

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Манкелевича Юрия Александровича "ПЛАЗМЕННО И ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК: МНОГОМЕРНЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ", представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Низкотемпературная плазма в настоящее время является основой многих перспективных технологий, а в микроэлектронике это основной метод производства современных микро- и нанoeлектронных приборов. Она является одним из основных способов активации процессов получения монокристаллических алмазов и поликристаллических алмазных пленок. Несмотря на многолетнюю историю развития таких процессов и большой объем экспериментальных и расчетных данных, для полного понимания физики и химии таких процессов имеющихся данных недостаточно. Отсутствие таких фундаментальных сведений сдерживает развитие и оптимизацию технологий. Большое значение в исследованиях механизмов роста алмазов и получения пленок придается моделированию. Это естественно, поскольку диагностика дает ограниченный набор данных и только совместное использование экспериментальных и расчетных подходов позволяет получать надежные результаты и исследовать механизм процессов. Задача моделирования сложна, так как требует самосогласованного подхода к описанию физических и химических явлений в неравновесных условиях, учета электродинамики плазмы, кинетики заряженных и нейтральных частиц с учетом возбуждения внутренних степеней свободы тяжелых частиц, тепло- и массопереноса, газодинамики, а также гетерогенности системы. Кроме того, для описания имеющихся экспериментальных результатов требуется использование 2D и 3D моделей. Большое количество используемых экспериментальных установок, условий и газовых смесей еще более усложняет задачу моделирования. Решению этих задач и посвящена диссертация Ю.А. Манкелевича. Нужно заметить, что кроме плазменного осаждения алмазных пленок в диссертации детально рассмотрен и традиционный способ получения таких покрытий при активации среды горячей нитью (это отражено и в названии диссертации). Автор является известным специалистом в области моделирования процессов осаждения алмазных пленок. В диссертации обобщены результаты исследований автора за почти 20 лет работы в этой области. Тема диссертационной работы, несомненно, актуальна.

Диссертация состоит из Введения, шести глав и Заключения. Объем диссертации составляет 315 стр., включая 107 рисунков, 28 таблиц и список литературы из 314 наименований.

Во введении дана краткая справка о развитии работ в области осаждения алмазных покрытий, описаны объекты исследования, сформулированы цели, актуальность, научная новизна, практическая ценность и основные положения диссертации, выносимые на защиту, дана оценка личного вклада автора, представлена практическая ценность работы и структура диссертации.

В первой главе дан подробный обзор публикаций, связанных с изучением роста алмазов в установках с накаливаемой нитью, дуговых разрядах, разрядах постоянного тока и СВЧ разряда. Анализируются работы по моделированию процесса осаждения алмаза в таких условиях, известные и спорные результаты, а также нерешенные проблемы моделирования. Это раздел диссертации с одной стороны демонстрирует прекрасное знание материала

автором. С другой стороны он позволяет понять актуальность задач диссертации и место исследований автора в мировом научном процессе.

Структурно диссертация может быть разделена на 2 части: вторая и третья главы связаны с провесами осаждения алмазов в среде, активированной нагреваемой проволокой; четвертая, пятая и шестая главы связаны с активацией среды разрядами разных типов. Работа ведется в тесном сотрудничестве с Бристольским университетом и в ряде случаев моделировались процессы в установках этого университета.

Во **второй главе** описаны результаты 2D и 3D моделирования активации осаждения алмазных пленок горячей нитью в реакторах различных конструкций при давлениях, меньших 100 Торр. Описаны принципы построения таких реакторов, разработанные модели и методы решения уравнений, составляющих модели, реакции на поверхности подложки и известные механизмы роста алмазных пленок в газовой смеси водорода с малой добавкой метана. Показано, что основными частицами, определяющими рост пленок, являются атомы H и метильный радикал CH_3 . Это важно, поскольку именно концентрациям этих частиц в объеме и вблизи подложки будет уделено основное внимание при анализе результатов расчетов. Показано, что использование 3D модели позволяет более корректно описать эксперимент, в частности, учесть тепло и массоперенос вдоль нити. Для управления процессом осаждения пленок можно изменять температуру нити, давление, расстояние от нити до подложки (расстояние между нитями в многонитевом реакторе). Все эти возможности исследованы автором на основе моделирования. Это позволяет определить оптимальные условия эксперимента.

В этой же главе рассмотрены процессы в более сложных смесях, содержащих азот и бор. Представлены результаты экспериментов, показывающих, что добавление азота не приводит к изменению характеристик процесса, и он является инертной добавкой. Добавление NH_3 оказывает существенное влияние на процесс, в частности уменьшает температуру нити при постоянной мощности нагрева. Это связывается автором с увеличением коэффициента черноты нитридизированной поверхности нити и увеличением потерь на излучение. Учет влияния добавки NH_3 на каталитическую активность нити в производстве водорода учитывался введением полуэмпирической формулы. Проведены расчеты зависимостей концентраций компонент среды от концентрации добавки и температуры нити. Определены ключевые реакции. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов.

Рассмотрено моделирование осаждения алмазов в среде, содержащей бор, что важно для получения полупроводника p-типа. Моделирование такой системы затруднено недостаточностью данных о коэффициентах скоростей процессов. Автором было предпринято специальное исследование для составления кинетической схемы процессов и определения коэффициентов скоростей реакций, не противоречащих экспериментальным данным. Проведены расчеты, дающие потоки радикалов на подложку.

Третья глава посвящена рассмотрению важнейшей стадии процесса осаждения алмаза в системах с горячей нитью, а именно процессам каталитической диссоциации молекул (водород и азот) на поверхности нити. Описаны основные экспериментальные результаты, характеризующие каталитическую активность нагретой проволоки и ее зависимость от температуры и давления. Представлен двухступенчатый механизм диссоциации водорода, предложенный в публикации с участием автора, а также аналитический подход для описания распределений температуры и концентрации атомов H у нити. Это позволило впервые объяснить известные данные о зависимости скорости каталитической диссоциации водорода от давления и температуры нити и известный факт того, что энтальпия образования атомов в таком процессе в два раза меньше энергии связи в изолированной молекуле. Рассмотрена роль колебательно-возбужденных молекул водорода.

Аналогичные механизмы рассмотрены для случая каталитической диссоциации молекул азота на поверхности нити.

Таким образом, в первых главах представлена исчерпывающая на сегодняшний день информация об осаждении алмазов в системе с нагретой нитью и большое внимание уделено описанию каталитических процессов на ней. Следующие главы посвящены исследованию процесса осаждения алмазов при активации среды плазмой разных типов разряда.

В четвертой главе проведено двумерное моделирование процесса осаждения алмазов в реакторе, где углеводородсодержащая газовая среда активируется расширяющейся плазменной струей послесвечения дугового плазмотрона. Для моделирования эта задача оказалась очень сложной, поскольку необходимо знать параметры дуговой плазмы, которые являются граничными условиями для модели. Такие данные отсутствовали, и автором совместно с коллегами из Бристольского университета был разработан и реализован аналитический подход к определению необходимых параметров. Он основан на калориметрических измерениях в охлаждающем контуре в предположении истечения через критическое сопло равновесной плазмы аргона и аргон-водородной плазмы при давлениях, превышающих атмосферное.

Двумерная самосогласованная модель включает в себя газодинамический блок, блок плазмохимической кинетики и блок процессов на подложке. Задача решается при цилиндрической симметрии. Совместно решаются транспортные уравнения сохранения массы, энергии, импульсов и компонент смеси. Из-за больших перепадов давления учитывалась бародиффузия. Для заряженных компонент использовалось приближение амбиполярной диффузии. Реакционный механизм (табл.4.1) включает 194 реакции для нейтральных и заряженных частиц. Учитывался перенос резонансного излучения атома водорода. Расчеты проводились для реакторов двух исследовательских групп, отличающихся мощностью дуги. Были получены стационарные пространственные распределения компонент газовой среды и газодинамических параметров в зоне реактора и над подложкой. Модель тестировалась сравнением рассчитанных и измеренных концентрации CH и $\text{C}_2(\text{a})$. В этом разделе приведено много интересных результатов. Это и влияние метана на профили компонент, и увеличение концентрации электронов в области максимума, и картины конверсии углеводородов в условиях резких градиентов температуры и концентраций, и краткая схема основных превращений углеводорода в различных зонах реактора, индикация того, что в условиях такого реактора основными компонентами для роста алмазных пленок могут быть C и CH (CH_3 и CH_2 в дуге меньшей мощности), и многое другое.

В главе 5 приведены результаты двумерного самосогласованного моделирования осаждения алмазов в достаточно мощном разряде постоянного тока (> 1 кВт), разработанном в ОМЭ НИИЯФ МГУ. Подложка располагается на аноде. Система неравновесна, и скорости процессов с участием электронов рассчитывались с помощью уравнения Больцмана в двухчленном приближении. Плазма считалась квазинейтральной, кроме приэлектродных областей. В уравнениях баланса использовалось приближение амбиполярной диффузии. Решаемая система состоит из блока уравнений сохранения массы, импульсов, энергии и компонент смеси, блока плазмохимической кинетики, блока расчета электрического поля и блока процессов на поверхности подложки. Кроме H/C смесей исследовалась смесь H/C/O . При изменении состава смеси неизменным поддерживался ток разряда. Из интересных результатов моделирования отмечу рост степени диссоциации водорода и температуры при добавлении метана и неизменном токе разряда (последнее важно, поскольку при сохранении напряжения на разряде зависимость будет другой), Это связывается с изменением основного иона и изменением мощности разряда. Важным является и расчет потоков радикалов на подложку.

Глава 6 (самый большой раздел диссертации) посвящена двумерному моделированию процессов осаждения алмазов в реакторе на базе СВЧ разряда резонаторного

типа в смесях, содержащих H_2 , CH_4 , инертные газы, B_2H_6 . Подробно описана модель. Она не является полностью самосогласованной, поскольку из-за сложности моделирования автор отказался от решения уравнений Максвелла в пользу более детального описания плазмохимических процессов. Поэтому, кроме поглощенной плазмой мощности, задается объем плазмы, определенный в экспериментах. Все остальные параметры разряда (пространственные распределения температуры газа и электронов, концентраций нейтральных и заряженных тяжелых частиц и электронов) находятся самосогласованно. Результаты по возможности сопоставляются с экспериментальными данными. Важно отметить, что при сравнении результатов расчетов с результатами экспериментов автором анализируется не только погрешность расчетов, но и экспериментов (в частности, демонстрация режима насыщения в лазерных измерениях температуры возбужденного водорода и связанного с этим отличия от результатов расчетов). Важными и интересными являются результаты энергетическому балансу плазмы, по механизмам и пространственным областям конверсии углеводородов, влияние доли метана и СВЧ мощности на характеристики процесса, влияние добавок других газов, демонстрация того, что доминирующим радикалом над подложкой является метильный радикал, и др. Самостоятельную ценность представляют таблицы реакций с коэффициентами скоростей и скоростями реакций.

Диссертация написана четко. Результаты расчетов сопоставляются с известными расчетными и экспериментальными данными. Работа производит очень хорошее впечатление и потому, что она физична по сути, поскольку все полученные результаты обсуждаются, следствием чего является ответ на вопрос: «Почему получилось так, а не иначе?». Все главы диссертации заканчиваются выводами, что способствует лучшему представлению результатов работы.

Отметим некоторые недостатки, которые носят, в основном формальный характер.

1. В тексте по ошибке излучение молекулярных полос C_2 и CN называется излучением молекулярных линий.
2. На графиках, где есть экспериментальные результаты желательно было бы показать их погрешности.
3. Есть некоторое несоответствие в описании плазмы в Гл. 6: с одной стороны говорится, что ФРЭЭ не максвелловская и по ней находятся соответствующие моменты электронного газа. С другой стороны, в расчетах фигурирует температура электронов.

Отмеченные недостатки не изменяют положительного впечатления о работе.

Диссертация свидетельствует о проведении огромной работы, результатом которой явилось решение ряда важных фундаментальных проблем, связанных с моделированием процесса осаждения алмазных пленок в неравновесной низкотемпературной плазме в различных разрядах. Это определяет и практическую направленность работы, поскольку результаты могут использоваться для решения прикладных задач. Нужно отметить и то, что все коды написаны автором. Текст диссертации содержит большой экспериментальный и расчетный материал аналитически обобщенный, что представляет большой интерес для специалистов не только в области получения алмазных покрытий, но в плазмохимии. Хотелось бы, чтобы этот материал стал общедоступным и пожелать автору пожелать оформить его в виде монографии.

Основное содержание работы содержится в 47 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, в 8 статьях в сборниках и трудах российских и международных конференций. Личный вклад автора в представленные материалы является определяющим.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области физики и применения

низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИПФ РАН, ИРЭ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МРТИ РАН, ФИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ФГУП «Исток» и др.). Результаты работы докладывались на Всероссийском семинаре «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы» им. Л.С. Полака в ИНХС РАН (№ 424 28 октября 2013 г.) и получили поддержку участников.

Считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ и требованиям п.п. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор, Манкелевич Юрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией плазмохимии и
физикохимии импульсных процессов
ИНХС РАН

Ю.А. Лебедев

Подпись д.ф.м.н. Ю.А. Лебедева удостоверяю.
Ученый секретарь ИНХС РАН
кандидат химических наук

И.С. Калашникова