

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Богданова Сергея Александровича "Исследование плазмохимического синтеза алмазных пленок в газах с контролируемой добавкой примесей", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Алмазные материалы, обладающие целым рядом уникальных свойств (высокой твердостью, теплопроводностью, высоким порогом электрического пробоя, высокой подвижностью носителей заряда и оптической прозрачностью), привлекали и продолжают привлекать интерес множества исследователей. С 1980-х годов этот интерес значительно возрос после обнаружения и начала бурного роста исследований газофазного химического осаждения алмазных пленок в реакторах с различными способами активации газовых смесей, содержащих углеродные компоненты (чаще всего метан). Благодаря развитию методов синтеза искусственного алмаза с контролируруемыми свойствами и степенью легирования различными элементами открываются все новые перспективы внедрения алмазных материалов в различных областях. По мере накопления знаний о преимуществах и недостатках различных способов синтеза алмаза наибольшее распространение получили реакторы с активацией смеси горячей нитью и плазмой СВЧ разряда. Несмотря на достигнутые успехи в понимании основных процессов активации смесей в используемых СВЧ реакторах объяснены еще далеко не все наблюдаемые зависимости и распределения параметров плазмы, ее контракция при высоких давлениях, взаимосвязи процессов и эффекты малых примесей. Для дальнейшего продвижения в изучении подобных проблем, например, легирования пленок и объяснения интригующих эффектов малых примесей азота (десятков ppm), приводящих к увеличению в разы скорости роста алмазных пленок, нужны систематические, детально проработанные и свободные от привнесенных эффектов экспериментальные исследования.

Именно таким актуальным исследованиям процессов осаждения микрокристаллических алмазных пленок и монокристаллического алмаза в  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  смесях (и смесях с малыми добавками азотных и борных компонент), а также изучением свойств получаемых алмазных материалов и посвящена диссертационная работа Богданова С. А. Сформулированные в диссертации научные положения, рекомендации и выводы хорошо обоснованы, их подавляющее большинство получено на основе первичных экспериментальных результатов в детально проработанных постановках задач, что не позволяет сомневаться в высокой степени достоверности этих положений и выводов. Многие полученные впервые результаты и выводы как по исследованию свойств плазмы, так и по достигнутым параметрам осаждаемых алмазных материалов (дельта-слои), важны и актуальны для теоретиков и практиков «алмазного» сообщества исследователей. Ряд опубликованных результатов диссертационной работы имеет приоритетный характер с точки зрения их научной новизны и практической важности. Так, например, обнаружение пороговых давлений наступления контракции СВЧ разряда и оптико-спектрометрические исследования контрагированного режима СВЧ плазмы проясняют проблему, ограничивающую достижение все больших и больших скоростей роста алмаза за счет повышения давления газа в высокопроизводительных СВЧ реакторах. В таком же практическом и научном контексте несомненно важны и актуальны полученные результаты по эффектам малых примесей азота и бора, в частности, выявленные оптимальные (порядка  $\sim 100$  ppm) добавки  $\text{N}_2$  в  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  смесь, увеличивающие на порядок скорость роста алмазных пленок, и зависимости их свойств от доли азота в смеси.



Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Объем диссертации составляет 150 страниц, включая список литературы из 126 наименований.

**Во введении** дана сжатая справка о методах синтеза алмаза, свойствах алмазных материалов и перспективах их использования в электронике, квантовых технологиях, особенностях и параметрах различных реакторов для осаждения алмазных пленок. Сформулированы цели диссертации и задачи, которые решались для достижения этих целей, приведено краткое содержание глав диссертации и четыре основных положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** сначала дано описание процессов синтеза алмаза в водород-метан газовой смеси с выделением важной роли удельного энергозклада. Затем представлен обзор публикаций и важнейших результатов по трем тематикам диссертации: плазмохимическое осаждение алмазных пленок в водород – метановой смеси с добавкой азота, бора и применение монокристаллических алмазных слоёв, легированных бором. Этот раздел диссертации демонстрирует глубокое знание материала автором и позволяет понять актуальность задач диссертации и весомость результатов автора в данной области исследований.

Во **второй главе** дано краткое описание использованных плазмохимических реакторов с цилиндрическим резонатором, методов OES диагностики плазмы с детектированием различных излучающих компонент и определением газовой температуры по разрешенной вращательной структуре излучения молекул  $C_2$  в полосе Свана, методов легирования CVD алмаза, а также исследования характеристик полученных пленок с использованием различных диагностик: микрорамановской спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов и фотолюминесценции для исследования примесей в пленках, сканирующей электронной микроскопии и других методик.

**Третья глава** посвящена исследованию собственно плазмы СВЧ разряда в  $H_2$  и  $CH_4/H_2$  смеси при высоком удельном энергозкладе с фокусом на процедуре экспериментального определения объема излучающей плазмы и среднего удельного энергозклада, расчете его неоднородности и на систематическом OES исследовании профилей излучающих компонент при варьировании параметров разряда. Особенную ценность и интерес представляют результаты детального изучения эффектов добавления метана в водород (и обнаруженные разные скачки максимумов интенсивности излучения аргона и атомарного водорода), а также изменение профилей излучения  $H^*$ ,  $C_2^*$  и температуры газа при пороговом переходе разряда в контрагированный режим.

В **четвертой главе** проведено исследование плазмохимического синтеза толстых сильнолегированных алмазных пленок и тонких монокристаллических слоев алмаза, изучено влияние кислорода на синтез легированных плёнок и эффективность встраивания бора, а также связи характеристик плазмы СВЧ разряда и концентрации бора. Для этого оптико-спектрометрические измерения отношения излучения  $VH$  и  $H\gamma$  для различных  $V/O/C/H$  смесей связывались с концентрациями встроенного в пленки бора, измеряемыми ВИМС методом. Здесь есть вопрос к выбор представления результатов для отношения  $VH/H\gamma$ , но несомненна ценность представленных OES и ВИМС данных для понимания и дальнейшей разработки сложного  $H/V/C/O$  реакционного механизма и тестирования моделей процессов осаждения в таких смесях. Для изучения и, возможно, объяснения обнаруженного странного поведения  $VH/H\gamma$  с двумя разными наклонами на рис. 4.7 было бы полезно проследить поведение излучения  $OH^*(\sim 308 \text{ нм})$  как возможного детектора  $H_2O$ . Важным достижением диссертационной работы является обнаружение свободного от образования сажи в реакторе режима роста монокристаллических алмазных слоев высокого качества с высокой концентрацией бора  $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , необходимой для получение высокой концентрации носителей заряда в перспективных полупроводниковых материалах.



**В главе 5**, самой большой по объему, приведены результаты исследования влияния малых добавок азота на плазмохимический синтез поли- и монокристаллических алмазных слоёв, концентраций и свойств NV центров, образующихся в алмазе в процессе CVD синтеза, хорошо продуманного изучения условий встраиваемости азота в эпитаксиальных слоях монокристаллического CVD алмаза и успешной работы по осаждению и исследованию легированных азотом дельта-слоев. В этой главе предложено объяснение наблюдаемого значительного (более чем на порядок) увеличения скорости осаждения пленок при добавлении 200 (и менее) ppm N<sub>2</sub> за счет CN радикалов, адсорбирующихся на поверхности и ускоряющих процесс образования нового слоя. Я не сторонник этой гипотезы (моделирование подобных плазменных условий предсказывает слишком малую концентрацию CN у подложки по сравнению с концентрацией N атомов), но этот дискуссионный вопрос и удивительный эффект еще не получили своего окончательного решения.

Диссертационная работа оставляет очень приятное впечатление ясностью и сжатостью изложения, насыщенностью интересными и полезными (с научной и практической точки зрения) результатами мирового уровня. Автор диссертационной работы анализирует экспериментальные данные, полученные в сложных многокомпонентных плазмохимических смесях и их связи со свойствами осаждаемых алмазных пленок, предлагает объяснения с физической точки зрения наблюдаемых эффектов и тенденций. Представленный в диссертации массив различных экспериментальных результатов является хорошим материалом для разработки реакционных механизмов в сложных N/C/H и B/O/C/H смесях и проверки моделей СВЧ реакторов. В тексте диссертации практически не встречаются опечатки (могу отметить опечатку в последней строке стр. 124, где бор упомянут вместо азота).

Отмечу некоторые спорные моменты работы.

1. В работе особое внимание уделено процедурно четкому способу экспериментального определения (по объему области излучения N<sub>alpha</sub>) среднего удельного энерговклада PD<sub>av</sub> и его важности для сравнения условий в разных реакторах и режимах осаждения. Автор справедливо отмечает сильную аксиальную неоднородность расчетного PD(z) и возможную погрешность (20-30%) определения PD<sub>av</sub>. Даже только эти факторы сильно затрудняет использование PD<sub>av</sub> как универсального параметра для сравнения режимов, но здесь есть еще одна проблема – значительное и зависящее от параметров реактора поглощение СВЧ мощности за пределами измеряемого излучающего плазменного объема. Об этом свидетельствует радиальный расчетный профиль PD(r) на рис. 3.3(г,д) с большой долей поглощения за пределами экспериментального излучающего объема, мое 2-D моделирование близкого по плазменным параметрам СВЧ реактора Бристольского университета также показывает, что порядка одной трети мощности поглощается за пределами так (по 15% отсечке N<sub>alpha</sub> интенсивности) определяемого объема плазмы. Т.е., возможно, приводимые автором значения PD<sub>av</sub> стоит пересмотреть в сторону их уменьшения и с большими оговорками использовать PD<sub>av</sub> в качестве параметра сравнения при всей понятной трудности найти другие объективные критерии и параметры.

2. На стр. 73 приводятся значения коэффициентов диссоциативной электрон-ионной рекомбинации для углеродосодержащих ионов и H<sub>3</sub><sup>+</sup> порядка нескольких единиц на 10<sup>-7</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Эта распространенная оценка справедлива для низких температур электронов и газа, но она превышает (на 1-2 порядка) значения этих коэффициентов в рассматриваемых плазменных условиях с характерными температурами T<sub>e</sub> ~1 eV и T<sub>g</sub> ~3000 K. В этом можно убедиться, свернув имеющиеся экспериментальные сечения (например, M. Larsson et al. Chem. Phys. Lett. 2008, 462, 145-151) с расчетной EEDF (или, как приближение, с Максвелловской функцией распределения), что может уточнить развиваемые в ИПФ модели.

3. В главе 4 выбор представления результатов в виде отношения низкопорогового излучателя (ВН) к высокопороговому (Hgamma) может осложнять интерпретацию результатов (отклик этих



компонент на вариацию кислорода (O/C) в смеси может заметно различаться), но в любом случае более информативным было бы представление отдельных данных по излучению ВН и, например,  $\text{H}\alpha$ . Далее, судя по падению скорости роста пленки с увеличением доли кислорода в смеси (с 4 мкм/ч при O/C=0.1 до 2.5 мкм/ч при O/C=0.5 в В/O/C/H смесях) делается смелое предположение, что кислородсодержащие радикалы (ОН) активно участвуют в процессах роста, в том числе, в травлении поверхностных углеродных и борсодержащих адсорбатов. Хотя в следующем предложении и оговаривается, что «уменьшение скорости роста с увеличением кислорода также может быть вызвано связыванием углерода в форме стабильных молекул СО», что мне представляется основной причиной падения скорости. Но дальнейший текст и аргумент («Результаты экспериментов, приведенные на Рисунке 4.10, демонстрируют, что при одинаковой концентрации ВН в плазме концентрация бора в алмазе не одинакова при разном уровне кислорода, что говорит о влиянии кислорода на ход поверхностных реакций, приводящих к встраиванию бора») склоняет автора к первой версии. С этим можно поспорить, отметив более сложные взаимосвязи и изменения параметров плазмы при добавлении столь значительной доли кислорода (O/C=0.5), при которой до половины углерода в плазменной области может уйти в СО с соответствующими последствиями для ионного состава, Te, Ngamma и других параметров. Кроме того, отношение ВН\*/Ngamma, если оно бралось из центральной плазменной области, может совсем не отражать изменения концентраций радикалов непосредственно над подложкой при столь значительных вариациях O/C.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не изменяют положительного впечатления о работе. Диссертация свидетельствует о проведении автором огромной работы и решении ряда важных и актуальных научных и практических проблем. Ее результаты представляют большой интерес для специалистов не только в области осаждения алмазных покрытий, но и в плазмохимии, и могут использоваться в различных исследовательских, проектных и конструкторских организациях. Результаты работы представлены в 20 публикациях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования 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 кандидата физико-математических наук, а ее автор, Богданов Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

Выражаю свое согласие на обработку персональных данных, связанных с защитой диссертации. Докторская диссертация оппонента защищена по специальности 01.04.08 – физика плазмы.

Официальный оппонент: Юрий Александрович Манкелевич,  
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,  
ОМЭ НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова,  
119991, ГСП-1, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.  
8(495)9394947, [ymankelevich@mics.msu.ru](mailto:ymankelevich@mics.msu.ru)

*Ю. Ман*

Подпись д.ф.-м.н. Ю.А. Манкелевича удостоверяю.  
Ученый секретарь НИИЯФ МГУ  
кандидат физико-математических наук



Е. А. Сигаева