

Федеральное агентство научных организаций
(ФАНО России)



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru

28.01.2016 № 12103-79/211-102/4

На № 200/97 от 14.01.2016

Ученому секретарю
диссертационного совета
Д 002.069.02
д.ф.-м.н., проф. Чугунову Ю.В.

Направляю Вам отзыв ИНХС РАН, как ведущей организации, о диссертации Чернова В.В. «Исследование плазмохимического синтеза тонких алмазных пленок в плазме, поддерживаемой пересекающимися пучками непрерывного СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – «Физика плазмы».

Приложение: Подписанный Отзыв в двух экземплярах

Ученый секретарь ИНХС РАН

К.Х.Н.



И.С. Калашникова

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН

«Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии
наук».



Хаджиев С.Н.

2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на докторскую работу Чернова Валерия Валерьевича
**«ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В
ПЛАЗМЕ, ПОДДЕРЖИВАЕМОЙ ПЕРЕСЕКАЮЩИМИСЯ ПУЧКАМИ НЕПРЕРЫВНОГО СВЧ
ИЗЛУЧЕНИЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН»**, представленной на
соискание ученой степени кандидата 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 наноэлектронных 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 новых технологий получения алмазных пленок. Созданию и развитию такой новой технологии посвящена докторская работа Чернова В.В. Широко распространенным способом создания неравновесной плазмы в этих целях является применение СВЧ энергии, причем преимущественное распространение получило применение генераторов на частоте 2.45 ГГц. Задача увеличения диаметра полученных пленок стимулировала появление новых устройств с использованием миллиметровых волн. Такая система была создана в ИПФ РАН. Плазма создается над поверхностью подложки в области пересечения 4-х пучков миллиметровых волн. Такая система обладала рядом недостатков, значительно сузивших возможности ее технологического применения. Автором докторской исследована новая система, основанная на создании непрерывного свободно локализованного СВЧ разряда в области пересечения двух пучков миллиметровых волн в смесях аргона, водорода и метана при давлениях 150-400 Тор. Приведены результаты исследования процесса получения алмазных пленок в таком генераторе плазмы. Система лишена многих недостатков 4-х лучевой схемы. Это направление представляется важным и интересным. Тема докторской работы, несомненно, актуальна.

Докторская состоит из Введения, четырех глав, Заключения, трех приложений, списка цитируемой литературы и списка публикаций по теме докторской. Общий объем докторской составляет 169 страниц, включая 62 рисунка. Список литературы содержит 178 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель работы и перечислены задачи, решенные в диссертации. Отмечены научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по плазмохимическому осаждению алмазных пленок. Описаны общие сведения о плазмохимических процессах роста нано- и ультрананокристаллических алмазных пленок и дается содержательный критический анализ существующих теорий об основном «кирпичике» (CH_3 или C_2), из которого строится пленка. Описаны основные типы СВЧ реакторов дециметрового диапазона для осаждения алмазных пленок, а также реактор на основе свободнолокализованного СВЧ разряда в пересечении 4-х пучков волн в миллиметровом диапазоне длин волн. Рассмотрены их преимущества и недостатки. Рассмотрен синтез алмазных пленок, их свойства и применение.

Обзор производит очень хорошее впечатление. На его основе показана актуальность задач, решаемых в диссертационной работе.

Во второй главе диссертации приводится описание экспериментальной установки для получения разряда с помощью двух пересекающихся пучков СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн, работающей в непрерывном режиме, а также методики измерений параметров плазмы. Исследовался разряд при давлениях 100-400 Тор в смеси $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{CH}_4$ при мощности 4-12 кВт и использовании пучков различной поляризации. Плазма была локализована над подложкой. Показано, что структура разряда зависит от поляризации: При ТЕ-поляризации наблюдались неоднородности, а при ТМ-поляризации разряд был однороден.

Подробно описаны спектрально оптические методики определения температуры газа и концентрации электронов. Для измерения температуры газа использовалась полоса излучения Свана в предположении того, что вращательная температура равна газовой температуре. Для определения концентрации электронов использовалось штарковское уширение линии H_β , для чего детально проанализированы механизмы уширения линий. Параметры плазмы определялись условием совпадения симулированного спектра с экспериментальным. Показано, что параметры разряда слабо зависят от СВЧ мощности, что связано с увеличением размеров разряда, сохранением удельного энерговклада. Подробно проанализированы экспериментальные результаты и, в частности на основе анализа интенсивностей излучения линий серии Бальмера сделан вывод о том, что температура электронов практически не меняется при изменении внешних параметров. Концентрация электронов изменяется только при изменении давления.

Кроме того, автором использовался интересный метод измерения потока атомов водорода на подложку, для чего использовалось исследование травление графита.

Таким образом, в главе получены экспериментальные результаты, характеризующие разряд, не ограниченный стенками.

В третьей главе представлена стационарная модель непрерывного СВЧ разряда в двух пересекающихся пучках. Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) рассчитывалась методом Монте-Карло. Достоверность результатов расчетов подтверждена сравнением с измеренными ФРЭЭ. Получены зависимости параметров электронной компоненты от приведенного СВЧ поля и состава смеси.

Разработанная двумерная модель разряда включала уравнения Maxwella, уравнение для плотности тока проводимости в плазме, уравнение баланса электронов, уравнение транспорта атомов водорода, уравнение теплопроводности. Плазма считалась квазинейтральной.

В главе приведено много интересных результатов, которые свидетельствуют о том, что модель адекватно описывает разряд. Показано, что концентрация электронов повторяет структуру электрического поля и имеет выраженные максимумы в пучностях стоячей волны, образованной двумя пересекающимися волновыми пучками вдоль направления их распространения с максимумом в центре разряда. Распределение концентрации атомарного

водорода и температуры газа плавное по сравнению с распределением электронной концентрации. Такие распределения хорошо согласуются с измеренными распределениями.

В главе содержится и важный результат, для которого и создавалась модель: показано, что пространственными распределениями важных параметров у подложки можно управлять и, в частности, получить однородную плазму у поверхности. Это позволяет прогнозировать эксперимент. Это и проделано в параграфе 3.2 этой главы в условиях получения алмазных пленок. В частности, вводится энергоцена одного атома водорода, падающего на подложку. Она полезна при сравнении различных устройств для осаждения алмазных пленок. Здесь же рассмотрена чрезвычайно важная проблема масштабирования плазмохимического реактора, зависимость параметров от давления и частоты поля.

Глава производит очень хорошее впечатление как подходом к исследованию, так и детальным обсуждением полученных результатов (в частности, обсуждением границ применимости результатов моделирования).

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования осаждения нанокристаллических алмазных пленок в реакторе на основе создания плазмы над поверхностью подложки в двух пересекающихся пучках миллиметровых волн. Рассмотрена проблема предварительной обработки подложек перед нанесением. Был разработан и запатентован способ обработки кремниевых подложек для выращивания на них нанокристаллических алмазных пленок большой площади, основанный на центрифугировании спиртово-водной суспензии нанопорошка алмаза.

Для диагностики полученных пленок использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (использовался лазер с длиной волны 514,5 нм), сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, толщина пленки определялась по изменению массы подложки. Кроме того, измерялось поверхностное сопротивление пленки. Осаждение проводилось в аргон-метан-водородной смеси при разных концентрация компонентов (в ряде случаев добавлялся азот) на подложки разного диаметра (25 и 75 мм) и из различных материалов. Давление 150-400 Тор, температура подложки 600-1000 С.

Эта глава представляет самостоятельный интерес, поскольку она показывает возможности новой СВЧ системы в получении алмазных пленок на различные подложки и обладающие различными свойствами. Она также показывает, что полученные пленки могут быть использованы для решения широкого спектра прикладных задач.

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертации.

Приложения содержат полезную информацию для понимания Главы 3.

По работе имеются некоторые вопросы и замечания.

1. В главе 2 желательно было бы дать численную оценку, подтверждающую установление равновесия между газовой и вращательной температурой.
2. На рисунках, где приведены экспериментальные результаты, нужно показывать погрешность величин.
3. Представляется, что в главе 2 используется неудачный термин «усредненная» концентрация, тогда как она является суммарной вдоль луча зрения (если измеренная величина на самом деле не делилась на длину светящейся области).
4. На рис. 2.6 показаны две схемы оптических измерений. В тексте же приводятся только измерения «усредненных» величин. Почему не приведены данные локальных измерений. Тогда можно было бы избежать оценочных рассуждений о том, что измерения дают вклад только область максимальных значений параметров.
5. Почему выбран метод Монте-Карло для расчета ФРЭ? Интересно было бы сравнить результаты расчета ФРЭ методом Монте-Карло и расчетом по уравнению Больцмана (программа Bolsig есть в свободном доступе). Дело в том, что многие рассуждения о зависимости параметров электронной компоненты от компонентов смеси и приведенного поля являются очевидными и давно получены на основе уравнения Больцмана.

Приведенные выше замечания имеют уточняющий характер, они не снижают

значимости полученных результатов и достоверности выводов. Автор удачно сочетает экспериментальную работу с моделированием. Эти взаимно дополняющие направления исследования повышает как достоверность выводов, так и общность полученных результатов.

Результаты диссертационной работы представляют большую практическую ценность. Они могут быть использованы при разработке технологических процессов, а также в фундаментальных и прикладных исследованиях СВЧ разрядов при средних давлениях.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в ведущих российских (2) и зарубежных (5) журналах из списка ВАК, содержатся в трудах 8 российских и международных конференций. Получен патент РФ.

Результаты диссертационной работы Чернова В.В. могут использоваться в научных организациях, занимающихся исследованиями в области физики и применения низкотемпературной плазмы (ОИВТ РАН, ИРЭ РАН, ИОФ РАН, ИСЭ РАН, ФИ РАН, ИНХС РАН, МГУ, ФГУП «Исток» и др.).

В целом диссертация Чернова В.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача физики и химии неравновесной плазмы: исследование непрерывного свободно локализованного СВЧ разряда, поддерживаемого двумя пересекающимися волновыми пучками СВЧ излучения миллиметрового диапазона длин волн в многокомпонентной газовой среде, изучение плазмохимического осаждения в плазме такого разряда тонких алмазных пленок и их свойств. Задачи и содержание работы отвечают паспорту специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Диссертационная работа Чернова Валерия Валерьевича отвечает критериям пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Диссертационная работа Чернова В.В. рассмотрена и отзыв на эту работу одобрен на научном семинаре лаборатории «Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов» ИНХС РАН, протокол № 1 от 25.01.2016 г.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Зав. лабораторией "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов" ИНХС РАН, д.ф.-м.н.
(Лебедев Юрий Анатольевич,
Тел.: 8-495-9554322,
E-mail: lebedev@ips.ac.ru)

Ю. А. Лебедев