

УДК 533; 54.057

ОПТИЧЕСКИЕ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ПОТОКЕ ПЛАЗМЫ СВЧ-РАЗРЯДА В УСЛОВИЯХ ГАЗОСТРУЙНОГО СИНТЕЗА АЛМАЗА

А. А. Емельянов, В. А. Пинаев, М. Ю. Плотников,
А. К. Ребров, Н. И. Тимошенко, И. Б. Юдин

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
E-mails: alemelyanov@gmail.com, pinaev_vadim@mail.ru, plotnikov@itp.nsc.ru,
rebrov@itp.nsc.ru, vika@itp.nsc.ru, yudinib@gmail.com

Представлены результаты оптического и газодинамического исследования плазмы СВЧ-разряда в условиях газоструйного синтеза алмаза и проведен их анализ с целью определения температуры и состава смеси в разрядной камере для дальнейшей оптимизации метода. Исследовано влияние расхода подаваемой газовой смеси на макропараметры потока смеси газа на выходе из разрядной камеры. Измеренные в разрядной камере значения давления и температуры использованы для численного анализа состава смеси в зависимости от расхода подаваемого газа. Показано, что состав смеси на выходе из разрядной камеры коррелирует со скоростью синтеза алмазных структур.

Ключевые слова: газоструйный синтез алмаза, микроволновая плазма, оптическая эмиссионная спектроскопия, газодинамические измерения.

DOI: 10.15372/PMTF20220306

Введение. Микроволновое излучение широко используется при газофазном осаждении алмазных покрытий для активации газовых смесей, содержащих водород и углерод. Исследованию этого метода синтеза алмаза посвящено большое количество работ (см., например, [1–3]). Как правило, над подложкой формируется плазменное облако для активации молекул газа, из компонентов которого на поверхности подложки синтезируются алмазные кристаллы. В настоящее время развивается метод газоструйного осаждения [4–6], в котором сверхзвуковая струя используется для доставки активированных в разрядной камере компонентов к подложке, расположенной в камере осаждения. В [6] показано, что при использовании этого метода возможно достижение больших скоростей осаждения алмаза. В работах [7, 8] проведен численный анализ течений смесей газов, формирующихся в условиях газоструйного осаждения. В работах [5, 9, 10] с помощью численных методов изучаются способы оптимизации процесса формирования микроволновой плазмы в рассматриваемой конфигурации. В [11, 12] представлены результаты детального исследования синтезированных газоструйным методом алмазных структур.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031800218-5 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-19069).

© Емельянов А. А., Пинаев В. А., Плотников М. Ю., Ребров А. К.,
Тимошенко Н. И., Юдин И. Б., 2022

В настоящее время известно, что процесс образования алмаза определяется концентрацией атомарного водорода и продуктов разложения метана (прежде всего CH_3) вблизи поверхности подложки. Образование данных компонентов происходит в реакторе при возбуждении смеси газов в СВЧ-разряде и термическом разложении водорода и метана. В настоящей работе представлены результаты спектроскопического исследования плазмы СВЧ-разряда в условиях газоструйного осаждения алмаза и проведен их анализ с целью определения температуры газа и компонентов смеси в реакторе для дальнейшей оптимизации метода. Также рассматривается возможность оценки температуры по методике, основанной на газодинамическом балансе потока активированного газа [6].

1. Методика газоструйного синтеза алмаза. На рис. 1,а представлена схема реактора для газоструйного синтеза алмазных структур с использованием СВЧ-разряда для активации газов. Смесь газов-предшественников ($\text{H}_2 + \text{CH}_4$) поступает через канал 8 в разрядную камеру 4, где под действием излучения антенны магнетрона 2 формируется плазменное облако над входом в сопло 5. Активированный в плазменном облаке газ через звуковое сопло 5 диаметром 2 мм (рис. 1,б) истекает в камеру осаждения к подложке 6, где происходит синтез алмазных структур из активированных компонентов смеси. В данной схеме использован модифицированный магнетрон для бытовых микроволновых печей с форсированной мощностью до 3 кВт на частоте, равной 2,45 ГГц. Расход водорода варьировался в диапазоне $4000 \div 10\,000$ н.см³/мин при нормальных условиях (давление 10^5 Па, температура 273 К), расход метана обычно составлял 1 % расхода подаваемого водорода.

Важными параметрами, определяющими качество и скорость синтеза алмазных структур, являются состав исходной смеси, давление и температура в разрядной камере, мощность СВЧ-источника, температура подложки. Соотношение расходов потоков атомарного водорода и фрагментов разложения метана, натекающих на подложку, является определяющим при синтезе алмазных структур [1–3].

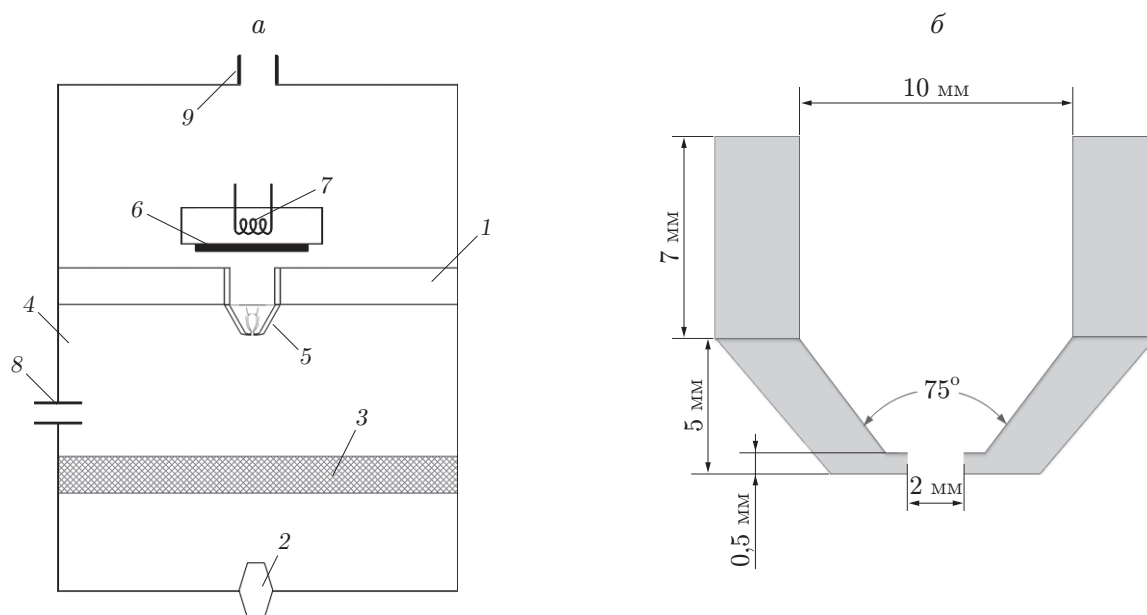


Рис. 1. Схемы реактора (а) и используемого сопла (б):

1 — стенка корпуса реактора, 2 — антенна магнетрона, 3 — перегородка из диэлектрика, 4 — разрядная камера, 5 — конусообразное сопло, 6 — подложка, 7 — нагреватель подложки, 8 — канал подачи смеси газов, 9 — канал для вакуумной откачки

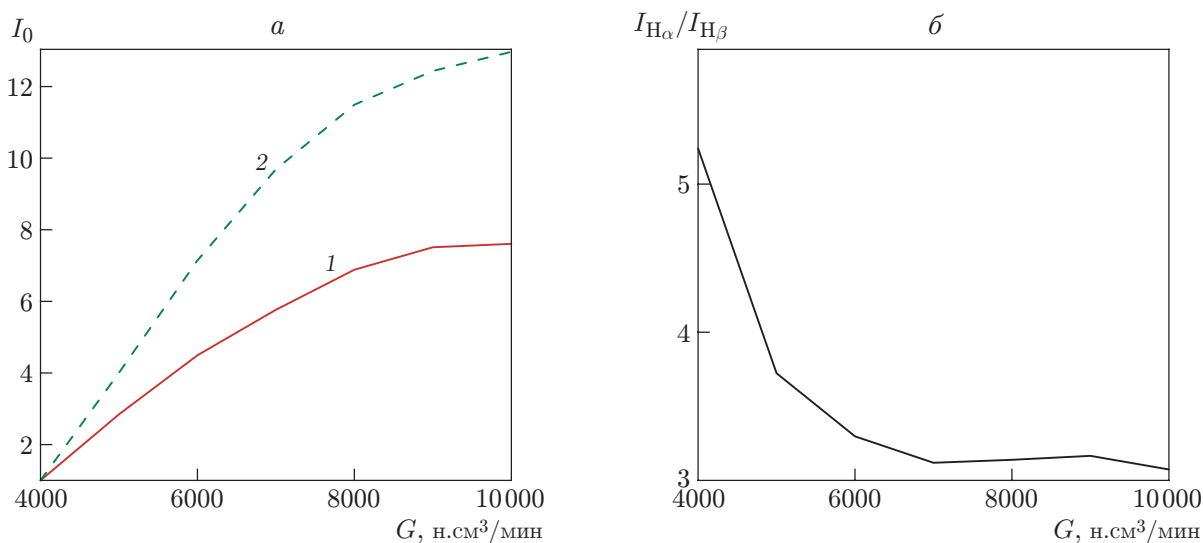


Рис. 2. Зависимости нормированной интенсивности I_0 водородных линий H_α (1), H_β (2) (а) и отношения интенсивностей I_{H_α}/I_{H_β} (б) от расхода водорода G

2. Спектроскопические измерения в потоке плазмы СВЧ-разряда. Методом оптической эмиссионной спектроскопии были выполнены исследования плазмы СВЧ-разряда. Регистрация излучения разряда вблизи поверхности сопла 5 (см. рис. 1, а) осуществлялась через кварцевое окно в разрядной камере с помощью оптического волновода, соединенного со спектрометром Avantes AvaSpec 2048 FT, имеющим дифракционную решетку 1200 шт./мм и разрешение 0,18 нм в спектральном диапазоне 350 ÷ 600 нм, а также дифракционную решетку 600 шт./мм и разрешение 0,4 нм в спектральном диапазоне 600 ÷ 1000 нм.

Зависимости нормированной интенсивности излучения в СВЧ-разряде линий атомарного водорода H_α и H_β от расхода водорода представлены на рис. 2, а. Для нормирования соответственно использованы значения интенсивностей линий атомарного водорода H_α и H_β , измеренные для расхода 4000 $\text{н.см}^3/\text{мин}$. Видно, что при увеличении расхода водорода с 4000 до 7000 $\text{н.см}^3/\text{мин}$ интенсивность излучения водородных линий растет. Однако дальнейшее увеличение расхода приводит к замедлению роста интенсивности излучения и в конечном счете к некоторому насыщению, а также к росту давления в разрядной камере (см. рис. 2, а). Интенсивность излучения линии I_{ki} можно представить в виде

$$I_{ki} = C_{ki} n_e n_H e^{-E_k/(kT_e)}, \quad (1)$$

где C_{ki} — некоторая константа; n_e — концентрация электронов; n_H — концентрация атомов водорода; E_k — энергия верхнего состояния, переход от которого приводит к излучению линии; T_e — температура электронов. Если возбуждение атомов водорода происходит в основном в результате прямого электронного удара, то начальный рост интенсивности излучения H_α и H_β может быть обусловлен двумя процессами: 1) увеличением концентрации электронов вследствие повышения давления в СВЧ-разряде [13]; 2) увеличением концентрации атомарного водорода n_H вследствие нагрева газа при увеличении частоты столкновений электронов с нейтральными частицами. Например, в работах [14, 15] с помощью актинометрического метода показано, что при увеличении давления в диапазоне 60 ÷ 180 Торр концентрация атомарного водорода повышается практически на порядок. Таким образом, эти два процесса способствуют росту интенсивности линий H_α и H_β (см. (1)).

На рис. 2,б представлено отношение абсолютных интенсивностей излучения H_β и H_α , свидетельствующее согласно формуле (1) о падении температуры электронов в разряде при увеличении расхода водорода. Поскольку интенсивность излучения линии I_{ki} экспоненциально зависит от температуры электронов, которая уменьшается с увеличением давления в разрядной камере, рост интенсивности линий H_α , H_β замедляется (см. рис. 2).

При добавлении метана в водородную плазму СВЧ-разряда интенсивности H_α и H_β резко увеличиваются (приблизительно в три раза при концентрации метана 1 %). В соответствии с результатами работ [16–18] можно утверждать, что добавление метана в водородную плазму приводит к появлению большого количества радикалов C_2H_2 , концентрация которых может превышать текущую концентрацию метана. С учетом того что потенциал ионизации радикала C_2H_2 (11,4 эВ) меньше потенциала ионизации метана (14,25 эВ) и молекулярного водорода (15,43 эВ), добавление даже малого количества метана существенно повышает скорость ионизации подаваемой в камеру газовой смеси, увеличивая тем самым концентрацию электронов в СВЧ-разряде. Соответственно скорость возбуждения водородных линий H_α и H_β увеличивается. Следует отметить, что в отличие от случая, когда увеличение интенсивности излучения этих спектральных линий обусловлено увеличением концентрации атомарного водорода n_H , например при увеличении давления в разрядной камере, добавление метана в плазму разряда не приводит к существенному увеличению величины n_H [14]. Следовательно, увеличение интенсивности излучения водородных линий определяется исключительно плотностью электронов.

Температура газа измерялась по спектру излучения вращательной структуры полосы (0–0) перехода $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ молекулы C_2 . Для этого рассчитывались длины волн и соответствующие интенсивности излучения линий трех подветвей R , P , Q , после чего каждая линия локализовалась в заданном спектральном диапазоне с помощью экспериментально измеренной аппаратной функции используемого в работе спектрального прибора. Измерение аппаратной функции осуществлялось путем измерения профиля (587,5 нм) линии гелия в фарадеевом темном пространстве тлеющего разряда. Измеренный спектр излучения (0–0) полосы Свана аппроксимировался с помощью метода наименьших квадратов. Путем варьирования величины вращательной температуры достигалась лучшая аппроксимация и таким образом определялась температура плазмы в разряде. Погрешность определения вращательной температуры состояния $d^3\Pi_g$ составляла 10 %. Используемый в работе метод более подробно описан в работах [19, 20].

3. Влияние давления, расхода и состава смеси на температуру в разрядной камере. Разложение водорода в рассматриваемых условиях происходит в основном за счет термической диссоциации [9, 10], поэтому данные о температуре плазмы очень важны для определения оптимальных условий осаждения алмазных структур. В [6, 7] предложена методика оценки температуры, основанная на газодинамическом балансе потока активированного газа. Температуру торможения T_0 можно вычислить из балансного газодинамического соотношения

$$T_0 = \gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \frac{m P_0^2}{R G^2} S_*^2, \quad (2)$$

где G — массовый поток газа в разрядную камеру; γ — показатель адиабаты газовой среды в критическом сечении; m — молекулярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная; P_0 — давление в разрядной камере (давление торможения); S_* — площадь критического сечения. Массовый расход газа и давление в разрядной камере можно измерить достаточно точно. При заданном расходе и измеренном давлении можно определить приближенное значение температуры торможения T_0 , подобрав с помощью итераций коэффициент адиабаты γ и массу m для получаемой смеси газов [6, 7].

В настоящей работе для определения состава смеси на каждой итерации использовался модифицированный алгоритм [21], основанный на решении системы уравнений равновесной химической кинетики. Исходный алгоритм [21] разработан для 11 компонентов смеси и 13 прямых и обратных реакций. В модифицированный алгоритм добавлены молекула C_2 и семь реакций: $H + C_2H \leftrightarrow H_2 + C_2$, $CH_4 + C_2 \leftrightarrow CH_3 + C_2H$, $2C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + C_2$, $CH + C \leftrightarrow H + C_2$ [22–25]. С целью верификации построенного алгоритма проведены расчеты температуры торможения и состава смеси для условий [7]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными расчетов [7].

Дополнительную погрешность в оценку температуры по формуле (2) вносит формирование пограничного слоя на поверхности сопла, что может приводить к уменьшению площади эффективного сечения [26] и соответственно определяемой температуры.

В работе [27] с помощью метода прямого статистического моделирования выполнено исследование истечения газа через цилиндрическую трубку в вакуум. В случае истечения газа через трубку малой длины при степени разреженности, близкой к экспериментальной, для оценки температуры торможения на основе данных моделирования показана необходимость уменьшения площади сечения S_* на 10–15 % с использованием формулы (2). Площадь критического сечения сопла, используемого в экспериментах, равна $S_0 = 3,14 \text{ мм}^2$. При уменьшении на 10 % площадь эффективного сечения равна $S_1 = 2,835 \text{ мм}^2$, на 13 % — $S_2 = 2,717 \text{ мм}^2$. Используя эти оценки, проведем сравнение значений температуры торможения, полученных из балансного соотношения (2) и путем оптических измерений в разрядной камере (рис. 3).

На рис. 3,а представлены экспериментальные значения давления в разрядной камере для различных расходов водорода в случае подачи только водорода и смеси водорода с метаном (1 %). На рис. 3,б приведены результаты оптических измерений температуры T_{opt} в разрядной камере для различных расходов водорода, а также диапазон погрешности измерений по данным [19]. Видно, что увеличение расхода приводит к росту температуры газа в разрядной камере. Это обусловлено более эффективной передачей энергии от электронов вследствие увеличения их плотности и, следовательно, числа упругих столкновений с атомами и молекулами газа. Также на рис. 3,б приведены расчетные значения температуры торможения для случаев подачи чистого водорода и смеси водорода с метаном. Расчетные данные получены для экспериментальных значений давления в разрядной камере (см. рис. 3,а) на основе описанного выше итерационного алгоритма. Значения температуры приведены для трех значений площадей критического сечения: S_0 , S_1 , S_2 . Использование при расчете площади сечения S_0 приводит к получению больших значений температуры. Значения температуры, полученные путем оптических измерений, ближе к данным, полученным при использовании площадей эффективных сечений S_1 и S_2 . Добавление метана приводит к повышению температуры.

Используемый алгоритм позволяет оценивать степень диссоциации водорода $K_d = n_H / (n_H + 2n_{H_2})$ (n_H , n_{H_2} — числовые плотности атомарного и молекулярного водорода) (рис. 3,в). На рис. 3,в представлена зависимость степени диссоциации водорода от его расхода, рассчитанная для экспериментальных значений давления и температуры T_{opt} . Следует отметить, что при проведении экспериментов незначительное изменение температуры (приблизительно на 5–10 %) может приводить к существенному изменению количества атомов водорода, что, в свою очередь, оказывает влияние на процесс синтеза алмаза. Также заметим, что при использовании площади сечения S_0 в расчетах температуры по формуле (2) получаем большие значения температуры и соответственно степени диссоциации водорода, чем при использовании площадей сечений S_1 и S_2 .

Используемый алгоритм позволяет также оценивать концентрации отдельных компонентов смеси (см. рис. 3,г). На рис. 3,г приведены молярные концентрации атомарного

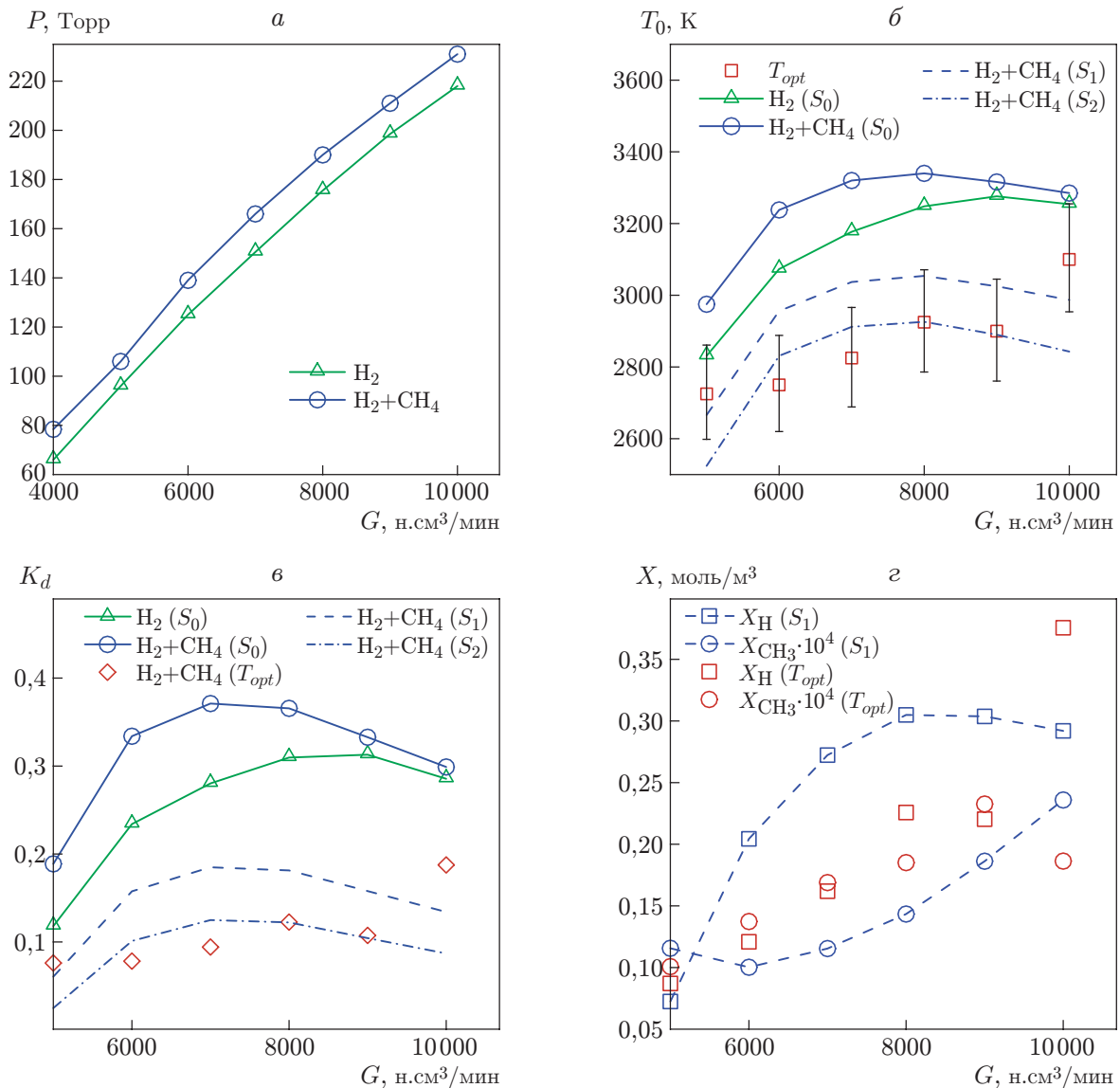


Рис. 3. Зависимости давления (а), температуры (б), степени диссоциации (в) и молярной концентрации атомарного водорода и метила (г) в разрядной камере от расхода водорода (вертикальные отрезки — диапазон погрешности измерений)

водорода X_H и метила X_{CH_3} , рассчитанные для площади эффективного сечения S_1 и для экспериментальных значений температуры T_{opt} . Изменение молярной концентрации атомарного водорода соответствует изменению температуры. Результаты расчета молярной концентрации атомарного водорода с использованием площади сечения S_1 (см. рис. 3, г) показывают, что при расходе более 8000 н.см³/мин молярная концентрация атомарного водорода меняется незначительно. Это согласуется с данными оптических измерений (см. рис. 2). В работе [7] показано, что скорость синтеза алмазных структур растет при увеличении расхода от 5000 до 10000 н.см³/мин. Следует отметить некоторую корреляцию между изменениями молярной концентрации атомарного водорода и метила в разрядной камере и скоростью синтеза алмаза.

Закключение. В работе представлены результаты спектроскопического исследования плазмы СВЧ-разряда в условиях газоструйного осаждения алмаза и проведен их анализ.

Реализован метод определения зависимости концентрации атомарного водорода и температуры компонентов в плазме по измерениям интенсивностей спектральных линий. Разработан алгоритм оценки температуры и состава смеси в разрядной камере на основе анализа газодинамического баланса потока активированного газа. Проведено сравнение полученных численных оценок с данными измерений. Показано, что использование эффективного сечения имеет большое значение для корректной оценки температуры торможения с помощью балансного газодинамического соотношения. Полученные данные важны для дальнейшей оптимизации методики газоструйного осаждения алмазов с использованием для активации газов-предшественников микроволнового излучения.

Авторы выражают благодарность Д. В. Лещеву за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **May P. W.** Diamond thin films: a 21st-century material // *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A*. 2000. V. 358. P. 473–495.
2. **Сергейчев К. Ф.** Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор) // *Успехи прикл. физики*. 2015. Т. 3, № 4. С. 342–376.
3. **Хмельницкий Р. А.** Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *Успехи физ. наук*. 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.
4. **Ребров А. К., Исупов М. В., Литвинцев А. Ю., Буров В. Ф.** Синтез алмазов из микроволновой плазмы с использованием сверхзвуковых потоков газа // *ПМТФ*. 2018. Т. 59, № 5. С. 5–12.
5. **Rebrov A. K., Bobrov M. S., Emelyanov A. A., et al.** Experience in the synthesis of diamond from a supersonic microwave plasma jet // *Interfacial Phenomena Heat Transfer*. 2019. V. 7, N 2. P. 131–137.
6. **Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю. и др.** Синтез алмаза из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // *Докл. АН. Техн. науки*. 2020. Т. 490, № 1. С. 48–51.
7. **Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю. и др.** Влияние расхода смеси газов на процесс синтеза алмаза из высокоскоростного потока сверхвысокочастотной плазмы // *ПМТФ*. 2020. Т. 61, № 5. С. 158–167.
8. **Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Ребров А. К. и др.** Использование сверхзвуковой струи газа, активированного в микроволновом разряде, для осаждения алмаза // *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*. 2021. № 1. С. 106–114.
9. **Hrebtov M. Yu., Bobrov M. S.** Numerical optimization of hydrogen microwave plasma reactor for diamond film deposition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1359. 012010.
10. **Bobrov M. S., Hrebtov M. Yu., Rebrov A. K.** Numerical simulation of the activation process of supersonic gas flows by a microwave discharge // *Proc. of the 17th Intern. conf. on microwave and high frequency heating, AMPERE 2019, Valencia (Spain), Sept. 9–12, 2019. S. l.: Amer. Soc. Precision Engng*, 2019. P. 67–71.
11. **Yelisseyev A. P., Emelyanov A. A., Rebrov A. K., et al.** Structure of a diamond deposited from microwave plasma by a new gas-jet method // *Intern. J. Refractory Metals Hard Materials*. 2021. V. 94. 105386.
12. **Федосеева Ю. В., Городецкий Д. В., Макарова А. А. и др.** Влияние температуры молибденовых подложек на строение алмазных покрытий, полученных методом газофазного осаждения из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // *Журн. структур. химии*. 2021. Т. 62, № 1. С. 157–166.

13. **Mankelevich Y. 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.
14. **Ma J., Ashfold M. N. R., Mankelevich Y. 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.
15. **Derkaoui N., Rond C., Hassouni K., Gicquel A.** Spectroscopic analysis of H₂/CH₄ microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. 233301.
16. **Lombardi G., Hassouni K., Stancu G.-D., et al.** Modeling of microwave discharges of H₂ admixed with CH₄ for diamond deposition // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. 053303.
17. **Lombardi G., Hassouni K., Stancu G.-D., et al.** 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.
18. **Ma J., Cheesman A., Ashfold M. N. R., et al.** 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.
19. **Donnelly V. M., Malyshev M. V.** Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurements of the neutral gas temperature // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 2467–2469.
20. **Pinaev V. A., Isupov M. V.** Investigation of electrophysical and thermophysical characteristics of a low frequency nitrogen inductive discharge // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1382, N 1. 012164.
21. **Rebrov A. K., Plotnikov M. Yu., Mankelevich Yu., Yudin I. B.** Analysis of flows by deposition of diamond-like structures // Phys. Fluids. 2018. V. 30. 16106.
22. **Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., et al.** Evaluated kinetic data for combustion modeling: Suppl. 2 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34, N 3. P. 757–1392.
23. **Tsang W., Hampson R. F.** Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Pt 1. Methane and related compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087–1279.
24. **Huo R. P., Huang X. R., Li J. L., et al.** Direct ab initio dynamics study of the reaction of C-2(A(3)Pi(u)) with CH₄ // Intern. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. P. 1078–1085.
25. **Paramo A., Canosa A., Le Picard S. D., Sims I. R.** Rate coefficients for the reactions of C₂ with various hydrocarbons (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, and C₃H₈): A gas-phase experimental study over the temperature range 24–300 K // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 9591–9600.
26. **Takahashi Takeshi, Takao Yoshinori, Eriguchi Koji, Ono Kouichi.** Numerical and experimental study of microwave-excited microplasma and micronozzle flow for a microplasma thruster // Phys. Plasmas. 2009. V. 16. 083505.
27. **Varoutis S., Valougeorgis D., Sazhin O., Sharipov F.** Rarefied gas flow through short tubes into vacuum // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2008. V. 26, N 2. P. 228–238.

*Поступила в редакцию 1/VI 2021 г.,
после доработки — 14/VII 2021 г.
Принята к публикации 26/VII 2021 г.*