

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Манкелевича Юрия Александровича  
“Плазменно и термически стимулированное осаждение алмазных пленок:  
многомерные модели химических реакторов”, представленную на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук  
по специальности 01.04.08.- “ физика плазмы”

Интерес к синтезу алмазных материалов вызван их уникальными свойствами, в том числе – твердостью, теплопроводностью, высоким порогом электрического пробоя, высокой подвижностью носителей заряда и оптической прозрачностью. Одним из наиболее перспективных методов нанесения алмазных пленок в настоящее время является так называемое газозфазное химическое осаждение. В основе этого способа лежит активация углеродсодержащих смесей в камере реактора с последующим осаждением активных частиц на подложке. При этом поиск и оптимизация режимов работы реакторов обычно происходит эмпирически, без анализа механизмов, лежащих в основе исследуемых процессов. Наличие соответствующих моделей и расчетно-теоретическое исследование механизмов активации смесей и осаждения алмазных пленок позволило бы существенно продвинуться в практических вопросах при создании алмазных материалов. Диссертационная работа Ю.А. Манкелевича как раз и посвящена разработке компьютерных моделей этих процессов для реакторов с активацией газовых смесей на основе горячей нити, дугового плазматрона, разряда постоянного тока и СВЧ разряда. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Ю.А. Манкелевича не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, шести глав, списка основных результатов работы, списка использованных источников и списка работ по теме диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, и дано краткое изложение содержания диссертационной работы.

Первая глава представляет собой обзор исследований по моделированию процессов в реакторах газозфазного химического осаждения алмазных пленок. При этом рассматриваются реакторы с активацией смесей горячей нитью, дуговым плазматроном, разрядом постоянного тока и сверхвысокочастотным разрядом. Особое внимание уделено механизмам роста пленок в этих реакторах. Также приведены экспериментальные результаты, которые использовались ранее для проверки существующих теоретических моделей.

Вторая глава посвящена изучению активации различных газовых смесей в реакторах газозфазного химического осаждения алмазных пленок с горячей нитью. Для

этого в работе разработаны 2D и 3D компьютерные модели, позволяющие согласованным образом учитывать газофазные химические реакции, реакции на поверхности горячей нити и подложки, а также процессы переноса в газовой среде. Численное моделирование на основе развитых моделей позволило выявить основные процессы, приводящие к осаждению алмазных пленок в условиях конкретных реакторов. В частности, была показана важная роль радикалов  $C_nH_x$  и атомов H, которые образуются в объеме или на поверхности нити и, диффундируя к подложке, определяют скорость роста и свойства алмазных пленок. Было показано, что концентрации радикалов могут иметь неравновесные распределения в пространстве, что находится в согласии с имеющимися измерениями. Также были объяснены наблюдаемые в экспериментах зависимости концентрации активных частиц от температуры нити, давления газовой смеси и других параметров задачи.

В конце второй главы рассмотрены процессы в реакторе для смесей с азотом или борсодержащими соединениями. Эти вопросы в настоящее время приобретают особую актуальность из-за необходимости легирования алмазных пленок. Было исследовано влияние азота и соединений бора на процессы в газовой фазе и на поверхности. Важно, что развитые в работе модели были оттестированы на многочисленных экспериментальных данных. Последнее существенно повышает надежность расчетов. Численное моделирование показало, что при добавлении азота его атомы из-за химических реакций приводят к уменьшению концентрации углеводородов в объеме, что может существенно сказаться на скорости роста алмазных пленок.

В третьей главе приведены результаты исследования каталитической диссоциации молекул водорода и азота на поверхности горячей нити. Эти процессы играют важную роль в реакторах газофазного химического осаждения с горячей нитью. Хотя процессы такого типа давно исследуются, ряд наблюдаемых в эксперименте закономерностей к моменту выполнения работы оставались необъясненными. В работе была предпринята успешная попытка для объяснения этих эффектов. Сделать это удалось на основе предложенного двухступенчатого механизма диссоциации, который существенно влияет на профили атомов вблизи нити. В результате было достигнуто хорошее согласие с экспериментом для водорода. Похожие зависимости были получены и в случае азота с поправкой на большее значение энергии диссоциации этой молекулы.

Поверхностные реакции оказались важными также и для формирования распределения молекул азота по колебательным состояниям. В работе на основе численного моделирования было установлено, что вблизи горячей нити оказывается относительно мало молекул в первом колебательном состоянии, и относительно много их

в холодных областях вдали от нити.

В четвертой главе излагаются результаты 2D моделирования активации газовых смесей для осаждения алмазных пленок с помощью дугового плазматрона. Отличительной особенностью этого случая является необходимость одновременно рассматривать химические процессы в объеме и на поверхности, расширение и распад дуговой плазмы и перенос за счет излучения в широком диапазоне изменения газовой температуры. Эти трудности были преодолены при моделировании осаждения алмазных пленок для условий бристольского реактора. При этом было показано, что в рассматриваемых условиях реализуются ударная волна и достаточно сложные гидродинамические течения. Из-за наличия градиентов давления становится важной бародиффузия, которая приводит к пространственному разделению атомов H и Ar. Этот эффект ранее был зафиксирован экспериментально и объяснен в данной работе. Также на основе сложной ионной кинетики удалось объяснить наблюдаемое в эксперименте уменьшение концентрации возбужденных атомов H при увеличении расхода молекулярного водорода. С помощью развитой модели и численного моделирования были определены источники и других парадоксальных экспериментальных результатов, в частности – увеличение плотности электронов при добавлении в смесь метана, которое одновременно приводило к радиальному поджатию распределения заряженных частиц. Было получено согласие между расчетами и экспериментами для пространственных распределений концентраций CH, C<sub>2</sub> и ряда других компонентов применительно к бристольскому и менее мощному стэнфордскому реакторам.

Пятая глава посвящена изучению активации смесей в реакторах разрядом постоянного тока. За основу при моделировании взят реактор, разработанный в ОМЭ НИИЯФ МГУ. Здесь, несмотря на высокую газовую температуру, плазма является сильнонеравновесной, а нагретые электрическим полем электроны имеют немаксвелловское распределение по энергиям. Это распределение определялась достаточно традиционным образом с помощью численного решения уравнения Больцмана в двучленном приближении. Пространственное распределение электрического поля находилось из уравнения сохранения полного электрического тока. Было показано, что при не слишком высоких газовых температурах одним из основных каналов разрушения молекул водорода становится диссоциация электронным ударом. Нарботка атомов H приводит к разложению углеводородов и формированию потоков радикалов на подложку, что необходимо для роста алмазных пленок. Результаты моделирования, прежде всего – в отношении скорости осаждения алмазных пленок, находятся в соответствии с наблюдениями. Расчеты при варьировании расстояния между электродами и других

входных параметров выявили ряд особенностей активации смеси и разрядных характеристик в рассматриваемых условиях.

В шестой главе приведены результаты исследований активации различных смесей СВЧ разрядом для осаждения алмазных пленок. Перспективность такого подхода связана с отсутствием поверхности (электроды, нить, стенка камеры), которая могла бы служить источником загрязнения. При этом электроны нагреваются СВЧ волной и, как и в случае разряда постоянного тока, оказываются сильнонеравновесными. Свойства плазмы СВЧ разряда близки к свойствам плазмы разряда постоянного тока. Для облегчения моделирования электрическое поле в разряде определялось не из уравнений Максвелла, а из условия поглощения заданной мощности в некотором эмпирически определяемом объеме. Были определены основные механизмы рождения и гибели заряженных частиц, а также каналы перераспределения вкладываемой в разряд энергии в изучаемых условиях. При этом основным каналом наработки атомов Н является термическая диссоциация, поскольку большая часть вложенной энергии идет, в конечном счете, в тепло. Моделирование показало, что в реакторе образуются три разные зоны, отличающиеся не только по величине температуры и доли атомов Н, но и по доминирующим химическим реакциям в них.

Результаты расчета на основе модели, развитой в предыдущих главах и дополненной описанием характеристик СВЧ разряда, сравнивались с многочисленными экспериментальными данными. Было получено хорошее согласие с экспериментом для пространственных профилей концентраций СН, С<sub>2</sub>, возбужденных атомов Н и для ряда других параметров реактора. Важное для практики значение имеют расчеты применительно к смесям с инертными газами. Было показано, что добавление аргона существенно сказывается на вкладываемой мощности, средней энергии электронов и степени диссоциации водорода. На основе расчетов сделан вывод о том, что ранее господствовавшая теория роста пленок является ошибочной. Согласно этой теории, основным компонентом, поток которого на подложку обеспечивает нанесение пленки, являются молекулы С<sub>2</sub>. В работе показано, что это утверждение не соответствует действительности, и что более вероятным кандидатом на эту роль является метил.

Также важным для приложений является исследованный в конце шестой главы вопрос об активации смесей с добавкой борсодержащих веществ. Последнее позволяет встраивать атомы бора в решетку алмаза. Интересно, что добавление бора, хотя и не сказывается на основных параметрах плазмы, но приводит к заметному изменению свечения газа в реакторе, что связано с хемолуминесценцией. Численное моделирование позволило проследить за основными превращениями борсодержащих компонентов в

плазме, приводящих к нанесению легированных бором алмазных пленок.

В заключении приведены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

По представленной работе можно сделать следующие замечания.

1. Описание химических превращений в смесях с углеводородами выполнено на основе кинетической схемы GRI Mech 3.0, которая достаточно надежно оттестирована при температурах газа более 1000 К. Есть серьезные основания считать, что эта схема не годится при меньших температурах. Имело бы смысл сделать оценку того, как неточность схемы при малых температурах может сказаться на основных выводах работы.

2. При активации смесей разрядом постоянного тока последний в рассматриваемых условиях часто оказывается стратифицированным. Этот эффект в работе не рассматривается. Насколько данный эффект может повлиять на результаты работы?

3. При моделировании реакторов с активацией смеси разрядом постоянного тока и СВЧ разрядом энергетическое распределение электронов и их эффективная температура определялись из численного решения уравнения Больцмана. В этих расчетах не учитывалось влияние повышенной газовой температуры на электронные характеристики. Тем самым эффективная температура электронов занижалась на величину, близкую к температуре газа. Это при определенных условиях может заметно повлиять на скорости пороговых электронных процессов и некоторые другие величины.

В целом замечания не затрагивают основных выводов работы, выполненной на высоком научном уровне. Новизна и обоснованность выводов не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием надежных расчетно-теоретических методов, верифицированных вычислительных методик и хорошим согласием с многочисленными экспериментальными данными.

Материал диссертации изложен ясно, диссертация хорошо структурирована и оформлена.

Результаты диссертационной работы достаточно полно опубликованы в журналах из перечня ВАК РФ. Работа в целом является законченным исследованием, направлена на решение важной и актуальной задачи и выполнена на высоком научном уровне. Полученные новые результаты будут полезны при оптимизации процессов нанесения алмазных пленок в существующих реакторах и при проектировании новых установок.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация удовлетворяет всем требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ и требованиям п.п. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24

сентября 2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Сам же автор, Манкелевич Ю.А., заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08. – физика плазмы.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук,  
профессор



/Н. Л. Александров/

ЗАВЕРЯЮ  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
УЧЕНОГО СОВЕТА МФТИ  
Ю. И. СКАЛЬКО

