh}=1.2$ см, $PW_{aver}=120$ Вт/см³ и $D_{sh}=1.2$ см, и последний режим $PW_{aver}=120$ Вт/см³ и $D_{sh}=0.9$ см), иллюстрирующих эффекты вариации плотности мощности и диаметра подложкодержателя $D_{sh}=0.9$ см. Поскольку использованная в эксперименте D_{sh} не была известна, то были проведены расчеты для разных D_{sh} . Оказалось, что для меньших D_{sh} , в частности $D_{sh}=0.6$ см, невозможно обеспечить однородность H_s над подложкой (меньше, чем 7-10% перепада от минимума в центре при $r=0$ до $r\sim 1.4$ мм) и, соответственно, однородность скорости роста G , что необходимо для успешного осаждения МНКА и что было достигнуто в экспериментах [282,283]. Как и прежде (и в ГХО реакторах других типов), концентрация $[H](r, z=0)$ с ростом радиальной координаты r резко растет по мере приближения к краю подложкодержателя и сразу за ним (рис. 6.12 и 6.10). Таким образом, условие существенного превышения D_{sh} по сравнению с размером (диаметром) подложки для успешного осаждения МНКА является одним из выводов по результатам моделирования этой серии режимов. Расчетные скорости роста для режима $PW_{aver}=50$ Вт/см³ были порядка $G\sim 8$ микрона в час, а для базовой в этой серии $PW_{aver}=120$ Вт/см³ достигались доли радикальных сайтов $C^*/(C^++CH)\sim 0.09$ и скорости G порядка $\sim 2-2.5$ микрона в час, что в принципе неплохо согласовывалось с экспериментальными $G\sim 3-4$ микрона в час [282,283].

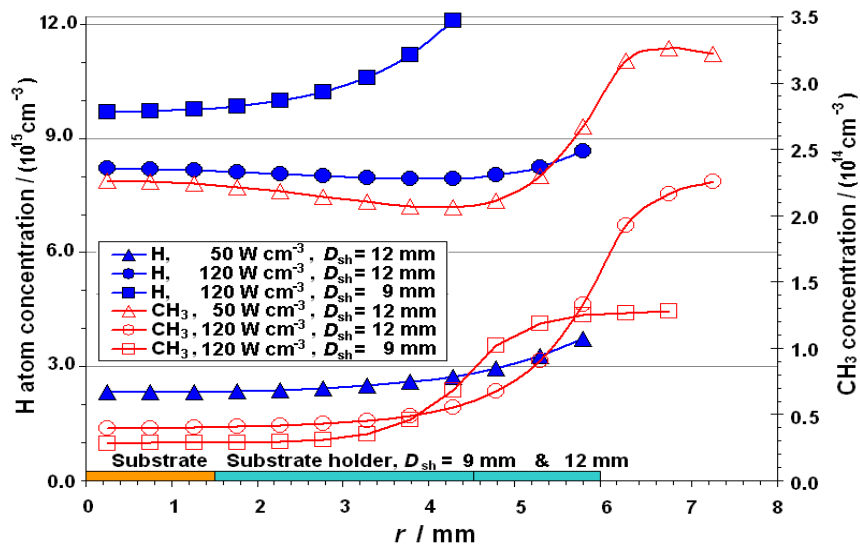


Рис. 6.13. Радиальные распределения ($r, z = 0.5$ мм) над подложкой и подложкодержателем концентраций H_s и CH_3 для трех режимов ($PW_{aver}=50$ Вт/см³ и $D_{sh}=1.2$ см, $PW_{aver}=120$ Вт/см³ и $D_{sh}=1.2$ см, и последний режим $PW_{aver}=120$ Вт/см³ и $D_{sh}=0.9$ см). Диаметр подложки $D_s = 0.3$ см.

Рассмотренные режимы осаждения МНКА имеют узкое окно пригодных параметров и проблемы с устойчивой воспроизводимостью и повторяемостью результатов осаждения, что не позволяет пока говорить об осаждении МНКА как о реализованной технологии. Кроме того, все упомянутые в этом разделе успешные эксперименты по осаждению МНКА были выполнены с малыми (миллиметровыми) размерами подложки.

§6.5. Моделирование реакторов ГХОСВЧР в смеси $CH_4/H_2/(Ar$ или $He)$ с доминирующей долей инертного газа. Условия для осаждения (ультра)нано-кристаллических АП ((У)НКАП)

6.5.1. Плазменные параметры в Н/С/Аг смесях при вариации доли аргона в широком диапазоне

В предыдущем параграфе были рассмотрены основные плазмохимические процессы в Н/С/Аг плазме с 7% долей Аг, при которой аргон не оказывал никакого заметного влияния на работу ГХОСВЧР. Понятно, что в типичных смесях 0.5% $CH_4/1\%H_2/98.5\%Ar$, используемых для осаждения УНКАП (UNCD, ultrananocrystalline diamond с размером кристаллитов порядка 10 нм и менее [128,129]) и рассматриваемых в подразделе 6.5.2, аргон будет существенной компонентой во многих процессах (для ФРЭЭ, электронной кинетики, плазмохимии). В данном подразделе будет предпринята попытка последовательно проследить изменение плазменных процессов и условий осаждения АП в ГХОСВЧР реакторах при варьировании доли аргона в Н/С/Аг плазме от несущественной (как в рассмотренной выше 4.4% $CH_4/88.6\%H_2/7\%Ar$ смеси) до доминирующей (в смеси 0.5% $CH_4/1\%H_2/98.5\%Ar$ для UNCD условий) с расчетом двух промежуточных смесей 0.5% $CH_4/14.7\%H_2/84.8\%Ar$ и 0.5% $CH_4/25\%H_2/74.5\%Ar$. Для этих трех

новых смесей в группе проф. Ашфолда проводились такие же, как и для рассмотренных выше смесей [112-114], детальные OES и CRDS измерения при базовом расходе 525 sccm и давлении 150 Тор [122]. Поддерживать постоянной вложенную мощность при таком существенном изменении смеси не представляется возможным. $P=1500$ Вт, например, является запредельной для аргон доминирующей плазмы (UNCD смеси): плазма начинает заполнять весь объем реактора вплоть до кварцевого окна уже для заметно меньших, чем 1500 Вт, мощностях [122]. Поэтому рассматривались экспериментальные режимы с типичными рабочими мощностями и температурами подложки T_s для осаждения разных типов АП: $P=500$ Вт для UNCD пленок (смесь 0.5%CH₄/1%H₂/98.5%Ar, $T_s=750$ К), $P=1000$ Вт для NCD пленок (нанокристаллических пленок с характерными размерами кристаллитов в десятки нм) в базовом для рассматриваемой серии режиме и смеси 0.5%CH₄/14.7%H₂/84.8%Ar, $T_s=1130$ К и другой смеси 0.5%CH₄/25%H₂/74.5%Ar с большим $X_0(\text{H}_2)$ и $T_s=1200$ К, и прежний МКАП режим с $P=1500$ Вт и $T_s=973$ К для смеси 4.4%CH₄/88.6%H₂/7%Ar.

Для моделирования этой серии плазменных смесей и условий использовалась та же 2-D модель и плазмохимическая кинетика, что и ранее (§6.2), только с расширенным составом ионов (с дополнительными ионами C⁺, C₂⁺, C₃⁺, CH⁺, C₂H⁺ и C₃H⁺). Кроме того, для трех смесей с преобладающей долей Ar предполагался 20% градиент электронной температуры ($\pm 10\%$ от средней T_e) [122], позволяющий хорошо воспроизводить экспериментальные профили {H(n=2)}. Перепоглощение в H и Ar резонансных линиях учитывалось приближенно с помощью фактора ускользания q (escape factor) с заменой константы скорости радиационного распада A на Aq для оптически толстой плазмы. В расчетах использовался $q=0.1$ для Ar^{**} \rightarrow Ar + hn резонансных линий и $q=0.1-0.3$ для H(n=2,3) \rightarrow H(n=1) + hn линий в смесях с долей аргона $X_0(\text{Ar})=74.5-98.5$, соответственно. Впрочем, значение q слабо влияло на радиационные потери, поскольку $Aq \times [\text{Ar}^{**}]$ мало меняется при варьировании q , так как с ростом q падает [Ar^{**}] (и наоборот), так что произведение $Aq \times [\text{Ar}^{**}]$ сохраняется на примерно одном уровне. 2-D модельные расчеты давали долю радиационных потерь <7% от вложенной мощности при $X_0(\text{H}_2) \geq 14.7\%$. Эта доля достигала ~20-30% для UNCD условий (0.5%CH₄/1%H₂/98.5%Ar смеси) в результате резко выросшего излучения в линиях таких компонент, как C₃^{*}, C₂^{*}.

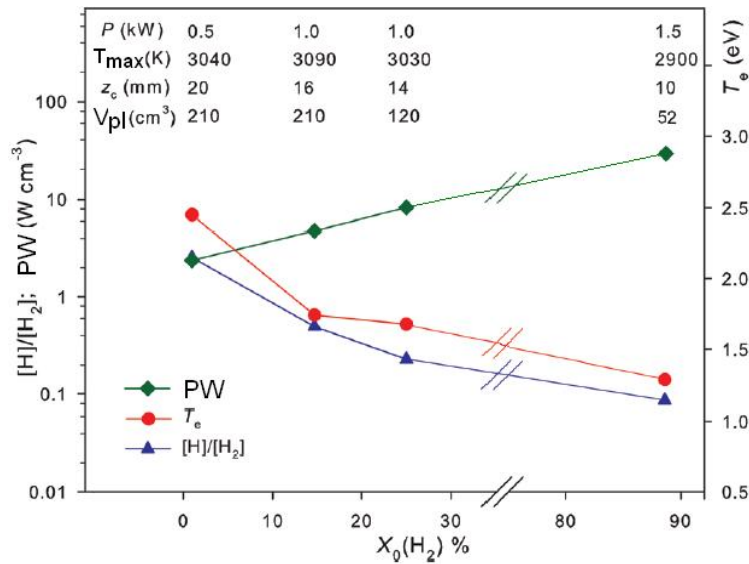
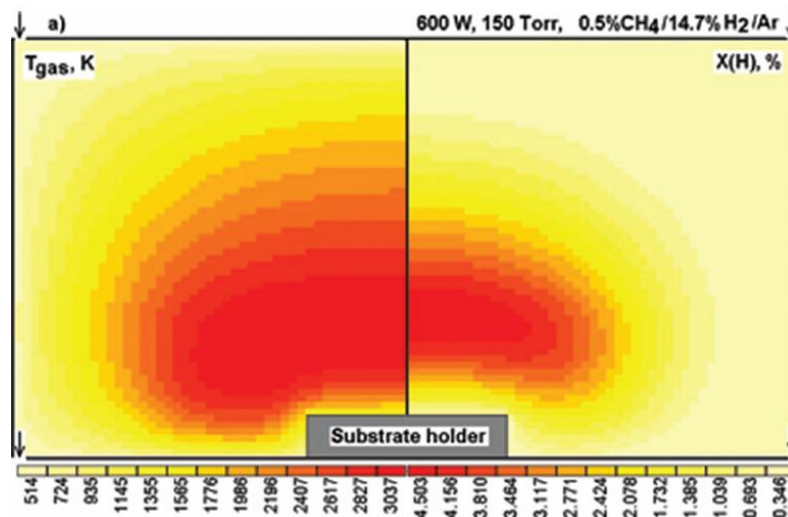


Рис. 6.14. Расчетные изменения средней плотности мощности PW , температуры электронов T_e , отношения $[H]/[H_2]$, максимальных газовых температур T_{max} , плазменного объема V_{pl} и центра (по высоте над подложкой) плазменной области z_c для четырех рассматриваемых смесей 0.5% $CH_4/1\% H_2/98.5\% Ar$, 0.5% $CH_4/14.7\% H_2/84.8\% Ar$, 0.5% $CH_4/25\% H_2/74.5\% Ar$, 4.4% $CH_4/88.6\% H_2/7\% Ar$ с широко варьируемыми долями $X_0(H_2)$ и $X_0(Ar)$.

Для общего представления об эффектах такого широкого варьирования доли Ar (и соответственно H_2) на рис. 6.14 приведены расчетные изменения некоторых важных характеристик плазмы: средней плотности мощности PW , температуры электронов T_e , отношения $[H]/[H_2]$, максимальных газовых температур T_{max} , плазменного объема V_{pl} и центра (по высоте над подложкой) плазменной области z_c [122]. Из данных этого рисунка следует отметить существенный рост плазменного объема (и соответственно, z_c), $[H]/[H_2]$ и T_e с ростом доли Ar при примерно постоянном уровне максимальных газовых температур T_{max} . Эти тенденции с ростом доли Ar , а именно рост V_{pl} и $[H]/[H_2]$, постоянство T_{max} , также иллюстрируют 2-D распределения газовой температуры T и мольной доли $X(H)$ атомов H для двух смесей 0.5% $CH_4/14.7\% H_2/84.8\% Ar$ и 0.5% $CH_4/1\% H_2/98.5\% Ar$, рассчитанные для близких мощностей $P=600$ Вт и 500 Вт, соответственно (рис. 6.15).



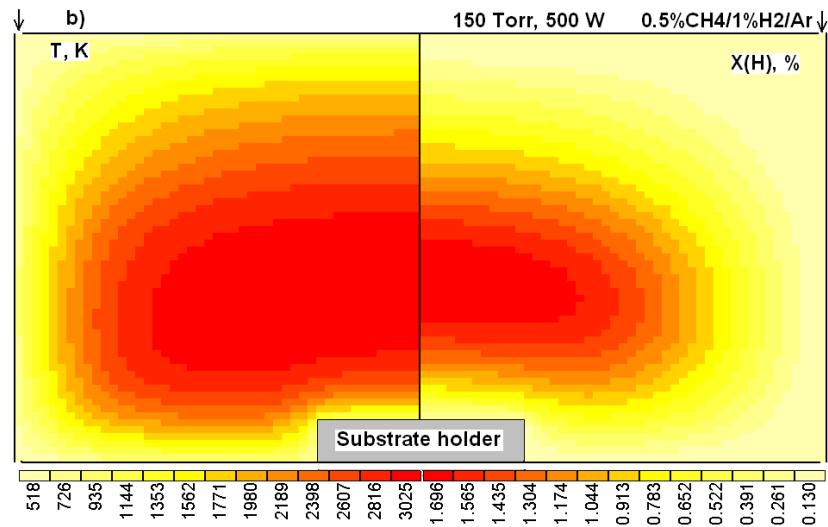


Рис. 6.15. 2-D распределения газовой температуры T и мольной доли $X(\text{H})$ атомов H для двух смесей $0.5\% \text{CH}_4/14.7\% \text{H}_2/84.8\% \text{Ar}$ и $0.5\% \text{CH}_4/1\% \text{H}_2/98.5\% \text{Ar}$, рассчитанные для близких мощностей $P=600$ Вт и 500 Вт.

Как видно, при уменьшении доли H_2 в 14.7 раз, концентрация H в центре плазменной зоны падает всего в ~ 2.5 раз, а рост объема проявляется в перераспределении потоков тепла от дна реактора в сторону цилиндрических стенок, как будет показано ниже. Еще один, совсем не парадоксальный, как будет показано ниже, тренд стоит отметить на рис. 6.14: падение плотности мощности PW в Ar-доминирующей плазме несмотря на значительный рост T_e до 2.45 эВ по сравнению с ~ 1.3 эВ в H_2 -доминирующей плазме. Все эти различия в Ar- и H_2 -доминирующей смесях можно понять, анализируя детально энергетический и ионизационно-рекомбинационный балансы H/C/Ar плазмы.

6.5.2. Энергетический баланс H/C/Ar плазмы и каналы диссипации мощности в эксперименте и модели. Предельные вкладываемые мощности P_{max} и газовые температуры T_{max}

Как было показано выше, в H_2 -доминирующих смесях H/C/Ar плазмы более 85% поглощаемой электронами СВЧ мощности идет на колебательно-вращательное возбуждение H_2 (с последующей V-T и R-T релаксацией), $\sim 9\%$ на упругие потери электронов в столкновениях с H_2 и $\sim 1\%$ на упругие потери в столкновениях с H атомами, $\sim 1.4\%$ - на колебательное возбуждение C_2H_2 и менее 2% на другие процессы (диссоциацию, ионизацию, электронное возбуждение). При этом неоднородная по z плотность мощности PW была порядка 30 ± 15 Вт/см³ (рис. 6.4). Для UNCD условий (98.5%Ar) поглощаемая мощность идет на колебательно-вращательное возбуждение H_2 и C_xH_y , возбуждение электронных уровней, упругие потери электронов в столкновениях с Ar, H_2 и H (Таблица 6.7), но емкость (резервуар) низкопороговых процессов в Ar-доминирующей смесях много меньше, чем в H_2 -доминирующей смесях.

Таблица 6.7. Энергетические доли потерь энергии электронов в плазмохимических процессах над центром подложки ($r=0$, $z=0.5$ мм) и в центре плазменной области ($r=0$, $z=20$ мм) с плазменными параметрами: температурой электронов $T_e=2.56$ эВ и газа $T=1090$ К, концентрацией электронов $n_e=3.12 \times 10^{11}$ см⁻³ над подложкой ($z=0.5$ мм) и $T_e=2.41$ эВ и газа $T=3022$ К, концентрацией электронов $n_e=2.8 \times 10^{11}$ см⁻³ в центре ($z=20$ мм). UNCD условия: смесь 0.5% CH₄/1% H₂/Ar, $p=150$ Тор, $P=500$ Вт, $T_s=750$ К.

Процесс	$z=0.5$ мм, $r=0$	$z=20$ мм, $r=0$
	Энергетическая доля процесса в % от удельной локальной мощности $PW=3.9$ Вт/см ³	Энергетическая доля процесса в % от удельной локальной мощности $PW=1.7$ Вт/см ³
Ar + e, elastic loss	5.09	3.61
H + e, elastic loss	0.48	3.89
H ₂ + e, elastic loss	3.11	1.20
H ₂ (v) + e \leftrightarrow H ₂ (v+1) + e	46.22	17.71
H ₂ (J) + e \leftrightarrow H ₂ (J+2)+e	18.92	7.53
C _x H _y (v) + e \leftrightarrow C _x H _y (v+1) + e	1.34	1.32
H(n=1) + e \rightarrow H(n=2) + e	0.29	1.89
Ar + e \rightarrow Ar* + e	2.13	1.19
Ar + e \rightarrow Ar** + e	1.41	0.79
H ₂ + e \rightarrow H + H + e	2.68	0.91
C ₂ H ₂ + e \rightarrow C ₂ H + H + e	4.03	1.22
C ₂ H ₂ + e \rightarrow C ₂ H ₂ ⁺ + 2e	0.0343	0.009
C ₃ + e \rightarrow C ₃ ⁺ + 2e	0.0032	0.011
C ₂ + e \rightarrow C ₂ *(2.75 eV) + e	0.0001	1.73
C ₃ + e \rightarrow C ₃ * + e	13.85	56.71

Емкость энергетических состояний, на возбуждение которых электроны могут эффективно тратить поглощаемую энергию СВЧ поля, в 0.5%CH₄/1%H₂/Ar смеси ограничена (меньше молекулярный колебательно-вращательный резервуар) несмотря на появление значительного канала – электронного возбуждения C₂* и C₃* уровней с их последующим радиационным распадом. Соответственно, ограничены реализуемые плотности мощности: $PW < 2$ Вт/см³ в центральном ядре плазмы (где H атомы с их сравнимыми исходными источниками от диссоциации CH₄ и H₂ рабочего газа в два раза превышают концентрацию H₂ по 2-D модельным расчетам $X(H_2) \sim 0.84\%$, $X(H) \sim 1.7\%$) и $PW \sim 4-5$ Вт/см³ в более холодных областях над подложкой (где $X(H_2) \sim 1.6\%$ и $X(H) \sim 0.16\%$). Таким образом, поглощение заданной мощности P требует много большего плазменного объема в Ar-доминирующей, чем в H₂-доминирующей смеси. Последовательное замещение водорода аргоном в рабочей C/H/Ar смеси при постоянной мощности ведет к расширению плазменного объема, особенно заметного при доминирующих долях Ar ($X_0(Ar) > 85\%$) – как это видно из рис. 6.14, 6.15, 6.2.

Проведенный в данной главе анализ и плазмохимические расчеты позволяют оценить предельную мощность $P_{max} = PW \times V_{reactor}$, которая может быть вложена в H/C/Ar плазму в предельном (недостижимом практически) случае заполнения почти всего объема реактора

$V_{\text{реактор}} \approx \pi R_r^2 h$ (одновременного достижения плазмой пределов по высоте $h=6.2$ см и радиусу реактора $R_r=6$ см). Как было показано в §6.2, среднюю плотность мощности PW можно оценить по формуле (11), используя характерную подвижность электронов $\mu_e N = 1.2 \times 10^{22}$ (В см с) $^{-1}$ в Ar и H₂ [54], как

$$PW [\text{Вт см}^{-3}] \approx 2 \times 10^{-12} \times (p/T) \times (E/N)^2 \times n_e \quad (29),$$

а характерное приведенное поле (в Таунсендах $Td = 10^{-17}$ В см²)

$$E/N \approx 5.5 + 26 \times X(\text{H}_2) \quad (30)$$

Формула (30) получена из расчетов плазмохимической и электронной кинетики (§6.2), [91,111], в Ar- и H₂-доминирующих смесях. Объем реактора $V_{\text{реактор}} \approx \pi R_r^2 h \approx 700$ см³, давление p в формуле (29) в Торах, E/N в Тд, n_e в см⁻³, в формуле (30) $X(\text{H}_2)$ - локальная мольная доля молекулярного водорода. Таким образом, оценка сверху для предельной вложенной мощности в реакторе объемом $V_{\text{реактор}}$ в H/C/Ar смесях будет следующей:

$$P_{\text{max}} [\text{Вт}] \approx 2 \times V_{\text{реактор}} \times (p/T) \times (5.5 + 26 \times X(\text{H}_2))^2 \times (n_e/10^{12}) \quad (31)$$

Для моделируемых плазменных условий в 0.5%CH₄/1%H₂/Ar смеси (средняя доля $X(\text{H}_2) \sim 0.01$ и концентрация электронов $n_e \sim 3.5 \times 10^{11}$ см⁻³, температура $T \sim 3000$ К и давление $p=150$ Тор) мы получим $P_{\text{max}} \sim 810$ 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 4.4%CH₄/7%Ar/H₂ и давления $p=150$ Тор с характерными долями в плазме $X(\text{H}_2) \sim 0.9$ и концентрацией электронов $n_e \sim 2 \times 10^{11}$ см⁻³ и температурой газа $T \sim 2900$ К мы получим $P_{\text{max}} \sim 12$ кВт, что сильно превышает мощность имеющегося магнетрона (2 кВт). Однако это не противоречит простому масштабированию базового плазменного объема $V_{pl} = 52$ см³ при $P=1.5$ кВт в МКАП смеси: $V_{pl}(P=1.5 \text{ кВт}) \times 12/1.5 \approx 420$ см³, что все еще меньше $V_{\text{реактор}} \sim 700$ см³.

Вариация плазменного объема с изменением отношения H₂/Ar в рабочей смеси приводила в 2-D модельных расчетах к примерно постоянным максимальным температурам газа $T_{\text{max}} \sim 3000 \pm 100$ К в C/H/Ar плазме (рис. 6.14 и 6.15). Измеряемая по CRDS спектру осредненная вращательная температура C₂(a) во всех рассматриваемых режимах была порядка $T_{rot}(C_2) \sim 3000$ К [122], что также означает $T_{\text{max}} \sim T_{rot}(C_2) \sim \text{const}$. На первый взгляд, такое поведение находится в противоречии с ожидаемым ростом T_{max} ввиду на порядок меньшей теплопроводности аргона λ_{Ar} по сравнению с λ_{H_2} водорода. Температурные зависимости табличных [208] коэффициентов теплопроводности можно аппроксимировать степенной функцией [122]:

$$\lambda_{Ar} [\text{Вт}/(\text{см К})] = 2.3 \times 10^{-6} \times T^{0.76}, \quad \lambda_{H_2} = 2.325 \times 10^{-5} \times T^{0.76}.$$

Однако одновременное примерно такое же падение средней плотности мощности PW_{aver} в Ar-доминирующей плазме нивелирует эффект различающихся λ_{Ar} и λ_{H_2} . В этом можно убедиться с помощью оценки T_{max} из тепловых потоков, необходимых для отвода поглощаемой в плазме СВЧ мощности к стенкам реактора. Для плазменного цилиндра с радиусом R_{pl} и высотой H_{pl} , “сидящего” на подложкодержателе и водо-охлаждаемой нижней стенке (дне) реактора, и в предположении отвода тепла в основном на эти поверхности можно записать дважды проинтегрированное по z в промежутке L_z стационарное уравнение теплопроводности без источников тепла [123]:

$$T_{max} \approx T_{wall} + \delta \int P \int L_z / (S_{pl} \times \lambda_{efec}). \quad (32)$$

Здесь L_z – расстояние по оси z от горячего плазменного ядра (с температурой $T \sim T_{max}$) до ближайшей поверхности (стенки) с температурой T_{wall} ($T_{wall} = T_s$ для областей над подложкой и подложкодержателем и $T_{wall} = T_{base} \sim 300$ К для областей вне подложкодержателя $r > R_{subh}$), $S_{pl} = \pi R_{pl}^2 = V/H_{pl}$ – площадь сечения плазменного цилиндра, δ – доля полной мощности, переносимая теплопроводностью на подложку, подложкодержатель и нижнюю стенку реактора (base-plate), λ_{efec} – эффективный коэффициент теплопроводности, $\lambda(T_{wall}) < \lambda_{efec} < \lambda(T_{max})$. Для функциональной степенной зависимости коэффициента теплопроводности смеси $\lambda(T) = a \times T^b$ и условия $T_{wall} \ll T_{max}$ эффективный коэффициент $\lambda_{efec} \approx \lambda(T_{max}) / (b+1)$ можно найти из интегрирования уравнения теплопроводности

$$\lambda_{efec}(T_{max} - T_{wall}) / L_z = \int \lambda(T) (dT/dz) dz / L_z = \int a / (b+1) (dT^{b+1} / dz) dz / L_z.$$

Для нижней водо-охлаждаемой стенки реактора с температурой $T_{wall} \sim 300$ К в H_2 -доминирующей смеси с $\lambda_{efec} \approx \lambda(T_{max} = 2890 \text{ К}) / 1.76 = 0.00564 \text{ Вт}/(\text{см}^{-1} \text{ К}^{-1})$ и $\delta \approx 0.66$ (§6.3) получим из формулы (32) расстояние $L_z \approx 0.45$ см, которое не противоречит рассчитанному по 2-D модели распределению температуры T (рис. 6.2). Формула (32) демонстрирует наглядно возможность постоянства T_{max} в плазмах с очень разными средними плотностями мощности PW_{aver} и λ смеси, но подобным отношением PW_{aver} / λ : $T_{max} \sim \delta \int P \int L_z / (S \times \lambda_{efec}) = \delta \int L_z \int H_{pl} \int PW_{aver} / \lambda_{efec}$. Однако, как видно из рис. 6.15 и 6.2, условие “сидящего” на подложке и нижней стенке плазмы и, значит, оценка (32) лучше выполняется в смесях с $X_0(H_2) > 0.1$, а для Ar-доминирующей смеси $X_0(Ar) = 0.985$ имеются заметные тепловые потоки на другие стенки реактора и в излучение (Таблица 6.7).

Это наблюдение перераспределения на разные стенки тепловых потоков при вариации $X_0(H_2)$ представлено количественно (по результатам 2-D модельных расчетов четырех режимов) на рис. 6.16. Очень похожее перераспределение при постоянной вложенной мощности $P = 1000$ Вт прослеживается и в калориметрических измерениях (рис. 6.16) уносимой водой мощности $P_{H_2O}[\text{Вт}] = C_{H_2O} dT_{H_2O} F_{H_2O} / 60$ по нагреву dT_{H_2O} [K] воды в соответствующем охлаждающем

контуре с расходом $F_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кг/мин, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4187$ Дж/(кг К) - удельная теплоемкость воды. Абсолютные значения измеряемой мощности увеличены на рис. 6.16 в 2 раза, чтобы сумма мощностей соответствовала полной мощности 1000 Вт. Причина потери мощности при измерениях не очень понятна, возможна дополнительная диссипация мощности по стальным частям реакторной установки и в нагрев окружающего воздуха. Тем не менее, поведение измеренных $P_{\text{H}_2\text{O}}$ указывает на перераспределение с ростом $X_0(\text{Ar})$ отводимой мощности от подложкодержателя и дна (base-plate) реактора к боковым стенкам (и по другим каналам), что косвенно свидетельствует об увеличении плазменного объема. Явно на расширение плазмы указывают пространственные CRDS (и OES) профили линейных концентраций для базового в этой серии режима 0.5%CH₄/14.7%Н₂/84.8%Ar, $P=1$ кВт, $p=150$ Тор по сравнению с соответствующими профилями для МКАП режима с рабочей смесью 4.4%CH₄/88.6%Н₂/7%Ar, $P=1.5$ кВт, $p=150$ Тор (рис. 6.17). Здесь же приведены для сравнения и расчетные профили $\{\text{CH}(X,v=0)\}$, $\{\text{C}_2(a,v=0)\}$ и $\{\text{H}(n=2)\}$ для базовых условий этой серии [122].

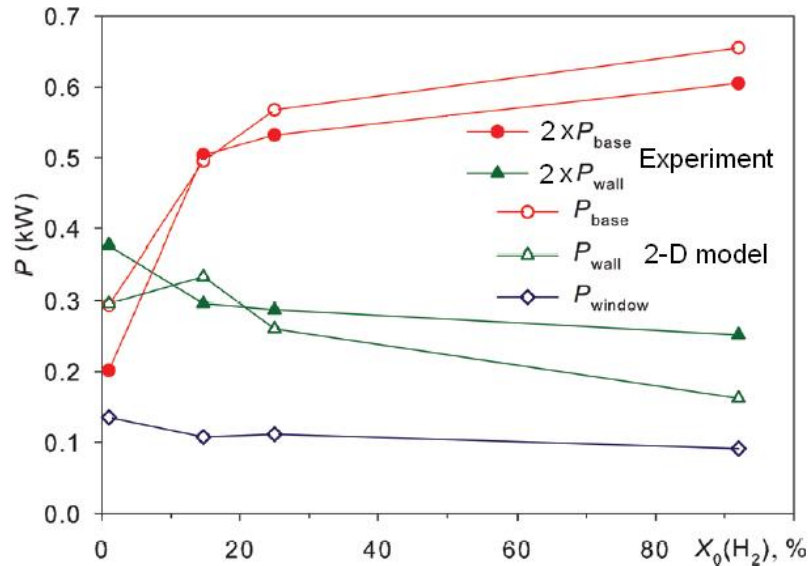


Рис. 6.16. Перераспределение при вариации $X_0(\text{H}_2)$ интегралов тепловых потоков на разные стенки реактора по результатам 2-D модельных расчетов (открытые символы) четырех режимов и калориметрических измерений (сплошные символы) при постоянной вложенной мощности $P=1000$ Вт. Расчетные интегралы промасштабированы множителем 2 и 2/3 для режимов с $X_0(\text{H}_2)=1\%$, $P=500$ Вт и $X_0(\text{H}_2)=88.6\%$, $P=1500$ Вт, соответственно, для приведения всех результатов к одной мощности 1000 Вт.

Полученные зависимости на рис. 6.16 заслуживают более подробного рассмотрения и объяснения, например, весьма примечательного падения суммарной отводимой мощности (примерно на 30% в эксперименте и расчете) при вариации доли $X_0(\text{H}_2)$ от 88.6% до 1% ($X_0(\text{Ar})$ от 7% до 98.5%). Поскольку все отводимые мощности промасштабированы и приведены к единой СВЧ мощности 1 кВт, это может указывать на появление дополнительных каналов отвода мощности при больших $X_0(\text{Ar}) > 75\%$. 2-D моделирование позволяет проследить полный

баланс различных путей отвода из реактора поглощенной мощности [122,123], главные из которых уже упоминавшийся (i) теплопроводный отвод мощности на все стенки реактора - цилиндрическую боковую, верхнюю (кварцевое окно) и нижнюю (base-plate) вместе с подложкой и подложкодержателем, (ii) радиационные потери и (iii) нагрев подложки и подложкодержателя при адсорбции на их поверхности атомов Н в экзотермической реакции на радикальном сайте $C^* + H \rightarrow CH$ (энтальпия реакции $\Delta H > 4$ эВ) [116]. В литературе часто называют нагрев (iii) нагревом за счет рекомбинации Н атомов [209], но реакция рекомбинации $CH + H \rightarrow C^* + H_2$ практически не является источником нагрева ($\Delta H \sim 0$). На рис. 6.16 вклад (iii) включен в экспериментальную и модельную P_{base} , в эксперименте вклад (iii) нельзя отделить от теплового потока. Напротив, 2-D модель позволяет рассчитать отдельно вклад адсорбции Н атомов в нагрев как подложки и подложкодержателя-диска диаметром 3 см вместе с кольцом из тонкой проволоки, на котором он лежит, и ответить на вопрос о роли атомарного водородного потока в нагреве подложки и подложкодержателя.

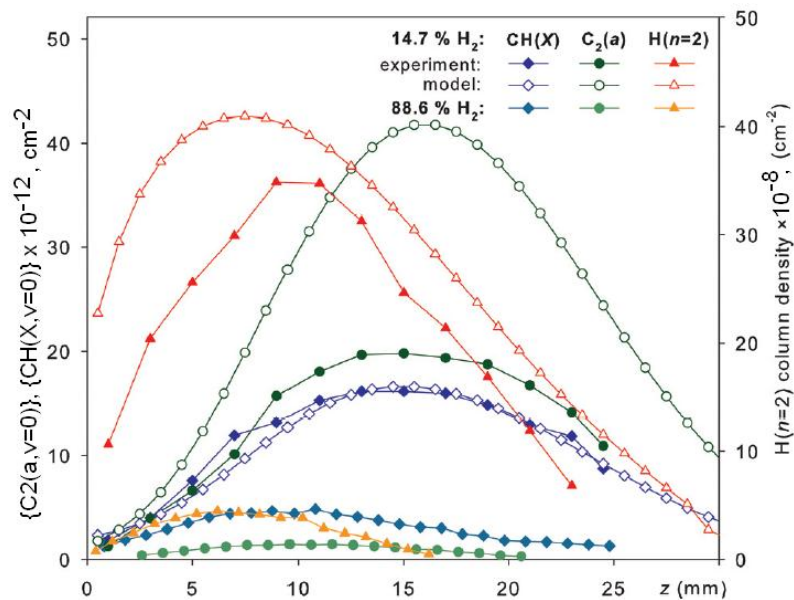


Рис. 6.17. Пространственные z -профили экспериментальных и расчетных линейных концентраций $\{CH(X,v=0)\}$, $\{C_2(a,v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ для базового в этой серии режима $0.5\% CH_4/14.7\% H_2/84.8\% Ar$, $P=1$ кВт, $p=150$ Тор. Для сравнения показаны также экспериментальные профили МКАП режима ($4.4\% CH_4/88.6\% H_2/7\% Ar$, $P=1.5$ кВт, $p=150$ Тор).

Как оказалась, нагрев (iii) составляет 12-28% от полного (вместе тепловыми потоками) нагрева подложки. При этом вклады в нагрев подложки, теплопроводный и водородный, сильно менялись по мере разбавления смеси аргоном и составляли, соответственно: 27.6 и 4.2 Вт для UNCD условий ($X_0(H_2)=1\%$, $P=0.5$ кВт), 57.4 и 22 Вт для базовых NCD условий ($X_0(H_2)=14.7\%$, $P=1$ кВт), 80 и 28 Вт для $X_0(H_2)=25\%$, $P=1$ кВт, и 268 и 38.8 Вт для MCD условий H_2 -доминирующей смеси ($4.4\% CH_4/7\% Ar/88.6\% H_2$, $P=1.5$ кВт) [122]. Таким образом, мощности нагрева подложки менялись на порядок в этой серии из 4 режимов и смесей,

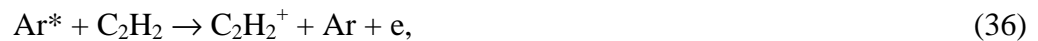
максимальный поток мощности на подложку $\sim 43 \text{ Вт/см}^2$ достигался для МКАП условий. При этом температуры подложки менялись немонотонно с $X_0(\text{H}_2)$ и всего лишь в пределах $\pm 225 \text{ К}$ от $T_s=750 \text{ К}$ для $X_0(\text{H}_2)=1\%$ и 973 К для $X_0(\text{H}_2)=88.6\%$ до $T_s=1130 \text{ К}$ для $X_0(\text{H}_2)=14.7\%$ и $T_s=1200 \text{ К}$ для $X_0(\text{H}_2)=25\%$. Такое поведение T_s объясняется тем, что с 10-кратным ростом мощности нагрева подложки от $X_0(\text{H}_2)=1\%$ до 88.6% одновременно примерно во столько же раз росла и скорость охлаждения подложки за счет теплопроводностных потоков по газу от подложкодержателя к нижней стенке (дну) реактора (как упоминалось выше $\lambda_{\text{Ar}} \sim 0.1 \lambda_{\text{H}_2}$). Максимальная доля атомарного водородного нагрева ($\sim 26\%$ и 28%) была для $X_0(\text{H}_2)=14.7\%$ и $X_0(\text{H}_2)=25\%$, а минимальная ($\sim 13\%$) была для крайних $X_0(\text{H}_2)=1\%$ и 88.6% . Несмотря на высокое отношение $[\text{H}]/[\text{H}_2] \sim 2$ в центре плазмы в UNCD режиме ($X_0(\text{H}_2) = 1\%$), абсолютная концентрация здесь была в ~ 4 раза меньше, чем $[\text{H}]$ в центре плазмы в базовом режиме ($X_0(\text{H}_2) = 14.7\%$). Падение доли водородного нагрева при $X_0(\text{H}_2)=88.6\%$ связано с сильно возросшим теплопроводностным потоком на подложку не только из-за большего коэффициента теплопроводности λ_{H_2} , но и сокращения объема плазмы и его приближенного к подложкодержателю расположения.

Рассмотренные вклады (i) (кроме теплового потока на кварцевое окно P_{window}) и (iii) входят в P_{base} и P_{wall} (рис. 6.16) и не объясняют отмеченного $\sim 30\%$ падения $(P_{\text{base}}+P_{\text{wall}})/P$ при больших $X_0(\text{Ar}) > 75\%$, которое должно быть связано с ростом доли других каналов, например, радиационных потерь (ii) и/или потока на кварцевое окно. Расчетные относительные тепловые потоки на кварцевое окно $P_{\text{window}}/P \sim 0.1-0.115$ меняются мало (рис. 6.16), поэтому экспериментальное поведение $(P_{\text{base}}+P_{\text{wall}})/P$ на рис. 6.16 может означать возрастание доли радиационных потерь P_{rad}/P до 30% , причем это излучение должно выходить или поглощаться в кварцевом окне, напрямую или после отражений от стальных стенок реактора. 2-D модельные расчеты, также как и OES данные, действительно показывают значительный рост концентраций возбужденных C_3^* и C_2^* (а также и $[\text{C}_2(a)]$, рис. 6.18a) с ростом $X_0(\text{Ar})$ в диапазоне $X_0(\text{Ar}) \sim 75\%-98.5\%$ ([122] и рис. 6.19a, 6.20b ниже). В модели [122] (Таблица 6.7) учитывалось возбуждение полосы Свана $\text{C}_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ ($\sim 516.5 \text{ нм}$) и три синглетных состояния C_3^* : $A^1\Pi_u$ (энергия уровня $\sim 3.85 \text{ eV}$), $A^1\Pi_g$ ($\sim 4.56 \text{ eV}$) и $^1\Sigma_u^+$ ($\sim 8.1 \text{ eV}$) [284,285]. Этот рост C_3^* может давать преобладающий вклад в радиационные потери (в дополнение к потерям с возбужденных H^* , Ar^{**} , C_2^* и др.) даже при учете в модели всего трех упомянутых синглетных состояний C_3^* . Расчетные скорости возбуждения электронным ударом этих состояний из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ довольно велики в UNCD условиях при $T_e = 2.5 \text{ eV}$: $k(e-\text{C}_3(X^1\Sigma_g^+)) = 8.4 \times 10^{-9}$, 4.3×10^{-9} and $3.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, соответственно. Они сравнимы со скоростью возбуждения полосы Свана $\text{C}_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$: $k(e-\text{C}_2(a), T_e = 2.5 \text{ eV}) = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$, рассчитанной с использованием сечения из работы [286]. Расчетное C_3^* излучение действительно может быть

существенным, достигая суммарно по всему объему до 30% от вложенной мощности P в UNCD плазменных условиях (Таблица 6.7). Испускаемые фотоны с энергией $\epsilon > 5$ эВ (ВУФ диапазон излучения C_3^*) могут поглощаться в кварцевом окне, приводя к его дополнительному нагреву с мощностью порядка ~ 8 Вт только для $C_3(^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ излучения, что составляет $\sim 12\%$ от полного нагрева кварцевого окна. Усиленный нагрев окна отмечался и в эксперименте в UNCD режиме при измерении температуры воздушного потока, используемого для охлаждения внешней (верхней) поверхности кварцевого окна [287].

6.5.3. Ионизационно-рекомбинационный баланс H/Ar и H/C/Ar плазмы

Для получения надежных расчетных результатов в H/C/Ar смесях при столь разном отношении H_2/Ar 2-D модель должна учитывать основные плазмохимические процессы, меняющиеся в разных смесях. Для верификации плазмохимического механизма модели была также рассчитана безуглеродная смесь 14.7% $H_2/85.3\% Ar$, в которой экспериментально обнаружено удивительное, почти на порядок, падение $\{H(n=2)\}$ и излучения Бальмеровской серии с $H(n=3,4)$ [122]. Это падение может быть индикатором значительных изменений параметров плазмы и/или плазмохимии. Как было показано ранее в этой главе, основным источником ионизации в H_2 -доминирующих H/C/Ar смесях является ионизация C_2H_2 электронным ударом [111] с меньшим вкладом ионизации с участием $H(n > 1)$ и метастабильных атомов Ar^* [122]:



С увеличением $X_0(Ar)$ роль процессов (35,36) возрастает и ионизация (35) становится основной Ar-доминирующих смесях при следующих использованных коэффициентах скорости: $k_{33}(n) = 1.66 \times 10^{-11} \exp(-E_n/T)$ см³/с, $E_2 = 8120$ К и $E_{n>2} = 0$; $k_{34} = k_{33}/2$; $k_{35} = 1.66 \times 10^{-11}$ см³/с и $k_{36} = 3.32 \times 10^{-11}$ см³/с [111]. Как отмечалось ранее и в [111,122], наиболее важными газофазными процессами гибели заряженных частиц как в Ar, так и H_2 -доминирующих смесях являются диссоциативная рекомбинация $C_yH_x^+$ ионов, например, с $y = 2, x = 2,3$ в H_2 -доминирующих смесях и с $y = 2, x = 2,3$ и $y = 3, x = 1$ в Ar-доминирующих смесях [252,288]:



(для $x > 1$ возможны и другие продукты диссоциативной рекомбинации, $C_yH_{x-2} + 2H$ [288]). Прекращение подачи потока CH_4 очевидно изменит кардинально этот ионизационно-рекомбинационный баланс, убрав $C_yH_x^+$ ионы и ионизацию C_2H_2 . Прямая ионизация других компонент не важна в Ar-доминирующей H/Ar плазме, где превалирует ассоциативная

ионизация (33)–(35). Скорость рекомбинации также изменится в связи со сменой главных ионов с $C_yH_x^+$ на H_3^+ и ArH^+ . Коэффициенты k скорости рекомбинации ионов $C_yH_x^+$ велики ($k \sim 10^{-6} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$) при комнатной температуре, и падают с T_e как $k \sim 1/T_e^{a1}$, where $a1 \sim 0.6-0.8$ [248,288]. Более простые ионы имеют меньше возможных каналов диссоциативной рекомбинации и, как правило, меньшие k ($k(ArH^+ + e) < 5 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_e < 1.5 \text{ eV}$ [251]), малоизвестные при больших газовых и электронных температурах. Как и прежде для H_2 -доминирующих смесей, здесь использовались коэффициенты $k_{37} = 3.5 \times 10^{-8} / T_e^{0.68}$ (T_e в эВ) и почти на два порядка меньшие $k_{38,39} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ для реакций:



С этими коэффициентами расчеты по 2-D модели приводят при прекращении подачи CH_4 к значительному падению электронной температуры от $T_e = 1.74 \text{ эВ}$ для $X_0(CH_4) = 0.5\%$ до $T_e = 1.28 \text{ эВ}$ для $X_0(CH_4) = 0\%$ в $14.7\%H_2/Ar$ смеси, что понижает скорость ионизации, подстраивая ее под сильно уменьшенную скорость рекомбинации в H/Ar плазме. Однако, как и ранее в $93\%H_2/7\%Ar$ смеси и в отличие от $H/C/Ar$ плазмы, производство и потери заряженных частиц не находятся в локальном балансе. Рекомбинация компенсирует в ядре H/Ar плазмы $\sim 15-20\%$ ассоциативной ионизации (33-35) и полный баланс зарядов достигается за счет их ухода на подложку и подложкодержатель. Механизм (33-39) в 2-D модели дает ~ 7 -кратное падение $\{H(n=2)\}$ в H/Ar плазме на расстоянии $z = 9.5 \text{ мм}$ от подложки (рис. 6.18b), при этом плазма в $0\%CH_4/14.7\%H_2/Ar$ смеси занимала существенно больший объем $V_{pl} \sim 295 \text{ см}^3$, чем $V_{pl} \sim 210 \text{ см}^3$ плазмы базовой смеси $0.5\%CH_4/14.7\%H_2/Ar$.

Следует отметить, что присутствие примеси кислорода в реакторе (натекание воздуха) порядка $10 \text{ ppm } O_2$ (как было установлено в экспериментах с $H/V/Ar$ плазмой, §6.6 и [120]), существенное только в H/Ar плазме, приведет, ввиду быстрой реакции (28) $H_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2$, к смене главного иона от H_3^+ к иону H_3O^+ . Большой коэффициент рекомбинации последнего с электроном вызовет примерно те же последствия, что и рассмотренные ранее при добавлении CH_4 в $7\%Ar/H_2$ плазму (§6.3). А именно, при сохранении того же плазменного объема наблюдается увеличение среднего T_e (от $T_e = 1.28 \text{ эВ}$ в Ar/H плазме до $T_e = 1.43 \text{ эВ}$ в $Ar/H/O$ плазме и небольшое уменьшение электронной концентрации ($\sim 7\%$). $\{H(n=2,3)\}$ растут примерно в 2 раза в такой $Ar/H/O$ плазме по сравнению с чистой Ar/H плазмой, но согласно с экспериментальными трендами на рис. 6.18b и 6.19b все равно сохраняется, а для $H(n=3)$ даже улучшается.

6.5.4. Эффекты вариации параметров ГХОСВЧР реактора: 2-D модельные результаты в сравнении с экспериментальными данными и трендами. Результаты расчетов для УНКАП (UNCD) смеси 0.5%CH₄/1%H₂/Ar и НКАП (NCD) смесей 0.5%CH₄/14.7%H₂/Ar и 0.5%CH₄/25%H₂/Ar. Прекурсоры УНКАП

С разработанным плазмохимическим механизмом [111,117], включающим реакции (33-39) и дополнительно ионы C⁺, C₂⁺, C₃⁺, CH⁺, C₂H⁺ и C₃H⁺ были проведены систематические 2-D модельные расчеты различных режимов и H/C/Ar плазменных смесей с варьируемыми параметрами реактора: p , P , $X_0(\text{H}_2)$, $X_0(\text{CH}_4)$. Расчетные результаты неплохо воспроизводят экспериментальные CRDS измерения (рис. 6.18) и OES тренды (рис. 6.19) и позволяют проследить сложные взаимозависимости между концентрациями компонент, температурами T и T_e . Измеренные C₂(a) вращательные температуры и OES излучение (например, Balmer- α линии, рис. 6.19) использовалось как дополнительные тесты модельных результатов.

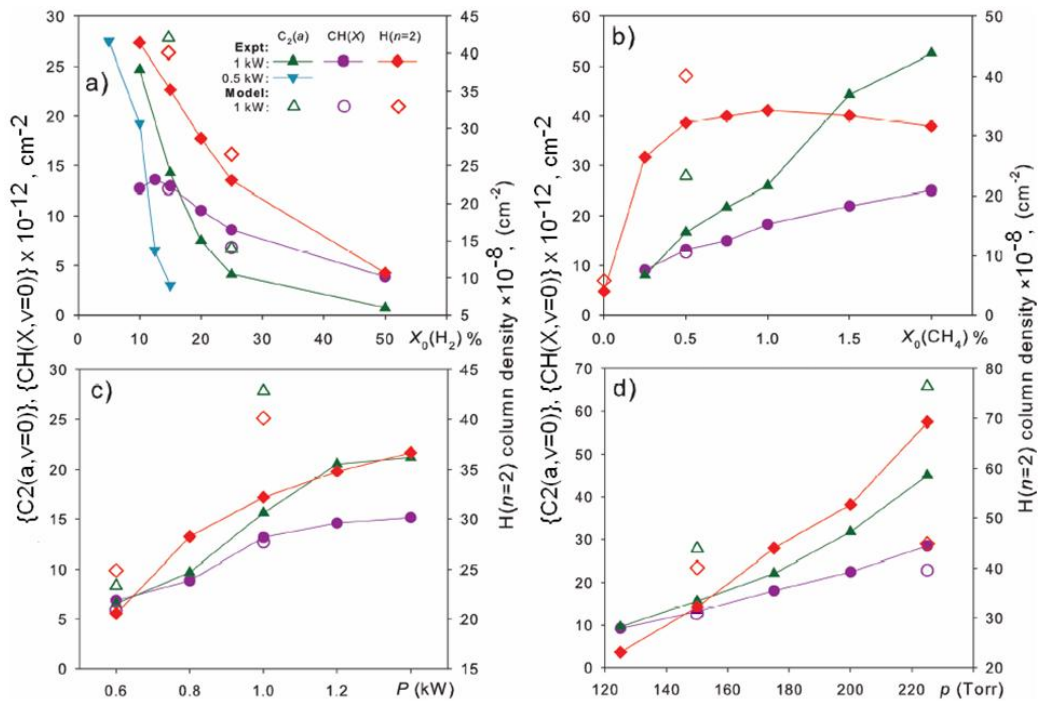


Рис. 6.18. Экспериментальные (CRDS) и расчетные (2-D модель) линейные концентрации $\{C_2(a, v=0)\}$, $\{CH(X, v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ на расстоянии $z=9.5$ мм от подложки для варьируемых СВЧ мощности (c) и давления (d) в базовой смеси 0.5%CH₄/14.7%H₂/Ar, и в смесях с варьируемой долей $X_0(\text{H}_2)$ (a) и $X_0(\text{CH}_4)$ (b) для базовых $P=1$ кВт и $p=150$ Тор (и плюс одна дополнительная серия CRDS измерений с $P=0.5$ кВт на рис. 6.18a)

Как видно из рис. 6.18a, экспериментальные $\{C_2(a, v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ растут при уменьшении $X_0(\text{H}_2)$, особенно резко в диапазоне от 25% до 5%, а $\{CH(X, v=0)\}$ выходит на плато при $X_0(\text{H}_2)=10-15\%$. При $X_0(\text{H}_2)<10\%$, добавленной к 0.5%CH₄/Ar, и $P=1$ кВт плазменная область становится слишком большой для безопасной работы реактора, поэтому для измерений в области $X_0(\text{H}_2)<10\%$ использовалась меньшая мощность $P=0.5$ кВт. При варьировании $X_0(\text{CH}_4)=0-2\%$, добавляемой в смесь 14.7%H₂/Ar, $\{C_2(a, v=0)\}$ растет почти линейно с $X_0(\text{CH}_4)$, а рост $\{CH(X, v=0)\}$ – ближе к корневой зависимости $(X_0(\text{CH}_4))^{0.5}$. Подобные зависимости были и

в H_2 -доминирующих смесях, и их природа была выявлена с помощью 2-D модели в [111] и параграфе 6.3. Резкий рост $\{H(n=2)\}$ при вводе метана обсуждался выше в подразделе 6.4.1 и в [111,112,122].

$\{C_2(a, v=0)\}$, $\{CH(X, v=0)\}$ и $\{H(n=2)\}$ в базовой смеси 0.5% $CH_4/14.7\%H_2/Ar$ на высоте $z=9.5$ мм все росли с мощностью (рис. 6.18с) и давлением (рис. 6.18d). Наихудшее согласие между экспериментом и моделью было для $\{H(n=2,3)\}$ в зависимости от давления, что может быть связано со слишком упрощенным подходом фактора ускользания для переноса резонансного излучения. Расчетные линейные концентрации $\{C_2(a, v=0)\}$ систематически превышали экспериментальные в Ar-доминирующей плазме (рис. 6.18). Например, расчетные $\{C_2(a, v=0)\}=1.3 \times 10^{14}$ cm^{-2} при $z=9.5$ мм (в смеси 0.5% $CH_4/1\%H_2/Ar$, $P=500$ Вт) против измеренных $\{C_2(a, v=0)\}=2.8 \times 10^{13}$ cm^{-2} , правда в другой смеси 0.5% $CH_4/5\%H_2/Ar$, $P=500$ Вт (при малых $X_0(H_2) < 5\%$ было затруднительно провести CRDS измерения). Так что если резкий рост $\{C_2(a, v=0)\}$ при уменьшении $X_0(H_2)$ от 15% до 5% продолжится и далее при $X_0(H_2) < 5\%$, то это различие может быть не таким уж и большим. Завышение расчетных $\{C_2(a, v=0)\}$ может быть связано с дополнительными, неучтенными в модели, механизмами конверсии в высокие углеводороды и/или наночастицы, поскольку эти механизмы становятся более эффективными в Ar-доминирующей плазме при больших отношениях $[H]/[H_2]$ и, как следствие, больших C_y концентрациях.

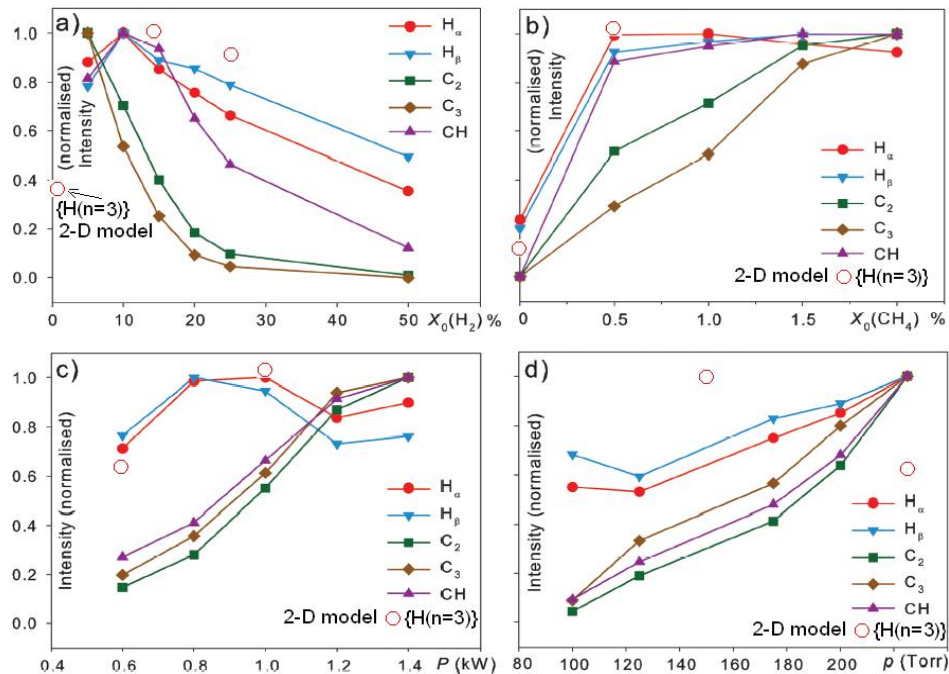
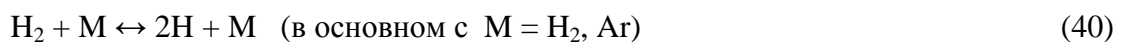


Рис. 6.19. Экспериментальные (OES, относительные интенсивности излучения компонент $H(n=3,4)$, C_2^* , C_3^* и CH^*) и расчетные $H(n=3)$ линейные плотности (2-D модель, относительные единицы, абсолютные значения $\{H(n=3)\}$ приведены в тексте) на расстоянии $z=9.5$ мм от подложки для варьируемых СВЧ мощности (с) и давления (d) в базовой смеси 0.5% $CH_4/14.7\%H_2/Ar$, и в смесях с варьируемой долей $X_0(H_2)$ (a) и $X_0(CH_4)$ (b) для базовых $P=1$ кВт и $p=150$ Тор.

Экспериментальные OES данные [122] (относительные интенсивности излучения с уровней $H(n=3,4)$ (Бальмеровская серия), $C_2(d)$ на длине волны ~ 516.5 нм (полоса Свана), $CH(A)$ на ~ 431.4 нм и $C_3(A)$ на ~ 405 нм, рис. 6.19) в той же $z=9.5$ мм дают зависимости (от тех же параметров реактора и в тех же смесях) очень похожие на CRDS тренды. Излучение C_2^* и C_3^* также растет при уменьшении $X_0(H_2)$, особенно резко в диапазоне от 25% до 5%, а H^* и CH^* достигают максимума при $X_0(H_2)=10\%$ и падают при дальнейшем уменьшении $X_0(H_2)$. Отношение интенсивностей $I(H_\beta)/I(H_\alpha)$ меняется мало во всем диапазоне $X_0(H_2)$ (рис. 6.19а). 2-D модель дает похожие тренды для $\{H(n=3)\}$, а отношения $\{H(n=3)\}/\{H(n=2)\}$ абсолютных линейных концентраций (в единицах $см^{-2}$ на том же расстоянии $z=9.5$ мм от подложки) $5.4 \times 10^6 / 2.2 \times 10^9$, $1.4 \times 10^7 / 4 \times 10^9$ и $1.3 \times 10^7 / 2.7 \times 10^9$ для $X_0(H_2) = 1\%$, 14.7% и 25% , соответственно, были близки несмотря на разные средние T_e в этих режимах 2.45, 1.74 и 1.67 эВ, соответственно [122]. Модель также воспроизводит наблюдаемый взрывной рост излучения C_3^* (и C_2^*) при уменьшении $X_0(H_2)$. Эта интенсивность оценивалась из интеграла по диаметру плазменной области скорости возбуждения (с экспоненциальной зависимостью коэффициента электронного возбуждения от энергии уровня $\epsilon \approx 3.85$ эВ) $\sum_r [C_3](r) \times n_e(r) \times k_0 \times \exp(-\epsilon/T_e) dr$ и давала относительные значения 628 : 8.3 : 1 для $X_0(H_2) = 1\%$, 14.7% и 25% . Именно изменения в $\{C_3\}$ в большей степени ответственны за этот взрывной рост; расчетные вариации электронных линейных концентраций 3.6×10^{12} , 1.5×10^{12} и 1.1×10^{12} $см^{-2}$ для $X_0(H_2) = 1\%$, 14.7% и 25% были не столь значительны (также как и эффект T_e на низколежащий уровень C_3^*). Отношения соответствующих интегралов скорости возбуждения для $C_2^*(\epsilon \approx 2.48$ эВ) и $CH^*(\epsilon \approx 2.87$ эВ) были 212 : 13 : 1 и 5.6 : 3.6 : 1 для $X_0(H_2) = 1\%$, 14.7% и 25% . Как видно в расчетном поведении CH^* нет такого взрывного роста при уменьшении $X_0(H_2)$, как в C_2^* и C_3^* . Стоит заметить, что в измеряемые интенсивности излучения может вносить вклад не только прямое электронное возбуждение, но и другие процессы, например, хемилюминесценция, реакции передачи электронного возбуждения [123,124]. Остальные расчетные зависимости от параметров, кроме $\{H(n=3)\}$ от p (как и ранее $\{H(n=2)\}$ от p), неплохо коррелировали с OES данными [122]. Так, интегралы скорости возбуждения для CH^* , C_2^* и C_3^* росли в 2.2, 3.4 и 3.9 раз, соответственно, при изменении СВЧ мощности от $P=600$ Вт до базовой $P=1000$ Вт. Интегралы скорости возбуждения для CH^* , C_2^* и C_3^* росли на 33%, 78% и 63%, соответственно, при изменении давления от базового $p=150$ Тор до 225 Тор.

Одним из важных эффектов, обнаруженных при 2-D моделировании, является значительный рост отношения $[H]/[H_2]$ в Ar-доминирующей плазме. В рассматриваемых плазменных условиях основным источником H атомов является термическая диссоциация:



Скорость диссоциации превосходит обратную трехтелную реакцию ассоциации при температурах $T > T_c$ выше некоторой критической T_c , зависящей от степени диссоциации водорода (например, $T_c \sim 2700$ К в базовой 0.5%CH₄/14.7%H₂/Ar смеси и $T_c \sim 2400$ К в 4.4%CH₄/88.6%H₂/Ar смеси). Максимальное расчетное $[H]/[H_2]$ отношение в базовой смеси было порядка ~ 0.5 против $[H]/[H_2] \sim 0.09$ в 4.4%CH₄/88.6%H₂/7%Ar смеси даже несмотря на меньшую мощность $P = 1$ кВт для базовой НКАП смеси против $P = 1.5$ кВт для МКАП смеси. Модель позволяет отметить три фактора, ответственных за этот рост $[H]/[H_2]$ с ростом $X_0(\text{Ar})$: 1) больший объем горячей плазмы, 2) меньший коэффициент диффузии H атомов в Ar (чем в H₂) и 3) более высокие T_c (рис. 6.14), делающие плазменную диссоциацию



сравнимой с термической в UNCD (УНКАП) условиях.

Эти эффекты приводят к экстремально высоким расчетным отношениям $[H]/[H_2] \sim 2$ в UNCD условиях ГХОСВЧР реактора (0.5%CH₄/1%H₂/98.5%Ar, $P = 0.5$ кВт). При таких высоких $[H]/[H_2]$ в 0.5%CH₄/1%H₂/98.5%Ar смеси быстрые H-shifting реакции $\text{CH}_x + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_{x-1} + \text{H}_2$ смещены в пользу продуктов с меньшими x [122]. Атомарный углерод C по 2-D расчетам является доминирующей компонентой семейства CH_x в горячем плазменном ядре ($[C] \sim 4.5 \times 10^{13}$ см⁻³ \gg $[CH] \sim 1.6 \times 10^{12}$, $[CH_2] \sim 3.4 \times 10^{11}$, $[CH_3] \sim 8.4 \times 10^{10}$ и $[CH_4] \sim 2.5 \times 10^9$ см⁻³). Подобный сдвиг в пользу $[C_3]$ и значительные концентрации $[C_2]$ наблюдаются там же в расчетах для C_2H_x и C_3H_x групп благодаря комбинации термического разложения компонент C_yH_2 и C_yH , $y = 2, 3$ и H-shifting реакций $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$ и $\text{C}_2\text{H} + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2(\text{X}) + \text{H}_2$. В результате получаются концентрации $[C_2]_{\text{total}} \sim 8.5 \times 10^{13}$ см⁻³ (сумма $[C_2(a)]$ и $[C_2(X)]$), $[C_2\text{H}] \sim 1.2 \times 10^{14}$, $[C_2\text{H}_2] \sim 4 \times 10^{14}$ см⁻³, и $[C_3] \sim 4.1 \times 10^{14}$, $[C_3\text{H}] \sim 6 \times 10^{11}$, $[C_3\text{H}_2] \sim 3.3 \times 10^{12}$ см⁻³. Такие распределения в 0.5%CH₄/1%H₂/98.5%Ar плазме сильно отличаются от распределений в H₂-доминирующей плазме, где C_2H_2 всегда является доминирующей компонентой (Таблица 6.5). Даже для $X_0(\text{H}_2) = 14.7\%$ расчетные концентрации в центре плазменной зоны $[C_2\text{H}_2] \sim 1.1 \times 10^{15} \gg [C_2\text{H}] \sim 8.6 \times 10^{13}$, $[C_2]_{\text{total}} \sim 1.5 \times 10^{13}$, $[C] \sim 2 \times 10^{13}$, $[CH] \sim 3.2 \times 10^{12}$, $[CH_3] \sim 2.9 \times 10^{12}$ и $[C_3] \sim 2.7 \times 10^{13}$ см⁻³. Даже в случае UNCD плазменных условий доминирование углеродных C, C₂ и C₃ компонент ограничено горячим ядром плазмы; расчетные концентрации этих компонент в более холодных областях (например, над подложкой) много (на порядки) меньше. Напротив, CH₃ концентрация достигает максимума в более холодных внеплазменных областях при $T \sim 1300$ К [111,122]. Эти значительные пространственные вариации радикалов иллюстрируются рисунком 6.20а для 2-D распределений CH₃ и C₂(a) концентраций в базовом режиме ($X_0(\text{H}_2) = 14.7\%$) и 6.20б для C₃ и C₂(a) концентраций в UNCD режиме ($X_0(\text{H}_2) = 1\%$). Расчетные распределения в UNCD режиме CH и C концентраций подобны C₂(a) распределениям, а CH₃ распределение подобно CH₃ на рис. 6.20а для базового режима. На рис. 6.20б большие концентрации $[C_3] \sim 4 \times 10^{14}$ см⁻³ (\gg

$[C_3] \sim 2.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ для базового режима) согласуются с похожим взрывным ростом излучения C_3 на рис. 6.19а при изменении $X_0(H_2)$ от 20-25% до 1%.

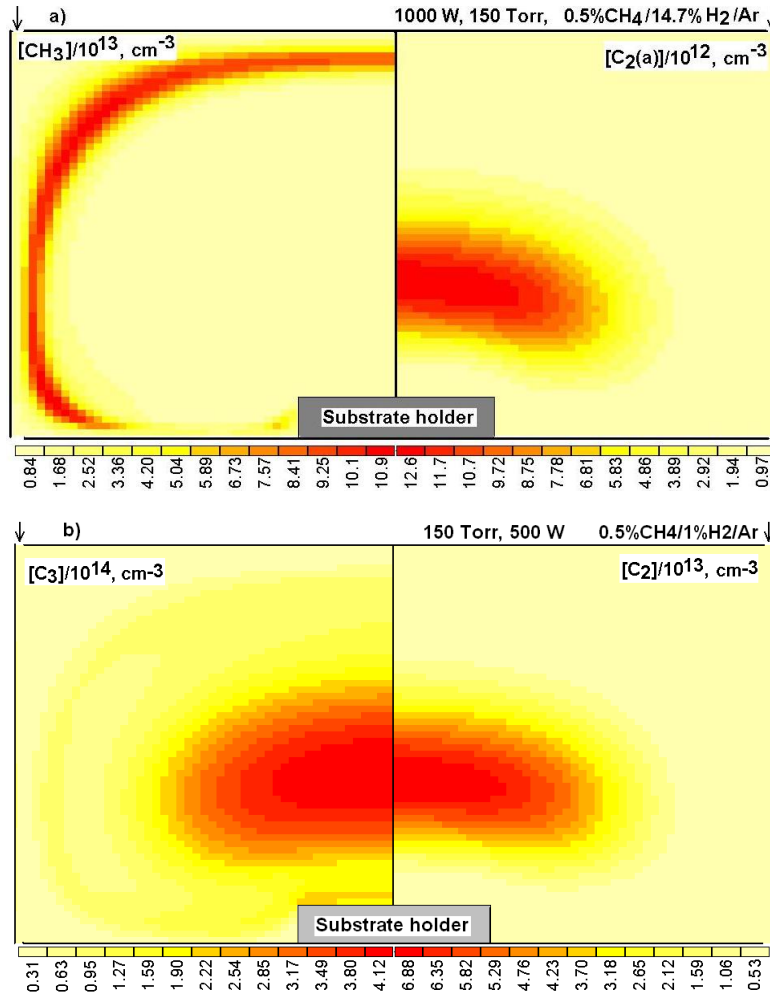


Рис. 6.20. 2-D распределения CH_3 и $C_2(a)$ концентраций в базовом режиме ($P=1000$ Вт, $p=150$ Тор, 0.5% $CH_4/14.7\% H_2/Ar$) и C_3 и $C_2(a)$ концентраций в UNCD режиме ($P = 500$ Вт, $p=150$ Тор, 0.5% $CH_4/1\% H_2/Ar$).

Значительные вариации концентраций компонент при разных T и $[H]/[H_2]$ также хорошо прослеживаются с помощью Таблицы 6.8 и рис. 6.21, на котором приведены осевые z -профили ($r=0$) температуры газа и большинства компонент плазменной UNCD смеси 0.5% $CH_4/1\% H_2/Ar$ в рабочем режиме с $P = 500$ Вт, $p=150$ Тор и $T_s=750$ К. Здесь хорошо виден резкий спад $[C]$ и $[C_2]$ от центра плазмы к подложке, где $[C] \sim 7.3 \times 10^{10}$ и $[C_2]_{total} \sim 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ в точке $r = 0, z = 0.5$ мм. Концентрация C_2 у подложки слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемые скорости осаждения UNCD пленок.

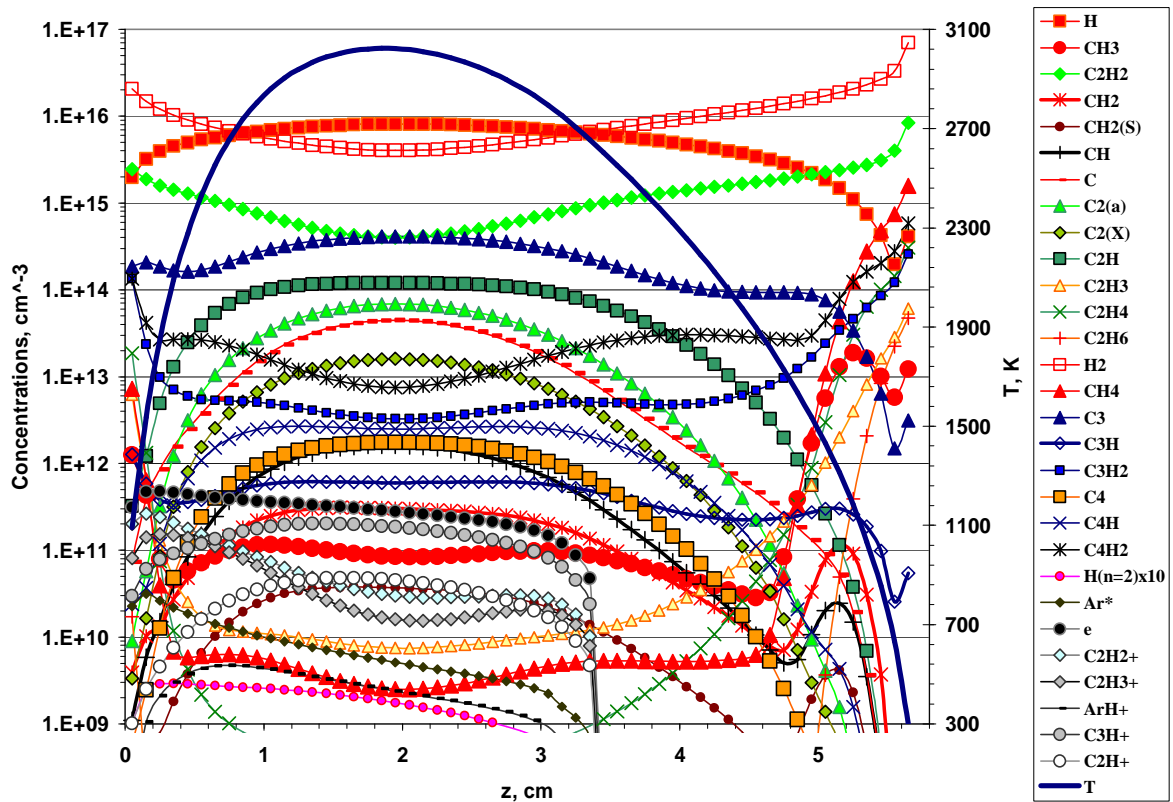


Рис. 6.21. Осевые z -профили ($r=0$) температуры газа T и концентраций компонент плазменной UNCD смеси $0.5\%CH_4/1\%H_2/Ar$ в рабочем режиме с $P = 500$ Вт, $p=150$ Тор и $T_s=750$ К. $z=0$ соответствует подложке, $z\sim 3.4$ см – верхняя граница плазмы.

Более 10 лет с середины 1990-х годов считалась общепризнанной выдвинутая в серии работ группы из Argonne National Laboratory (University of Chicago) [128,129] теория роста UNCD пленок из молекул C_2 , базировавшаяся на сильном излучении C_2^* из горячих областей плазмы (а не из области непосредственно над подложкой) и корреляции его поведения со скоростью осаждения UNCD пленок [128]. Позже появились измерения достаточно большой линейной плотности $\{C_2(a)\}\sim 10^{14}$ см $^{-2}$ [289], но опять же в центральной зоне плазмы. Даже первые расчеты условий осаждения UNCD пленок, проведенные в начале 2000-х по развитой простой 1-D модели, показали падение $[C_2]$ на 4 и более порядков по мере приближения от центра плазмы к подложке, опровергая рост UNCD из C_2 теоретически, в наших статьях [50,116,117], и прямыми экспериментальными данными [130,132].

Тот факт, что расчетные $[C]$ при $z = 0.5$ мм только на порядок меньше, чем $[CH_3]$ (Таблица 6.8), при достаточно низкой температуре подложки $T_s=750$ К, может давать шанс на возможный вклад атомов C в UNCD рост с учетом недавнего предположения об внедрении атомов C из газовой фазы в CH связь [290]. Действительно, эта концентрация $[C]$ вкупе с предположением о единичной вероятности реакции внедрения может обеспечить экспериментальные скорости роста UNCD ($G\sim 0.1$ мкм/ч при $T_s = 873$ К [50,119]). Однако, резкое падение температуры газа в пограничном слое над подложкой (если здесь, в неравновесных

условиях, вообще говорить о температуре) сместит распределение в CH_x группе от С к CH_3 и другим, более сложным углеводородам. Расчеты с более мелкой сеткой по z с шагом $dz=0.25$ мм вместо $dz=1$ мм подтверждают эту тенденцию в слое $0 \leq z \leq 0.5$ мм, приводя к появлению других возможностей для прекурсоров UNCD пленок. Например, ряд расчетов по разработанной 2-D модели позволил выдвинуть CH_3 в качестве вероятного газофазного предшественника UNCD [117,119]. Значительный рост концентрации CH_3 в слое вблизи подложки (рис. 6.21) может дать непосредственно у подложки $[\text{CH}_3(z=0)] \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и, следовательно, скорости UNCD роста $G \sim 0.05-0.1 \text{ мкм/ч}$ [117,119,122]. Характерная кольцевая зона резкого роста CH_3 видна и на рис. 6.20а.

Таблица 6.8. Расчетные температура газа T и концентрации компонент (в см^{-3}) над центром подложки ($r = 0, z = 0.5$ мм), а также доля радикальных сайтов на поверхности АП и концентрация Н атомов (H_s) непосредственно у поверхности АП ($r = 0, z = 0$) для разных Н/С/Аг смесей и режимов ГХОСВЧР реактора.

Смесь	0.5% $\text{CH}_4/x\% \text{H}_2/(100-0.5-x)\% \text{Ar}$			4.4% $\text{CH}_4/88.6\% \text{H}_2/\text{Ar}$	0.5% $\text{CH}_4/14.7\% \text{H}_2/\text{Ar}$	0.5% $\text{CH}_4/14.7\% \text{H}_2/\text{Ar}$
	$x = 1\%$	$x = 14.7\%$	$x = 25\%$			
P , кВт	0.5	1.0	1.0	1.5	0.6	1.0
p , Тор	150	150	150	150	150	225
T_s , К	750	1130	1200	973	1130	1130
T , К	1090	1365	1422	1306	1379	1391
H	1.98×10^{15}	5.40×10^{15}	5.02×10^{15}	7.59×10^{15}	3.84×10^{15}	8.44×10^{15}
H_2	2.07×10^{16}	1.63×10^{17}	2.79×10^{17}	1.05×10^{18}	1.79×10^{17}	2.41×10^{17}
CH_4	7.22×10^{12}	4.42×10^{12}	1.08×10^{13}	1.05×10^{15}	7.32×10^{12}	1.21×10^{13}
CH_3	1.25×10^{12}	1.79×10^{12}	3.21×10^{12}	1.11×10^{14}	2.41×10^{12}	4.59×10^{12}
CH_2	3.91×10^9	2.39×10^{10}	3.86×10^{10}	4.28×10^{11}	2.77×10^{10}	6.65×10^{10}
$\text{CH}_2(\text{S})$	1.16×10^8	7.65×10^8	1.14×10^9	1.04×10^{10}	8.10×10^8	2.35×10^9
CH	1.10×10^9	3.23×10^9	3.09×10^9	1.49×10^{10}	2.61×10^9	9.80×10^9
C	7.30×10^{10}	6.89×10^{10}	3.92×10^{10}	4.04×10^{10}	3.20×10^{10}	1.86×10^{11}
C_2H_2	2.45×10^{15}	2.43×10^{15}	2.46×10^{15}	1.05×10^{16}	2.63×10^{15}	3.40×10^{15}
C_2H	3.22×10^{11}	4.55×10^{10}	3.93×10^{10}	2.88×10^{10}	3.87×10^{10}	8.36×10^{10}
$\text{C}_2(a)$	8.99×10^9	2.36×10^8	1.02×10^8	1.44×10^8	1.59×10^8	4.40×10^8
$\text{C}_2(X)$	3.35×10^9	5.62×10^7	2.61×10^7	1.26×10^7	3.29×10^7	1.19×10^8
C_3	1.85×10^{14}	1.83×10^{13}	4.95×10^{12}	1.02×10^{13}	8.35×10^{12}	3.47×10^{13}
C_3H	1.26×10^{12}	1.03×10^{11}	4.35×10^{10}	1.61×10^{11}	5.95×10^{10}	2.25×10^{11}
C_3H_2	1.35×10^{14}	2.83×10^{13}	2.05×10^{13}	1.94×10^{14}	2.37×10^{13}	5.51×10^{13}
C_4H_2	1.35×10^{14}	3.30×10^{12}	1.95×10^{12}	1.75×10^{13}	3.57×10^{12}	4.71×10^{13}
$C_s^*/(C_s^*+C_s\text{H})$	0.033	0.125	0.131	0.083	0.12	0.122
H_s	4.91×10^{14}	5.37×10^{14}	6.33×10^{14}	1.70×10^{15}	4.23×10^{14}	6.36×10^{14}

Недавние масс-спектрометрические исследования концентраций C_yH_x компонент непосредственно у подложки ГХОСВЧР реактора в Н/С/Аг плазме с широкой вариацией доли Аг в смеси показали, что именно компоненты CH_x , $x=0-3$, могут обеспечивать рост UNCD [132]. В этой важной работе было также обнаружено анти-корреляционное поведение между

скоростью роста UNCD и измеренной концентрацией C_2 . Требуется дальнейшее исследование поведения компонент в тонком, термически и химически неравновесном, слое над подложкой и возможной конверсии C_yH_x ($y=1-3$) компонент в более высокие углеродные и углеводородные молекулы или даже наночастицы. Как отмечалось выше и в [111,115,119,122], область у подложки является сжатой копией (репликой в плане конверсий C_yH_x) обнаруженных внеплазменных областей **B** и **C** [111,119,122], на границе которых могут реализовываться в H/C/Ar UNCD плазме наиболее благоприятные условия и температуры для образования пылевых частиц, наблюдаемых визуально в работе [241]. Дополнительные расчеты с включением только одной реакции такого типа $C_3 + C_3 \leftrightarrow C_6$ [291,292] дали концентрацию C_6 , сравнимую с $[C_3]$ в низкотемпературных областях с $T < 1500$ К, в том числе и над подложкой, что косвенно указывает на возможность таких процессов кластеризации.

6.5.5. Влияние разных инертных газов X (X=He, Ne, Ar, Kr) на процессы и условия осаждения (У)НКАП в смесях $CH_4/H_2/X$

подавляющее большинство экспериментов по (U)NCD осаждению проведено в смесях углеводород-водородных с доминирующей добавкой аргона (например, типичная смесь 0.5% $CH_4/1\% H_2/Ar$), а не какого-либо другого инертного газа. Выдвигались гипотезы о важной роли метастабильных атомов аргона (Пеннинговской ионизации с участием Ar^*) и ионов Ar^+ (процессы перезарядки) в (U)NCD осаждении, в частности, в производстве C_2 [293,294]. Логично проверить специфичность роли аргона в (U)NCD смесях в экспериментах с использованием других инертных газов вместо Ar. Так, J.R. Rabeu с соавторами [130] показали, что UNCD пленки можно растить и в CH_4/He смесях. J. Griffin и P.C. Ray [295] выполнили систематические исследования роли инертного газа He, Ne, Ar и Kr в смесях с CH_4 и H_2 (но при существенно, на два порядка, более низких давлениях $p \sim 2$ Тор) и получили похожие результаты NCD осаждения с He, Ne и Ar, а в плазменных смесях с Kr осаждения АП получить не удалось. Их результаты также указывали на то, что C_2 не является необходимым прекурсором UNCD.

В Бристольском университете были проведены исследования UNCD осаждения в смесях $CH_4/H_2/X$ с X=He, Ne, Ar, Kr и типичных UNCD условиях ГХОСВЧР, в частности при больших давлениях $p \geq 150$ Тор и мощностях $P \geq 500$ Вт [117]. Несмотря на различные плазменные условия и свойства инертных газов (масса, теплопроводность, потенциалы ионизации) в эксперименте со всеми инертными газами было достигнуто осаждение схожих по свойствам UNCD пленок со скоростями роста $G \sim 0.15-0.5$ микрон/час [117]. Типичные экспериментальные рабочие режимы, обеспечивавшие эти скорости роста и близкие к $\sim 800-900$ К уровни T_s , приведены в Таблице 6.9 [117]. Были проведены OES (H^* , CH^* , C_2^* , C_3^*), CRDS ($H(n=2)$) измерения и 2-D моделирование (для Ar и He).

Таблица 6.9. Рабочие параметры (U)NCD режимов с различными инертными газами (p , P , T_s , доли компонент в смеси), а также скорости осаждения G , средние размеры алмазных кристаллитов $\langle d \rangle$ и коэффициент теплопроводности λ_x в инертном газе при 273 К и 1 атм.

X	p	P	T_s	$F(X)$	$F(H_2)$	$F(CH_4)$	G	$\langle d \rangle$	λ_x
	Тор	кВт	К	%	%	%	μм/ч	нм	мВт/(см К)
He	280-310	1.2-1.4	790-870	96.4-98.1	1.6-3.1	0.5	0.17	40-70	1.418
Ne	340-360	0.6-0.7	790-820	95.5-95.6	3.8	0.6-0.7	0.18	35-65	0.460
Ar	150-200	0.5-0.7	750-900	93.5-98.7	0.6-3.1	0.5-0.8	0.17-0.5	15-35	0.169
Kr	170	0.5	910-930	96.0-96.2	3.2	0.6-0.8	0.5-0.8	15-35	0.087

В [117], как и в прежних совместных исследованиях, была использована разработанная 2-D модель для проведения расчетов в двух смесях и режимах: смесь 0.5%CH₄/1%H₂/Ar, $p=170$ Тор, мощность $P=700$ Вт и 0.5%CH₄/1%H₂/He, $p=300$ Тор, $P=1300$ Вт (в обоих режимах полный расход газа был 510 ссст, температура подложки $T_s=873$ К). В этих расчетах не учитывались радиационные потери за счет излучения C₃* и C₂* в энергобалансе плазмы, что привело к завышенным температурам газа в [117]. Проведенное моделирование Ar и He и анализ свойств инертных газов позволил объяснить многие экспериментальные результаты. Несмотря на различные электронные структуры инертных газов (потенциалы ионизации, энергии возбуждения уровней), сечения столкновений с электронами, влияющими на ФРЭЭ, основные плазмохимические процессы, каналы поглощения и передачи вложенной мощности в смесях с другими инертными газами могут принципиально не поменяться по сравнению с детально рассмотренной картиной в аргоне (Таблица 6.7, рис. 6.21). Ионизация обеспечивается за счет прямой ионизации C₂H₂, C₃ (и ассоциативной ионизации Ar*+H в Ar и, возможно, Kr* + H в Kr), ионизация других компонент, например, C₂H, C₂, Ar* в сумме не превышает нигде 0.005% от PW . OES результаты дают наибольшие интенсивности излучения C₂ (на длине 563 нм, полоса Свана, изменение колебательного кванта $\Delta v=+1$), C₃ (405 нм) и СН (431 нм) при одинаковых $p=150$ Тор и $P=1$ кВт в криптоне, в аргоне интенсивности падают примерно в 2 раза, а в Ne и He падают еще на порядок по сравнению с Ar [117]. Для всех этих интенсивностей наблюдается следующая зависимость от расхода метана: [CH*] $\sim(F(CH_4))^{0.5}$, [C₂*] $\sim F(CH_4)$ и [C₃*] $\sim(F(CH_4))^{1.5}$. Природа первых двух зависимостей (и таких же зависимостей для {CH(X)} и {C₂(a)}) разбиралась ранее в этой главе, а для H₂-доминирующей плазмы и в [111]. Зависимость [C₃*] $\sim(F(CH_4))^{1.5}$ является следствием зависимостей [CH_x] $\sim(F(CH_4))^{0.5}$, [C₂H_y] $\sim F(CH_4)$ и характера основных реакций образования C₃ в столкновениях CH_x и C₂H_y: C + C₂H₂ \leftrightarrow C₃ + H₂, C + C₂H \leftrightarrow C₃ + H. Эти реакции находятся в равновесии (скорость прямой

реакции практически равна скорости обратной) в горячей плазменной зоне, что и обеспечивает зависимость $[C_3] \sim [CH_x] \times [C_2H_y] \sim (F(CH_4))^{1.5}$.

Из основных различий и особенностей рассматриваемых инертных газов следует отметить He (с его малой атомной массой, $M=4$ в атомных единицах, и высокой теплопроводностью $\lambda_{He} \approx 1.85 \times 10^{-5} \times T^{0.76}$ Вт/(см К), близкой к H_2 $\lambda_{H_2} \approx 2.325 \times 10^{-5} \times T^{0.76}$ из данных [208]) и Kr (с его малым потенциалом ионизации $I=14$ эВ). Особенности He приводят к резкому росту (по сравнению с другими инертными газами) доли упругих потерь $2m_e \epsilon / M$ энергии электронов в столкновениях с атомами He (эта доля сравнима с потерями энергии электронов на колебательное возбуждение H_2). Т.е. упругие потери $e + He$ наиболее эффективно (по сравнению с другими инертными газами), но не равноценно по абсолютному значению, играют здесь роль колебательно-вращательных потерь в H_2 -доминирующей плазме. Это, а также высокая теплопроводность гелия, сравнимая с H_2 , приближает параметры He-доминирующей H/C/He плазмы к параметрам H_2 -доминирующей H/C плазмы, что видно, например, из повышенных СВЧ мощностей рабочих режимов в H/C/He плазме (Таблица 6.9), более характерных для рабочих мощностей в H_2 -доминирующей плазме, чем в плазменных смесях H/C/X с другими доминирующими инертными газами $X=He, Ar, Kr$. Высокие энергии электронных уровней в He (от 19.82 эВ до потенциала ионизации 24.6 эВ) и в Ne (16.62-21.56 эВ) делают процессы с их возбуждением и возбужденными He^* и Ne^* атомами практически неважными в H/C/He(или Ne) плазме в отличие от Ar с возбужденными уровнями в диапазоне 11.55-15.76 эВ и важными источниками ионизации в H/C/Ar смесях (реакция (35) $Ar^* + H \rightarrow ArH^+ + e$ и реакция (36) $Ar^* + C_2H_2$), и тем более в отличие от Kr с диапазоном возбужденных уровней 9.9-14 эВ.

Эта отмеченная выше особенность криптона оказывается существенной для возбужденных водородных атомов H^* , так как только Kr имеет возбужденные уровни в хорошем резонансе с $H(n=2)$ и $H(n=3)$ (с энергиями 10.2 eV и 12.1 эВ, соответственно) и, значит, возможность быть эффективным тушителем этих H^* . Например, в реакциях



с минимальными дефектами реакций по таблицам NIST [296]. И действительно, Бальмеровская серия $H(n>2) \rightarrow H(n=2) + h\nu$, интенсивная в смесях H_2/X и $CH_4/H_2/X$ ($X = He, Ne, Ar$), отсутствовала в экспериментах с H_2/Kr плазмой и была слабой в $CH_4/H_2/Kr$ смесях [117]. CRDS данные также показали значительное падение линейной концентрации $H(n=2)$ в смесях с Kr по сравнению с другими $X = He, Ne, Ar$ [117].

Проведенное экспериментально-теоретическое исследование показало, что со всеми четырьмя инертными газами достигается осаждение схожих по свойствам UNCD пленок, а на

активацию Н/С компонент как в смесях с Ar, так и с He, тратится примерно одинаковая мощность несмотря на различные полные мощности. Особенностью, как буферного газа, самого легкого инертного газа гелия (у которого еще и самая высокая, сравнимая с H_2 , теплопроводность) является то, что на потери энергии электронов в упругих столкновениях с атомами He приходится аномально много (порядка половины) вложенной мощности. Как и в H_2 -доминирующих стандартных смесях 4.4% CH_4 /7%Ar/ H_2 с типичной концентрацией $[\text{CH}_3] \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ на подложке, доминирующим радикалом CH_x над подложкой в 0.5% CH_4 /1% H_2 смесях как с Ar, так и с He, является метил с концентрацией $[\text{CH}_3] > 10^{12} \text{ см}^{-3}$, превосходящей на порядки концентрацию C_2 у подложки.

§6.6. Моделирование реакторов ГХОСВЧР в Н/В/С/О/Ar смесях

6.6.1. Н/В/О химический механизм. Данные экспериментов о B_2H_6 диссоциации и поведении В и ВН. Осаждения бора на стенках реактора

Легированный алмаз со свойствами полупроводника *p*-типа может быть получен путем встраивания атомов бора в решетку алмаза во время осаждения АП. Бор встраивается, замещая атом С в решетке алмаза и создавая глубокий акцепторный уровень (0.37 эВ), и высокая доза бора влияет на свойства осаждаемого материала и может вызывать деградацию его кристаллических свойств и качества [297]. Легированный бором алмаз привлекает внимание не только как материал для электронных и оптических устройств [134,135], но также и для потенциальных биосенсорных применений [136] и ввиду открытых его сверхпроводящих свойств [137,138]. Все эти применения требуют технологии контролируемого легирования бором ГХО алмаза, для чего необходимо понимание механизмов встраивания бора в алмазную решетку и процессов образования бор-содержащих радикалов в газовой фазе из исходного, добавляемого в рабочий газ, относительно стабильного компонента, например диборана B_2H_6 [120,121,139-141], сильно разбавленного водородом. Из других используемых бор-содержащих рабочих компонент можно отметить триметилборат $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ [142,298]. Как отмечалось в параграфе 1.5, понимание процессов легирования АП бором далеко не достигнуто и информации о борной химии крайне недостаточно.

Изучение химии, термохимии и поведения B_xH_y компонент, начатое в ГХОГН реакторе (§2.5, [44,51]), было развито применительно к СВЧ плазме [120,121], и расширено в связи с обнаруженным воздействием малой примеси кислорода на борные компоненты. В этом подразделе будут рассмотрены эффекты малой (5-50 ppm) добавки диборана B_2H_6 в ранее изученную смесь 7%Ar/ H_2 (с расходом $F(\text{Ar})=40 \text{ sccm}$ и $F(\text{H}_2)=525 \text{ sccm}$), эффекты примеси O_2 , а также основные плазмохимические процессы с участием бор-содержащих компонент. Н/В/С

смеси и более сложные конверсии $V_xH_yC_zO_{z1}$ компонент будут рассмотрены в следующем подразделе.

Таблица 6.10. Кинетические параметры реакций в Н/В смеси и Н/В/О реакции в присутствии O_2 примеси в реакторе. Коэффициенты скоростей реакций $k[\text{см}^3/\text{с}] = k_0 T^b \exp(-E/RT)$, здесь температура (в К) газовая (для реакций p1- p15) и электронная для реакции p16.

pi	Reactions	$k0_i$	b	(E/R) , K	Ref.
p1	$B_2H_6 + M \leftrightarrow BH_3 + BH_3 + M$	4.15E-07	0	17008	120
p2	$BH_3 + H \leftrightarrow BH_2 + H_2$	8.0E-13	0.69	1211	200
p3	$BH_2 + H \leftrightarrow BH + H_2$	2.4E-12	0.69	1211	200
p4	$BH + H \leftrightarrow B + H_2$	2.4E-12	0.69	1211	200
p5	$B_2H_6 + BH_3 \leftrightarrow B_3H_7 + H_2$	3.32E-13	0	4378	120
p6	$B_3H_7 + B_2H_6 \rightarrow B_4H_{10} + BH_3$	2.92E-07	0	10396	120
p7	$B + H_2O \rightarrow HBO + H$	4.0E-10	0	1349	196,301
p8	$B + O_2 \leftrightarrow BO + O$	1.20E-10	0	156	196
p9	$B + OH \leftrightarrow BO + H$	9.96E-11	0	0	196
p10	$BH + H_2O \leftrightarrow HBO + H_2$	4.98E-12	0	191	198
p11	$BH + O_2 \leftrightarrow HBO + O$	4.90E-11	0	1207	198
p12	$BH_2 + O \leftrightarrow BO + H_2$	8.30E-11	0	0	198
p13	$BH_2 + O_2 \leftrightarrow HBO + OH$	1.66E-14	0	0	198
p14	$BH_3 + H_2O (O_2) \rightarrow \text{products}$	<5.0E-15	0	0	198
p15	$H_3^+ + HBO \rightarrow HBOH^+ + H_2$	1.00E-09	0	0	оценка
p16	$HBOH^+ + e \rightarrow HBO + H$	5.00E-06	-0.82	0	$k(T_e)$

Таблица 6.11. Термодинамические данные из разных источников для реакций p1–p4 (Таблица 6.10) и для разных V_yH_x компонент. Значения, использованные в настоящем исследовании, приведены в последнем столбце.

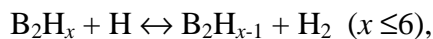
Реакция	$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$						Используемое значение
	[194]	[195]	[192]	[302]	[300]	<i>Ab initio</i> расчет[120]	
p1	172.4	142.0	163.8	139.4		124	141.6
p2	-123.8	10.8		12.3	2.9	13.2	8
p3	23.9	-93.3		-93.6		-92.8	-93
p4	-100.7	-100.0		-95.7	-89.9	-89.9	-96
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$							
Компонента	[194]	[164]	[195]	Используемое значение			
B	560±12	565	560±12	565			
BH	442.7±8.4	446	442.7	443			
BH ₂	201±63	295	318.0	318			
BH ₃	106.7±10	92	89.2	92			
B ₂ H ₆	41±16.7	37	36.4	42.6			
B ₃ H ₇			128.4	120.1			
B ₄ H ₁₀			66.1	66.1			

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 [189]), образующиеся BH_3 служат источником других BH_x компонент в результате быстрых, как и в C/H смесях, H-shifting реакций: $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$, $x=1-3$. Для расчета диссоциации исходного B_2H_6 было проведено специальное моделирование экспериментов [189], описанное в §2.5. Результаты этого моделирования, квантово-механических *ab initio* расчетов Бристольской группы [120] и анализа информации о химии и термодинамике B_yH_x компонент, собранные в Таблицах 6.10 (с коэффициентами реакций в виде $k=k_0 T^b \exp(-E/RT)$, R – газовая постоянная), 6.11 и §2.5, были использованы в дальнейшем моделировании. Как видно из таблицы 6.11, существует консенсус по поводу эндотермичности реакций $p1$ и экзотермичности реакции $p4$, но значение энтальпий $\Delta_r H^\circ$ реакций $p2$ и $p3$, выведенные из базы данных NIST-JANAF [194] сильно отличаются от большинства других последних оценок, которые предполагают, что реакция $p2$ слабо эндотермична и что экзотермичность реакции $p3$ сравнима с $p4$. Как показал Rayar *et al.* [299], такие энтальпии реакций $\Delta_r H^\circ$ дают для константы равновесия реакции $p2$ слабую температурную зависимость в важном для рассматриваемой задачи диапазоне температур $1500 \leq T \leq 3000$ K, а для констант реакций $p3$ и $p4$ эта зависимость резкая и падающая с ростом температуры. *Ab initio* расчеты [300] подтверждают, что реакции $p2$ и $p4$ имеют небольшие барьеры в прямом направлении. Адаптированный термодинамический набор энтальпий $H(T)$, теплоемкостей $C_p(T)$ и энтропий $S(T)$ для B_yH_x компонент неплохо согласовался (кроме данных для BH_2) с основными базами данных [164,194] и другими недавними данными.

Скорость и порядок реакции $p1$ термического разложения диборана [189,190] являются предметом многолетних споров и противоречий. R.P. Clarke и R.N. Pease [189] показали, что скорость разложения B_2H_6 увеличивается при нагреве в диапазоне $358 < T < 436$ K, подавляется при добавлении H_2 , и не чувствительна к присутствию N_2 или увеличению площади поверхности реактора. Из этих данных и моделирования этих экспериментов был получен механизм диссоциации B_2H_6 и температурная зависимость для коэффициента $k_1 = k_{01} \times \exp(-17008/T)$ скорости реакции $p1$ (§2.5) с $k_{01} > 4.15 \times 10^{-7}$ см³/с для $M=B_2H_6$. С другой стороны, даже при высоких температурах (максимальные температуры газа в рассматриваемой плазме ~2900 K) коэффициент скорости реакции не должен превосходить уровни газокинетических констант $\sim 10^{-9}$ см³/с, что дает ограничение $k_{01} < 3.5 \times 10^{-7}$ см³/с. Это означает, что нет большого произвола в выборе k_{01} и дальнейшие расчеты проводились с $k_1 = 4.15 \times 10^{-7} \times \exp(-17008/T)$ см³/с и одним $M=B_2H_6$, процессы $p5$, $p6$, также как в ГХОГН (параграф 2.5), не учитывались при моделировании процессов в ГХОСВЧР реакторе. Учет в реакции $p1$ другого возможного, хотя и менее эффективного партнера $M=H$ с фактором эффективности (enhancement) $\eta \sim 0.05$, параграф

2.5, может заметно увеличить коэффициент скорости k_1 , но не саму скорость R_1 диссоциации, так как она лимитируется скоростью диффузии B_2H_6 из холодных пристеночных областей в горячие зоны реактора. Это подтверждают специальные расчеты с существенно (как минимум на порядок при $T < 1200$ К) увеличенным $k_1 = 7.15 \times 10^{-7} \exp(-14942/T)$, которые привели к значительно меньшим вариациям локальных концентраций $[BH_x]$ (в пределах фактора 2) и смещению к стенке на несколько миллиметров по радиусу области максимальной скорости диссоциации R_1 .

Первые 2-D модельные расчеты H/B/Ar плазмы в базовом режиме (смесь 0.0016% B_2H_6 /7% Ar/ H_2 , давление $p=150$ Тор, мощность $P=1500$ Вт, $T_s=973$ К, расходы $F(Ar)=40$ sccm, $F(H_2)=525$ sccm, $F(B_2H_6)=0.009$ sccm), H/Ar плазмохимией (параграфы 6.3-6.5) и реакциями $p1-p4$ как основными процессами с бор-содержащими компонентами дали линейные концентрации $\{B\}$ и $\{BH\}$, более чем на порядок превосходящие экспериментальные значения. При этом ни экспериментально, ни в модели введение столь малой добавки B_2H_6 ($<0.005\%$) никакого серьезного эффекта на плазменные параметры не оказывало [120]. Минимальная схема $p1-p4$ может недооценивать разложение B_2H_6 , не включая дополнительные каналы образования BH_x компонент, например, H-shifting реакции



и последующий распад B_2H_{x-1} компонент. Обратный процесс, образование более сложных бор-водородов B_yH_x ($y \geq 3$) и их накопление в холодных зонах реактора не способно серьезно уменьшить установившиеся $[BH_x]$ в реакторе, так как B_yH_x ($y \geq 3$) будут, также как B_2H_6 , диффундировать в более горячие области, практически полностью там разлагаться (см. рис. 6.23 ниже).

Можно предположить, что плохо известные коэффициенты скоростей реакций с участием BH_x компонент могут влиять на распределения и абсолютные концентрации BH_x в реакторе. Однако, варьирование коэффициентов (k_2 , k_3 и k_4) H-shifting реакций (Таблица 6.10) имело незначительный эффект на расчетные $[BH_x]$, так как эти быстрые реакции $p2-p4$ находятся в равновесии с соответствующими обратными реакциями $p-2 - p-4$, и, значит, локальное распределение $[BH_x]$ в группе будет определяться в основном термохимическими данными BH_x компонент. Маловероятно, что некоторые неопределенности в этих данных или в первичном источнике BH_3 радикалов (диссоциация $p1$, находящаяся в балансе с диффузией B_2H_6 из холодных областей реактора) могут приводить к столь серьезному переизбытку концентраций B и BH радикалов. Таким образом, напрашивается поиск и численная оценка других возможных процессов потерь BH_x . Экспериментальные данные указывают на два дополнительных фактора BH_x потерь: потеря бора на стенках реактора (наличие

борсодержащего покрытия на всех стенках реактора после экспериментов с дибораном) и непреднамеренная Н/В/О химия, вызванная наличием и постоянным поступлением примеси O_2 в реактор [120]. Рассмотрим последовательно эти факторы.

Гибель VH_x компонент на стенках реактора. OES измерения обнаружили [120] значительный (~15 мин) “мертвый” индукционный период между вводом B_2H_6 (в смеси с H_2 как 1 к 200) в существующую Ar/ H_2 плазму и появлением излучения VH^* из плазменной зоны и его медленным (~10 мин) выходом на стационарный уровень (рис. 6.22). При этом после прекращения подачи B_2H_6 на 40 минут и его повторного ввода “мертвый” индукционный период уже не наблюдается. Такого рода наблюдения и несопоставимость времен этих процессов $t_{induction}$, t_{growth} с диффузионными секундными временами ($t_{dif} \ll t_{induction}$, t_{growth}) позволили выдвинуть механизм последовательного боридизации стенок реактора, сначала ближайших к месту ввода B_2H_6 , а затем последовательного его продвижения на новые участки стенок [120] вплоть до дна реактора, когда и достигается стационар VH^* .

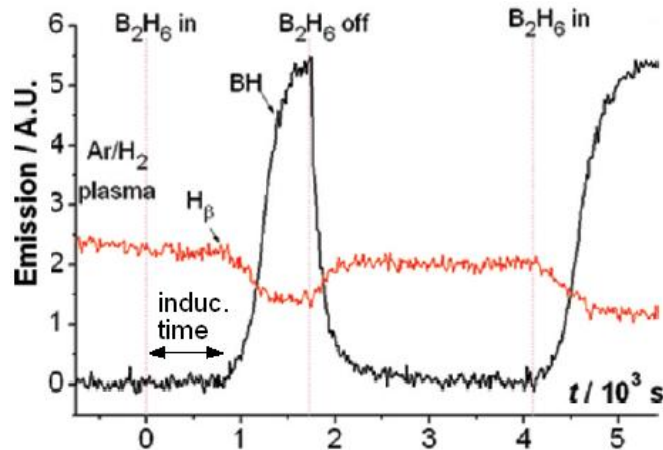


Рис. 6.22. Временная динамика излучения VH^* (при $z=1$ см) с индукционным периодом (~15 мин) после первоначального напуска B_2H_6 [120].

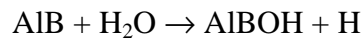
На “чистой” стенке (без бора, но с возможным адсорбатором H_xO_y) идет быстрая адсорбция борных компонент на H_xO_y адсорбате и/или металле с последующими реакциями бора (низко- или безпороговыми для возможности их протекания при температурах холодных стенок ~300 К), например, с H_2O [202,303]:



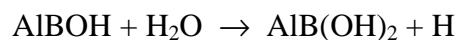
Приведенные барьеры для этих реакций в газовой фазе [202] представляются завышенными, учитывая приводимый в [301] коэффициент скорости реакции $B + H_2O$ ($k_7 = 4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{c}$), что больше соответствует значению $E_a \sim 11.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, предполагаемому в Таблице 6.10 для реакции $p7$ и использованному в 2-D расчетах. Газо-фазная компонента BOH – это менее стабильная изомерная форма продуктов этих реакций: $\Delta_f H (BOH) = -53 \text{ kJ mol}^{-1}$ против $\Delta_f H (HBO) = -239$

kJ mol^{-1} [202]. С ростом бор-содержащего покрытия скорость осаждения бора замедляется (и/или частично компенсируется обратным процессом травления пленки) и выходит на стационарный режим медленного роста пленки [120]. О частичном стравливании бора со стенок после прекращения подачи B_2H_6 говорит присутствие излучения ВН^* в реакторе еще в течении ~ 400 секунд после этого (рис. 6.22). Повторное включение потока B_2H_6 проходит уже не в режиме “чистых” стенок камеры, а с борной пленкой, и поэтому не имеет “мертвого” индукционного периода.

Экспериментально в Бристольской группе были проведено исследование борного материала, осаждаемого в течении 6 часов на нескольких алюминиевых пластинках (площадью $\sim 1 \text{ см}^2$), помещаемых в разные места на холодные стенки реактора. Затем в пленке с помощью SEM микроскопа была обнаружена разветвленная волокнистая структура с большим отношением поверхности к объему, а с помощью масс-спектрометрии – пики, соответствующие $\text{AlB}(\text{OH})_3^+$ и $\text{AlOB}(\text{OH})_3^+$ [120]. Появлению $\text{B}(\text{OH})_x$ компонент на алюминиевых боковых стенках может способствовать реакция атомов В с адсорбированной H_2O . И наоборот, экзотермические газозаодно-поверхностные реакции с H_2O из газовой фазы



и/или



возможны после адсорбции В атома на Al (или AlO) сайте. Обе эти реакции дают H атом, который может возвращаться в газовую фазу напрямую или после рекомбинации с соседними поверхностными H или OH или оставаться на поверхности [304]. В пользу такого рода механизма говорит экспериментальное исследование адсорбции H_2O на Rh [305]. Малое количество бора, сегрегированного на поверхности Rh, заметно ускоряло H_2O адсорбцию и диссоциацию, что отслеживалось по возрастанию выхода H_2 и появлению В-О поверхностных компонент.

Экспериментально точно оценить количество осаждаемого материала затруднительно из-за сложной структуры этого влажного наноструктурированного волокнистого покрытия, но по порядку величины это может составлять проценты от всего поступившего в реактор бора [120]. Из поступления бора (расход $2 \times F(\text{B}_2\text{H}_6) \equiv 8 \times 10^{15}$ атомов бора в секунду для $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009 \text{ sccm}$) в реактор за это время можно оценить, что лишь $\sim 1\%$ этого числа нужен для покрытия монослойно всех стенок реактора. Непрерывный сток борных компонент на стенку моделировался потоками на стенки $F_x = \gamma_x [\text{ВН}_x]_w v_T / 4$, где γ_x – вероятность гибели ВН_x ($x = 0-2$), $[\text{ВН}_x]_w$ – концентрация у стенки. Расчеты с $\gamma_x = 0.1$ (базовое значение) и $\gamma_x = 1$ дали очень близкие потоки (сумма $\sum F_x$ в точке ($z = 0.95 \text{ см}$, $r = R_r = 6 \text{ см}$) была $\sim 2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в обоих случаях) с доминантным вкладом в эту сумму потока В атомов. Очевидная разница в двух

γ_x была только в пристеночных $[BH_x]_w$, падающих примерно пропорционально росту γ_x . Для BH_3 , B_2H_6 и НВО предполагалась практически отсутствие гибели на стенках ($\gamma_{BH_3}=10^{-5}$, $\gamma_{B_2H_6}=0$, $\gamma_{НВО}=2 \times 10^{-6}$), здесь, в отличие от Н/В/С/Аг плазмы (раздел 6.2.6), значение γ_{BH_3} было не важно, так $[BH_3]$ у стенок было на порядки меньше, чем $[B]$. На подложке и подложкодержателе предполагалась гибель (осаждение) BH_x ($x=0-3$) с максимальной вероятностью ($\gamma_B^s \sim 0.1$) для В атомов, (~ 0.045) для ВН, (~ 0.015) для BH_2 и минимальной (~ 0.0016) для BH_3 , и эта гибель, также как на стенках реактора, возмущала $[BH_x]$ только в непосредственно прилегающих к поверхности областях.

Распределение стока борных компонент F_x (без учета материала стенок) по разным поверхностям было следующим: $\sim 22\%$ на подложку и подложкодержатель, $\sim 63\%$ на нижнюю стенку реактора, $\sim 12\%$ на боковые стенки ($r = R_r$) и $\sim 3.5\%$ на кварцевое окно (верхняя стенка). Интегральный сток BH_x на все поверхности был $\int(\sum F_x)dS \approx 2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, что соответствует $\sim 25\%$ от общего поступления бора в реактор, и приводил к соответствующему уменьшению полного содержания BH_x в реакторе. Таким образом, в стационарном режиме идет одновременно осаждение и травление бор-содержащего покрытия стенок (с превалирующим осаждением), но, как оказалось, этот сток не способен провалить расчетные $\{B\}$ и $\{BH\}$ на порядок до экспериментальных значений и, значит, должна быть другая причина потерь BH_x .

Н/В/О газофазная химия. Наличие кислорода в покрытии указывает на еще одну возможную причину потерь бора – гибель BH_x в газовой фазе (а не только на поверхности) в реакциях с кислород-содержащими компонентами, попадающими в реактор из-за натекания воздуха в камеру (не 100% вакуумно-плотную), с рабочими газами в виде малой примеси O_2 или из стенок реактора (O_2 , H_2O газы, выходящие из твердого тела, в частности, при его нагреве). Специальные эксперименты, стартующие с плохих вакуумных условий, показали отсутствие BH^* излучения в Аг/Н плазме, в то время как с хорошими вакуумными условиями линия $BH(A \rightarrow X)$ ($\sim 433.2 \text{ нм}$) была отчетлива видна [120]. Там же было показано, что с метаном BH^* излучение было в любых вакуумных условиях, что можно объяснить связыванием в этом случае кислорода преимущественно в виде более стабильного СО, а не H_2O [123]. Это может служить указанием на канал потерь BH_x из-за наличия воздуха (кислорода) в камере. Этот канал будет заметным и реализуемым при сравнимых поступлениях в реактор бора и кислорода или при преобладании кислорода $F(O_2) > F(B_2H_6)$. Речь идет именно о кислородных компонентах и O_2 (полностью разлагающемся еще на подступах к плазменной зоне) еще и потому, что более стабильный (трудно диссоциируемый) азот N_2 дает значительно меньше реакционно-способных азотных компонент. Как показал специальный 0-D расчет с диссоциацией N_2 электронным ударом и последующим образованием NH_x компонент в H-shifting реакциях [41,42], концентрации NH_x , $x=0-3$, не превышали 10^{10} см^{-3} при 40 ppm (частиц на миллион) N_2 в

смеси. Поэтому В/Н взаимодействие как возможный сток ВН_x не рассматривалось далее. Соответствующее этому количеству N_2 (40 ppm) содержание в воздушной примеси вчетверо меньшее количество кислорода (~ 10 ppm O_2) приводило, как оказалось, к серьезному падению ВН_x концентраций. Но сначала надо было установить примерный уровень $F(\text{O}_2)$ скорости поступления O_2 в камеру. Это было сделано двумя способами [120].

В первом напрямую измерялась скорость натекания воздуха в закрытую камеру по времени t_{air} достижения определенного давления p в ней. Затем засекалось время t_{CH_4} достижения этого же давления за счет напуска в камеру CH_4 с известным расходом $F(\text{CH}_4)=1$ sccm, откуда было получено $F(\text{O}_2)\approx 0.2\times F(\text{CH}_4)\times t_{\text{CH}_4}/t_{\text{air}}\sim 0.006$ sccm [120]. Второй, косвенный, способ по поведению $\{\text{В}\}$, $\{\text{ВН}\}$ и ВН^* как функций $F(\text{B}_2\text{H}_6)$ (рис. 6.23) был осознан постфактум и подтвердил прямое измерение $F(\text{O}_2)$. Как видно из рис. 6.23, при малых $F(\text{B}_2\text{H}_6)<0.0065$ sccm наблюдается нелинейная зависимость $\{\text{В}\}$, $\{\text{ВН}\}$ и ВН^* от $F(\text{B}_2\text{H}_6)$. Можно предположить, что в этой области $F(\text{O}_2)\geq F(\text{B}_2\text{H}_6)$ и потому имеет место эффективная гибель ВН_x компонент в реакциях с находящимися в избытке кислород-содержащими примесями. В этом случае по отрезке линейной части зависимости $\{\text{В}\}$, $\{\text{ВН}\}$ и ВН^* от $F(\text{B}_2\text{H}_6)$ (ее пересечении с осью x , как на рис. 6.23а) получим значение примерно равного поступления кислорода и диборана, т.е. $F(\text{O}_2)\approx F_{\text{отсечки}}(\text{B}_2\text{H}_6)\approx 0.006$ sccm, как и в первом способе.

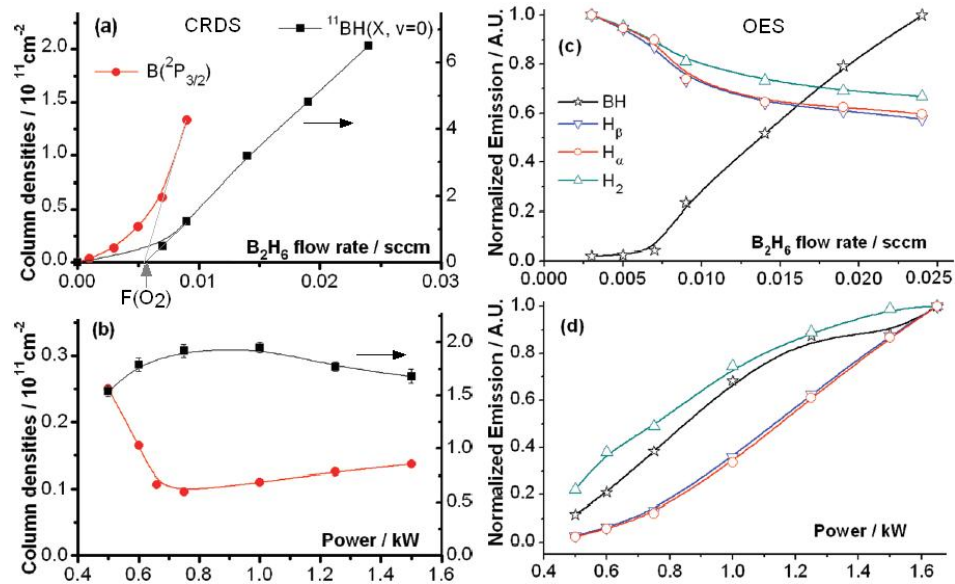


Рис. 6.23. Линейные концентрации В и ВН (а), (б) и интенсивности излучения ВН^* , Н^* и Н_2^* (с), (д) в зависимости от расхода $F(\text{B}_2\text{H}_6)$ (при $P=1.5$ кВт) и мощности P (при $F(\text{B}_2\text{H}_6)=0.009$ sccm, за исключением измерения $\{\text{В}\}$ на графике (б), для которого $F(\text{B}_2\text{H}_6)=0.003$ sccm.

Рассмотрим сейчас возможные газофазные эффекты поступления примеси O_2 в реактор и его влияния на ВН_x . В, ВН и ВН_2 радикалы эффективно реагируют с O_2 , H_2O и другими $\text{Н}_x\text{O}_z$ компонентами [198], связывая бор в виде стабильных $\text{Н}_x\text{В}_y\text{O}_z$ компонент, в качестве которых

будем использовать простейшую компоненту НВО в сокращенном химическом Н/В/О механизме *p7-p14* (Таблица 6.10), встроенном в химический блок модели наряду с Н/О реакциями для H_xO_z компонент O_2 , O , OH , H_2O из GRI_Mech 3.0 [163]. O_2 в реакции с H быстро разлагается на O и OH , которые далее конвертируются в H_2O и распределение в H_xO группе ($x=0-2$) определяется равновесием двух быстрых H -shifting реакций $H_xO + H \leftrightarrow H_{x-1}O + H_2$ ($x=1,2$). 2-D расчеты в Н/В/Ar плазме с примесью O_2 выявили реакцию (*p7*) атомарного бора B с H_2O как доминирующий канал потерь BH_x ($x=0-3$) компонент. Падение концентраций молекулярных BH_x ($x=1-3$) происходит в основном не напрямую в реакциях с H_xO_z , а косвенно, отслеживая падение $[B]$. Быстрые H -shifting реакции *p2-p4* осуществляют эффективное перераспределение в BH_x ($x=0-3$) группе в зависимости от локальных T и отношения $[H]/[H_2]$ (подобно тому, как это было ранее отмечено в CH_x группе [111,115]): $[BH_x]/\sum[BH_x] = f_x(T_{gas}, [H]/[H_2])$. Скорости прямых и обратных реакций (R_i и R_{-i} , $i = 2-4$) этих H -shifting реакций находятся в локальном равновесии ($R_i \approx R_{-i}$) и их значения $R_i \sim 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ в горячей плазменной области по меньшей мере на три порядка выше, чем нетто-скорости $\sim 10^{12}-10^{14} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ производства BH_x компонент, главным образом, в реакции *p1* и их гибели в основном в реакции *p7*. Важная В/О связующая реакция *p7* делает НВО одной из доминирующих В/О компонент в большей части реакторного объема. *Ab initio* расчеты продемонстрировали многоступенчатый характер $B + H_2O$ реакции, включающей разные каналы, переходные состояния и продукты ($BOH + H$, *trans*- and *cis*-НВОН, $BO + H_2$, и т.д.) [202,306]. Концентрации этих продуктов будут много меньше, чем концентрация более стабильного НВО, и эти альтернативные продукты не учитывались в модели. Также не учитывался и обратный процесс (*p-7*) $HVO + H \rightarrow B + H_2O$ из-за высокого барьера (хотя и недостаточно хорошо определенного) и отсутствия деталей этого сложного многоступенчатого процесса. Параметризация коэффициента скорости реакции *p-7* в работах R.A. Yetter *et al.* [196] и L. Pasternack [197] может серьезно переоценивать реальную скорость НВО + Н реакции. 2-D расчеты с учетом реакции *p-7* давали заметное разложение НВО в горячей плазменной зоне и приводили к росту B и BH линейных концентраций со все более возрастающим отклонением от CRDS измерений $\{B\}$ и $\{BH\}$.

6.6.2. 2-D моделирование процессов активации $B_2H_6/H_2/Ar$ смесей с примесью O_2

Далее 2-D(r,z) модель с Ar/H плазмохимией (параграфы 6.3 и 6.5), с развитым химическим Н/В/О механизмом использовалась для моделирования экспериментов в ГХОСВЧР реакторе Бристольского университета в базовых условиях: $p = 150 \text{ Torr}$, $P = 1.5 \text{ kW}$, расход диборана $F(B_2H_6) = 0.009 \text{ sccm}$ и полный расход $F_{total} = 565 \text{ sccm}$ всей газовой смеси $0.0016\% B_2H_6/0.001\% O_2/7\% Ar/H_2$ (здесь $10 \text{ ppm } O_2$ и соответствующая ей $F(O_2)=0.0057 \text{ sccm}$

взяты для учета экспериментальной скорости поступления кислорода $F(O_2) \approx 0.006$ sccm [120]. Расчеты также были проведены для $F(B_2H_6) = 0.003$ sccm (0.00053% B_2H_6) для прямого сравнения с измерениями {B} и выявления эффектов вариации $F(B_2H_6)$ при переходе от этого кислород-доминирующего режима $F(B_2H_6) < F(O_2)$ к бор-доминирующему режиму $F(B_2H_6) > F(O_2)$.

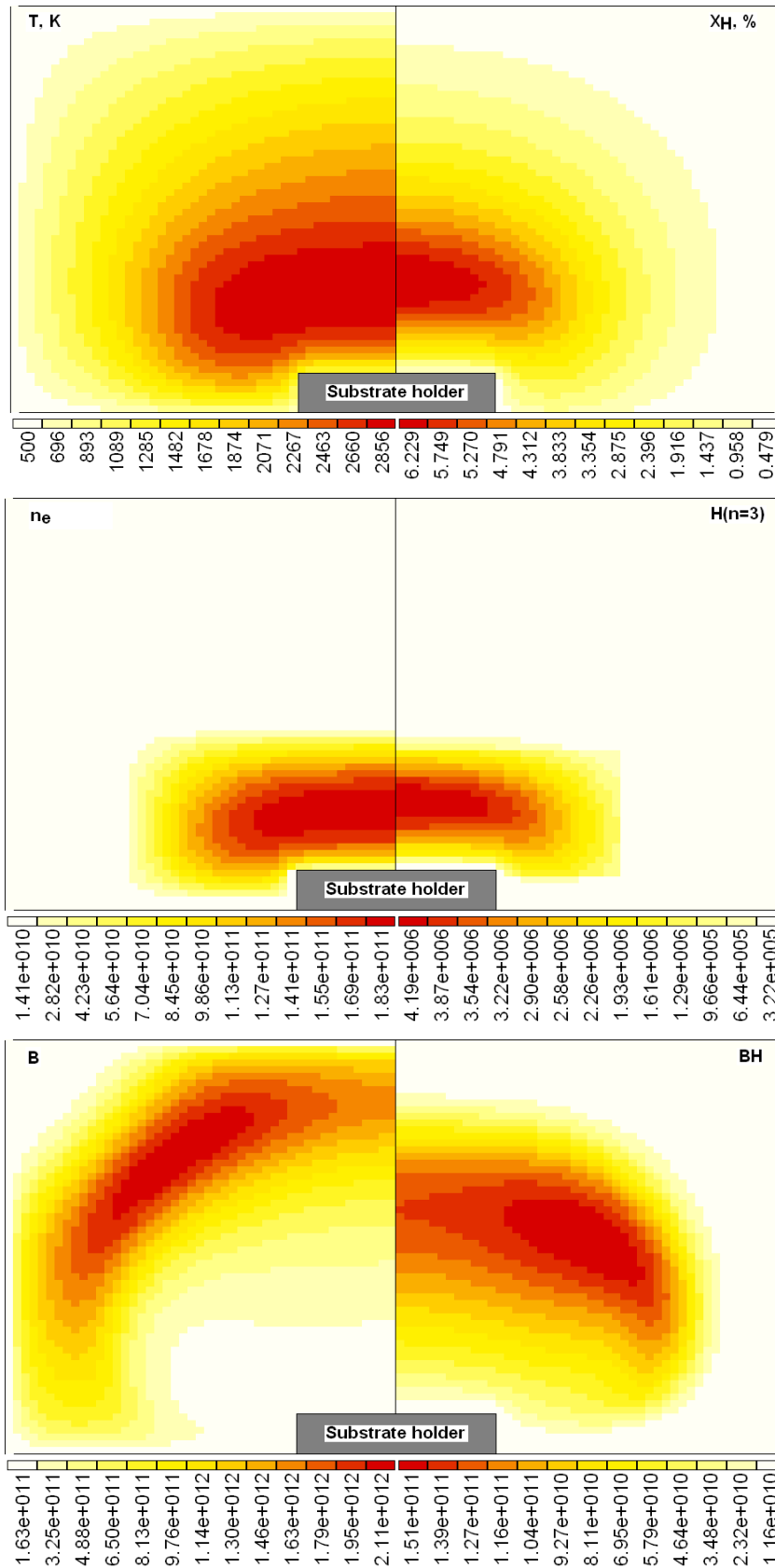
Как видно из рис. 6.22 и 6.23, одновременно с появлением излучения BH^* падает излучение в Balmer- α и β линиях водорода H (на ~20%-25% для $F(B_2H_6) = 0.009$ sccm, рис. 6.22, 6.23с). Чем, каким процессом, может быть вызван такой эффект бор-содержащих компонент? Прежде всего, для ~20% падения коэффициента k_{exc} возбуждения $H(n=3)$ электронным ударом из основного состояния $H(n=1)$ и, значит, примерно такого же падения $[H(n=3)]$ при сохранении остальных параметров плазмы n_e , $[H(n=1)]$, T требуется падение T_e всего на ~2.3%: $k_{exc}(0.977 \times T_e) / k_{exc}(T_e) \approx \exp(-12.1 / (0.977 \times T_e)) / \exp(-12.1 / T_e) \approx 0.8$ для исходной $T_e = 1.25$ эВ в 7% Ar/0.001% O_2/H_2 плазме (параметры и концентрации компонент в этой плазме приведены в §6.3). Такое малое падение T_e почти не скажется на низкопороговых процессах колебательно-вращательного возбуждения H_2 электронным ударом и при сохранении n_e останется неизменной плотность мощности PW и плазменный объем V_{pl} . Однако скорость ионизации H_2 (основной источник ионизации в 7% Ar/ H_2 плазме) упадет на ~30% при падении T_e на ~2.3% (до $T_e \approx 1.22$ эВ) и сохраниться постоянной концентрация электронов может в этой ситуации только при одновременном 30%-ом росте частоты ионизации H/V/Ar смеси $v^{ion} = \sum k_j^{ion} \times n_j$. Как показывают 2-D модельные расчеты, такой рост полной v^{ion} за счет борных компонент в плазменной области (главным образом, за счет НВО с концентрацией $[НВО] \sim (1.5-8) \times 10^{12}$ см⁻³ и потенциалом ионизации $I_{НВО} \sim 13.2$ эВ и В атомов с концентрацией $[В] \sim (1-3) \times 10^{11}$ см⁻³ и низким потенциалом ионизации $I_B \sim 8.3$ эВ) не возможен с их расчетными по ФРЭЭ коэффициентами ионизации (в см³/с) $k_B^{ion} = 1.3 \times 10^{-8} \times \exp(-I_B/T_e)$ и $k_{НВО}^{ion} \sim 7.5 \times 10^{-9} \times \exp(-I_{НВО}/T_e)$. Здесь для НВО, ввиду отсутствия сечений ионизации, коэффициент ионизации для оценки взят с тем же предэкспоненциальным множителем, что и для расчетного коэффициента ионизации молекулы H_2O $k_{H_2O}^{ion} = 7.5 \times 10^{-9} \times \exp(-I_{H_2O}/T_e)$ ($I_{H_2O} = 12.61$ эВ). Сразу отметим, что ионизация В, НВО (и H_2O) вносит несущественный, на несколько порядков меньший, вклад чем ионизация H_2 и H.

Кроме этого несущественного ионизационного эффекта, возможен другой, более значительный, эффект столь малых добавок борных компонент на H/Ar/O плазму, а именно, падение на 3 и более порядков концентраций H_2O (за счет реакции (p7) H_2O с В) и H_3O^+ (ввиду подавления ионной конверсии $H_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2$). Как следствие, восстанавливается концентрация иона H_3^+ (который был главным ионом в H/Ar плазме). Однако в связи с наработкой в реакции (p7) НВО (наиболее населенной борной и кислородной компонентой в H/V/Ar/O плазме) появляется возможности для конверсии иона H_3^+ в какой-либо бор-

содержащий ион. Для учета этого эффекта в 2-D модель была добавлена эндотермическая реакция такого типа (p15) $\text{H}_3^+ + \text{HVO} \rightarrow \text{HVOH}^+ + \text{H}_2$ с типичной константой скорости $k_{p15}=10^{-9}$ см³/с и диссоциативная рекомбинация (p16) (Таблица 6.10) для этого бор-содержащего иона HVOH^+ . Незвестный коэффициент рекомбинации k_{p16} варьировался в расчетах и оказалось, что для объяснения экспериментального уровня падения $\{\text{H}(n=3)\}$ требовался коэффициент $k_{p16} \equiv k(\text{HVOH}^+ + e)$ на порядок меньший, чем использовавшийся для иона H_3O^+ $k(\text{H}_3\text{O}^+ + e) = 1.33 \times 10^{-5} / T_e^{0.82}$ в (T_e в К). Трудно сказать, могут ли так сильно отличаться коэффициенты рекомбинации этих ионов. Основные расчеты Н/В/Ar/O плазмы были проведены в рамках такого сценария ионной конверсии, но не с таким малым коэффициентом, а с $k_{p16} = k(\text{HVOH}^+ + e) = 5 \times 10^{-6} / T_e^{0.82}$ см³/с (T_e в К), и с учетом, хотя и несущественной, ионизации В, НВО и H_2O и добавленной к Н/Ar кинетической схеме (§6.3, §6.5) кислородной части (§6.3) и борной химии (Таблица 6.10, 6.11). При этом концентрации главных ионов HVOH^+ и H_3^+ в 2-D расчетах Н/В/Ar/O плазмы с расходом диборана $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ sccm были сравнимы и составляли примерно по ~50% от n_e .

Уменьшение электрон-ионных рекомбинационных потерь в 0.0016% B_2H_6 /0.001% O_2 /7% Ar/ H_2 плазме с главными ионами H_3^+ (с $k(\text{H}_3^+ + e) = 4.8 \times 10^{-10}$ см³/с) и HVOH^+ (с $k(\text{HVOH}^+ + e) = 5 \times 10^{-6} / T_e^{0.82}$ см³/с) по сравнению с потерями в 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме с главным ионом H_3O^+ вызывало понижение среднего T_e на 1.6% (до 1.23 эВ) и $\{\text{H}(n=3)\}$ на ~12% (до $\{\text{H}(n=3)\} = 2.15 \times 10^7$ см⁻²), лишь наполовину обеспечивая экспериментальные уровни падения $\{\text{H}(n=3)\}$ с вводом диборана (рис. 6.22 и 6.23). Коэффициент амбиполярной диффузии при этом меняется незначительно, и основные параметры (T_e , T , n_e , PW , V_{pl} , X_{H} и другие) в 0.0016% B_2H_6 /0.001% O_2 /7% Ar/ H_2 плазме не сильно (в пределах процентов) отличаются от соответствующих параметров в 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме. Вероятность гибели на стенках Н атомов бралась неизменной и равной 0.001 во всех этих режимах. Для базовых условий 0.0016% B_2H_6 /0.001% O_2 /7% Ar/ H_2 плазмы и плазменного объема $V_{\text{pl}} = 77$ см³ (с радиусом $R_{\text{pl}} \approx 3.5$ см, высотой $H_{\text{pl}} \approx 2$ см и средней плотностью мощности $PW \approx 19$ Вт/см³, как это было в исследованной ранее 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме) расчет дает максимальные в реакторе температуру газа $T_{\text{max}} \approx 2856$ К ($T_{\text{max}} \approx 2840$ было в 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме), мольную долю Н атомов $X_{\text{Hmax}} \approx 0.062$ ($X_{\text{Hmax}} \approx 0.06$ в 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме), концентрацию $[\text{H}]_{\text{max}} \approx 3.17 \times 10^{16}$ см⁻³ и электронную концентрацию $n_{\text{emax}} \approx 1.8 \times 10^{11}$ см⁻³ (1.73×10^{11} в 7% Ar/0.001% O_2 / H_2 плазме). Для базовых условий детальные 2-D(r, z) распределения температуры газа T и мольной доли Н атомов, концентраций электронов, $\text{H}(n=3)$ и борных компонент (В, ВН, ВН_2 , ВН_3 , $\text{В}_2\text{H}_6$, НВО) представлены на рис. 6.24. Как видно из рис. 6.24 для базового режима, расчетные профили концентрации B_2H_6 быстро спадают на порядки с продвижением от холодных зон реактора (и

места ввода рабочей смеси ($r=6, z=5.7$ см)) к прогретым зонам реактора (к горячей плазменной области).



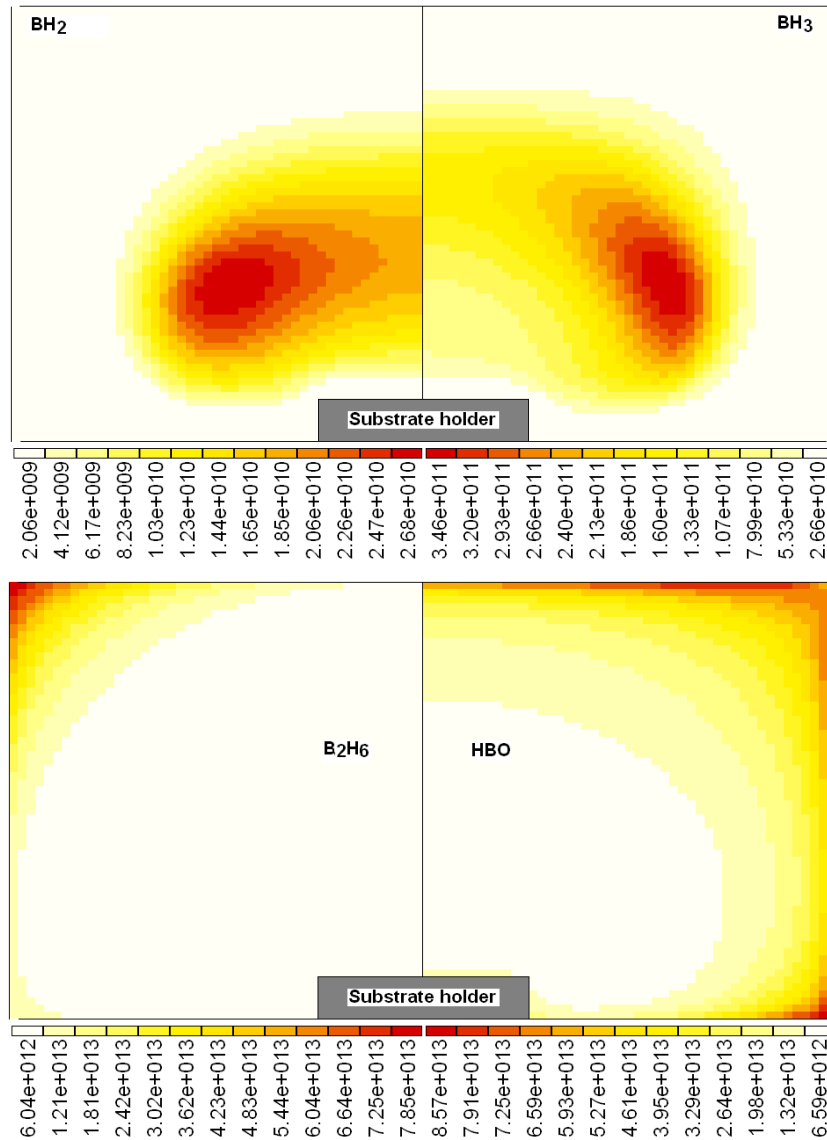


Рис. 6.24. 2-D(r,z) распределения расчетных температуры газа T и мольной доли H атомов, концентраций (в cm^{-3}) электронов, H($n=3$), B, BH, BH₂, BH₃, B₂H₆ и HBO для базовых условий ($F(\text{B}_2\text{H}_6)=0.009$ sccm). Здесь, как и ранее, радиальное (r) направление горизонтально, аксиальная ось z – вертикальна и начало координат ($r=0$, $z=0$) – в центре поверхности тонкой подложки, лежащей на подложкодержателе (substrate holder).

Эти распределения B_yH_x компонент иллюстрируют пространственный механизм последовательной (с продвижением в более прогретые области по мере удаления от входного отверстия ввода рабочей смеси) конверсии B₂H₆ в BH₃ и далее в BH₂, BH и B компоненты, в основном посредством H-shifting реакций p2–p4. 2-D моделирование показало, что BH_x ($x=0-3$) концентрации имеют различные распределения, но максимумы всех [BH_x] находятся вне центрального плазменного ядра и их пространственное радиальное и аксиальное распространение существенно шире, чем у C, CH, CH₂, C₂ компонент в базовой МКАП смеси CH₄/Ar/H₂ [111,112, §6.3]. Такие профили [BH_x] не удивительны, они отражают их термохимические свойства и их первичный источник – диффузию диборана из холодной области от входного отверстия и диссоциацию B₂H₆ в кольцевом слое, наиболее интенсивную в

областях с температурами начиная с 1000 К и заканчивая уже при 1500 К практически полным разложением B_2H_6 . Косвенно на более широкое радиальное распространение ВН (его смещение от горячего центра плазмы) указывает измеряемая средняя вращательная температура $T_{rot}(ВН) \sim 2350$ К для $z=10$ мм [120] (в модели $T_{rot}(ВН) \sim 2400$ К, рис. 6.26), что заметно меньше расчетной температуры горячего ядра плазмы $T \sim 2700-2860$ К. Для МКАП смеси $CH_4/Ar/H_2$ были получены измеряемая $T_{rot}(C_2) \sim 3000 \pm 200$ К и расчетная $T_{rot}(C_2) \sim T_{max} \sim 2900$ К. Кроме того, при вводе диборана резко увеличивается излучающая область реактора, занимая практически весь его объем. Однако, как будет показано в следующем разделе, это связано не с заполнением плазмой всего реактора, а появлением хемилюминесценции $ВН^*$, источником которой по всей видимости является трехтельная рекомбинация атомов В и Н.

Здесь стоит отметить еще одно обстоятельство, существенно влияющее на распределения и абсолютные значения концентраций $ВН_x$, особенно в холодных зонах. А именно, отличие 3-D реальной геометрии с вводом рабочего газа через две четверть дюймовые трубки (диаметром ~ 0.64 см), расположенные напротив друг друга в верхней части цилиндрической стенки реактора (вблизи кварцевой верхней стенки) и 2-D модельной геометрии реактора с кольцевым вводом, расположенном в верхнем углу реактора (у стыка боковой и верхней стенок). В эксперименте распределение B_2H_6 будет не цилиндрически симметричным, а разделенным, сосредоточенным (“сидящем”) на входных сечениях двух трубок ввода рабочего газа. Это естественно будет способствовать отклонению от цилиндрической симметрии распределений $ВН_x$ концентраций и, соответственно, от расчетных $[ВН_x](r,z)$ профилей и их абсолютных значений. Возможно, что это 3-D/2-D отличие геометрий системы ввода газа является одной из причин расхождения (в разы) измеренных и расчетных $\{ВН(v=0)\}$ и $\{В\}$, приведенных на рис. 6.25. Проведенный расчет с вводом газа через отверстие диаметром 7.7 мм в центре верхней стенки реактора показал заметное падение $\{В(z=0.95 \text{ см})\}$ (в ~ 7 раз) и $\{ВН(z=0.95 \text{ см})\}$ (в ~ 3.5 раз) по сравнению с их значениями в случае базового кольцевого ввода. Стоит отметить, что подобное 3-D/2-D отличие геометрий было важно и в $CH_4/CO_2/H_2$ смесях [123,124] и практически не проявлялось в $H/C/Ar$ смесях, где результаты были мало чувствительны к сорту рабочего углеводородного газа, а определялись в основном элементарным отношением C/H рабочей смеси [111-114]. Для борных компонент модель воспроизводит пространственно-двумерную, рассматривавшуюся выше, картину их основных трансформаций и их взаимодействия с водородными и кислород-содержащими компонентами, и это картина качественно вполне близка картине процессов в экспериментальном реакторе с такой двухтрубной системой ввода газа.

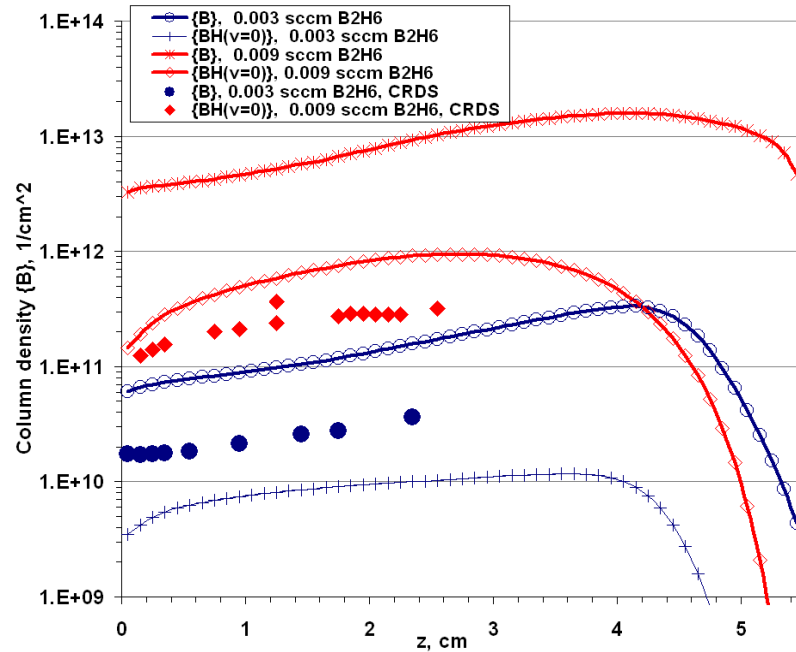


Рис. 6.25. Измеренные линейные концентрации $\{B\}$ (для $F(B_2H_6)=0.003$ sccm) и $\{BH(v=0)\}$ (для $F(B_2H_6)=0.009$ sccm) и расчетные $\{B\}$ и $\{BH(v=0)\}$ для $F(B_2H_6)=0.003$ и 0.009 sccm. Базовые условия $P=1.5$ кВт, $p=150$ Тор, $F(O_2)=0.0057$ sccm.

Так, в модели, как и в эксперименте [120], отчетливо проявляются два режима бор-кислородной химии: кислород-дефицитный ($F(B_2H_6) > F(O_2)$, $F(B_2H_6) = 0.009$ sccm) и бор-дефицитный ($F(B_2H_6) < F(O_2)$, $F(B_2H_6) = 0.003$ sccm). В первом режиме, практически весь кислород связывается борными компонентами и сохраняется в рассматриваемом Н/В/О механизме в НВО молекулах, избыточный бор остается в основном в виде BH_x компонент, так что $\{BH_x\} \sim F(B_2H_6) - F(O_2)$, и, в частности, интенсивности видимого излучения $\{BH^*\} \sim F(B_2H_6) - F(O_2)$, как и в эксперименте с обнаруженными линейными зависимостями в этом режиме (рис. 6.23а,с). Во втором режиме, наоборот, практически весь бор связывается кислородными производными (H_2O) и сохраняется также в НВО молекулах, уменьшая концентрации $[BH_x]$ и излучение BH^* (рис. 6.23а,с). Избыточный кислород в горячих зонах остается в основном в виде H_2O , так что $\{H_2O\} \sim F(O_2) - F(B_2H_6)$. Такое переключение режимов и доминирующих компонент наглядно иллюстрирует рис. 6.26, где приведены радиальные расчетные распределения температуры газа и концентраций основных бор- и кислород-содержащих компонент для $z=0.95$ см и двух расходов $F(B_2H_6)=0.003$ и 0.009 sccm.

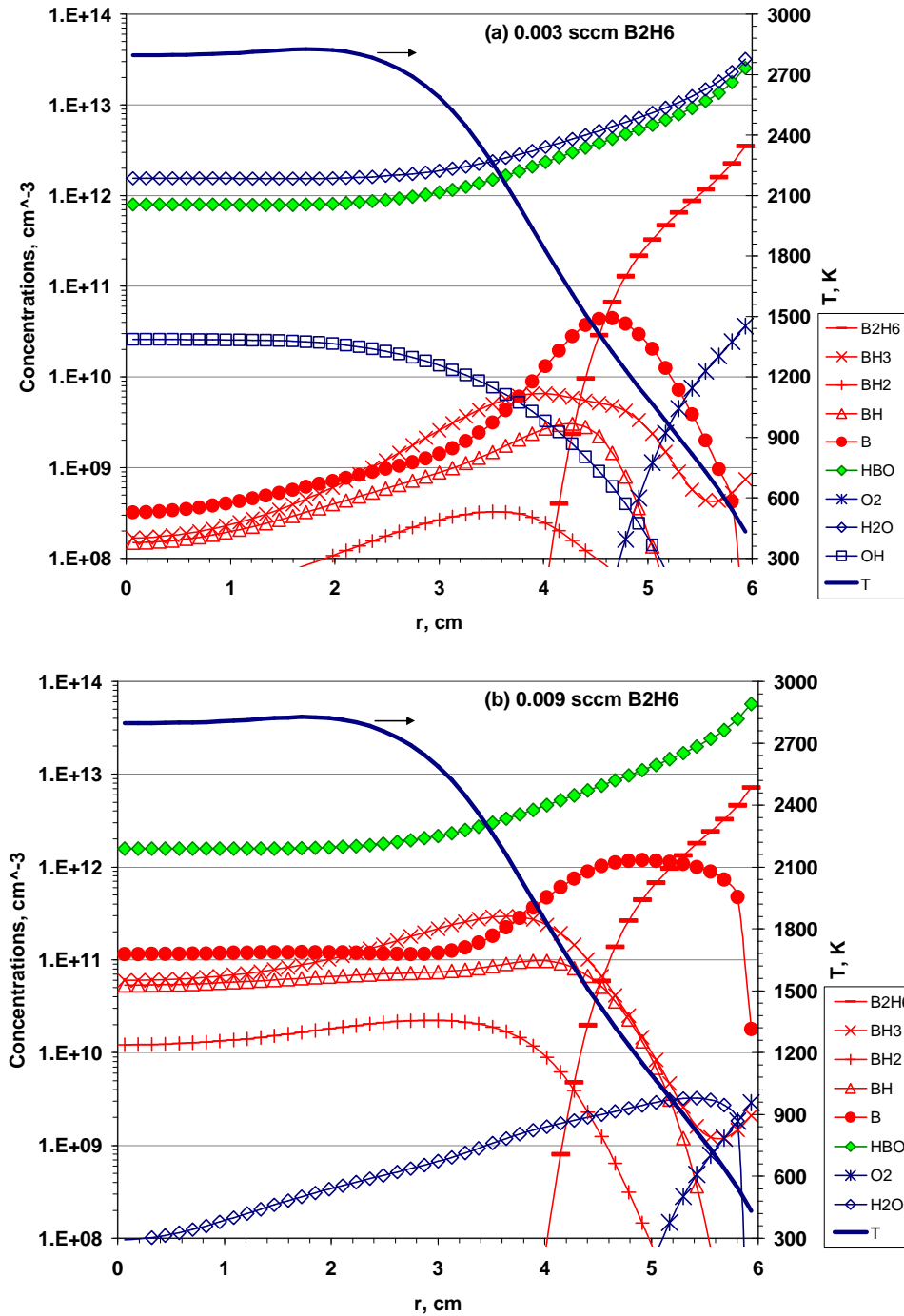


Рис. 6.26. Радиальные расчетные распределения температуры газа и концентраций основных бор- и кислород-содержащих компонент для $z=0.95 \text{ см}$ и двух расходов $F(\text{B}_2\text{H}_6)=0.003$ (a) и 0.009 sccm (b). $P=1.5 \text{ кВт}$, $p=150 \text{ Тор}$, $F(\text{O}_2)=0.0057 \text{ sccm}$.

Таким образом, проведенное моделирование Н/В/Аг плазмы с примесью O_2 позволило выявить основные механизмы рождения/гибели борных компонент в газовой фазе и на поверхности (стенках реактора, подложке) и качественно объяснить многие наблюдаемые экспериментально зависимости и эффекты. Пространственно-зависимая, активированная Н атомами и температурой T , трансформация борных компонент начинается с диссоциации исходного B_2H_6 на две молекулы BH_3 , которые далее служат источником BH_2 , BH и B . BH_x в свою очередь взаимодействуют с кислород-содержащими компонентами (образующимися из-за

поступления примеси O_2 в реактор), переводя бор-водородные радикалы в стабильные молекулы $H_xB_yO_z$ (роль такого стабильного резервуара в развитой кинетической схеме играют молекулы НВО) и выявляя отчетливо два режима, кислород-дефицитный и бор-дефицитный, в зависимости от соотношения $F(B_2H_6) > F(O_2)$ или $F(B_2H_6) < F(O_2)$, соответственно. Все эти механизмы и эффекты было необходимо выявить прежде, чем приступить к основной $CH_4/B_2H_6/Ar/H_2$ плазме с примесью O_2 (интересной для практических приложений в проблеме легирования бором АП) и, соответственно, к изучению намного более сложной и разнообразной Н/В/С/О химии, что составляет основное содержание следующего раздела 6.6.3.

6.6.3. Н/В/С/О химический механизм. Экспериментальное поведение В и ВН при варьировании разрядных параметров

С добавлением CH_4 в $B_2H_6/Ar/H_2$ смесь неизученных процессов становится существенно больше, добавляются механизмы взаимодействия C_xH_y компонент с B_zH_x и H_xO_z компонентами, новые конверсии борных компонент, возможные накопление и сохранение бора в неизвестных $H_xB_yC_zO_{z1}$ компонентах. На то, что добавление CH_4 кардинально меняет пространственно-временное поведение детектируемых BH_x компонент, указывают CRDS и OES данные [121]. Так, например, добавление B_2H_6 в $CH_4/Ar/H_2$ смесь сразу приводит к появлению излучения BH^* без паузы (“dead” time), как это было в отсутствие метана. Кроме того, экспериментально наблюдаются гистерезисные эффекты, например, в поведении BH^* излучения при увеличении/уменьшении $F(B_2H_6)$ и $F(CH_4)$, а также зависимость от порядка добавления (B_2H_6 в $H/C/Ar$ плазму или CH_4 в $H/B/Ar$ плазму) [121]. В этом разделе описывается одна из первых попыток [121] более детального совместного экспериментально-теоретического исследования ключевых процессов и конверсий в $H/B/C/Ar$ плазме. Однако наличие в реакторе примеси O_2 (подраздел 6.6.1) в сравнимых с B_2H_6 количествах вынуждает исследовать и устанавливать ключевые конверсии в более сложном и малоизученном Н/В/С/О химическом механизме при том, что не очень известны даже более простые его части (Н/В, В/С, Н/В/О, С/Н/О).

Н/В/С/О газофазная химия. Для объяснения наблюдаемых разнообразных эффектов в $H/B/C/Ar/O$ плазме и понимания процессов взаимодействия борных, кислородных, углеводородных и водородных компонент проводилось 2-D моделирование различных режимов Бристольского реактора ГХОСВЧР с полным С/Н/О химическим механизмом из GRI Mech 3.0 [163], Н/В/О плазмохимией из предыдущего раздела и дополнительными $H_xB_yC_zO_{z1}$ компонентами и конверсиями между этими компонентами (Н/В/С/О coupling reactions), установленными в результате настоящего исследования. Развитый Н/В/С/О химический механизм [121] включал более 438 (прямых и обратных) реакций для 61 нейтральной и заряженной компоненты, включающих 38 компонент из $H/C/Ar$ плазмохимического механизма

[111, §6.3] и добавленных компонент $H_xV_yO_z$ (B_2H_6 , BH_3 , BH_2 , BH , B , B^+ , HBO , H_2BO , O_2 , O , OH и H_2O [32]), $H_xC_yO_z$ (CO , HCO , $HCCO$, H_2CCO , H_2CO , CH_2OH , CH_3OH , CH_3O) и $H_xV_yC_zO_z$ (CH_2CHVH_x и $CH_3CH_2VH_x$ ($x=0-2$), и H_xCOVH_2 ($x\leq 3$)). Наиболее важные из этих реакций в контексте VH_x компонент (в дополнение и с частичным пересечением с Таблицей 6.10) приведены в Таблице 6.12. Этот набор следует воспринимать как начальный минимальный H/V/C/O механизм, открытый для будущих коррекций и дополнений более сложных $H_xV_yC_zO_z$ компонент и H/V/C/O реакций. При этом будет расти число неопределенностей в химических и термодинамических данных, поэтому на данном уровне знаний такая ограниченная схема представляется разумным компромиссом, позволяющим удовлетворительно объяснить многие нетривиальные экспериментальные результаты. В дополнение к упомянутым выше перечислим некоторые экспериментальные наблюдения эффектов CH_4 на H/V/Ar плазму и B_2H_6 на H/C/Ar плазму.

Таблица 6.12. Кинетические параметры реакций в H/V/C/O смеси (в дополнение к Таблице 6.10). Коэффициенты скоростей реакций $k=k_0 T^b \exp(-E/RT)$ в cm^3/c для двухтельных и cm^6/c для трехтельных реакций, газовая температура T (в К). В реакции $p1$ с третьим телом M в скобках указана использовавшаяся (глава 2) эффективность компоненты (enhancement factor), в других реакциях с M эффективность была равна 1.

	Реакции	k_0	b	(E/R) , К	ссылка
$p1$	$B_2H_6 + M \leftrightarrow BH_3 + BH_3 + M$, M: B_2H_6 , C_2H_2 , CH_4 (=1); H (=0.05)	4.15×10^{-7}	0	17008	51,120
$p2$	$BH_3 + H \leftrightarrow BH_2 + H_2$	8×10^{-13}	0.69	1211	200
$p3$	$BH_2 + H \leftrightarrow BH + H_2$	2.4×10^{-12}	0.69	1211	200
$p4$	$BH + H \leftrightarrow B + H_2$	2.4×10^{-12}	0.69	1211	200
$p7$	$B + H_2O \rightarrow HBO + H$	4×10^{-10}	0	1349	120
$p17$	$BH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_3CH_2BH_2$	5.15×10^{-11}	0	0	a
$p18$	$BH_3 + C_2H_2 \rightarrow CH_2CHVH_2$	2.57×10^{-11}	0	0	a
$p19$	$BH + C_2H_4 \rightarrow CH_3CH_2B$	4×10^{-11}	0	-252	307
$p20$	$BH + C_2H_2 \rightarrow CH_2CHV$	2×10^{-11}	0	-252	307
$p21$	$CH_3CH_2BH_2 + H \rightarrow BH_3 + C_2H_5$ $\rightarrow BH_2 + C_2H_6$	2.82×10^{-14} 2.82×10^{-14}	0 0	0 0	a
$p22$	$CH_2CHVH_2 + H \rightarrow BH_3 + C_2H_3$ $\rightarrow BH_2 + C_2H_4$	2.82×10^{-14} 2.82×10^{-14}	0 0	0 0	a
$p23$	$HBO + H + M \rightarrow H_2BO + M$				b
$p24$	$H + H_2BO \leftrightarrow HBO + H_2$				b
$p25$	$H_2BO + CH_3 + M \rightarrow H_3COVH_2 + M$	1.38×10^{-29}	0	0	a
$p26$	$H_3COVH_2 + H (+M) \rightarrow H_3COVH_3 (+M)$				c
$p27$	$H_3COVH_3 + H \rightarrow CH_3OH + BH_3$	$> 5 \times 10^{-11}$			d
$p28$	$CH_3 + H_2BO \rightarrow H_2CO + BH_3$	1.66×10^{-14}	0	9863	a
$p29$	$H_yVO + CH_x + M \rightarrow H_xCOVH_y + M$, ($x < 3$, $y = 1, 2$)	5.51×10^{-30}	0	0	a
$p30$	$O + C_2H_2 \leftrightarrow CO + CH_2$	1.15×10^{-17}	2	956	163
$p31$	$OH + C_2H_2 \leftrightarrow CO + CH_3$	8.0×10^{-28}	4	-1006	163

<i>p32</i>	$\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$	4.4×10^{-8}	-0.67	8575	163
<i>p33</i>	$\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$	6.43×10^{-20}	2.7	3150	163
<i>p34</i>	$\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	3.6×10^{-16}	1.51	1726	163

^a Оценка, использовавшаяся в настоящем исследовании.

^b Постоянное отношение $[\text{H}_2\text{VO}]/([\text{HVO}]+[\text{H}_2\text{VO}])=0.1$ предполагалось как результат реакций (*p23, p24*).

^c Коэффициент скорости реакции брался таким же как для реакции $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$ [163]. Зависящее от давления произведение $k_{26}[\text{M}]$ для рассматриваемых условий можно приближенно аппроксимировать как

$$k_{26}[\text{M}] \sim 1.5 \times 10^{-12} \times T \times \exp(-0.0042 \times T) [\text{cm}^3 \text{c}^{-1}] \text{ для } 500 \leq T \leq 2500 \text{ K [121].}$$

^d Эта реакция предполагалась достаточно быстрой, чтобы разлагать все производимые молекулы H_3COBH_3 .

Так в отличие от Н/Аг плазмы, борные компоненты совсем не возмущают параметры Н/С/Аг плазмы (интенсивности излучения H^* , H_2^* , CH^* , C_2^* не меняются при добавлении B_2H_6 в базовую 4.4% CH_4 /7% Ag/H_2 смесь), а $\{\text{BH}^*\}$ (Q-ветвь $\text{BH}(\text{A} \rightarrow \text{X})(v=0, v'=0)$ перехода на ~ 433.2 нм), $\{\text{B}\}$, $\{\text{BH}(\text{X}, v=0)\}$ пропорциональны $F(\text{B}_2\text{H}_6)$, а не $F(\text{B}_2\text{H}_6) - F(\text{O}_2)$, т.е. стартуют из начала координат на графике $\{\text{B}\}$ или $\{\text{BH}(v=0)\}$ от $F(\text{B}_2\text{H}_6)$ (рис. 6.27) [121]. Эти факты очевидно свидетельствуют об исчезновении в Н/В/С/Аг плазме наблюдавшихся ранее в Н/В/Аг плазме эффектов примеси O_2 , что вполне можно объяснить известным эффективным связыванием кислорода в реакциях с углеводородами (в основном в стабильном в рассматриваемой СВЧ плазме продукт CO [123]). Детектируемые в $z=9.5$ мм интенсивности излучения в линиях H^* , H_2^* , CH^* , C_2^* , BH^* монотонно росли с ростом мощности P от 0.5 до 1.5 кВт, с ростом давления $p=75-175$ Тор росли только CH^* и C_2^* , H^* и BH^* были примерно постоянны, а H_2^* падала на 60% [121]. Также экспериментально обнаружено существенно меньшее осаждение борных компонент на стенках реактора и уменьшение (сжатие) области распространения В и ВН в Н/В/С/Аг плазме по сравнению с Н/В/Аг плазмой, а также различные эффекты памяти (гистерезисные эффекты при увеличении/уменьшении $F(\text{B}_2\text{H}_6)$ и $F(\text{CH}_4)$) в [121]. Кроме того, эффект CH_4 на VH_x компоненты оказался очень нетривиальным, приводящем к появлению яркого локального максимума при $F(\text{CH}_4)=1-2$ sccm в $\{\text{B}\}$, $\{\text{BH}\}$ (и $\{\text{BH}^*\}$) [121] зависимостях от $F(\text{CH}_4)$, как видно из экспериментальных данных на рис. 6.27.

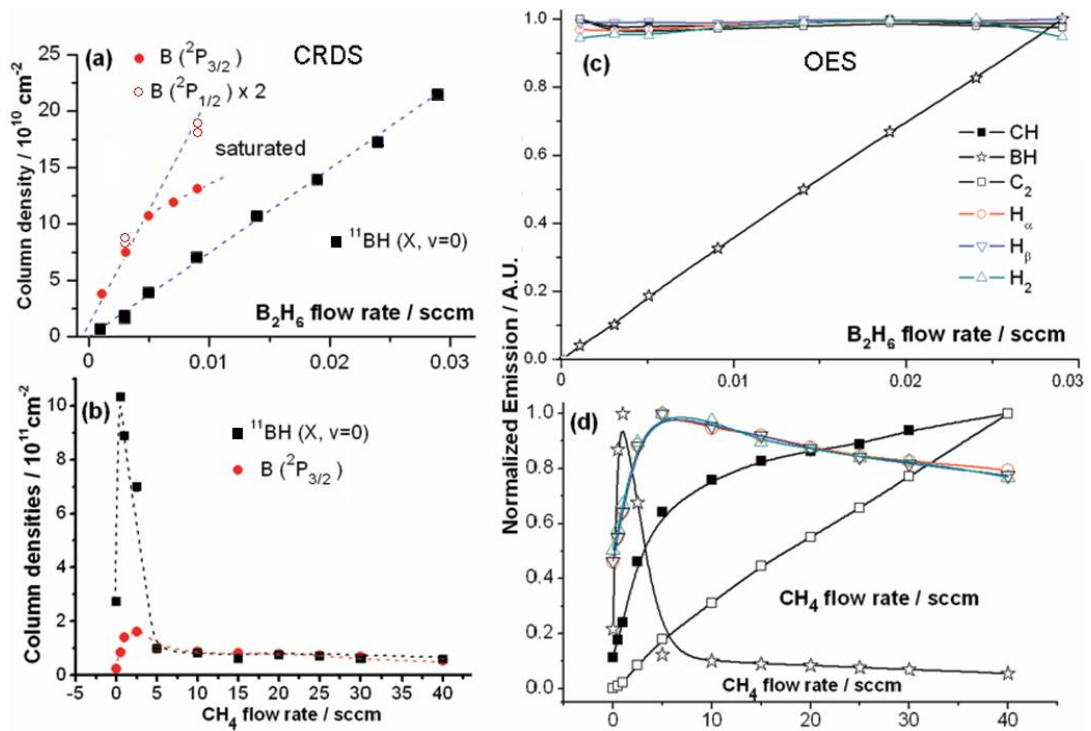


Рис. 6.27. Измеренные методом CRDS линейные концентрации $B(^2P_{3/2})$, $2 \times B(^2P_{1/2})$ и $^{11}BH(v=0)$ (a,b), и OES интенсивности излучения в линиях H^* , H_2^* , CH^* , C_2^* , BH^* (c,d) как функции расходов $F(B_2H_6)$ (a,c) и $F(CH_4)$ (b,d), добавляемых в Н/С/Аг и Н/В/Аг плазмы, соответственно. Для получения полной линейной концентрации $\{B\}$ надо $\{B(^2P_{3/2})\}$ умножить на 1.5 (из-за отношения вырожденностей уровней $B(^2P_{3/2}):B(^2P_{1/2})=2:1$), а для полной $\{BH(X,v=0)\}$ надо $\{^{11}BH(X,v=0)\}$ умножить на 1.25 (из-за естественного соотношения изотопов бора $^{11}BH:B^{10}BH=4:1$).

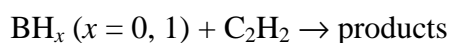
Ясно, что для объяснения всех этих эффектов нужно учитывать последовательно множество факторов, возникающих при добавлении B_2H_6 в $CH_4/Ar/H_2/O_2$ смесь и CH_4 в $B_2H_6/Ar/H_2/O_2$ смесь. Добавление CH_4 само по себе вызывает возмущение параметров Н/Аг/О (и Н/В/Аг/О) плазмы, ионной химии, ионизации ([111-114], §6.3): растет температура газа и электронов, меняются главные ионы (на углеводородные ионы $C_xH_y^+$) и основной источник ионизации (ионизация C_2H_2). Кроме того, при добавлении CH_4 в Н/В/Аг/О смесь

- i) образующаяся дополнительная стабильная компонента СО может конкурировать с НВО в качестве резервуара, связывающего примесь кислорода,
- ii) реакции с углеводородами могут быть обеспечивать дополнительную гибель BH_x компонент и накопление бора в стабильных $B_yC_3H_x$ (и/или $H_xB_yC_zO_z$) продуктах.
- iii) В контексте влияния на борные компоненты важнейшим эффектом добавления достаточной доли CH_4 (например, базовой 4.4% CH_4) является провал на порядки концентраций Н атомов во внеплазменных областях, где Н атомы активируют и расходуются на $CH_4 \rightarrow C_2H_2$ конверсию ([111,114], §5.3). Как следствие, значительно замедляется в этих областях конверсия BH_3 в BH_2 (и далее в BH и B), так что BH_3 там является доминирующей BH_x компонентой (в отличие от В атомов в Н/В/Аг/О смесях). Одним из следствий контракции (сжатия) распределений В и BH и

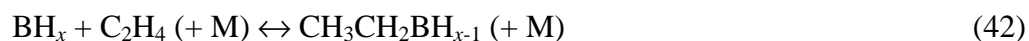
недостатка этих более реакционно-способных радикалов в холодных пристеночных зонах должно быть заметно меньшее осаждение бора на стенки. Оба этих эффекта четко проявляются в эксперименте [121, и рис. 6.28, 6.29 ниже].

Принимая во внимание весьма вероятный замедленный обмен между стабильными молекулами (резервуарами), в которых в основном сохраняется бор и кислород, все эти (i -iii) процессы могут вносить свой вклад в различные детектируемые гистерезисные эффекты в поведении ВН_x компонент при росте/падении расходов $F(\text{В}_2\text{Н}_6)$ и $F(\text{СН}_4)$ или очередности их ввода в существующую Ar/H/O плазму.

Реакции между борными и углеводородными компонентами (В-С взаимодействие). В литературе данные по В-С взаимодействию достаточно скудны. Ранее рассматривались, например, в [299] реакция



для объяснения их OES данных и 0-D модельных расчетов для В и ВН вариаций с вложенной MW мощностью. Им требовался довольно высокий коэффициент скорости этих реакций ($k > 1.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$), что может быть проблематичным по признанию авторов [299], так как вряд ли эти реакции являются необратимыми, а возможные продукты (например, НВСС) - стабильными компонентами для стока (сохранения) бора в рассматриваемых условиях повышенных температур газа и при наличии Н атомов. Более последовательным представляется допущение обратимых конверсий и компонент $\text{В}_y\text{С}_s\text{Н}_x$ (временных стоков для бора), которые могут накапливаться в холодных областях реактора с малой концентрацией [Н] и быстро разрушаться в горячих областях (в плазме). Для доминирующей в холодных областях ВН_x компоненты (ВН_3) нет данных о ее реакции с СН_4 (вряд ли возможной), зато есть строгие указания на ее взаимодействие с ненасыщенными углеводородами, например с $\text{С}_2\text{Н}_4$ и $\text{С}_2\text{Н}_2$ [44]. После анализа подобных данных, была предложена [121] следующая схема В-С взаимодействия (p17-p20):



(для $x = 1-3$), которая связывает часть ВН_x в горячих и холодных областях. Оценка для энтальпий этих реакций с участием ВН_3 $\Delta_r H(p17) = -134 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_r H(p18) = -180 \text{ кДж моль}^{-1}$ взята из работ [307-309]. Изучение ухода ВН_3 по поглощению излучения диодного лазера дало оценку коэффициента скорости реакции (p17) $> 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре и N_2 буферном газе с давлением 6 Тор [310], а изучение в протоке (flow-tube studies) дает в качестве главного продукта именно $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{ВН}_2$ (ethylborane) [311]. ВН_3 ассоциации с $\text{С}_2\text{Н}_2$ (p18) было

уделено мало внимания, но она признается вероятным путем формирования винилборана (vinylborane) и, как ожидается, имеет много схожего с реакцией (p17). Предполагалось [121], что равновесие H-shifting реакций внутри групп $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_{x-1}$ и $\text{CH}_2\text{CHBH}_{x-1}$ сдвинуто в пользу стабильных продуктов – ethylborane и vinylborane ($x = 3$). Эти продукты весьма вероятно разлагаются 1) если и с поглощением энергии, то в слабозндотермических реакциях (p21, p22) с H атомами, и 2) в меньшей степени из-за высокого порога, в обратных реакциях термического разложения (-42) и (-43). Какие BH_x продукты получаются во всех этих реакциях разложения не столь важно ввиду быстрого перераспределения населенностей внутри группы BH_x в быстрых H-shifting реакциях p2-p4.

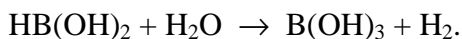
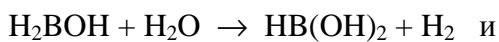
Некоторые из В-С продуктов могут осаждаться на стенках реактора, хотя осаждение борсодержащего покрытия в $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ плазме при базовых условиях ($F(\text{CH}_4)=25$ sccm, $F(\text{B}_2\text{H}_6)=0.009$ sccm) было значительно меньше, чем в безуглеродных смесях, где распределение [В] простиралось вплоть до стенок реактора [120]. В-С продукты могут также выноситься с потоком газа через откачные отверстия в основании реактора. 2-D расчеты (их результаты приводятся ниже) показывают, что $\text{C}_2\text{H}_x\text{BH}_2$ продукты реакций (42-43) действительно могут накапливаться в холодных областях реактора и разлагаться, диффундируя в более горячие области реактора. Однако эти результаты 2-D моделирования показали недостаточность учета только В-С взаимодействия (или этого В-С кинетического механизма), поскольку не воспроизводили даже намека на яркие локальные максимумы при $F(\text{CH}_4)=1-2$ sccm в поведении {В}, {ВН(v=0)}, {ВН*} как функций $F(\text{CH}_4)$ (рис. 6.27), а приводили лишь к их монотонному падению. Напротив, не учет В-С взаимодействия (p17-p22) приводил к монотонному росту {В} и {ВН(v=0)}.

Конверсии между $\text{H}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_{z1}$ компонентами и максимум в {В} и {ВН} при $F(\text{CH}_4)\sim 1-2$ sccm. Эта отмеченная выше недостаточность В-С кинетического механизма заставила искать другие возможные процессы, способные объяснить эти локальные максимумы.

- i) Уменьшение потерь В атомов в реакции (p7) с H_2O из-за преимущественного сохранения кислорода в виде CO , а не H_2O . Это будет иметь нужный положительный эффект на BH_x концентрации, если одновременно реакции (p17-p20) не будут производить сравнимую или превосходящую гибель BH_x .
- ii) Неизвестный положительный эффект NH_x ($x=0-3$) компонент, которые могут формироваться после диссоциации электронным ударом азотной примеси $\text{X}_0(\text{N}_2)\sim 40$ ppm. Однако 0-D расчет показывает, что такая диссоциация и последующие H-shifting реакций внутри группы NH_x приводят к слишком низким их концентрациям в плазме $[\text{NH}_x]\sim 10^9-10^{10}$ см⁻³.
- iii) Ускорение B_2H_6 диссоциации в столкновениях с появляющимися $\text{M}=\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_4$.

Но ни один из этих процессов не оказался способным обеспечить хоть какие-нибудь локальные максимумы $\{B\}$ и $\{BH(v=0)\}$. Анализ баланса борных компонент, их располагаемого количества, необходимого для обеспечения наблюдаемого взрывного роста (в $\sim 3-4$ раза) линейных концентраций $\{B\}$ и $\{BH(v=0)\}$ при $F(CH_4)=1-2$ ссм, показал, что только H_xBO_z группа может содержать требуемый запас бора. Но для извлечения бора (его возврата в BH_x) из этого резервуара необходим механизм разрыва крепкой двойной связи $B=O$ (8.4 эВ [198]), причем желательно, чтобы этот процесс, скорее всего не одноступенчатый из-за большого порога разрыва связи $B=O$, был бы экзотермическим (или хотя бы слабо эндотермическим) для его эффективного протекания и в холодных областях реактора с основными запасами H_xBO_z . Т.е. встает задача найти такой механизм конверсии $H_xBO_z \rightarrow BH_x$, стимулированный присутствием углеводородных компонент C_xH_y . Можно предположить, что этот двух или многоступенчатый процесс протекает через образование каких-то промежуточных $H_xB_yO_zC_z'$ компонент, что требует более детального анализа H_xBO_z и $H_xB_yO_zC_z'$ групп и возможных $H_xBO_z \rightarrow H_xB_yO_zC_z' \rightarrow BH_x$ конверсий.

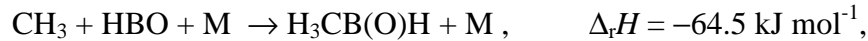
В подразделе 6.6.1 при изучении $B_2H_6/H_2/Ar/O_2$ плазмы [120] обнаруженный резервуар для стока бор-содержащих компонент для простоты трактовался как НВО. НВО одна из стабильных молекул семейства H_xBO_z , но там более детальной трактовки распределения в H_xBO_z группе не требовалось ввиду предположения о необратимости конверсии $BH_x \rightarrow H_xBO_z$ в Н/В/О смесях (нет обратного процесса $H_xBO_z \rightarrow BH_x$). Более детальное рассмотрение термохимических данных (энтальпий образования компонент) и активированных Н атомами механизмов дает несколько H_xBO_z компонент, включая ВО, НВО, H_2BO , H_2BOH , $NB(OH)_2$ and $B(OH)_3$, которые могут быть важны в Н/В/О смесях в рассматриваемых условиях ($T \sim 300-3000$ К, $X_H \leq 0.1$). Локальное перераспределение населенностей компонент в реакциях $p23$ - $p24$, а также в других реакциях [196,197,202,303], например, $BO + H_2 \leftrightarrow НВО + H$, $H_2BO + H (+ M) \leftrightarrow H_2BOH (+ M)$, $H_2BO + H_2 \leftrightarrow H + H_2BOH$, будет сложным образом зависеть от локальных T , отношения $[H]/[H_2]$, H_xO_y концентраций, диффузионного переноса компонент и скоростей реакций между ними. Наиболее стабильные компоненты, такие как $NB(OH)_2$ и $B(OH)_3$ могут также образовываться в реакциях с H_2O :



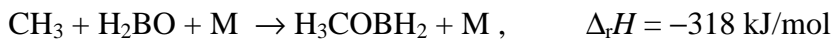
Реакции $p23$ - $p24$ являются важными реакциями производства/гибели H_2BO молекул. С.-Н. Chin *et al.* [202] оценили коэффициент скорости реакции $p23$ в пределе высоких давлений довольно высоким значением $k_{p23}[M] > 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. В этом случае концентрация H_2BO (по отношению

к [HBO]) может быть не пренебрежимо малой, что важно для обнаруженной и описанной далее конверсии $H_xV_yO_z \rightarrow H_xV_yO_zC_z' \rightarrow VH_x$, стартующей с H_2VO .

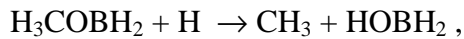
Можно ожидать, что при добавлении CH_4 некоторые из H_xVO_z компонент могут реагировать с C_yH_x . С термодинамическими данными [120,312] и DFT (density functional theory) расчетами [121] можно предложить ряд таких реакций для $H_xVO_z \rightarrow H_xVO_zC_z' \rightarrow VH_x$ конверсий и промежуточных $H_xVO_zC_z'$ компонент. Реакция между одними из наиболее населенных в наших условиях CH_3 и HBO



эндотермична. Но даже с последующими реакциями с H атомами, она не обеспечивает (по DFT расчетам Бристольской группы [121]) подходящего канала отрыва O атома от B в этом продукте $H_3CB(O)H$, что требуется для высвобождения VH_x . Альтернативный канал формирования C–O связи (приводящий к H_3COBH) по DFT расчетам является эндотермическим ($\sim 52 \text{ kJ mol}^{-1}$) и имеет слишком высокий барьер $\sim 111 \text{ kJ mol}^{-1}$. Более подходящий по DFT расчетам механизм $H_xVO_z \rightarrow H_xVO_zC_z' \rightarrow VH_x$ конверсии может быть реализован в радикал-радикал ассоциации (p25), стартуя с H_2VO , а не HBO:



и последующими за ней реакциями (p26,p27) с H атомами, высвобождая VH_3 . Все стадии механизма (p25-p27) по DFT расчетам являются экзотермическими и безпороговыми. Следует отметить, что с реакцией (p26) может конкурировать другой экзотермический канал



который означает нулевой цикл (возврат к исходным реагентам), замедляющий восстановление VH_3 . Реакция (p28), конкурент (p25), может в принципе тоже вносить некоторый дополнительный вклад в восстановление VH_3 , но она имеет барьер, запретиельно большой в холодных областях с $T < 1000 \text{ K}$. Аналоги (p25), реакции (p29) с участием CH_x ($x = 0-2$), и последующие реакции присоединения H атомов будут конвертировать продукты H_xCOBH_y ($x = 0-2, y=1,2$) в более стабильные и более населенные в рассматриваемых условиях H_3COBH_2 (methoxyborane). Стоит отметить, что H_3COBH_2 детектировался методом микроволновой спектроскопии в V_2H_6/CH_3OH и V_2H_6/CH_2O газовых смесях, пропускаемых по нагретой до $\sim 600-700 \text{ K}$ кварцевой трубе [313].

H_2VO концентрацию нельзя точно рассчитать без надежных кинетических данных о коэффициентах соответствующих реакций, но, как упоминалось выше, она должна быть не пренебрежимо малой по сравнению с [HBO]. Без таких данных 2-D моделирование, включающее развитый механизм H/V/C/O химии (Таблицы 6.10-6.12), проводилось в предположении постоянного отношения $[H_2VO]/([HBO]+[H_2VO])=0.1$, как возможный результат равновесия реакций (p23,p24). Для реакций (p25) и (p29) использовались также

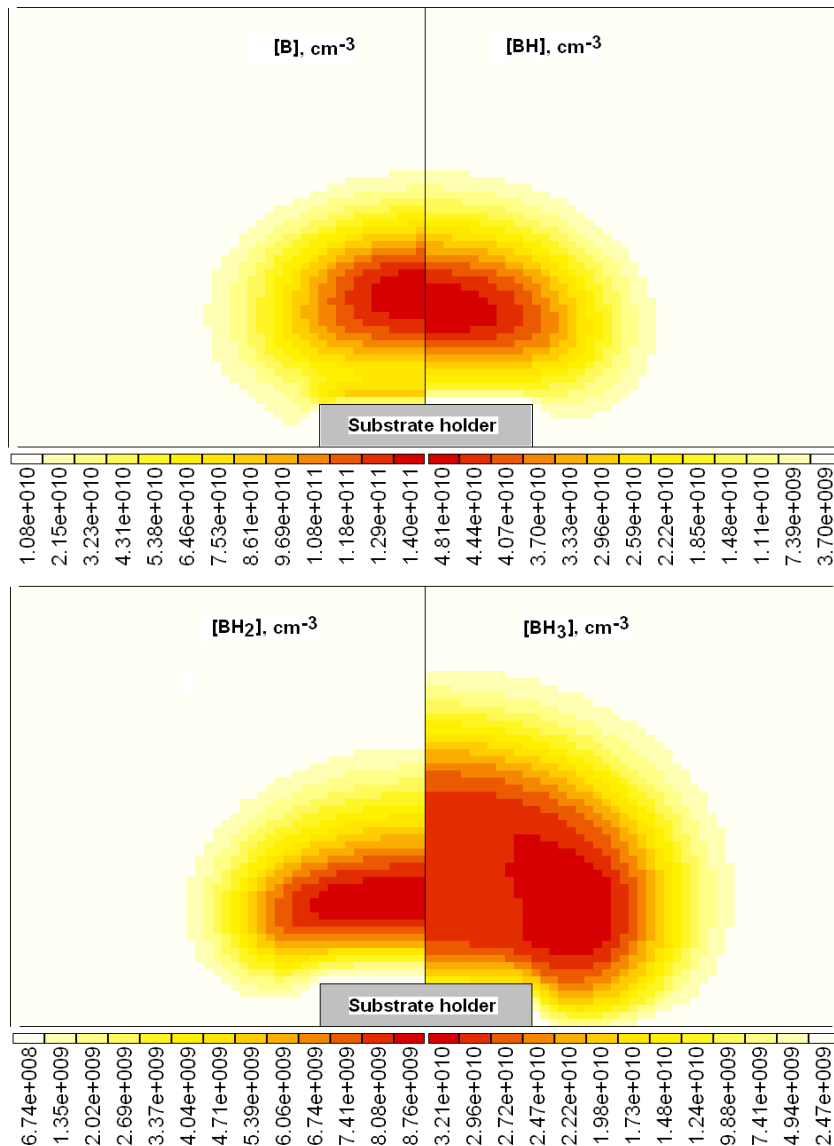
типичные скорости трехтелных безбарьерных реакций, а реакция (p27) предполагалась не лимитирующей стадией конверсии (т.е. все производимые H_3COBH_3 практически сразу разлагались с участием Н атомов). Отсутствие надежных кинетических данных для других возможных конверсий и промежуточных продуктов (например, H_2CBNOH , HBCN_2 , для которых диссоционные каналы, приводящие к BH_x , представляются маловероятными) делает практически невозможным их рассмотрение на данной стадии разработки краткий Н/В/С/О механизма. Последние пять реакций в Таблицу 6.12 включены как одни из наиболее важных в наших условиях Н/С/О конверсий. Конечно, развитый краткий Н/В/С/О механизм, коэффициенты скоростей, вовлеченные в конверсию продукты $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z\text{C}_z'$ и другие неустановленные этапы в рамках возможного более полного Н/В/С/О механизма требуют дальнейшего изучения и надежных кинетических и термодимических данных. Тем не менее, предложенный механизм (Таблица 6.10-6.12), включенный в 2-D модель, позволил качественно воспроизвести многие экспериментальные результаты и тренды, и даже локальный максимум в $\{\text{B}\}$, $\{\text{BH}(v=0)\}$ и $\{\text{BH}^*\}$ при $F(\text{CH}_4)\sim 1$ sccm. Кроме СВЧ плазмы этот механизм неплохо воспроизводил экспериментальные результаты и в термическом ГХОГН реакторе (параграф 2.5).

6.6.4. 2-D моделирование процессов активации $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ смесей с примесью O_2 . ВН хемилюминесценция. Легирование бором АП

Далее 2-D(r,z) модель с развитым химическим Н/В/С/О механизмом использовалась для моделирования экспериментов в ГХОСВЧР реакторе Бристольского университета в базовых условиях: $p = 150$ Torr, $P = 1.5$ kW, расход диборана $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ sccm, $F(\text{CH}_4)=25$ sccm, $F(\text{Ar})=40$ sccm, примесь O_2 , как и ранее, была на уровне 10 ppm ($F(\text{O}_2) = 0.0057$ sccm), $F(\text{Ar})=40$ sccm и расход водорода $F(\text{H}_2)\approx 500$ sccm был таким, чтобы обеспечивать полный расход $F_{\text{total}} = 565$ sccm всей газовой смеси [121]. Расчеты были также проведены для $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.003$ sccm и ряда расходов метана $F(\text{CH}_4)=0, 1, 5$ и 25 sccm для сравнения с экспериментальными результатами рис. 6.27. В отличие от $\text{B}_2\text{H}_6/\text{Ar}/\text{H}_2/\text{O}_2$ плазмы, разница 3-D реальной геометрии с вводом рабочего газа через две трубки диаметром ~ 0.64 см каждая и 2-D модельной геометрии реактора с кольцевым вводом, наиболее сильно искажающая распределения компонент в холодных зонах, здесь, в Н/В/С/Ar/O плазме, не приводила к существенным искажением линейных плотностей В и ВН ввиду их более сжатых и тяготеющих к горячим областям распределений. Для проверки чувствительности результатов к разнице кольцевого и локализованного вводов газа был проведен специальный расчет с вводом газа через центральное отверстие диаметром ~ 0.9 см (той же площади, что две вводные трубки в эксперименте). Он показал отличающиеся от базового варианта распределения компонент в

холодных зонах (особенно начальных B_2H_6 , CH_4 и O_2), но близкие к нему распределения компонент в горячей плазменной зоне [121]. Все результаты далее приводятся для базового варианта кольцевого ввода.

На рис. 6.28 приведены 2-D(r, z) распределения расчетных концентраций В, ВН, BH_2 , BH_3 , B_2H_6 и $CH_2CH_2BH_2$ для базовых условий ($F(B_2H_6) = 0.009$ sccm). Как и ранее, радиальная ось r направлена горизонтально, ось z – вертикально, начало координат ($r = 0, z = 0$) находится в центре поверхности подложки. 2-D распределения температуры газа T и других ключевых компонент (H , CH_x , C_2H_2 , электронов и ионов) практически такие же, что и были для тех же условий и $F(B_2H_6) = 0$ (§6.3, [111]). Распределения на рис. 6.28 иллюстрируют



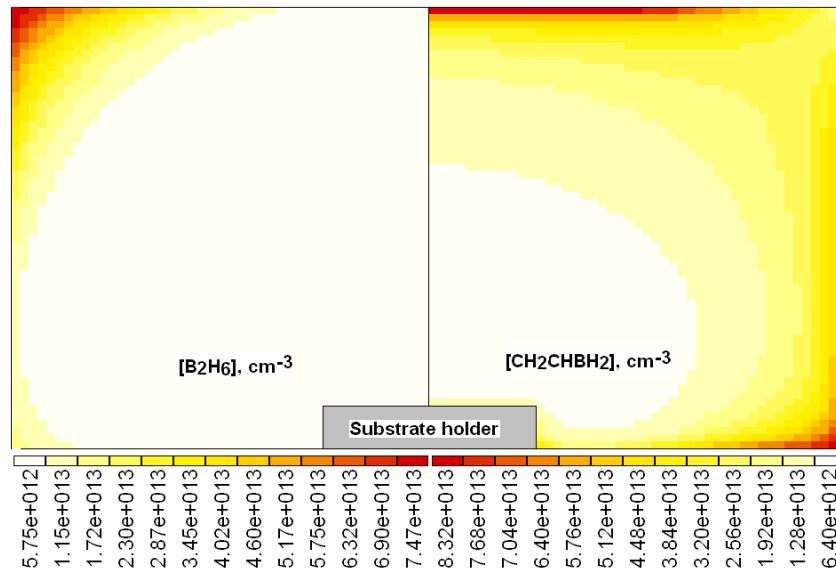
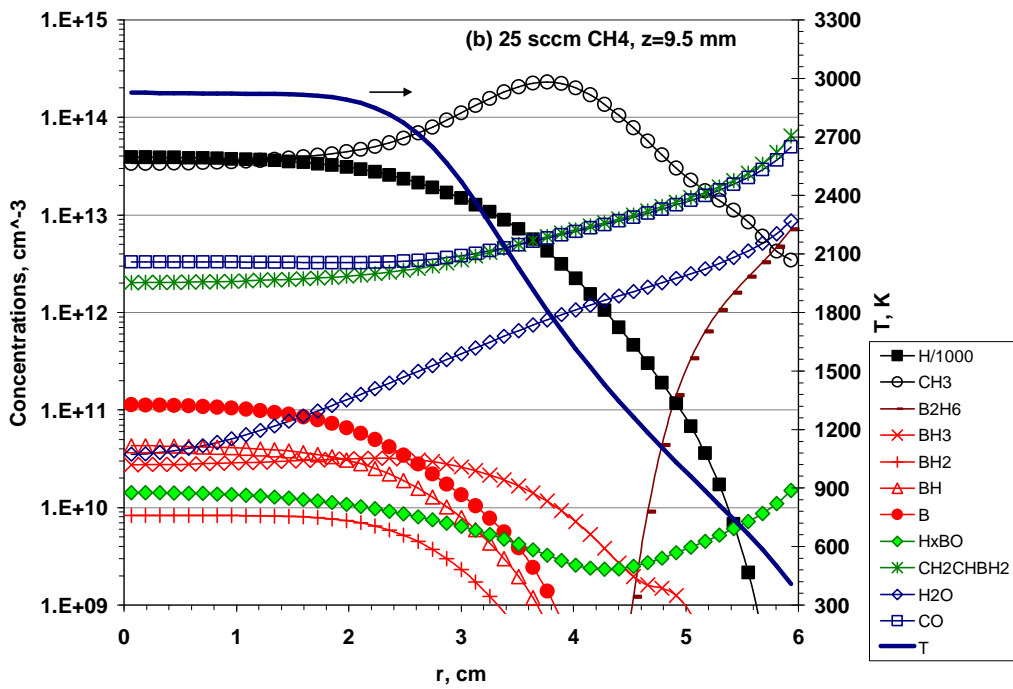
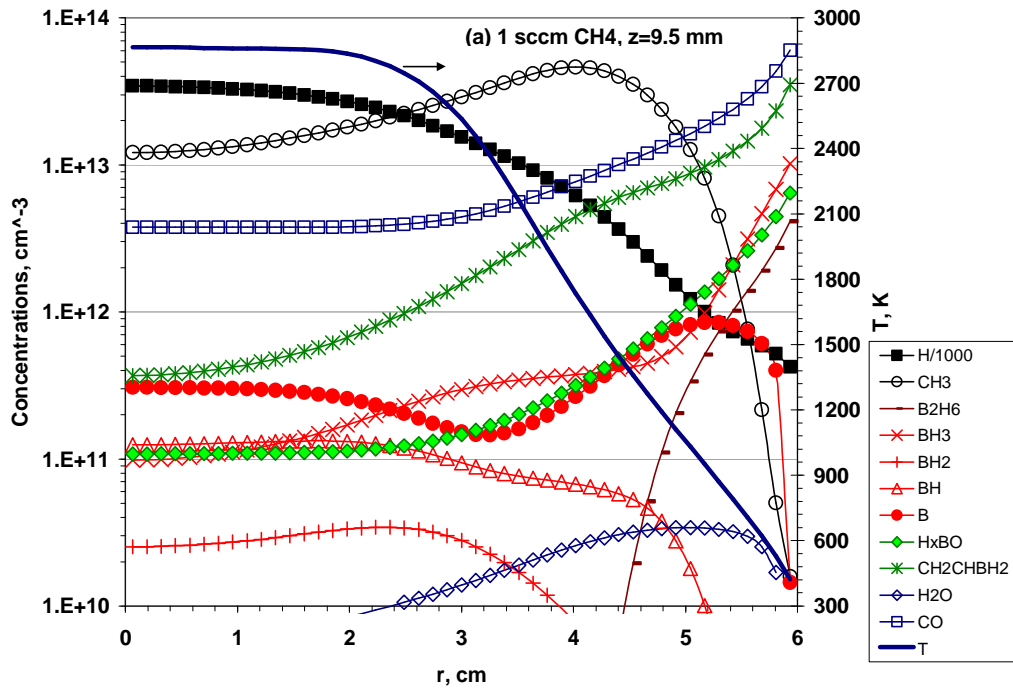


Рис. 6.28. 2-D(r, z) распределения расчетных концентраций В, ВН, ВН₂, ВН₃, В₂Н₆ и СН₂СНВН₂ для базовых условий ($F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ sccm). Радиальная ось r направлена горизонтально, ось z – вертикально, начало координат ($r = 0, z = 0$) находится в центре поверхности подложки. Числа под индикаторами цвета соответствуют максимальной концентрации, так что самому насыщенному (правому) цвету соответствуют концентрации В атомов от 1.29×10^{11} до 1.40×10^{11} см⁻³.

последовательную конверсию В₂Н₆ в ВН₃ и далее в ВН_х с $x=0-2$, а также распространение стабильного Н/В/С продукта (СН₂СНВН₂) в холодных областях реактора. В использованной кинетической схеме первичный источник ВН_х (термическая диссоциация диборана, диффундирующего из холодных зон в более горячие) достигает максимума в тонком сферически-кольцевом слое с радиусом ~ 5 см и центром в центре горячей зоны, и с температурами газа в этом слое $T \sim 1000-1100$ К.

На рис. 6.29 приведены расчетные радиальные распределения T и концентраций [Н], [СН₃] и основных борных и кислородных компонент для $z = 9.5$ мм, $F(\text{СН}_4) = 1$ sccm (а) и 25 sccm (б), и для $z=0.5$ мм (непосредственно над поверхностью подложки), $F(\text{СН}_4) = 25$ sccm (с), в базовых условиях $p = 150$ Torr, $P = 1.5$ kW, расход диборана $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ sccm, $F(\text{O}_2) = 0.0057$ sccm. Эти расчетные результаты воспроизводят экспериментально детектируемое сжатие [Н], [В] и [ВН] профилей с ростом $F(\text{СН}_4)$. Уменьшение пространственного распространения этих профилей (в частности, ВН) с необходимостью приводит к увеличению расчетной средней по радиусу вращательной температуры ВН($v=0, z=9.5$ мм): $T_{\text{rot}} \sim 2500$ К для $F(\text{СН}_4) = 1$ sccm и $T_{\text{rot}} \sim 2870$ К для $F(\text{СН}_4) = 25$ sccm. Соответствующие экспериментальные значения – $T_{\text{rot}} \sim 2300$ К для $F(\text{СН}_4) \leq 1$ sccm и $T_{\text{rot}} \sim 2600$ К для $F(\text{СН}_4) = 25$ sccm.



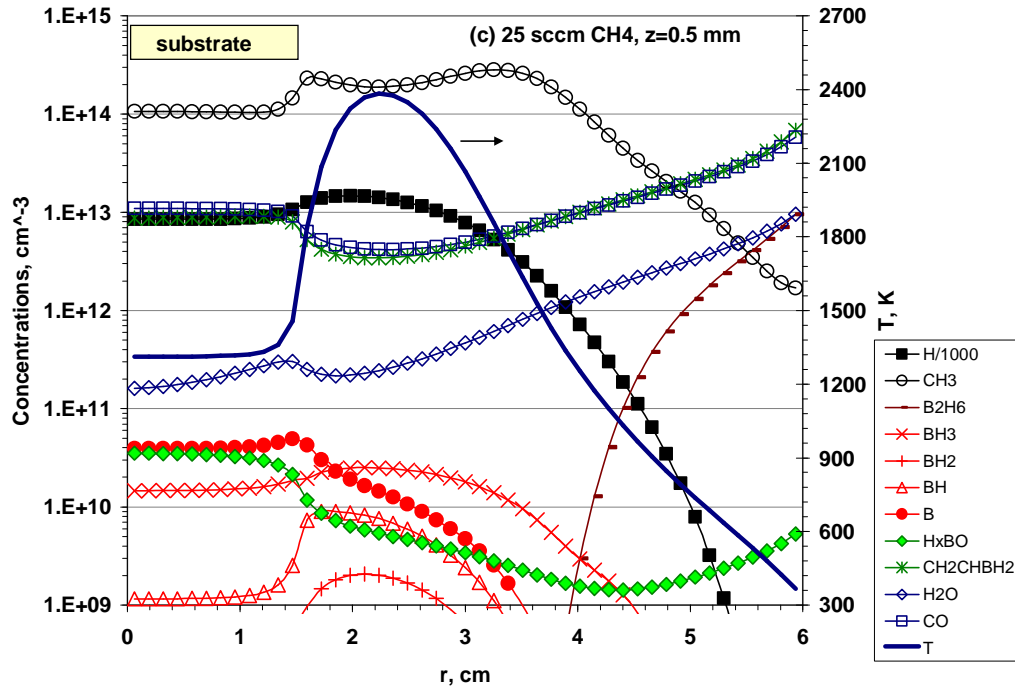
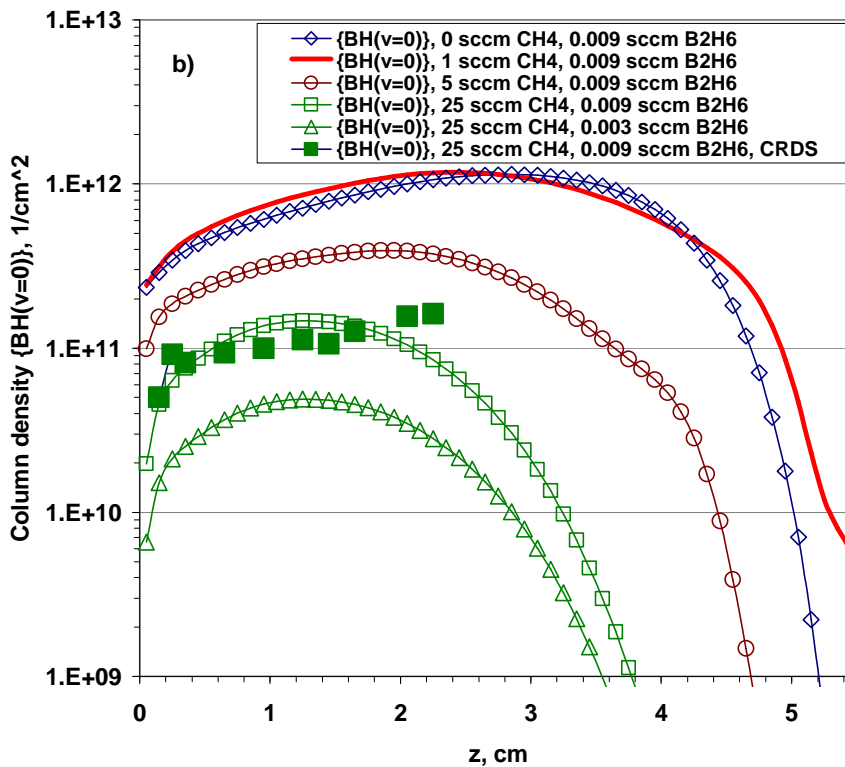
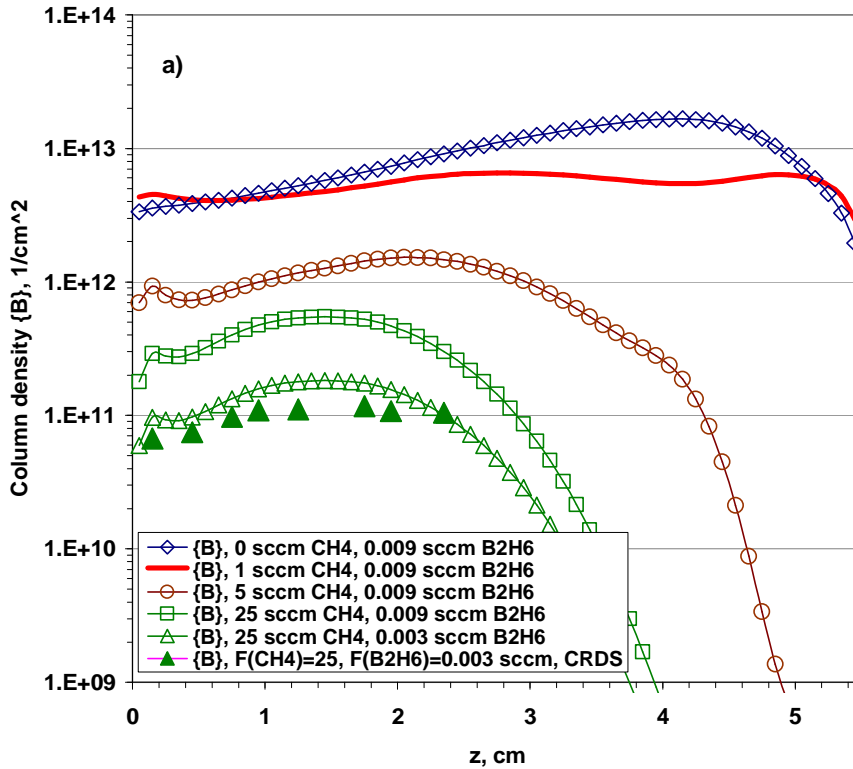


Рис. 6.29. Радиальные распределения температуры газа T и концентраций $[H]$, $[CH_3]$ и основных борных и кислородных компонент для $z = 9.5$ мм, $F(CH_4) = 1$ sccm (a) и 25 sccm (b), и для $z=0.5$ мм (непосредственно над поверхностью подложки), $F(CH_4) = 25$ sccm (c). Базовые условия $p = 150$ Torr, $P = 1.5$ кВт, расход диборана $F(B_2H_6) = 0.009$ sccm, $F(O_2) = 0.0057$ sccm.

2-D расчеты показывают слабую чувствительность $[BH_x]$ к эффективности различных M в реакции (p1) диссоциации B_2H_6 . В целом, $\sim 75-80\%$ вводимых в реактор молекул B_2H_6 диссоциируют независимо от того есть ли полная диссоциация диборана в горячих областях ($T_{gas} > 1500$ К в базовом варианте с $M = B_2H_6, C_2H_2, CH_4$ и H), или есть гипотетически остаточный диборан в плазме (в случае с единственным $M=B_2H_6$). Остальные $\sim 20-25\%$ молекул B_2H_6 выносятся из реактора с потоком газа. Не приведенные на рис. 6.29 концентрации $CH_3CH_2BH_2$ много меньше, чем $[CH_2CHBNH_2]$ (на три порядка в горячей плазменной области и в ~ 3 раза в холодных пристеночных областях реактора). Как видно из рис. 6.29, примесный кислород здесь распределяется между CO, H_2O, H_xBO (с предполагаемым соотношением в этой группе 10% H_2O и 90% HBO) и, в меньшей степени, в H_3COBH_2 (с уровнем концентраций 10^8-10^9 cm^{-3}). Эффект кислорода на $[BH_x]$ существенно падает при последовательном увеличении поступления CH_4 .

На рис. 6.30 приведены расчетные аксиальные распределения линейных концентраций $\{B(2^2P_{3/2})\}$ и $\{BH(X, v=0)\}$ для иллюстрации их сокращения (в размерах и по абсолютной величине) с ростом $F(CH_4)$. Предсказания модели для $F(CH_4) = 25$ sccm находятся в количественном согласии с абсолютными значениями зависимостей $\{B(2^2P_{3/2})\}$ и $\{BH(X, v=0)\}$ от z , измеряемых с помощью метода CRDS при $F(B_2H_6) = 0.003$ sccm и 0.009 sccm. Как видно из рис. 6.30(c), модель воспроизводит локальные максимумы в зависимостях $\{B\}$ (для $F(B_2H_6) =$

0.003 sccm) и $\{BH(X,v=0)\}$ (для $F(B_2H_6) = 0.009$ sccm) от $F(CH_4)$ при том же $F(CH_4) \sim 1$ sccm, что и в эксперименте (рис. 6.27). При $F(B_2H_6) = 0.009$ sccm (в отличие от $F(B_2H_6) = 0.003$ sccm) максимум $\{B\}$ достигается при $F(CH_4)=0$ sccm (в режиме преобладания борных компонент над кислородными).



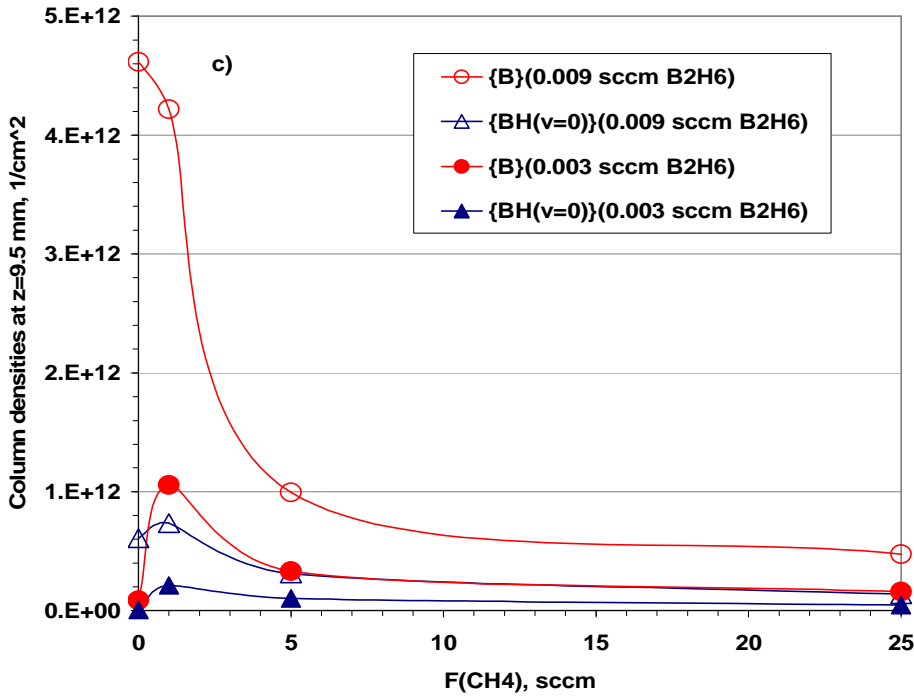
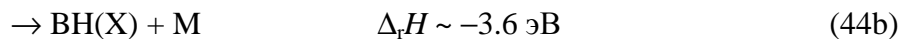


Рис. 6.30. Расчетные аксиальные распределения линейных концентраций {B} (a) и {BH(X,v=0)} (b) для $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ и 0.003 sccm и разных $F(\text{CH}_4)$. Для сравнения приведены также CRDS данные для {B} при $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.003$ и {BH(X,v=0)} при $F(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.009$ sccm. Базовые условия $p = 150$ Torr, $P = 1.5$ kW, $F(\text{O}_2) = 0.0057$ sccm. (c) Расчетное поведение {B} и {BH(X,v=0)} для $z = 9.5$ мм как функции $F(\text{CH}_4)$.

Еще одно прямое, но не сразу правильно интерпретированное, указание на сжатие распределений BH_x давали пространственные измерения OES интенсивностей $\text{BH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ излучения [120,121]. Слабое BH^* излучение (гало пурпурного цвета) распространялось практически на весь реактор в случае Н/В/Аг/О плазмы [121], а при добавлении CH_4 оно сильно сжималось в объеме и сначала усиливалось при $F(\text{CH}_4) \sim 1-2$ sccm, а потом при $F(\text{CH}_4) > 5$ sccm падало ниже уровня Н/В/Аг/О плазмы (рис. 6.27). Ясно, что для объяснения свечения BH^* (~ 433.2 нм) в холодных внеплазменных зонах нужен какой-то другой, неплазменный, источник (не возбуждение электронным ударом, electron impact excitation, EIE): $\text{BH}(\text{X}) + e \rightarrow \text{BH}(\text{A}) + e$. Наиболее вероятным кандидатом на роль такого источника представляется процесс хемилюминесценции - реакции с достаточной экзотермичностью, чтобы в продуктах реакции мог быть канал с образованием возбужденного $\text{BH}(\text{A})$ уровня с энергией ~ 2.9 эВ. В рассматриваемых условиях такой реакцией, скорее всего, является трехтельная радикальная ассоциация (44a):



Продукты безпороговой реакции (44) коррелируют и с основным $\text{BH}(X)$ и возбужденным $\text{BH}(A)$ состоянием [124] и скорость этой реакции (тем более по различным каналам) экспериментально не известна.

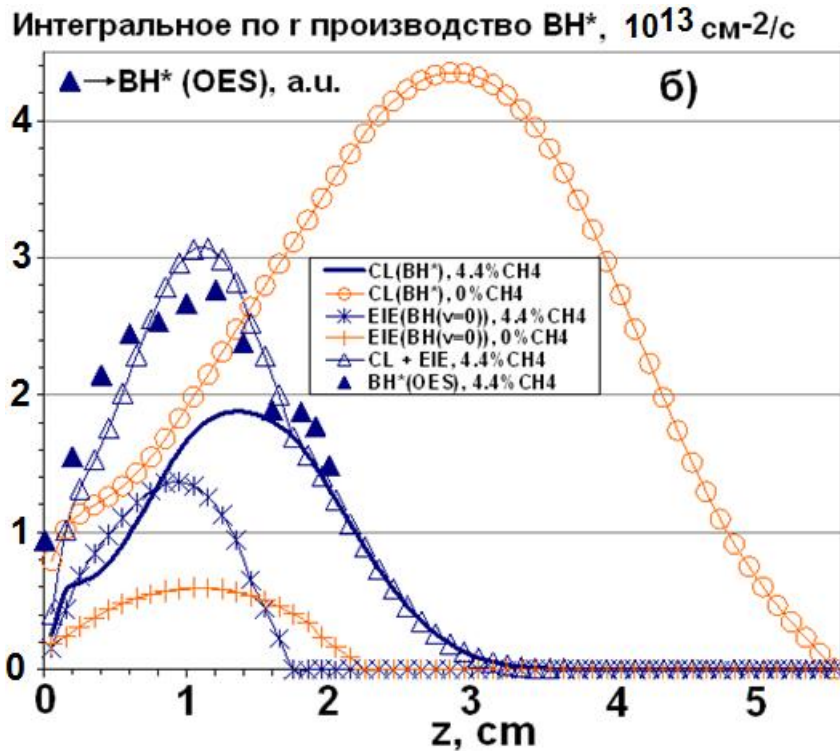


Рис. 6.31. Расчетные аксиальные профили вкладов хемилюминесценции (CL, реакция (44a)) и возбуждения электронным ударом (EIE) в интегральную по диаметру реактора скорость производства $\text{BH}(A)$ в базовых условиях $\text{H}/\text{V}/\text{Ar}/\text{O}$ и $\text{H}/\text{V}/\text{C}/\text{Ar}/\text{O}$ плазмы.

С полным коэффициентом скорости $k_{44}=3 \times 10^{-33} \times \exp(-1000/T) \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, использовавшемся в модели [197], на рис. 6.31 приведены для примера расчетные вклады хемилюминесценции (44a) (chemiluminescence, CL), а также возбуждения BH электронным ударом (EIE с типичным для наших условий коэффициентом скорости $k_{\text{EIE}}[\text{см}^3/\text{с}] \approx 10^{-9} \exp(-2.9/T_e)$) (здесь T_e в эВ) [124] в интегральную по диаметру реактора скорость производства $\text{BH}(A)$ ($\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) в базовых условиях $\text{H}/\text{V}/\text{Ar}/\text{O}$ и $\text{H}/\text{V}/\text{C}/\text{Ar}/\text{O}$ плазмы. Как видно из рис. 6.31, для $\text{H}/\text{V}/\text{C}/\text{Ar}/\text{O}$ плазмы профиль суммарной скорости (CL + EIE) способен, при правильно взвешенных отдельных вкладах, хорошо описать экспериментальную интенсивность (произвольные единицы) излучения возбужденного BH^* (здесь $\text{BH}(A)$) [287]. CL излучение BH^* в случае $\text{H}/\text{V}/\text{Ar}/\text{O}$ плазмы заполняет, как и наблюдавшееся в эксперименте BH^* гало, практически весь объем реактора.

Эффективность легирования бором алмазной пленки. Как видно из рис. 6.29(с), атомы B и BH_3 молекулы являются наиболее населенными BH_x компонентами вблизи растущей АП. Моделирование газофазно-поверхностных процессов [314] показало такую низкую энергия связи BH_3 с алмазной поверхностью (100), что вкладом BH_3 в встраивание бора в АП можно

пренебречь и сосредоточиться только на В атомах. Обозначив β вероятность реакции ассоциации атома бора с радикальным сайтом C^* алмазной поверхности, мы можем записать скорость R_B встраивания бора в АП как

$$R_B[\text{см}^{-2}/\text{с}] = b \frac{[B] v_B}{4} \frac{C^*}{C + CH} \quad (45)$$

Здесь $[B]$ – концентрация атомов бора у поверхности АП, v_B – его тепловая скорость, $C^*/(C^*+CH)$ – доля радикальных сайтов на поверхности АП, которая равна примерно ~ 0.08 для базовых условий [111]. Вариации β вокруг базового $\beta=0.1$ слабо влияли на произведение $\beta[B]$, подобно тому, как это было отмечено выше для потока на стенки реактора. Поэтому для диапазона $\beta \sim 0.02-0.5$ расчетная R_B в центре подложки была порядка $R_B \sim 286 \times [B] = 1.16 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для базового расхода $F(B_2H_6) = 0.009 \text{ сссм}$. Скорость встраивания углерода, соответствующая расчетным и экспериментальным скоростям роста АП $G \sim 2 \text{ мкм/ч}$ (§6.3) в базовом режиме с $F(CH_4) = 25 \text{ сссм}$, была порядка $R_C \sim 92 \times [CH_3] \sim 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Это давало отношение $R_B/R_C \sim 10^{-3}$ скоростей встраивания бора и углерода (и, значит, степень легирования) того же порядка, что и отношение $2 \times F(B_2H_6)/F(CH_4) \sim 7 \times 10^{-4}$ содержания бора и углерода в рабочей смеси.

§6.7. Выводы к Главе 6

В Главе 6 представлена разработанная для цилиндрического реактора ГХОСВЧР 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 массиве экспериментальных данных Бристольского реактора ГХОСВЧР. Проведенные систематические расчеты для C/H, C/H/O, C/H/Ar, H/B/Ar/O и H/B/C/Ar/O смесей позволили

- получить целостную пространственную картину распределений компонент и параметров плазмы в реакторах ГХОСВЧР. Для примера в базовых условиях осаждения МКАП ($p=150 \text{ Тор}$, $P=1500 \text{ Вт}$, смесь 4.4% $CH_4/7\% \text{ Ar}/H_2$, расход газа $F=565 \text{ сссм}$, температура подложки $T_s=973 \text{ К}$) расчетные величины вблизи центра плазменной области были следующими: температура газа $T \sim 2900 \text{ К}$ и электронов $T_e \sim 1.3 \text{ эВ}$, мольная доля атомов водорода $X_H^{\text{max}} \sim 8\%$, концентрация электронов $n_e \sim 2.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$, плотность энерговклада $\sim 25 \pm 5 \text{ Вт/см}^{-3}$. При этом у подложки расчетные концентрации $[H] \sim 7.6 \times 10^{15}$ и основного газофазного прекурсора алмаза - метила $[CH_3] \sim 1.1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, получены оценка мольной доли метила у подложки $X_{CH_3} \approx 5 \times 10^{-4} \times (X^0_C)^{0.5}$ в зависимости от доли X_C углеродной компоненты в рабочих H/C смесях и близкая к экспериментальной скорость осаждения АП $G \sim 2 \text{ микрон/час}$, рассчитываемая по выведенной зависимости от $[H]$, $[H_2]$, $[CH_x]$, $x=0-3$, и температуры подложки;

- проследить за эффектами вариации давления газа, вложенной мощности, доли метана и сравнить их с экспериментальными результатами;
- выявить основные плазмохимические процессы (баланс скоростей ионизации, в основном, C_xH_y , H_2 , H и гибели зарядов, главным образом, в реакциях диссоциативной рекомбинации основных ионов $C_xH_y^+$ с электронами), влияние примеси O_2 на электрон-ионную рекомбинацию в H/Ar плазме;
- выявить и количественно описать каналы трансформации поглощенной мощности и энергетический баланс плазмы. Например, для базовых параметров реактора в центре плазменной зоны энергетические доли колебательного возбуждения H_2 составляют ~63% (с учетом ~15.5% возвращающейся электронам обратно энергии в реакциях второго рода с $H_2(v>0)$), ~1.4% - колебательное возбуждение C_2H_2 , ~23.7% - вращательное возбуждение H_2 , ~10% - упругие потери электронов в столкновениях с H_2 (~9%) и H (~1%), ~1.4% - диссоциация H_2 , ~0.1% - диссоциация C_2H_2 , менее 0.5% - электронное возбуждение H_2 и H и менее 0.01% - ионизация электронным ударом, в основном, C_2H_2 , H_2 и H);
- проследить дальнейшую трансформацию энергии СВЧ поля, потраченной через электронную подсистему на активацию газовой смеси. Большая часть этой энергии напрямую посредством $V \rightarrow T$ релаксации идет на нагрев газа (поддержание высоких газовых температур T) и далее отводится газовой теплопроводностью к стенкам реактора в следующих пропорциях (для базовых условий реактора): ~18.4% на подложку и верхнюю поверхность подложкодержателя, ~7.3% на его боковую стенку, ~44.3% на нижнюю стенку реактора, ~10.2% на верхнюю стенку (кварцевое окно), ~19.8% на боковые стенки цилиндрического реактора. Теплопроводностный поток по горячему газу к подложке обеспечивает средний поток мощности на подложку ~38 Вт/см², а реакции H атомов на подложке (в основном, реакция ассоциации $H + C^* \rightarrow CH$) дают существенно меньший греющий подложку поток ~5.5 Вт/см²;
- выделить три области (центральную, горячую плазменную зону **A** с околоравновесным распределением C_xH_y компонент и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C**) с различными характерными T , X_H и направленностью конверсий углеводородов C_xH_y . В средней зоне **B**, при температурах $1400 < T < 2200$ К идет преимущественная конверсия в метан в ацетилен с расходом H атомов. Обратная конверсия $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$ происходит в зоне **C**, при газовых температурах $500 < T < 1400$ К; и не потребляет в итоге H атомы, выступающие здесь в роли основного активатора этой многоступенчатой конверсии;
- объяснить наблюдаемые в плазменной зоне зависимости мольных долей углеводородов $X(CH_x) \sim X_C^{0.5}$, $X(C_2H_x) \sim X_C$ от доли X_C углеродной компоненты (метана) в рабочей смеси;

Проведенное систематическое экспериментально-теоретическое исследование активации $CH_4/H_2/Ar$ смесей при вариации доли аргона X_{Ar} от 0 до 98.5% позволило получить и

проследить изменения параметров плазмы с ростом X_{Ar} (рост объема плазмы V_{pl} , температуры электронов T_e от ~ 1.3 до ~ 2.5 эВ, максимальных отношений $[H]/[H_2]$ от ~ 0.09 до ~ 2 , падение плотностей вложенной мощности при примерно постоянных максимальных температурах газа $T_{max} \sim 3000 \pm 100$ К), распределения потоков тепла на стенки реактора, подложку и подложкодержатель, ограниченный вклад ($\sim 10-30\%$) реакций атомарного водорода в нагрев подложки, объяснить резкий рост излучательных потерь при $X_{Ar} > 80\%$ и получить оценку предельных допустимых вложенных мощностей для Н/С/Аг смесей в реакторе заданного объема.

Процессы осаждения UNCD пленок с разными инертными газами и возможные газофазные прекурсоры UNCD пленок проанализированы на примере $0.5\%CH_4/1\%H_2/Ar$ и $0.5\%CH_4/1\%H_2/He$ смесей, где концентрация радикалов CH_3 над подложкой превосходила концентрацию C_2 (считавшегося основным прекурсором UNCD). На активацию Н/С компонент тратилось примерно одинаковые мощности несмотря на различные полные мощности в смесях с Аг и He. Особенностью самого легкого инертного газа гелия, как буферного газа, у которого еще и самая высокая, сравнимая с H_2 , теплопроводность, является то, что на потери энергии электронов в упругих столкновениях с атомами He приходится аномально много (порядка половины) вложенной мощности.

В §6.6 промоделированы различные Н/В/Аг и Н/В/С/Аг смеси с примесью O_2 (~ 10 ppm), сравнимой с малыми используемыми долями B_2H_6 и влияющей на поведение борных компонент в Н/В/Аг смеси, и выявлены ключевые механизмы конверсии борных компонент. Основные превращения стартуют с термической диссоциации B_2H_6 во внеплазменной зоне, образующиеся BH_3 служат источником других BH_x компонент в результате быстрых Н-shifting реакций $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$. Сложный пространственный баланс BH_x компонент достигается за счет их диффузионного переноса, осаждения на стенках реактора, их дальнейшего превращения и сохранения в более стабильных $H_xB_yC_zO_{z1}$ компонентах в результате следующих конверсий: $BH_x \leftrightarrow H_yBC_z$ (с участием C_2H_2 и C_2H_4); $BH_x \rightarrow (HBO/H_2BO) \rightarrow H_zCOBH_y \rightarrow BH_x$ (с участием или активацией посредством таких компонент, как H_2O , CH_x и/или Н). Эти конверсии позволили объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост В и ВН концентраций при добавлении 1-2 sccm CH_4 в Н/В/Аг/О плазму. Был выявлен существенный вклад хемилюминесценции в излучение BH^* и объяснено свечение внеплазменных зон реактора этой хемилюминесценцией. Расчетные концентрации BH_x над поверхностью подложки позволяют дать оценки возможной степени легирования бором АП в ГХОСВЧР реакторе с основным вкладом атомов бора в процесс легирования АП.

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 (однонитевого реактора для Н/С, Н/С/Н и Н/С/В/О смесей и многонитевого для Н/С смесей). Расчеты для CH_4/H_2 смесей позволили описать пространственно-разделенный механизм конверсий углеводородов внутри семейств CH_x ($x=0-4$), C_2H_y ($y=0-6$) и между ними, промоделировать эффекты вариации параметров реактора (давления газа p , температуры нити T_f и подложки, расстояния между ними, количества нитей) на процессы осаждения, скорости роста АП, сравнить расчетные результаты с экспериментальными данными о поведении Н, CH_3 , 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 O_2) смесей и гетерогенных процессов на горячей нити, получены потоки радикалов на подложку, определяющие рост алмазных пленок и их легирование азотом и бором. Выявлен механизм взаимодействия водородных и углеводородных компонент с азотными компонентами в $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ смесях реактора ГХОГН и ключевые реакции: разложение NH_x компонент в H-shifting реакциях, наработка заметных ($[\text{N}] > 10^{13} \text{ см}^{-3}$) концентраций атомов азота и их роль (в реакциях с CH_3) в конверсии NH_3 и CH_4 в стабильные продукты, такие как 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 NH как функции расстояния от нити z и доли аммиака NH_3 в смеси). Исследованы механизмы взаимодействия водородных, углеводородных, бор-содержащих и кислородных компонент в $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ смесях с примесью O_2 и распределения концентраций борных компонент. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных о профилях концентраций атомов бора для разных T_f .

2. Получены параметры коэффициентов скорости газофазно-поверхностных реакций двухстадийного механизма каталитической диссоциации молекул H_2 на поверхности нити. Этот механизм совместно с развитым аналитическим подходом для описания высоко-градиентных распределений температуры газа и атомов Н у нити позволил впервые объяснить наблюдаемую парадоксальную зависимость скорости каталитической диссоциации и поведения Н атомов от давления газа p и температуры нити T_f , выявить интересную картину сложной взаимосвязи скорости каталитической диссоциации H_2 , газофазно-поверхностных процессов и условий на

нити (долей свободных и сильно связанных Н-терминированных сайтов) и их зависимостей от p и T_f . Для типичных в ГХОГН реакторах p и T_f выведены из калориметрических данных потери мощности на излучение нити, диссоциацию H_2 и нагрев газа.

- Двухстадийный газофазно-поверхностный механизм развит и для каталитической диссоциации N_2 . Он был встроен в 2-D модель реактора с ГН и такой совместный подход был успешно использован для объяснения и расчета экспериментального источника каталитической диссоциации молекул азота на поверхности ГН для разных p и T_f . Наблюдаемые экспериментально энергии активации производства Н и N атомов, почти в два раза меньшие, чем энергии связи $D_0(H-H)$ и $D_0(N\equiv N)$ изолированных молекул H_2 и N_2 , были объяснены двухступенчатостью процесса диссоциации с двумя стадиями с примерно одинаковыми энергиями активации, что и требуется для эффективного каталитического процесса, в котором нет какой-либо одной сильно лимитирующей стадии. Однако, ввиду более чем двукратной разницы в энергиях связи $D_0(N\equiv N) \approx 2.17 \times D_0(H-H)$ каталитическая диссоциация азота на 4 порядка менее эффективна, чем диссоциация H_2 на нити.

- Особенности пространственной картины колебательной неравновесности $N_2(v=1)$ (населенность ниже равновесной в горячей около нитевой области и сверхравновесная населенность в более отдаленных от нити областях) впервые обнаружены в специальных 2-D модельных расчетах экспериментов по измерению населенности $N_2(v=1)$. Получена полуэмпирическая формула для скачка температуры у нити в зависимости от давления N_2 .

3. 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. Проведены систематические расчеты Н/Аг и Н/С/Аг 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 из уравнений сохранения энергии и компонент струи и из калориметрических измерений мощности, отводимой охлаждающим контуром. Методика позволила дать представление о распределении вложенной мощности по каналам. Так, для базовых расходов $F_{Ar}^0 = 190$ sccs, $F_{H_2}^0 = 30$ sccs, мощность дугового аргонового разряда (~6250 Вт) распределяется следующим образом: ~1800 Вт на нагрев стенок разрядной камеры и камеры смешения, ~1800 Вт на нагрев аргон-водородной струи, ~600 Вт на диссоциацию H_2 и оставшаяся часть ~2050 Вт на ионизацию, обеспечивая параметры струи на входе в реакторную

камеру (температуру $T \approx 12100$ К, давление $p \approx 900$ Тор; скорость потока $v \sim 2.5$ км/с, мольные доли атомарного водорода $X_H = 0.208$ и электронов $X_e \approx 0.11$).

В результате проведенного 2-D моделирования реактора была получена целостная картина взаимовлияния различных процессов в сильно отличающихся условиях горячей плазменной струи плазмотрона и холодной зоны рециркуляции газа и взаимодействия этих зон, позволившая объяснить:

- парадоксальное падение на порядки измеряемой линейной плотности $N(n=2)$ при увеличении в разы доли водорода в H/Ar смеси из-за ускоренного при больших долях H_2 распада плазмы в результате диссоциативной электрон-ионной рекомбинации – основного источника $N(n=2)$;
- критически важный эффект пространственных профилей концентраций электронов и $N(n=2)$ на измеряемые по Штарковскому уширению 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;
- поведение в разных операционных режимах реакторов измеренных параметров струи (температуры, скорости) и концентраций различных компонент (электронов, $N(n=2)$, C, CN, $C_2(a)$, C_3 , C_2H_2) и их пространственных распределений, потоков на подложку и скоростей роста АП $G \sim 100$ мкм/ч за счет, в основном, C атомов и CN радикалов.

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 осаждения АП в разрядах постоянного тока, распределений концентраций компонент плазмы, электрических полей, выявить основные плазмохимические процессы и зависимости параметров плазмы от вариаций параметров реактора. Как и в СВЧР плазме, в плазменной зоне РПТ в CH_4/H_2 смесях доминирующая углеводородная компонента – ацетилен, а метан разлагается практически весь в термической диссоциации и реакциях с H атомами. Для базовых параметров реактора ГХОРПТ (давление $p = 132$ Тора, разрядный ток $I = 1.3$ А, межэлектродный зазор $d = 2$ см, смесь 7% CH_4/H_2) достигаются максимальные значения температуры газа $T \sim 3000$ К, мольной доли атомарного водорода $X_H \sim 5.5\%$, концентрации электронов $n_e \sim 5 \times 10^{11}$ см⁻³ и приведенного поля $E/N \sim 40$ Td. Расчетные скорости роста АП (в основном за счет CH_3) $G \sim 4$ микрон/час были на уровне экспериментальных G в реакторе ГХОРПТ.

2-D моделирование показало, что температура газа и степень диссоциации водорода значительно падают с уменьшением межэлектродного зазора d (в связи с приближением к горячей центральной зоне разряда основных стоков тепла и H атомов – относительно холодных электродов), а также с прекращением подачи метана. Последний эффект модель объясняет сменой основных ионов и изменением баланса электрон-ионной рекомбинации и ионизации. Моделирование РПТ в CO/H₂ смесях показало, что углеродсодержащие радикалы здесь, в отличие от неплазменных источников в CH₄/H₂ смесях, образуются в результате плазменной диссоциации CO. Образующиеся атомы C могут непосредственно служить строительным материалом АП или быстро конвертироваться в другие компоненты C_xH_y, $x > 1$, и далее в C₂H_y компоненты в реакциях с участием H и H₂.

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 массиве экспериментальных данных Бристольского реактора ГХОСВЧР. 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 целостную пространственную картину распределений компонент и параметров плазмы с характерными значениями в центре плазменной области: температурой газа $T \sim 2900$ К и электронов $T_e \sim 1.3$ эВ, плотностью вложенной мощности $\sim 25 \pm 5$ Вт/см⁻³, мольной доли атомов водорода $X_H^{\max} \sim 8\%$, концентрации электронов $n_e \sim 2.4 \times 10^{11}$ см⁻³ и расчетными концентрациями у подложки $[H] \sim 7.6 \times 10^{15}$ и $[CH_3] \sim 1.1 \times 10^{14}$ см⁻³, обеспечивавшими близкую к экспериментальной скорость осаждения АП $G \sim 2$ мкм/час.
- промоделировать эффекты вариации давления газа, вложенной мощности, доли метана и сравнить их с экспериментальными результатами;
- выявить основные плазмохимические процессы (баланс скоростей ионизации, в основном, C_xH_y, H₂, H и гибели зарядов, главным образом, в реакциях диссоциативной рекомбинации основных ионов C_xH_y⁺ с электронами), влияние примеси O₂ на электрон-ионную рекомбинацию в H/Ar плазме;
- выделить три области (центральную, горячую плазменную зону **A** с околоравновесным распределением C_xH_y компонент и две полусферические кольцевые оболочки **B** и **C**) с различными характерными T , X_H и направленностью конверсий углеводородов C_xH_y. В средней зоне **B**, при температурах $1400 < T < 2200$ К идет преимущественная конверсия метана в ацетилен с расходом H атомов. Обратная конверсия C₂H₂ → 2CH₄ происходит в зоне **C**, при газовых температурах $500 < T < 1400$ К; и не потребляет в итоге H атомы, выступающие здесь в роли основного активатора этой многоступенчатой конверсии;

• выявить и количественно описать энергетический баланс плазмы и каналы трансформации поглощенной мощности с доминирующими затратами на колебательно-вращательное возбуждение H_2 . Дальнейшая трансформация большей части энергии СВЧ поля, потраченной через электронную подсистему на активацию газовой смеси, идет посредством $V \rightarrow T$ релаксации $H_2(v)$ на нагрев газа (поддержание высоких газовых температур T) и далее отводится газовой теплопроводностью к стенкам реактора и подложкодержателю в разных пропорциях;

• объяснить наблюдаемые зависимости мольных долей углеводородов $X(CH_x) \sim X_C^{0.5}$, $X(C_2H_y) \sim X_C$ от доли X_C углеродной компоненты (метана) в рабочей смеси и, как следствие, корневую зависимость скорости роста АП $G \sim [CH_x] \sim X_C^{0.5}$;

• провести систематическое исследование активации $CH_4/H_2/Ar$ смесей при вариации доли аргона X_{Ar} от 7% до 98.5% и проследить изменения параметров плазмы с ростом X_{Ar} : рост объема плазмы V_{pl} , температуры электронов T_e от ~ 1.3 до ~ 2.5 эВ, максимальных отношений $[H]/[H_2]$ от ~ 0.09 до ~ 2 , падение плотностей вложенной мощности при примерно постоянных максимальных температурах газа $T_{max} \sim 3000 \pm 100$ К), распределения потоков тепла на стенки реактора, подложку и подложкодержатель, ограниченный вклад ($\sim 10-30\%$) реакций атомарного водорода в нагрев подложки, объяснить резкий рост излучательных потерь при $X_{Ar} > 80\%$ и получить для $H/C/Ar$ смесей оценку предельной допустимой мощности P_{max} в реакторе заданного объема.

• промоделировать процессы осаждения UNCD пленок с разными инертными газами на примере $0.5\%CH_4/1\%H_2/Ar$ и $0.5\%CH_4/1\%H_2/He$ смесей и установить, что концентрация CH_3 над подложкой превосходит на порядки концентрацию C_2 , считавшегося основным прекурсором UNCD, и что потери энергии электронов в упругих столкновениях с атомами He приходилось аномально много (порядка половины) вложенной мощности.

• промоделировать различные $H/B/Ar$ и $H/B/C/Ar$ смеси с примесью O_2 (~ 10 ppm), сравнимой с используемыми долями B_2H_6 и влияющей на поведение борных компонент, выявить ключевые механизмы конверсии борных компонент: $BH_x \leftrightarrow H_yBC_z$ (с участием C_2H_2 и C_2H_4); $BH_x \rightarrow (HBO/H_2BO) \rightarrow H_2COBH_y \rightarrow BH_x$ (с участием или активацией посредством таких компонент, как H_2O , CH_x и/или H). Эти конверсии позволили объяснить качественно и количественно разнообразные экспериментальные результаты в реакторе ГХОСВЧР, в том числе взрывной рост B и BH концентраций при добавлении 1-2 sccm CH_4 в $H/B/Ar/O$ плазму. Был выявлен существенный вклад хемилюминесценции в излучение BH^* в плазменных и внеплазменных зонах реактора. Расчетные концентрации BH_x позволили дать оценку степени легирования бором АП в ГХОСВЧР реакторе за счет, в основном, атомов бора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность своему первому научному руководителю С.С. Филиппову (ИПМ им. М.В. Келдыша), Н.В. Суетину за привитые навыки численного исследования сложных плазмохимических систем, руководителям и сотрудникам Отдела микроэлектроники НИИ Ядерной физики МГУ Рахимову А.Т., Рахимовой Т.В., Тимофееву М.А., Дзбановскому Н.Н., Палю А.Ф., Серову А.О., Селезневу Б.В., Клоповскому К.С., Попову Н.А., Прошиной О.В., Волошину Д.Г. и первооткрывателю направления ГХО АП Б.В. Спицыну (ИФХ) за полезные обсуждения и поддержку, а также Х. Умемото (Университет Шизиоку, Япония), Дж. Батлеру (NRL, Вашингтон) и особенно М. Ашфолда и его “алмазную” группу из Бристольского университета за плодотворное сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces // *J. Cryst. Growth*. 1981. v.52. p.219-226.
2. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane // *Jap. J. Apl. Phys.* 1982. v.21. L183-L185.
3. Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition // *Diamond and Related Materials*. 1991. v.1. p.1-12.
4. 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
5. Erdemir A., Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. v.39. R311–R327.
6. Kee R.J., Meeks E., Dandy D.S., Coltrin M.E. // *Combustion and flame*. 1993. v.92. p.144.
7. Kim J.S., Cappelli M.A. A model of diamond growth in low pressure premixed flames // *J. Appl. Phys.* 1992. v.72. p.5461-5466.
8. Harris S.J., Weiner A.M. Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth // *J. Appl. Phys.*, 1990. v.67. p.6520-6526.
9. Frenklach M., Wang H. Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition // *Phys. Rev. B*. 1991. v.43. p.1520-1545.
10. Goodwin D.G., Gavillet G.G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment // *J. Appl. Phys.* 1990. v.68. p.6393-6400.
11. Dandy D.S., Coltrin M.E. Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot - filament reactors // *J. Appl. Phys.* 1994. v.76. p.3102-3113.
12. McMaster M.C., Hsu W.L., Coltrin M.E., Dandy D.S. Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor // *J. Appl. Phys.* 1994. v.76. p.7567-7577.
13. Kee R.J., Miller J.A., Evans G.H., Dixon-Lewis G. A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames // 22-th Intern. Symposium on Combustion, held on August 14-19, 1988, at the University of Washington in Seattle, Washington, Pittsburgh. The Combustion Institute. 1989. p.1479-1494
14. Hsu W.L. Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament - assisted diamond growth // *Appl. Phys. Lett.* 1991. v.59. p.1427-1429.
15. Celii F.G., Butler J.E. Hydrogen atom detection in the filament - assisted diamond deposition environment // *Appl. Phys. Lett.* 1989. v.54. p.1031-1033.

16. V. Zumbach, J. Schafer, J. Tobai, Ridder M., Dreier T., Schaich T., Wolfrum J., Ruf B., Behrendt F., Deutschman O., Warnatz J. Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond CVD // *J. Chem. Phys.* 1997. v.107. p.5918-5928.
17. DebRoy T., Tankala K., Yabrough W.A., Messier R. Role of heat transfer and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1990. v.68. p.2424-2432.
18. Tankala K., DebRoy T. Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1992. v.72. p.712-718.
19. Kondoh E., Tanaka K., Ohta T. Reactive flow simulation of the hot - filament chemical - vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1993. v.74. p.4513-4520.
20. Childs M A, Menningen K L, Anderson L W, Lawler J E. Atomic and radical densities in a hot filament diamond deposition system // *J. Chem. Phys.* 1996. v.104. p.9111-9119.
21. Wolden C., Gleason K.K. Heterogeneous formation of atomic hydrogen in hot - filament diamond deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1993. v.62. p.2329-2331.
22. Chen K.-H., Chuang M.-C., Penney C.M., Banholzer W.F. Temperature and concentration distribution of H₂ and H atoms in hot - filament chemical - vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1992 v.71. p.1485-1493
23. Langmuir I., Mackay G.M.J. The dissociation of hydrogen into atoms. Part I. Experimental. // *J. Am. Chem. Soc.* 1914. v.36. p.1708-1722.
24. Meier U., Kohse-Hoinghaus K., Schafer L., Klages C.-P. // *Appl. Opt.* 1990. v.29. p.4993.
25. Schafer L., Klages C.-P., Meier U., Kohse-Hoinghaus K. Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for CVD of diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1991. v.58. p.571-573.
26. 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.
27. Connell L.L., Fleming J.W., Chu H.-N., Vestek D. J., Jr., Jensen E., Butler J. E. Spatially resolved atomic hydrogen concentrations and molecular hydrogen temperature profiles in the chemical - vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1995. v.78. p.3622-3634.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. Olivas-Martinez M., Perez-Tello M., Cabanillas-Lopez R., Contreras-Lopez O., Soto-Herrera G., Castell'on-Barraza F. A computational model for the hot-filament CVD process to produce diamond films // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2007. v.15. p.237-261
32. Wahl E.H., Owano T.G., Kruger C.H., Zalicki P., Ma Y., Zare R.N. Measurement of absolute CH₃ concentration in a hot-filament reactor using cavity ring-down spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* 1996. v.5. p.373-377.
33. Goodwin D.G., Butler J.E. // in *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (eds. M.A. Prelas, G. Popovici and L.K. Bigelow), Marcel Dekker, New York, 1998.
34. May P.W. Diamond thin films: a 21st-century material // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2000. A 358. p.473-495.
35. Comerford D.W., Smith J.A., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. On the mechanism of H atom production in hot filament activated H₂ and CH₄/H₂ gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 2009. v.131. 044326.
36. Umamoto H., Funae T., Mankelevich Yu.A. Activation and Decomposition of N₂ on Heated Tungsten Filament Surfaces // *J. Phys. Chem. C*, 2011. v.115. p.6748-6756.
37. Smith J.A., Cameron E., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. On the mechanism of CH₃ radical formation in hot filament activated CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ gas mixtures // *Diamond and Related Materials.* 2001. v.10. p.358-363.

38. 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.
39. 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*, Editors: J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. The Electrochemical Society, Paris, France. 1997. v. 97-32, p.161-170.
40. 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.
41. 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 $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ and $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ gas mixtures // *Diamond Relat. Materials*. 2002. v.11. p.567-572.
42. Smith J.A., Wills J.B., Moores H.S., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Effects of NH_3 and N_2 additions to hot filament activated CH_4/H_2 gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2002. v.92. p.672-681.
43. 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_4/H_2 gas mixtures measured using diode laser cavity ring-down spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. 2003. v.12. p.1346-1356.
44. 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 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ and $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4/\text{H}_2$ Gas Mixtures // *J. Phys. Chem. A*. 2006. v.110. p.2868-2875.
45. May P.W., Ashfold M. N. R., Mankelevich Yu.A. The mechanism for ultrananocrystalline diamond growth: experiment and theoretical studies // *Diamond Electronics - Fundamentals to Applications*, Boston, USA, 2006, Mater. Res. Soc. Proc. 2007. v.956. p.0956-J07-04.
46. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ gas mixtures // *Diamond and Related Mater.* 2006. v.15. p.345-352.
47. May P.W., Mankelevich Yu.A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ gas mixtures: a generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth // *J. Appl. Phys.* 2006. v.100. 024301.
48. 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. 053115.
49. 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.
50. May P.W., Mankelevich Yu.A. From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave PECVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes // *J. Phys. Chem. C*. 2008. v.112. p.12432-12441.
51. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Comerford D.W., 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.
52. 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.
53. Ohtake N., Yoshikawa M. Diamond film preparation by arc discharge plasma jet chemical vapor deposition in the methane atmosphere // *J. Electrochem. Soc.* 1990. v.137. p.717-722.
54. Райзер Ю. П. Физика газового разряда / Москва: Наука. 1987. 591 с.

55. Westhoff R., Szekely J. A model of fluid, heat flow, and electromagnetic phenomena in a nontransferred arc plasma torch // *J. Appl. Phys.* 1991. v.70. p.3455-3466.
56. Goodwin D.G. Simulations of high rate diamond synthesis: Methyl as growth species // *Appl. Phys. Lett.* 1991. v.59. p.277-279.
57. Stalder K.R., Sharpless R.L. Plasma properties of a hydrocarbon arc-jet used in the plasma deposition of diamond thin films // *J. Appl. Phys.* 1990. v.68. p.6187-6190.
58. Zhang Y. F., Dunn-Rankin D., Taborek P. Potential role of atomic carbon in diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 1993 v.74. p.6941-6947.
59. Coltrin M.E., Dandy D.S. Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma - gun reactors // *J. Appl. Phys.* 1993. v.74. p.5803-5820.
60. Yu B.W., Girshik S.L. Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas // *J. Appl. Phys.* 1994. v.75. p.3914-3923.
61. Reeve S.W., Weimer W.A., Cerio F.M. Gas phase chemistry in a direct current plasma jet diamond reactor // *J. Appl. Phys.* 1993. v.74. p.7521-7530.
62. Reeve S.W., Weimer W.A. Optimizing the gas phase chemistry in a d.c. arcjet diamond chemical vapor deposition reactor // *Thin Solid Films.* 1994. v.253. p.103-108.
63. Meulenbroeks R.F.G., Engeln R., Beurskens M., Paffen R.M.J., M.C.M. van de Sanden, J.A.M. van der Mullen, Schram D.C. The argon-hydrogen expanding plasma: model and experiments // *Plasma Sources Sci. Techn.* 1995. v.4. p.74-85.
64. M.C.M. van de Sanden, M.F. van Hest, A. de Graaf, Smets A.H.M., Letourneur K.G.Y., Boogaarts M.G.H., Schram D.C. Plasma chemistry of an expanding Ar/C₂H₂ plasma used for fast deposition of a-C:H // *Diamond and Related Materials.* 1999. v.8. p.677-681.
65. Engeln R., Letourneur K.G.Y., Boogaarts M.G.H., M.C.M. van de Sanden, Schram D.C. Detection of CH in an expanding argon/acetylene plasma using cavity ring down absorption spectroscopy // *Chemical Physics Letters.* 1999. v.310. p.405-410.
66. Mazouffre S., Boogaarts M., Bakker I.S.J., Vankan P., Engeln R., Schram D.C. Transport of ground-state hydrogen atoms in a plasma expansion // *Phys. Rev. E.* 2001. v.64. 016411.
67. Benedikt J. Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. v.43. 043001.
68. Yamaguchi H., Ishii M., Uematsu K., Morimoto S. Characterization of a DC Arcjet Plasma for Diamond Growth by Measurement of Spatial Distributions of Optical Emission // *Jap. J. Appl. Phys.* 1996. v.35. p.2306-2313.
69. Sakiyama S., Fukumasa O., Murakami T., Kobayashi T. Spectroscopic Measurement of DC Plasma Jet in Diamond Synthesis // *Jap. J. Appl. Phys.* 1997. v.36. p.5003-5006.
70. Zhao M., Owano T.G., Kruger C.H. Optical diagnostics of an atmospheric pressure diamond-depositing DC plasma reactor // *Diamond Relat. Mater.* 2001. v.10. p.1565-68.
71. Baldwin S.K.J., Zhao M., Owano T.G., Kruger C.H. Enhanced deposition rate of diamond in atmospheric pressure plasma CVD: Effects of a secondary discharge // *Diamond Relat. Mater.* 1997. v.6. p.202-206.
72. Pereverzev V.G., Pozharov A.S., Konov V.I., Ralchenko V.G, Metev S., Sepold G. Improved DC arc-jet diamond deposition with a secondary downstream discharge // *Diamond Relat. Mater.* 2000. v.9. p.373-377.
73. Luque J., Juchmann W., Jeffries J.B. Spatial density distributions of C₂, C₃, and CH radicals by laser-induced fluorescence in a diamond depositing dc-arcjet // *J. Appl. Phys.* 1997. v.82. p.2072-2081.
74. Juchmann W., Luque J., Wolfrum J., Jeffries J.B. Absolute concentrations, temperature, and velocity measurements in a diamond depositing dc-arcjet reactor // *Diamond Relat. Mater.* 1998. v.7. p.165-169.
75. Juchmann W., Luque J., Jeffries J.B. Flow characterization of a diamond-depositing dc arcjet by laser-induced fluorescence // *Appl. Opt.* 2000. v.39. p.3704-3711.
76. Juchmann W., Luque J., Wolfrum J., Jeffries J.B. Atomic hydrogen concentration in a diamond depositing dc arcjet determined by calorimetry // *J. Appl. Phys.* 1997. v.81. p.8052-8056.

77. Luque J., Juchmann W., Jeffries J.B. Excited state density distributions of H, C, C₂, and CH by spatially resolved optical emission in a diamond depositing dc-arcjet reactor // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1998. v.16. p.397-408.
78. Juchmann W., Luque J., Jeffries J.B. Two-photon laser-induced fluorescence of atomic hydrogen in a diamond-depositing dc arcjet // *Appl. Opt.* 2005. v.44. p.6644-6652.
79. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J. Measurement and modelling of Ar/H₂/CH₄ 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. 063310.
80. 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/H₂/CH₄ arc jet discharge CVD reactors I: inter-comparison of derived spatial variations of H atom, C₂ and CH radical densities // *J. Appl. Phys.* 2007. v.102. 063309.
81. 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.
82. 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 C₂ and CH radical number density distributions in a DC arc jet used for diamond CVD // *Diam. Relat. Mater.* 2004. v.13. p.561-568.
83. 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/H₂ arc jet discharge // *J. Appl. Phys.* 2005. v.97. p.113306-113320.
84. Rennick C.J., 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.
85. Lee J.-K., Eun K.Y., Baik Y.-J., Cheon H.J., Rhyu J.W., Shin T.J., Park J.-W. The large area deposition of diamond by the multi-cathode direct current plasma assisted chemical vapor deposition (DC PACVD) method // *Diamond and Related Materials*. 2002. v.11. p.463-466.
86. Menningen K.L., Childs M.A., Toyoda H., Ueda Y., Anderson L.W., Lawler J.E. Absolute radical density measurements in a CH₄-H₂ d.c. discharge // *Diamond and Relat. Mater.* 1994. v.3. p.422-425.
87. Lee H.-J., Jeon H., Lee W.-S. Ultrananocrystalline diamond film deposition by direct-current plasma assisted chemical vapor deposition using hydrogen-rich precursor gas in the absence of the positive column // *J. Appl. Phys.* 2011. v.109. 023303.
88. 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.
89. 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/H₂ gas mixtures // *Proc. of SPIE, Select. Res. Papers on Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at Elevated Pressures*, Ed. V.N. Ochkina. 2002. v.4460. p.285-295.
90. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Two-dimensional model of a reactive gas flow in a diamond film CVD reactor // *Diam. Relat. Mater.* 1995. v.4. p.1065-1068.
91. Mankelevich Yu.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 Relat. Materials*. 1996. v.5. p.964-967.
92. Mankelevich Yu.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Kostyuk S.V. Diamond deposition in plasma activated CVD reactors. Two-dimensional modeling // *Journ. of Chemical Vapor Deposition*. Technomic Publishing Co. Inc. 1996. v.5. p.74-82
93. 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
94. Kostyuk S.V., Mankelevich Yu.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. pp. 38-47.
95. Gicquel A., Hassouni K., Farhat S., Breton Y., Scott C.D., Lefebvre M., Pealat M. Spectroscopic

- analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor // *Diam. Rel. Mater.* 1994. v.3. p.581-586.
96. Hassouni K., Gicquel A., Capitelli M., Loureiro J. Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H₂ plasmas used in diamond MPACVD processes // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. v.8. p.494-512.
97. Лебедев Ю.А., Эпштейн И.Л. Ионный состав неравновесной плазмы в смеси водорода с метаном // *Теплофизика высоких температур.* 1998. т.36. с.534-540.
98. Lombardi G., Hassouni K., Stancu G.-D., Mechold L., Ropcke J., Gicquel A. Study of an H₂/CH₄ moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IR tuneable diode laser diagnostic // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. v.14. p.440-450.
99. McMaster M.C., Hsu W.L., Coltrin M.E., Dandy D.S., Fox C. Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond CVD reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂ // *Diam. Relat. Materials.* 1995. v.4. p.1000-1008.
100. Lombardi G., Hassouni K., Benedic F., Mohasseb F., Ropcke J., Gicquel A. Spectroscopic diagnostics and modeling of Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 2004. v.96. p.6739-6751.
101. Lombardi G., Hassouni K., Stancu G.-D., Mechold L., Ropcke J., Gicquel A. Modeling of microwave discharges of H₂ admixed with CH₄ for diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 2005. v.98. 053303.
102. Celii F.G., White D., Purdes A.J. Effect of residence time on microwave plasma chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 1991. v.70. p.5636-5646.
103. Hyman E., Tsang K., Lottati I., Drobot A., Lane B., Post R., Sawin H. Plasma enhanced chemical vapor deposition modeling // *Surface and Coatings Technol.* 1991. v.49. p.387-393.
104. Kostiuk 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*, Eds. J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. The Electrochem. Soc., Paris, France. 1997. v. 97-32. p.152-160.
105. Hassouni K., Grotjohn T.A., Gicquel A. Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor // *J. Appl. Phys.* 1999. v.86. p.134-151.
106. Gorbachev A.M., Koldanov V.A., Vikharev A.L. Numerical modeling of a microwave plasma CVD reactor // *Diamond Relat. Materials.* 2001. v.10. p.342-346.
107. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y. Simplified description of microwave plasma discharge for chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 2007. v.101. 063302.
108. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Shikata S. Model of reactive microwave plasma discharge for growth of single-crystal diamond // *Jap. J. Appl. Phys.* 2011. v.50. 01AB02.
109. Yamada H. Numerical simulations to study growth of single-crystal diamond by using mw plasma CVD with Reactive (H, C, N) species // *Jap. J. Appl. Phys.* 2012. v.51. 090105.
110. Лебедев Ю.А. Параметры электронной компоненты метансодержащей водородной СВЧ-плазмы в резонаторе // *Теплофизика высоких температур.* 1995. т.33. с.850-854.
111. 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. 113304.
112. 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. 103305.
113. Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. v.105. 043302.
114. 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 CH₄ and C₂H₂ interconversion in

- hydrocarbon/H₂ gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 2009. v.106. 033305.
115. 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. 364201.
116. May P.W., Mankelevich Yu.A., Harvey J.N., Smith J.A. Re-evaluation of the mechanism for UNCD deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2006. v.99. 104907.
117. 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.
118. Mankelevich Yu.A., May P.W. New insights into the mechanism of CVD diamond growth. Single crystal diamond in MW PECVD reactors // *Diam. Relat. Mater.* 2008. v.17. p.1021–1028.
119. 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. 114909.
120. 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 B₂H₆/Ar/H₂ Mixtures // *J. Phys. Chem. A.* 2010. v.114. p.2447–2463.
121. 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 B₂H₆/CH₄/Ar/H₂ Mixtures // *J. Phys. Chem. A,* 2010. v.114, 10076–10089.
122. Richley J.C., Fox O.J.L., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Combined experimental and modeling studies of mw activated CH₄/H₂/Ar plasmas for microcrystalline, nano and ultrananocrystalline diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 2011. v.109. 063307.
123. 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
124. 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.
125. Hassouni K., Lombardi G., Duten X., Haagelar G., Silva F., Gicquel A., Grotjohn T.A., Capitelli M., Ropcke J. Overview of the different aspects in modelling moderate pressure H₂ and H₂/CH₄ microwave discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006. v.15. p.117-125.
126. Hassouni K., Silva F., Gicquel A. Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. v.43. 153001.
127. Gicquel A., Derkaoui N., C. Rond, F. Benedic, G. Cicala, D. Moneger, Hassouni K. Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency // *Chemical Physics.* 2012. v.398. p.239–247.
128. Zhou D., McCauley T.G., Qin L.C., Krauss A.R., Gruen D.M. Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar–CH₄ microwave plasma // *J. Appl. Phys.* 1998. v.83. p.540-543.
129. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G., Krauss A.R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ mw plasmas // *J. Appl. Phys.* 1998. v.84. p.1981-1989.
130. Rabeau J. R., John P., Wilson J. I. B., Fan Y. // *J. Appl. Phys.* 2004. v.96. v.6724.
131. Auciello O., Sumant A.V. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices // *Diamond Related Materials.* 2010. v.19. p.699–718.
132. Csikvari P., Somogyi A., Veres M., Hars Gy., Toth A. Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of ultrananocrystalline diamond layers // *Diam. Relat. Mater.* 2009. v.18. p.1459-1465.
133. Deneuille A. Boron doping of diamond films from the gas phase / Chapter 4 in *Semiconductors and Semimetals.* 2003. v.76. p.183-238.
134. Kohn E., Denisenko A. Doped Diamond Electron Devices / *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors,* (Ed.) R.S. Sussmann, Wiley&Sons. 2009. Chap. 14. p.596.

135. Koizumi S., Watanabe K., Hasegawa F., Kanda H. Ultraviolet emission from a diamond pn junction // *Science*. 2001. v.292. p.1899-1901.
136. Nebel C.E., Rezek B., Shin D., Uetsuka H., Yang N. Diamond for bio-sensor applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. v.40. p.6443-6466.
137. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. Superconductivity in diamond // *Nature*. 2004. v.428. p.542-545.
138. Takano Y., Nagao M., Sakaguchi I., Tachiki M., Hatano T., Kobayashi K., Umezawa H., Kawarada H. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2004. v.85. p.2851-2853.
139. Gheeraert E., Deneuville A., Mambou J. Influence of diborane on the growth rate and phase stability of diamond films // *Carbon*. 1999. v.37. p.107-111.
140. Lee B.J., Ahn B.T., Baik Y.J. Variations of morphology and electrical property of diamond with doping using diborane in a methane–hydrogen gas mixture // *Diamond Relat. Mater.* 1999. v.8. p.251-256.
141. Ramamurti R., Becker M., Schuelke T., Grotjohn T., Reinhard D., Asmussen J. Synthesis of boron-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma chemical vapor deposition // *Diamond Relat. Mater.* 2008. v.17. p.1320-1323.
142. Belousov M.E., Mankelevich Yu.A., Minakov P.V., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Khmel'nik 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.
143. Skokov S., Weiner B., Frenklach M. J. Elementary Reaction Mechanism for Growth of Diamond (100) Surfaces from Methyl Radicals // *J. Phys. Chem.* 1994, v.98. p.7073-7082.
144. Larsson K. Adsorption of hydrocarbon species on a stepped diamond (111) surface // *Phys. Rev. B*. 1997. v.56. p.15452-15458.
145. W.J.P. van Enckevort, Janssen G., Vollenberg W., Schermer J.J., Giling L.J., Seal M. CVD diamond growth mechanisms as identified by surface topography // *Diam. Relat. Mater.* 1993. v.2. p.997-1003.
146. Cheesman A., Harvey J.N., Ashfold M.N.R. Studies of carbon incorporation on the diamond {100} surface during chemical vapor deposition using density functional theory // *J. Phys. Chem. A*. 2008. v.112. p.11436–11448.
147. Netto A., Frenklach M. Kinetic Monte Carlo simulations of CVD diamond growth —Interplay among growth, etching, and migration // *Diam. Rel. Mater.* 2005. v.14. p.1630-1646.
148. 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. 364203.
149. 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 // *Diam. Relat. Mater.* 2010. v.19. p.389-396.
150. May P.W., Harvey J.N., Allan N.L., J. C. Richley, Mankelevich Yu.A. Simulations of chemical vapor deposition diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model // *J. Appl. Phys.* 2010. v.108. 014905.
151. Eckert M., Neyts E., Bogaerts A. On the differences between ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond growth: Theoretical investigation of C_xH_y species at diamond step edges // *Crystal Growth&Design*. 2010. v.10. p.4123-4134.
152. Krasnoperov L.V., Kalinovski L.J., Chu H.N., Gutman D. Heterogeneous reactions of H atoms and CH_3 radicals with a diamond surface in the 300-1133 K Temperature Range // *J. Phys. Chem.* 1993. v.97. p.11787-11796.
153. Rye R. R. Hot-filament-activated CVD of carbon: Film growth and filament reactions // *J. Appl. Phys.* 1994. v.72. p.1220–1227.
154. Sommer M., Smith F.W. Activity of tungsten and rhenium filaments in CH_4/H_2 and C_2H_2/H_2 mixtures: Importance for diamond CVD // *J. Mater. Res.* 1990. v.5. p.2433-2440.

155. Li D.M., Hernberg R., Mantyla T. Catalytic dissociation of hydrogen on a tantalum carbide filament in the HFCVD of diamond // *Diamond Relat. Mater.* 1998. v.7. p.1709-1713.
156. Zeiler E., Schwarz S., Rosiwal S.M., Singer R.F. Structural changes of tungsten heating filaments during CVD of diamond // *Mater. Sci. Eng. A*, 2002. v.335. p.236-245.
157. Schwartz S. Physikalische Grundlagen der technischen Diamantabscheidung im Heißdraht-CVD-Verfahren / PhD Thesis. Erlangen-Nurnberg University. 2003. 105 p.
158. Okoli S., Haubner R., Lux B. Carburization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition // *Surf. Coat. Technol.* 1991. v.47. p.585-599.
159. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред / Москва, Гос. Издат. Технико-Теоретической Литературы, 1953.
160. Li L., Xia W., Zhou H., Ma Q. Three-Dimensional Modelling of a DC Arc in Cross-Flow // *Plasma Science and Technology*. 2007. v.9. p.564-569.
161. Алексеев Б.В., Гришин А.М. Физическая газодинамика реагирующих потоков / Москва: Высшая школа. 1985. 464 с.
162. Dandy D.S., Coltrin M.E. A simplified analytical model of diamond growth in direct current arcjet reactors // *J. Mater. Res.* 1995. v.10. p.1993-2010.
163. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song C., Gardiner W.C., Jr, Lissianski V.V., Qin Z. GRI-Mech, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>
164. Глушко В.П. (Ответст. редактор) Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание в четырех томах. Москва: Наука. 1978-1981.
165. Gear C.W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations / Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 1971. 253 p.
166. Klopovsky K.S., Mankelevich Y.A., Popov A.M., Popov N.A., Popovicheva O.B., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. Polar ozone depletion problem / Preprint of the Institute of Nuclear Physics, Part 2. "Model description". 1994. N-94-33/355.
167. Белоцерковский О.М. Численное моделирование в механике сплошных сред / Москва: Наука. 1984. 520 с.
168. Smoluchowski M. Uber wärmeleitung in verdünnten gasen // *Annalen der Physik und Chemie.* 1898. v.64. p.101-103.
169. Stefanov B., Zarkova L. The molecular and reactive thermal conductivities and accommodation coefficients of dissociating hydrogen up to 2400K // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1976. v.9. p.1217-1226.
170. Terekhov A. D., Frolova E. N. Experimental comparison of methods of determining the thermal accommodation // *Z. Prikl. Mekh. Tekhnich. Fiz.* 1972. v.4. c.173-176.
171. Schwarz S., Rosiwal S.M., Frank M., Breidt D., Singer R.F. Dependence of the growth rate, quality, and morphology of diamond coatings on the pressure during the CVD-process in an industrial hot-filament plant // *Diamond Relat. Mater.* 2002. v.11. p.589-595.
172. Kondoh E., Ohta T., Mitomo T., Ohtsuka K. Surface reaction kinetics of gas-phase diamond growth // *J. Appl. Phys.* 1993. v.73. p.3041-3046.
173. Zhu M., Hauge R.H., Margrave J.L., D'Evelyn M.P. Mechanism for diamond growth on flat and stepped diamond (100) surfaces // In *Proceedings of the Third International Symposium on Diamond Materials*; Dismukes J.P., Ravi K.V., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 1993. p.138-145.
174. Kawarada H., Sasaki H., Sato A. Scanning-tunneling-microscope observation of the homoepitaxial diamond (001) 2×1 reconstruction observed under atmospheric pressure // *Phys. Rev. B.* 1995, v.52. p.11351-11358.
175. Skokov S., Weiner B., Frenklach M. Elementary reaction mechanism of diamond growth from acetylene // *J. Phys. Chem.* 1994. v.98. p.8-11.
176. Wu J-J., Hong F.C-N. Direct identification of diamond growth precursor using almost pure CH_4 or C_2H_2 near growth surface // *Appl. Phys. Lett.* 1997. v.70. p.185-187.

177. Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Z.X. Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system // *Appl. Phys. Lett.* 2000. v.77. p.2692-2694.
178. Corat E.G., Goodwin D.G. Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 1993. v.74. p.2021-2029
179. Winters H.F. The activated, dissociative chemisorption of methane on tungsten // *J. Chem. Phys.* 1975. v.62. p.2454-2460.
180. Winters H.F. The kinetic isotope effect in the dissociative chemisorption of methane // *J. Chem. Phys.* 1976. v.64. p.3495-3500.
181. Winters H.F., Seki H., Rye R.R., Coltrin M.E. Interaction of hydrogen, methane, ethylene, and cyclopentane with hot tungsten: Implications for the growth of diamond films // *J. Appl. Phys.* 1994. v.76. p.1228-1243.
182. Wahl E.H., Owano T.G., Kruger C.H., Ma Y., Zalicki P., Zare R.N. Spatially resolved measurements of absolute CH₃ concentration in a hot-filament reactor // *Diam. Relat. Mater.* 1997. v.6. p.476-480.
183. Redman S.A., Langford S.R., Rosser K.N., Ashfold M.N.R. Use of resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) for probing hydrogen atoms in diamond CVD using a hot filament reactor // *Proc. SPIE (Lasers in Synthesis, Characterization, and Processing of Diamond, Eds. V. I. Konov; V. G. Ralchenko)*, 1998. v.3484. p.34-42.
184. Makimoto T., Kobayashi N. Nitridation of GaAs surfaces using nitrogen through a hot tungsten filament // *Appl. Phys. Lett.* 1995. v.67. p.548-550.
185. Touloukian Y.S., D.P. de Witt // in “Thermal Radiative Properties: Nonmetallic Solids, Thermophysical Properties of Matter”, edited by Y.S. Touloukian, C.Y. Ho. Plenum: New York. 1972. v.8. p. 811.
186. Sommer M., Smith F. W. Effect of oxygen on filament activity in diamond chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1991. v.9. p.1134-1139.
187. May P.W., Burrige P.R., Rego C.A., Tsang R.S., Ashfold M.N.R., Rosser K.N., Tanner R.E., Cherns D., Vincent R. Investigation of the addition of nitrogen-containing gases to a hot filament diamond CVD reactor // *Diam. Relat. Mater.* 1996. v.5. p.354-358.
188. Comerford D.W. Probing hot filament activated gas mixtures used in diamond chemical vapour deposition / Ph.D. Thesis. University of Bristol. 2007.
189. Clarke R.P., Pease R.N. A Preliminary Study of the Kinetics of Pyrolysis of Diborane // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. v.73. p.2132-2134.
190. Greenwood N.N., Greatrex R. Kinetics and mechanism of the thermolysis and photolysis of binary boranes // *Pure Appl. Chem.* 1987. v.59. p.857-868 и ссылки в ней.
191. Lipscomb W.N. Electron correlation effects in boron hydride structures. Intermediates and reactions // *Pure and Applied Chemistry.* 1983. v.55. p.1431-1438.
192. Sato K., Kanda N., Ogata T., Kumashiro Yu. Structures of the main precursors and initial decomposition products of diborane chemical vapor deposition: an experimental and ab initio molecular orbital study // *Chem. Physics Lett.* 2000. v.325. p.453-456.
193. Colket M. B., Montgomery J. A., Jr. A Proposed Mechanism for the Pyrolysis of Diborane // United Technologies Research Center, East Hartford, CT 06108. Presentation to the Joint Technical Meeting of the Eastern States and Central States Section of the Combustion Institute, New Orleans, LA March 15-17, 1993.
194. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., Chase M. W. Jr., Ed. // *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 1998. v.9.
195. Yu C.-L., Bauer S.H. Thermochemistry of the boranes // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. v.27. p.807-835.
196. Yetter R.A., Rabitz H., Dryer F.L., Brown R.C., Kolb C.E. Kinetics of High-Temperature B/O/H/C Chemistry // *Combust. Flame.* 1991. v.83. p.43-62.
197. Pasternack L. Homogeneous gas-phase modeling of boron/oxygen/hydrogen/carbon combustion // *Combust. Flame.* 1992. v.90. p.259-268.

198. Bauer S.H. Oxidation of B, BH, BH₂, and B_mH_n species: Thermochemistry and Kinetics // Chem. Rev. 1996. v.96. p.1907-1916.
199. Lavrov B.P., Osiac M., Pipa A.V., Ropcke J. On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. v.12. p.576-589.
200. Rayar M., Veis P., Foissac C., Supiot P., Gicquel A. Gas temperature determination using BH (0–0) A¹Π → X¹Σ⁺ emission spectrum in a B₂H₆ containing plasma for doped diamond deposition // J. Phys.D: Appl. Phys. 2006. v.39. p.2151-2159.
201. Rablen P.R. Large effect on borane bond dissociation energies resulting from coordination by Lewis bases // J. Am. Chem. Soc. 1997. v.119. p.8350-8360.
202. Chin C.-H., Mebel A.M., Hwang D.-Y. Theoretical Study of the Reaction Mechanism of BO, B₂O₂, and BS with H₂ // J. Phys. Chem. A. 2004. v.108. p.473-483.
203. Forni A., Desjonqueres M.C., Spanjaard D., Tantardini G.F. Dynamical study of the adsorption of hydrogen on the W(001) surface // Surf. Sci. 1992. v.269–270. p.201-206.
204. Haywood D.O., Trapnell B.M.W. Chemisorption // Butterworth, Washington, DC, 1964.
205. Ko S.M., Schmidt L.D. Adsorption and solution of H₂ and N₂ by Ta and Nb // Surf. Sci. 1974. v.42. p.508-524.
206. Morris M.A., Bowker M., King D.A. // in Comprehensive Chemical Kinetics, edited by C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, R. G. Compton. Elsevier: New York. 1984. v.19. p.1.
207. Bose S., Geetharani K., Varghese B., Mobin S.M., Ghosh S. Metallaboranes of the Early Transition Metals: Direct Synthesis and Characteriz. // Chem.-Eur. J. 2008, v.14. p.9058-9064
208. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. (редакторы). «Физические величины» / Справочник. Москва. Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
209. Yarbrough W.A., Tankala K., Mecray M., DebRoy T. Hydrogen assisted heat transfer during diamond growth using carbon and tantalum filaments // Appl. Phys. Lett. 1992. v.60. p.2068-2070.
210. Eenshuistra P.J., Bonnie J.H.M., Los J., Hopman H.J. Observation of Exceptionally High Vibrational Excitation of Hydrogen Molecules Formed by Wall Recombination // Phys. Rev. Lett. 1988. v.60. p.341-344.
211. Hall R.I., Čadež I., Landau M., Pichou F., Schermann C. Vibrational Excitation of Hydrogen via Recombinative Desorption of Atomic Hydrogen Gas on a Metal Surface // Phys. Rev. Lett. 1988. v.60. p.337-340.
212. Mimeault V. J., Hansen R. S. Nitrogen Adsorption on Iridium and Rhodium // J. Phys. Chem. 1966. v.70. p.3001-3003.
213. Miyazaki E., Kojima I., Kojima S. Chemisorption of molecular nitrogen on palladium surfaces at and above room temperature // Langmuir. 1985. v.1. p.264-266.
214. Toda M., Yanagisawa J., Gamo K., Akasaka Y.J. Formation of GaN films by Ga ion direct deposition under N radical atmosphere // J. Vac. Sci. Tech. B. 2004. v.22. p.3012-3015.
215. Makimoto T., Kobayashi N. Formation and etching of thin nitride layers on GaAs using atomic nitrogen and hydrogen // Solid-State Electronics. 1997. v.41. p.345-347.
216. Mazaki K., Tabata A., Kitagawa A., Kondo A. N₂ decomposition by hot wire and N₂ post-deposition treatment on hydrogenated microcrystalline silicon thin films // Thin Solid Films. 2009. v.517. p.3452-3455.
217. Umemoto H. A Clean Source of Ground-State N atoms: Decomposition of N₂ on Heated Tungsten // Appl. Phys. Express. 2010. v.3. p.076701.
218. Tabata A., Mazaki K., Kondo A. Influence of hydrogen addition and gas pressure on nitride layer formation on microcrystalline silicon thin films by a hot-wire chemical vapor method using nitrogen gas // Surface & Coatings Technology. 2010. v.204. p.2559–2563.
219. Umemoto H., Ohara K., Morita D., Nozaki Y., Masuda A., Matsumura H. Direct detection of H atoms in the catalytic chemical vapor deposition of the SiH₄/H₂ system // J. Appl. Phys. 2002. v.91. p.1650-1656.
220. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // Plasma Sour. Sci. Tech. 1992. v.1. p.207

221. Rouffet B., Gaboriau F., Sarrette J.P. Pressure dependence of the nitrogen atom recombination probability in late afterglows // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. v.43. p.185203.
222. Kozlov S.N., Aleksandrov E.N., Zhestkov B.E., Kislyuk M.U. Study of nitrogen and oxygen atom recombination on a quartz surface using resonance fluorescence spectroscopy // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*. 1987. v.11. p.2449-2452.
223. Dehnicke K.Z. MNE Nitrido Bridges with Transition Metal Nitrogen Multiple Bonds and E = Phosphorus, Sulfur, and Chlorine // *Anorg. Allg. Chem.* 2003. v.629. p.729-743.
224. Munter T.R., Bligaard T., Christensen C.H., Nørskov J.K. BEP-relations for N₂ dissociation over stepped transition metal and alloy surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. v.10. p.5202-5206.
225. Gao X. M., Liu S.X., Xie X.G., Cao H., Dai S. S. The Nature of Bonding in WC and WN // *Chinese Chem. Lett.* 2001. v.12. p.655-658.
226. Romm L., Katz G., Kosloff R., Asscher M. Dissociative Chemisorption of N₂ on Ru(001) Enhanced by Vibrational and Kinetic Energy: Molecular Beam Experiments and Quantum Mechanical Calculations // *J. Phys. Chem. B*. 1997. v.101. p.2213-2217
227. Parish J., Yaney P. Wall Relaxation Measurements of the N₂ Ground Vibration States at Low Pressure // American Physical Society, Gaseous Electronics Conference, October 5-9, 1997, abstract #IT.105, <http://adsabs.harvard.edu/abs/1997APS..GEC.IT105P>
228. Манкелевич Ю.А., Паль А.Ф., Попов Н.А., Рахимова Т.В., Филиппов А.В. Динамика тока и механизмы развития неустойчивости несамостоятельного тлеющего разряда в азоте // *Физика плазмы*. 2001. т.27. с.1035-1045.
229. Френкель Н. З. Гидравлика / Москва, Ленинград: ГосЭнергоИздат. 1956. 456 с.
230. Gabriel O., Colsters P.G.J., Schram D.C., Engeln R. Two-dimensional flow characteristic of a hot expanding plasma // *Plasma Sources Sci. Techn.* 2008. v.17. p.015011.
231. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена / М.: Наука. 1984. 285 с.
232. Han P., Chen X. Modeling of the Subsonic–Supersonic Flow and Heat Transfer in a DC Arc Plasma Torch // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2001. v.21. p.249-264.
233. Манкелевич Ю. А., Рахимов А.Т., Суетин Н. В., Филиппов С.С. Расчет динамики и излучательных характеристик пинча с импульсным напуском газа // *Физика плазмы*. 1990. т.16. с.664-670.
234. Манкелевич Ю.А. Развитие методов численного моделирования нестационарных газовых разрядов // Диссертация на соискание степени к.ф.-м. н., Московский физико-технический институт, 1989.
235. Wood B.J., Wise H. Kinetics of hydrogen atom recombination on surfaces // *J. Phys. Chem.* 1961. v.65. p.1976-1983.
236. Young W. S. Derivation of the free-jet Mach-disk location using the entropy-balance principle // *Phys. Fluids*. 1975. v.18. p.1421-1425.
237. Eckert M., Neyts E., Bogaerts A. Molecular Dynamics Simulations of the Sticking and Etch Behavior of Various Growth Species of (Ultra)Nanocrystalline Diamond Films // *Chem. Vapor Deposition*. 2008. v.14. p.213-223.
238. Richter H., Howard J.B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. v.4. p.2038-2055.
239. Wang H., Frenklach M. A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames // *Combust. Flame*. 1997. v.110. p.173.
240. Mebel A.M., Lin M.C., Chakraborty D., Park J., Lin S.H., Lee Y.T. Ab initio molecular orbital/RRKM theory study of multichannel rate constants for the unimolecular decomposition of benzene and the H + C₆H₅ reaction over the ground electronic state // *J. Chem. Phys.* 2001. v.114. p.8421-8435.
241. Hassouni K., Mohasseb F., Bénédic F., Lombardi G., Gicquel A. Formation of soot particles in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges during nanocrystalline diamond deposition: A modeling approach // *Pure Appl. Chem.* 2006. v.78. p.1127-1145.

242. Smith G.P., Luque J., Park C., Jeffries J.B., Crosley D.R. Low pressure flame determinations of rate constants for OH(A) and CH(A) chemiluminescence // *Combust. Flame*. 2002. v.131. p.59-69.
243. Hartmann P., Haubner R., Lux B. Characteristics of a pulsed DC-glow discharge CVD reactor for deposition of thick diamond films // *Inter. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 1998. v.16. p.207-216.
244. Polushkin V.M., Polyakov S.N., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Timofeev M.A., Tugarev V.A. Diamond film deposition by downstream DC glow discharge plasma chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* 1994. v.3. p.531-533.
245. Buckman S.J., Phelps A.V. / Jila Information Center Report No.27, University of Colorado, Boulder, Colorado. 1985.
246. McDaniel E.W., Flannery M.R. / U.S. Army missile research and development command. Technical report H-78-1. 1978. v. IV.
247. Hus H., Youssif F., Sen A., Mitchel J.B. Merged-beam studies of the dissociative recombination of H_3^+ ions with low internal energy // *Phys. Rev. A*. 1988. v.38. p.658-663.
248. Mul P.M., McGowan J. Wm. // *The Astrophysical Journal*. 1980. v.237. p.749.
249. Michels H.H., Hobbs R.H. Low temperature dissociative recombination of $e + H_3^+$ // *The Astrophysical Journal*. 1984. v.286. L27-L29.
250. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука. 2000. т. I. раздел II.4.5.
251. Mitchell J.B.A., Novotny O., LeGarrec J.L., Florescu-Mitchell A., Rebrion-Rowe C., Stolyarov A.V., Child M. S., Svendsen A., Ghazaly M.A.E., Andersen L.H. Dissociative recombination of rare gas hydride ions: II. ArH^+ // *J. Phys. B*. 2005. v.38. L175-L182.
252. Millar T.J., Farquhar P.R.A., Willacy P.K. The UMIST database for astrochemistry 1995 // *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 1997. v.121. p.139-185.
253. Burt J.A., Dunn J.L., McEwan M.J., Sutton M.M., Roche A.E, Schiff H.I. Some molecular-ion reaction of H_3^+ and the proton affinity of H_2^* // *J. Chem. Phys.* 1970. v.52. p.6062-6075.
254. Mitchell J.B.A. The dissociative recombination of molecular ions. // *Physics Reports (Review Section of Physics letters)*. 1990. v.186. p.215-248.
255. Yan C.-S., Mao H.-K., Li W., Qian J., Zhao Y., Hemley R.J. Ultrahard diamond single crystals from chemical vapour deposition // *Phys. Status Solidi (a)*. 2004. v.201. R24- R27.
256. Silva F., Bonnin X., Scharpf J., Pasquarelli A. MW analysis of PACVD diamond deposition reactor based on electromagnetic modelling // *Diam. Relat. Mater.* 2009. v.19. p.397-403.
257. Engelhardt A.G., Phelps A.V. Elastic and Inelastic Collision Cross Sections in Hydrogen and Deuterium from Transport Coefficients // *Phys. Rev.* 1963. v.131. p.2115-2128.
258. Kiefer J.H., Lutz R.W. Vibrational Relaxation of Hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1966. v.44. p.668-672.
259. Capitelli M., Celiberto R., Esposito F., Laricchiuta A., Hassouni K., Longo S. Elementary processes and kinetics of H_2 plasmas for different technological applications // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002. v.11 p. A7-A25.
260. Stone P.M., Kim Y.K., Desclaux J.P. Electron-impact cross sections for dipole- and spin-allowed excitations of hydrogen, helium, and lithium // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2002. v.107. p.327-337.
261. Petrov G.M., Petrova Ts. Formation of Negative Hydrogen Ions in a Ne- H_2 Hollow Cathode Discharge // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2002. v.22. p.573-605.
262. Yoon J.-S., Song M.-Y., Han J.-M., Hwang S.H., Chang W.-S., Lee B., Itikawa Y. Cross Sections for Electron Collisions with Hydrogen Molecules // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2008. v.37. p.913-931.
263. Linder F., Schmidt H. Rotational and vibrational excitation of H_2 by slow electron impact // *Z. Naturforsch. A*. 1971. v.26A. p.1603-1617.
264. Janev R.K., Reiter D., Samm U. Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas / *Instit. Plasmaphys., Forschungszentr. Julich GmbH, Rep. JUEL-4105*. 2003. 188 p.

265. Celiberto R., Janev R.K., Laricchiuta A., Capitelli M., Wadehra J.M., Atems D.E.. Cross section data for electron-impact inelastic processes of vibrationally excited molecules of hydrogen and its isotopes // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2001. v.77. p.161–213.
266. Nakamura Y. Electron swarm parameters in pure C₂H₂ and in C₂H₂-Ar mixtures and electron collision cross sections for the C₂H₂ molecule // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. v.43. 365201.
267. Kim Y.-K., Irikura K.K., Rudd M.E. et al., NIST: Electron-Impact Cross-Section Database, http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/EII_table.html
268. Janev R.K., Reiter D. Collision Processes of hydrocarbon species in hydrogen plasmas / Institut Plasmaphysik, Forschungszentrum Julich GmbH. Report JUEL-3996: I. The Methane Family. 2002. 47 p.
269. Janev R.K., Reiter D. Collision Processes of hydrocarbon species in hydrogen plasmas / Institut Plasmaphysik, Forschungszentrum Julich GmbH. Report JUEL-4005: II. The Ethane and Propane Families. 2002. 124 p.
270. Wood B.J., Wise H. Kinetics of hydrogen atom recombination on surfaces // *J. Phys. Chem.* 1961. v.65. p.1976-1983.
271. Harris S.J., Weiner A.M. Reaction kinetics on diamond: Measurement of H atom destruction rates // *J. Appl. Phys.* 1993. v.74. p.1022-1026.
272. Glass-Maujean M. Collisional Quenching of H(²S) Atoms by Molecular Hydrogen: Two Competitive Reactions // *Phys. Rev. Lett.* 1989. v.62. p.144-146.
273. Terazawa N., Ukai M., Kouchi N., Kameta K., Hatano Y., Tanaka K. De-excitation of H(²p) in a collision with a H₂ molecule // *J. Chem. Phys.* 1993. v.99. p.1637-1643.
274. Amorim J., Loureiro J., Baravian G., Touzeau M. Experimental and theoretical study of dissociation in the positive column of a hydrogen glow discharge // *J. Appl. Phys.* 1997. v.82. p.2795-2804.
275. Hemawan K.W., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Improved microwave plasma cavity reactor for diamond synthesis at high-pressure and high power density // *Diam. Relat. Mater.* 2010. v.19. p.1446–1452.
276. Sternschulte H., Bauer T., Schreck M., Stritzker B. Comparison of MWPCVD diamond growth at low and high process gas pressures // *Diamond Relat. Mater.* 2006. v.15. p.542-547.
277. Li X.L., Perkins J., Collazo R., Nemanich R.J., Sitar Z. Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD // *Diamond Relat. Mater.* 2006. v.15. p.1784-1788.
278. Elford M.T. The heat of dissociation of H₅⁺ derived from measurements of ion mobilities // *J. Chem. Phys.* 1983. v.79. p.5951-5959.
279. Jensen M.J., Bilodeau C., Safvan P., Seiersen K., Andersen L.H., Pedersen H.B., Heber O. Dissociative recombination of H₃O⁺, HD₂O⁺, D₃O⁺ // *The Astrophysical Journal*. 2000. v.543. p.764-774.
280. Teraji T. Chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond films // *Phys. Status Solidi (a) Appl. Res.* 2006. v.203. p.3324-3357.
281. Gu Y., Lu J., Grotjohn T., Schuelke T., Asmussen J. Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis // *Diamond Relat. Mater.* 2012. v.24. p.210–214.
282. Bogdan G., Nešládek M., D'Haen J., Maes J., Moshchalkov V.V., Haenen K., D'Olieslaeger M. Growth and characterization of near-atomically flat, thick homoepitaxial CVD diamond films // *Physica Status Solidi (a)*. 2005. v.202. p.2066-2072.
283. Bogdan G., K. De Corte, Deferme W., Haenen K., Nešládek M. Thick single crystal CVD diamond prepared from CH₄-rich mixtures // *Phys. Status Solidi (a)*. 2006. v.203. p.3063-3069.
284. Munjal H., Baluja K.L. Elastic and excitation processes of electron impact on C₃ using the R-matrix method // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. v.39. p.3185-3198.
285. Terentyev A., Scholz R., Schreiber M., Seifert G. Theoretical investigation of excited states of C₃ // *J. Chem. Phys.* 2004. v.121. p.5767-5776.
286. Halmova G., Gorfinkiel J.D., Tennyson J. Low-energy electron collisions with C₂ using the R-matrix method // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. v.39. p.2849-2860.

287. Ma J. Exploration of the gas phase chemistry in microwave activated plasmas used for diamond chemical vapour deposition / Ph. D. Thesis. University of Bristol. 2008.
288. Viggiano A.A., Ehlerding A., Arnold S.T., Larsson M. Dissociative recombination of hydrocarbon ions // *J. Phys. Conf. Series*. 2005. v.4. p.191-197.
289. Lombardi G., Benedic F., Mohasseb F., Hassouni K., Gicquel A. Determination of gas temperature and C₂ absolute density in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C₂ Mulliken system // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2004, v.13. p.375–386.
290. Richley J.C., Harvey J.N., Ashfold M.N.R. On the role of carbon radical insertion reactions in the growth of diamond by CVD Methods // *J. Phys. Chem. A*. 2009. v.113. p.11416-11422.
291. Curl R.F. On the formation of the fullerenes // *Phil.Trans.R.Soc.A*. 1993. v.343. p.19-32.
292. Terentyev A.V. Theoretical investigation of excited states of C₃ and pathways for the reaction C₃+C₃ ↔ C₆ / Ph.D. Thesis, TU Chemnitz. 2005.
293. Nazaré M.H., Neves A.J. (Eds.). Properties, Growth and Applications of Diamond, INSPEC, EMIS datareviews 26. Institute of Engineering and Technology. 2000.
294. Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul' A.Ya. (Eds.) Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond / NATO Science Series. part II. Springer. 2005. v.192.
295. Griffin J., Ray P.C. Role of Inert Gas in Low-Temperature Nano-diamond Chemical Vapor Deposition Process // *Nanotechnology*. 2006. v.17. p.1225-1229.
296. NIST Atomic Spectra Database. http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.
297. Hartmann P., Bohr S., Haubner R., Lux B., Wurzinger P., Griesser M., Bergmaier A., Dollinger G., Sternschulte H., Sauer R. Diamond growth with boron addition // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1998. v.16. p.223-232.
298. Krivchenko V.A., Lopaev D.V., Minakov P.V., Pirogov V.G., Rakhimov A.T., Suetin N.V. Study of Polycrystalline Boron-Doped Diamond Films by Raman Spectroscopy and Optical Absorption Spectroscopy // *Technical Physics*, 2007. v.52. p.1471-1474.
299. Rayar M., Supiot P., Veis P., Gicquel A. Optical emission study of a doped diamond deposition process by plasma enhanced CVD // *J. Appl. Phys.* 2008. v.104. 033304.
300. Schlegel H. B., Baboul A. G., Harris S. J. Potential surfaces for unimolecular and bimolecular gas phase reactions of BH_mCl_n calculated at the G-2 level of theory // *J. Phys. Chem.* 1996. v.100. p.9774-9779.
301. DiGiuseppe T. G., Estes R., Davidovits P. Boron Atom Reactions and Rate Constants with H₂O, H₂O₂ // *J. Phys. Chem.* 1982. v.86. p.260-262.
302. NIST Database, XIV Reaction data facility of <http://cccbdb.nist.gov>.
303. Garland N. L., Stanton C. T., Nelson H. H. Temperature dependence of the kinetics of the reaction BO+H₂ → HBO+H // *J. Chem. Phys.* 1991. v.95. p.2511-2515.
304. Brown R.C., Kolb C.E., Cho S.Y., Yetter R.A., Dryer F.L., Rabitz H. Kinetic Model for Hydrocarbon-Assisted Particulate Boron Combustion // *International Journal of Chemical Kinetics*. 1994. v.26. p.319-332.
305. Kiss J., Solymosi F. Adsorption of H₂O on clean and on boron-contaminated Rh surfaces // *Surf. Sci.* 1986. v.177. p.191-206.
306. Sakai S., Jordan K.D. Comment on the B + H₂O → BO + H₂ reaction // *J. Phys. Chem.* 1987. v.83. p.2293-2295.
307. Garland N.L., Stanton C.T., Fleming J.W., Baronavski A.P., Nelson H.H. BH reaction kinetics studied with a high-temperature reactor // *J. Phys. Chem.* 1990. v.94. p.4952-4956.
308. Nagase S., Ray N.K., Morokuma K. Reaction mechanism of hydroboration. Ab initio MO study on the C₂H₄ + BH₃ reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. v.102. p.4536-4537.
309. Wang X., Li Y., Wu Y.-D., Paddon-Row M.N., Rondan N.G., Houk K.N. Ab Initio Transition Structures for the Hydroborations of Alkenes and Alkynes by BH₃, CH₃BH₂ and (CH₃)₂BH // *J. Org. Chem.* 1990. v.55. p.2601-2609.
310. Pasternack L., Balla R.J., Nelson H.H. Study of reactions of BH₃ with CO, NO, O₂, C₂H₄ and H₂O using diode laser // *J. Phys. Chem.* 1988. v.92. p.1200-1203.

311. Fehlner T.P. On the fast addition reactions of BH_3 // *Int.J.Chem.Kin.* 1975 v.7 p.633-636
312. Linstrom P.J., Mallard W.G. (Eds) / *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899; <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 7, 2010).
313. Kawashima Y., Takeo H., Matsumura C. Microwave spectrum, structure, dipole moment, quadrupole coupling constants, and barrier to internal rotation of methoxyborane, CH_3OBH_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. v.116. p.23-32.
314. Cheesman A., Harvey J.N., Ashfold M.N.R. Computational studies of elementary steps relating to boron doping during diamond chemical vapour deposition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. v.7. p.1121-1126.

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*, Editors: J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. The Electrochemical Society, Paris, France. 1997. v. 97-32. 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*, Eds. J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. The Electrochem. Soc., Paris, France. 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. Popovich, 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 CH₃ radical formation in hot filament activated CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ 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 CH₄/N₂/H₂ and CH₄/NH₃/H₂ gas mixtures // Diamond and Related Materials. 2002. v.11. p.567-572.
- A19. Smith J.A., Wills J.B., Moores H.S., Orr-Ewing A.J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. Effects of NH₃ and N₂ additions to hot filament activated CH₄/H₂ 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/H₂ 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 CH₄/H₂ 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 C₂ 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/H₂ arc jet discharge // J. Appl. Phys. 2005. v.97. p. 113306-113320.
- A25. Rennick C.J., 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 B₂H₆/H₂ and B₂H₆/CH₄/H₂ 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/CH₄/H₂ 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/CH₄/H₂ gas mixtures: a generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth // J. Appl. Phys. 2006. v.100. 024301.

- A29. May P.W., Mankelevich Y.A., Harvey J.N., Smith J.A. Re-evaluation of the mechanism for UNCD deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures // *J. Appl. Phys.* 2006. v.99. 104907.
- A30. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J. Measurement and modelling of Ar/H₂/CH₄ 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. 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/H₂/CH₄ arc jet discharge CVD reactors I: inter-comparison of derived spatial variations of H atom, C₂ and CH radical densities // *J. Appl. Phys.* 2007. v.102. 063309.
- A32. May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modelling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size // *J. Appl. Phys.* 2007. v.101. 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. 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. 103305.
- A38. Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. v.105. 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 CH₄ and C₂H₂ interconversion in hydrocarbon/H₂ gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond // *J. Appl. Phys.* 2009. v.106. 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. 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 H₂ and CH₄/H₂ gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 2009. v.131. 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. 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. 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 B₂H₆/Ar/H₂ 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 B₂H₆/CH₄/Ar/H₂ Mixtures // *J. Phys. Chem. A*, 2010. v.114. 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 chemical vapor deposition diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model // *J. Appl. Phys.* 2010. v.108. 014905.
- A49. Richley J.C., Fox O.J.L., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A. Combined experimental and modeling studies of mw activated CH₄/H₂/Ar plasmas for microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond deposition // *J. Appl. Phys.* 2011. v.109. 063307.
- A50. Umemoto H., Funae T., Mankelevich Yu.A. Activation and Decomposition of N₂ 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 Materials*. 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., Khmelnskiy 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.