УДК 537.534.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУЙНОГО ТЕЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ АКТИВАЦИИ ПРОНИЦАЕМОЙ ПРЕГРАДОЙ МЕТОДОМ ПРЯМОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО

Юдин И.Б., Емельянов А.А., Ребров А.К.

Институт теплофизики им.С.С.Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Работа поддержана Грантами Президиума РАН №22.20 и РФФИ №10-08-90403-Укр_а

АННОТАЦИЯ

Методом прямого статистического моделирования Монте-Карло проведен расчёт газодинамической структуры струи в затопленном пространстве с учётом влияния нагретой сетки и подложки. Экспериментально исследовано газоструйное осаждение углеродных плёнок на подложку при активации газа-предшественника горячей проволочной сеткой. Состав получаемых плёнок определялся по спектрам комбинационного рассеяния и данным рентгенофазного анализа.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность использования алмазоподобных покрытий (АП) связана с характеристиками собственно алмаза: твёрдостью ~10000 кг/мм2, теплопроводностью 2000 Вт/(м×К) (в пять раз больше, чем у меди), стабильностью электрических и полупроводниковых характеристик до температуры ~800К, пробойным напряжением до 107 В/см, прекрасными диэлектрическими свойствами, высокой химической стойкостью при воздействии агрессивных сред и т.д. Эти и другие характеристики определяют применение алмаза и алмазоподобного углерода в различных областях: оптика, акустика, медицина, электроника, твёрдые покрытия для инструмента и др. [1].

Существует большое разнообразие методов химического газофазного осаждения или CVD (chemical vapor deposition) методов из активируемой газовой фазы, включающей углеводородные (CH3, C2H2 и др.), углеродные (C, C=C) и водородные (H, H2) компоненты [2]. В ряде работ по получению алмазных плёнок для активации газовой фазы успешно применяется метод нагретой нити [3-6]. Поиск новых методов получения алмазных и алмазоподобных покрытий остаётся актуальным [7-9].

Данная работа основана на идее активации газа-предшественника методом нагретой нити или контактом с нагретой поверхностью. Отличием является использование высокоскоростного потока предшественника при низком давлении. Во всех исследованиях на основе активации нагретой нитью или поверхностью (в английской терминологии – hot wire CVD или catalitic CVD) пленка углеродного (или любого другого) происхождения формируется из атмосферы, созданной нагретой нитью на расстоянии 10 – 20 мм от подложки [10]. Технологические особенности и условия получения алмазоподобных покрытий методом CVD рассмотрены в обзорной работе [11]. В этой и других работах характерные скорости потока в камере осаждения относительно подложки не превышают нескольких сантиметров в секунду при характерных давлениях 1000 – 7000 Па. В окрестности подложки газ можно считать покоящимся, транспортировка активных частиц после обработки горячей поверхностью происходит за счет диффузии, скорость которой такого же порядка что и скорость потока в камере осаждения. С другой стороны это означает, что процесс осаждения происходит практически из равновесного состава газов, созданного горячей поверхностью. Это и позволило развить относительно простые численные модели атмосферы около подложки [12].

При высокоскоростном газоструйном осаждении приток активных частиц к поверхности подложки можно регулировать относительной массовой плотностью потока, например, изменением давления в источнике. Можно ожидать высоких скоростей осаждения даже при низком давлении. Высокоскоростное обтекание горячей поверхности при низком давлении может снизить вероятность релаксационных процессов в потоке до такой степени, что к подложке будет транспортироваться смесь газов, образовавшихся на горячей поверхности и смешанных с потоком молекул предшественника, не претерпевших столкновения с горячей поверхностью. Таким образом, газоструйное осаждение принципиально отличается от обычного hot wire CVD. Его описание нуждается в решении проблем определения степени диссоциации водорода на горячих поверхностях с различной геометрией, определении состава продуктов разложения углеводородных молекул на тех же поверхностях, определении оптимального состава смеси газов с точки зрения получения пленки с заданными характеристиками. Поэтому развитие этого направления должно быть обеспечено системными экспериментальными и теоретическими исследованиями.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГАЗОСТРУЙНОМ ОСАЖДЕНИИ

Физические основы газоструйного осаждения изложены в обзорной работе [13]. Для иллюстрации концепции этого метода и демонстрации газодинамической структуры в данной работе проведен расчёт методом прямого статистического моделирования (методом Монте Карло [14]) на простейшем примере течения однородного газа (водорода) в затопленное пространство и взаимодействия его с подложкой. Расчёт проведен для истечения из звукового сопла диаметром d_*=2мм при давлении торможения P_0=1,3·104 Па, температуре T_0=300К. Давление в затопленном пространстве P_k=100 Па и температура равна температуре торможения. Расчётная область выбрана достаточно большой – такой, чтобы граничные условия не оказывали заметного влияния на параметры газа у подложки. На рис.1 показана газодинамическая структура течения по результатам расчетов поля плотности газа и линий тока, которая представляет собой область свободного расширения в вакуум, окаймлённую висячими ударными волнами и ударной волной перед подложкой.

В свободной струе эта область замкнута ударной волной (диском Маха). По условиям расчёта в соответствии с работой [15] диск Маха расположен на расстоянии

$$\frac{X_L}{r_0} = 0{,}67 d_* \left(P_0 / P_k \right)^{0,5} = 15\ мм .$$

Это означает, что подложка взаимодействует со сверхзвуковым потоком ядра струи. Газ, обтекающий подложку в виде диска, приобретает сверхзвуковую скорость в конической кольцевой струе в окрестности подложки.

Общей гидродинамической характеристикой струи является число Рейнольдса

$$\mathrm{Re}_L = \mathrm{Re}_* \cdot \sqrt{\frac{P_k}{P_0}} ,$$

используемое при анализе подобия струй [16]. Здесь Re_* – число Рейнольдса по параметрам критического сечения. В данном случае Re_*=3000, Re_L=234.

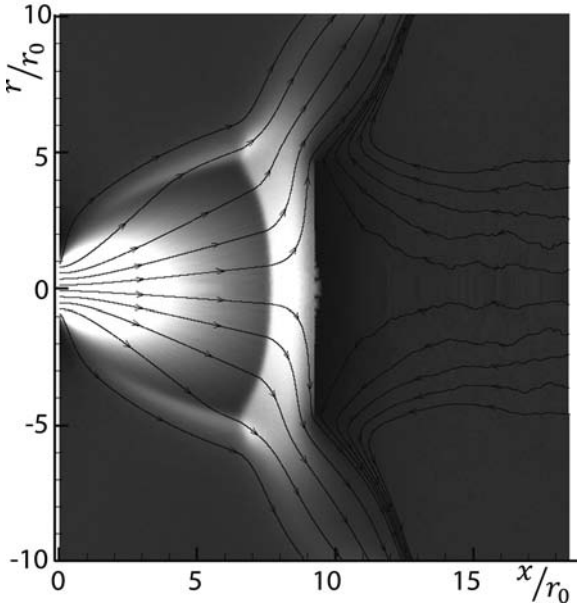

Рис.1 Газодинамическая структура для случая истечения водорода из звукового сопла радиусом r_0 – поле плотности и линии тока.

Эти значения свидетельствуют, что течение в критическом сечении сплошное, а структура струи соответствует условиям ламинарного (не разреженного) течения [16]. Расчёт методом Мон-

те-Карло позволил определить все макроскопические параметры как моменты функции распределения молекул. Определённый интерес представляет число маха M: максимальное значение перед подложкой M=8, во встречном дозвуковом течении к подложке M=0,08. Степень разреженности в струе можно характеризовать числом Кнудсена

$$\mathrm{Kn} = \frac{\lambda}{d},$$

где λ - средняя длина свободного пробега молекул. В критическом сечении по диаметру сопла $Kn_*=5{,}2\cdot10^{-4}$, число Кнудсена в области подложки (по диаметру подложки): Kn_t = 1,7×10-3. Указанные параметры позволяют утверждать, что полученная в результате расчёта струя имеет сформированные границы, проникновение молекул остаточного газа в сверхзвуковую область струи отсутствует.

ТЕЧЕНИЕ СКВОЗЬ НАГРЕТУЮ СЕТКУ

В газоструйном методе активатор является высокотемпературной проницаемой преградой, которая, как правило, приводит к разрушению сверхзвукового потока и рассеиванию активированных компонентов. Конструкция активатора и положение подложки в струе влияют на структуру струи, эффективность активации смеси и на физико-химические процессы на подложке. Течение преобладающей компоненты смеси – водорода – моделировалась с учётом влияния нагретых нитей и подложки при следующих условиях. Давление и температура торможения равны соответственно P_0=2,5·103 Па, и T_0=300К. Давление в затопленном пространстве P_k=1,2 Па, а температура равна температуре торможения. Сетка представляет собой два ряда нитей диаметром 0,1 мм, нагретых до температуры T_A=2100ºС. Задача решалась в аксиально-симметричной постановке – истечение происходит из круглого сопла диаметром 0,1 мм, каждая нить является тором. Расстояния на графиках указаны в метрах. Подложка имеет температуру T_S=850ºС. Течение является сверхзвуковым (M_{max}=2,5) в области до первого ряда нитей, а затем переходит в дозвуковое. Число Рейнольдса Re=6,2 и Re_L=0,124.

На рис.2 приведен двумерный график плотности для течения водорода сквозь двойную нагретую сетку с учётом подложки.

Из-за сильного разрежения газ, обтекая нагретые нити, не успевает перемешиваться, что хорошо видно из рисунка по характерным «лучам» за ними. На нитях и подложке не образуется отражённой ударной волны – течение является близким к свободномолекулярному.

Для процесса осаждения важны в первую очередь активированные компоненты смеси. В частности, этому способствуют атомы водорода, образующиеся термическим разложением на горячих нитях. В связи с большими трудностями экспериментального определения степени активирования водорода необходима расчётная оценка этого процесса.

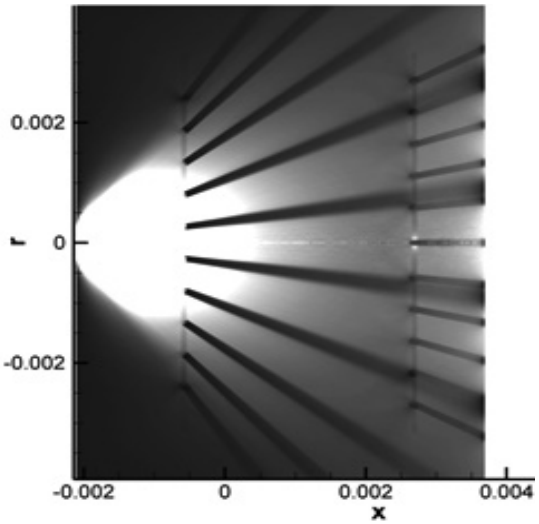

Рис.2 Течение водорода сквозь двойную нагретую сетку – поле плотности.

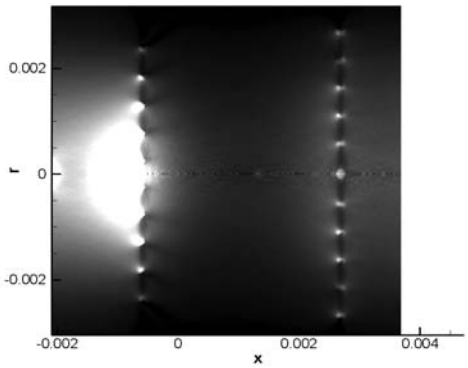

Рис.3 Поле плотности активированных молекул водорода.

Для этого выполнен расчёт, в котором молекулы, столкнувшиеся с активирующими ни-

тями, учитывались как газ активированных молекул. В остальном же активированные и исходные молекулы ничем не различались. Это позволило приближённо, но наглядно показать течение именно активированных молекул по сравнению с фоновым газом.

На рис.3 показана плотность активированных молекул водорода. Область высокой плотности находится перед первым рядом нитей.

Второй ряд нитей создаёт рассеянное облако активированного газа перед подложкой. Важной характеристикой является температура активированного газа вблизи подложки, которую также очень трудно измерить экспериментально. При расширении газ сильно остывает, что не сказывается на активации, т.к. энергия молекул при этом сохраняется. Однако процесс осаждения требует повышенной температуры газа по сравнению с подложкой. На рис.4 представлен график температуры активированных молекул водорода перед подложкой. Напротив нитей температура более высокая, но существенно меньше температуры самих нитей.

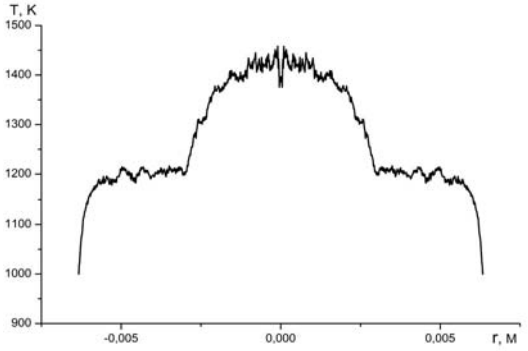

Рис.4 Температура водорода перед подложкой.

Более точный учёт активации требует постановки задачи для двухфазного течения и задания вероятностной активации молекул в зависимости от их энергий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперимент по газоструйному осаждению с использованием холодной форкамеры и активации газа горячими проволочками описывается следующей схемой. Газовая смесь CH_4, H_2, Ar заданной концентрации подаётся в форкамеру. После истечения из звукового сопла смесь активируется смеси на вольфрамовых нитях, нагретых до температуры 2000ºС и расположенных между (см. рис.2) срезом сопла и подложкой. Осаждение плёнки происходит на подложку с температурой 800-900ºС. Измерения давлений производятся, соответственно, в форкамере – баратроном (MKS-670), в камере осаждения ионизационным датчиком ПМИ-2. Измерения температуры подложки осуществляются с помощью вольфрам-рениевой термопары с диаметром проволоки 0,1 мм. В условиях эксперимента число Рейнольдса Re_L=0,322, что соответствует сильно разреженному режиму струи, когда ударные волны размыты – имеют толщины, соизмеримые с размерами струи [16]. Расчётное положение диска Маха относительно сопла 3,7 мм. Суммарный расход смеси составлял 70 см^3/мин; температура подложки 850°С; температура нити активатора 2000°С; давление в рабочей камере 0,067 Па; давление торможения в форкамере 4600 Па; образцы устанавливались на расстоянии 25мм от активатора, расстояние между соплом и активатором 25 мм; диаметр сопла 0,2 мм. Были проведены эксперименты с различным временем осаждения покрытия 30 мин. и 60 мин. и предварительного отжига в атмосфере водорода в течение 40 мин при температуре 900°С., а прочие параметры оставались неизменными. Как следует из работы [21] наличие карбидного слоя Mo_2C препятствует растворению углерода в подложке и создаёт условия зарождения алмазоподобного покрытия. В связи с этим, для получения карбидного слоя на молибденовой подложке и исследования начального этапа зарождения алмазной плёнки (АП) концентрация метана в исходной смеси была увеличена до 2%. Водород в этом случае является стабилизирующей средой для образования карбида. В результате экспериментов были синтезированы покрытия различной толщины, представляющие собой твёрдую полупрозрачную стеклообразную плёнку.

Для экспресс-анализа углеродных покрытий общепринятой является спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС). Использованию КРС для структурной характеризации углерода посвящено большое количество публикаций с результатами исследований модификаций углерода в графито- и алмазоподобных плёнках [17-19].

В данной работе спектры комбинационного рассеяния регистрировались при комнатной тем-

пературе в геометрии обратного рассеяния: для возбуждения использовалась линия Ar^+ лазера с длиной волны 514,5 нм. Использовалось оборудование центра коллективного пользования Новосибирского Государственного Университета - спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Разрешение составляло не хуже 1 $см^{-1}$. В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2-3 мВт. Для того чтобы минимизировать нагрев структур под лазерным пучком, образец помещался чуть ниже фокуса и размер пятна составлял 4-5 микрон.

Для полученных образцов проведён рентгеноструктурный анализ на дифрактометре HZG-4C. Использовалось излучение с длиной волны 1,54184Å ($Cu_{K\alpha}$) для сканирования по точкам: шаг – 0,05°, накопление в точке – 5с. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных пиков по формуле Селякова-Шеррера. Определение фазового состава проводили путем сопоставления положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными картотек PC-PDF и ICSD. Дифракционная картина для покрытия, синтезированного в течение 60 мин приведена на рисунке 5. Наблюдаются пики фаз металлического молибдена (PDF#42-1120) и карбида молибдена Mo_2C (PDF#35-0787). Кроме того, на дифрактограммах заметны пики в области 41,3°(2θ), которые могут принадлежать фазе углеродного материала лонсделеита (PDF#19-0268).

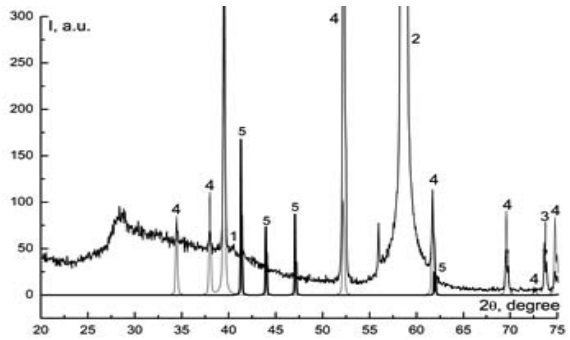

Рис.5 Дифракционная картина. Максимумы, обозначенные 1,2,3, соответствуют линиям молибдена с ориентацией (110), (200) и (211) соответственно. Тонкая линия 4 соответствует карбиду молибдена, линия 5 – лонсделеиту.

В связи с тем, что подложка (в данном случае молибденовая фольга) ориентирована к поверхности в основном гранью (200), дающей очень интенсивный дифракционный максимум в области 58,6° (2θ), на дифракционной картине также проявляются пики от этой грани с небольшой относительной интенсивностью от излучения с длинами волн $Cu_{K\beta}/2$ (0,7709Å) и $Cu_{K\alpha}$ (1,39217Å) в областях 28,3 и 52,5° (2θ) соответственно.

Однородность плёнки позволяет сделать анализ спектров в произвольной точке покрытия. На рис.6 представлены спектры КРС для покрытий, полученных в процессе осаждения с повышенной концентрацией метана в исходной смеси. На спектре отмечаются D и G пики углеродного покрытия. Известно [17-19], что пик D характеризует разупорядоченную структуру плёнки углерода, а пик G связан с образованием структур типа шестичленных колец и цепочек; другими словами, отражает sp^2 олефиновую и ароматическую структуры. Сильный сдвиг положения G пика (1605 $см^{-1}$ вместо обычных 1580 $см^{-1}$) может свидетельствовать о присутствии механических напряжений сжатия в пленке. Для образца 2, имеющего на поверхности устойчивую фазу Mo_2C, характерны более высокие узкие sp^2 углеродные пики, чем для образца 1, для которого время осаждения мало. Линия алмаза (1332 $см^{-1}$) не идентифицируется, хотя линия, возможно, тонет в уширенном спектре моды D. Однако, полученные спектры свидетельствуют о наличии кристаллической фазы углерода, а точка перегиба в области 1140 нм в раман-спектре для образца 2 свидетельствует о наличии образования нанокристаллического алмаза. Полученный спектр подобен спектрам, полученным в работе [5].

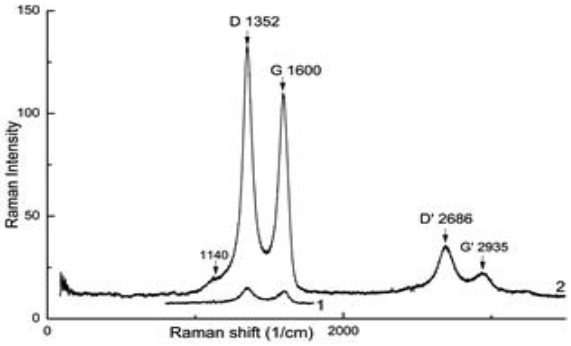

Рис.6 Спектры комбинационного рассеяния покрытий на молибденовой подложке. 1 – время осаждения 30 мин, 2 – время осаждения 60 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом прямого статистического моделирования Монте-Карло проведен расчёт газодинамической структуры струи в затопленном пространстве с учётом влияния нагретых активирующих нитей и подложки. Течение в рабочей области осаждения близкое к свободномолекулярному. Выполнен приближённый расчёт плотности активированных молекул водорода вблизи подложки. Экспериментально исследована возможность синтеза углеродных и алмазоподобных плёнок методом газоструйного осаждения. Зародышеобразование алмазной фазы отмечается в условиях предварительного струйного травления поверхности атомарным водородом и последующего получения слоя карбида на молибденовой подложке. Проведенный анализ полученных покрытий указывает на содержание нанокристаллического алмаза и лонсделеита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семёнов А.П., Белянин А.Ф., Семёнова И.А., Пащенко П.В., Барнаков Ю.А. Тонкие плёнки углерода. II. Строение и свойства // ЖТФ. 2000. том 74, вып. 5 С. 101-104
2. Hideki Matsumura, Keisuke Ohdaira New application of Cat-CVD technology and recent status of industrial implementation // Thin Solid Films 2009. V. 517. P. 3420-3423
3. Shanshan Wang, Guohua Chen, Fenglin Yang HFCVD of diamond and its application as electrode in aluminum electrolysis // Thin Solid Films 2009. V. 517. P. 3559-3561
4. Bink A., Brinza M., Jongen J.P.H., Schropp R.E.I. Continuous hot-wire chemical vapor deposition on moving glass substrates // Thin Solid Films 2009. V. 517. P. 3588-3590
5. Li H., Gowri M., Schermer J.J., W.J.P. van Enckevort, Kacsich T. and J.J. ter Meulen Bias enhanced diamond nucleation on Mo and CrN coated stainless steel substrates in a HFCVD reactor// Diamond and Related Materials. 2007. Volume 16, Issue 11. Pages 1918-1923
6. Байдакова М.В., Вуль А.Я., Голубев В.Г., Грудинкин С.А., Мелехин В.Г., Феоктистов Н.А., Крюгер А. Получение алмазных плёнок на кристаллическом кремнии методом термического газофазного осаждения // Физика и техника полупроводников. 2002. т.36, вып. 6.
7. Le Normand F., Gulas M., Veis P., Cojocaru C.S., Bourée J.E. Gas phase and surface kinetics in plasma and hot filament-enhanced catalytic chemical vapor deposition of carbon nanostructures // Thin Solid Films 2009. V. 517. P. 3466-3471
8. Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E. Prospects of novel hybrid methods for the activated chemical vapor deposition of diamond // Diamond and Related Materials. 1999. №8 P.1371-1376
9. Жданок С.А., Буяков И.Ф., Крауклис А.В., Лактюшин А.Н., Борисевич К.О., Княшко М.В. Получение углеродных наноматериалов на установке с с плазмотроном и рабочей зоной прямоугольного сечения // ИФЖ. 2010. Т.83, №1. С.8-11
10. Hideaki Matsubara and Junji Kihara. Diamond deposition by means of tantalum filament on WC-Co alloy and other hard materials // Science and technology of new diamond, edited by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa 1990. Pp. 89-93
11. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Нанокристаллические алмазные CVD-плёнки: структура, свойства и перспективы применения // Физ. инж. поверхн. 2010, т. 8, № 1, vol. 8, No. 1 С. 4-19
12. Goodwin D.G. and Gavillet G.G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. J.Appl. Phys. 68(12), 15 December 1990, pp. 6393-6400.
13. Ребров А.К. Физические основы газоструйного осаждения тонких пленок // Вакуумные технологии и оборудование: сб. докл. VI междунар. конф. - Харьков, 2003. - С.113-122.
14. Bird G.A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press, 1994.
15. Ashkenas H.Z. and Sherman F.S. The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. Rarefied

gas dynamics // Proc. 4th RGD Symp., edited by J. H. De Leeuw. 1996. V 2 p.84-105
16. Ребров А.К. Динамика расширения газа в вакуум // Вакуумные технологии и оборудование. 2001. Стр. 6-15
17. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Phys. Rev. B. 2001. V.64. Issue 7
18. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61 №20. P. 14095-14107
19. Ferrari A., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477-2512
20. Tschersich K.G. and von Bonin V. J. Formation of an atomic hydrogen beam by a hot capillary // Appl. Phys. 1998. V. 84, Issue: 8, Pp. 4065 - 4070
21. Опалев О. А., Пашнев В.К., Ковальчук И. К., Стрельницкий В. Е., Белоус В. А., Колупаева З. И. Синтез алмазных покрытий в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 2004. №6. (14). С. 167-171.