

**Взаимодействие фтора и фторида углерода с поверхностью алмаза: квантово-химическое моделирование**А.И. Рязанова<sup>1,2</sup>, Н.А. Львова<sup>1,2</sup>, О.Ю. Ананьина<sup>3</sup><sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов<sup>3</sup>Запорожский национальный университет

Синтетические монокристаллы алмаза являются важными материалами для многих областей высоких технологий. В настоящее время эффективным методом полировки и создания рельефных структур является плазмохимическая обработка. Авторы работ [1,2] разработали и исследовали реактивное ионное травление поверхности (100) синтетического монокристаллического алмаза при использовании чередующихся этапов травления поверхности в среде  $SF_6$  и пассивации в среде  $CF_4$ . Активными частицами, участвующими в химическом взаимодействии с поверхностью, в данном случае являются атомарный фтор, а также радикалы  $CF_2$  и  $CF_3$ .

В работе [3] методами квантовой химии исследовалось химическое взаимодействие F,  $CF_2$  и  $CF_3$  с точечными дефектами на реконструированной поверхности алмаза  $C(100)-(2 \times 1)$ : моновакансией, дивакансией, адатомом. Также более детально были рассмотрены механизмы адсорбции фтора и десорбции  $CF_x$  фрагментов с поверхности алмаза  $C(100)-(2 \times 1)$  на атомарном уровне. Моделирование проводилось с использованием полуэмпирических расчетных схем, входящих в программный пакет MORAC2012 [4]. В качестве модельных объектов использовался кластер  $C_{195}H_{112}$ , оборванные связи на краях кластера были насыщены атомами водорода.

Квантово-химические расчеты последовательной адсорбции атомарного фтора на чистой упорядоченной поверхности  $C(100)-2 \times 1$  позволяют заключить, что поверхность покрывается монослоем фтора (1 ML), структура  $2 \times 1$  сохраняется. Адсорбция дополнительного атома фтора приводит к появлению дифторидного комплекса, что требует энергии активации 2.9 эВ и приводит к уменьшению полной энергии системы «поверхность 1ML + F» на 0.20 эВ. Особенностью полученного состояния поверхности является разрушение поверхностного димера и образование рядом расположенных моно- ( $CF$ ) и дифторидного ( $CF_2$ ) комплексов.

Расчеты показали, что образование следующих дифторидных комплексов на соседних атомах углерода энергетически не выгодно, поскольку сопровождается увеличением энергии системы «кластер + F» на 0.47-2.65 эВ в зависимости от взаимного положения пар атомов фтора. Таким образом, структура упорядоченного слоя 1.25 ML и более является нестабильной вследствие стерического отталкивания атомов фтора как одного, так и соседних дифторидных комплексов. Можно предположить, что дифторидные состояния на упорядоченной поверхности алмаза являются одиночными комплексами в окружении монофторидных состояний.

Было показано, что вероятность образования дифторидных комплексов будет определять кинетику травления упорядоченной поверхности. При взаимодействии атомарного фтора с поверхностным дифторидным комплексом  $CF_2$  возможна десорбция в газовую фазу фрагмента  $CF_3$  или молекулы тетрафорида углерода  $CF_4$  с понижением энергии на 0.80 эВ и 5.66 эВ соответственно. В результате на поверхности остается моновакансия. Согласно расчетам, наличие в газовой смеси фрагментов  $CF_2$  и  $CF_3$  затрудняет процесс травления атомарным фтором вследствие их высокой химической активности для преобразования дифторидных состояний атомов углерода в монофторидные.

При исследовании взаимодействия атомарного фтора с моновакансией было обнаружено, что десорбция атома углерода от данного дефекта сопровождается уменьшением энергии на 2.97 эВ, на поверхности остается дивакансия. Если же к атомам области вакансии присоединится фрагмент  $CF_2$  из газовой фазы, произойдет восстановление упорядоченной поверхности. Таким образом, расчеты методами квантовой химии указывают на возможность выравнивания поверхности алмаза при адсорбции радикалов  $CF_2$  из газовой смеси. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными [5,6].

Анализ изменений электронного состояния системы «поверхность-фтор» при реакции образования дифторидного состояния из монофторидного позволяет заключить, что увеличение значения полной энергии системы происходит изначально из-за «растягивания» димерной связи C1-C2 (рис.2), а максимума это значение достигает в седловой точке координаты реакции, в которой происходит значительное изменение гибридизации орбиталей атомов C1, C2 и F3,

изменение зарядов, локализованных на атомах, разрушение димерной C1-C2 и образование C1-F3 связи. При этом образование дифторидного состояния на упорядоченной поверхности с 1ML покрытия фтором приводит к ослаблению связи C1F<sub>2</sub> фрагмента с поверхностью.

Согласно проведенным расчетам, при реактивном травлении алмаза в атмосфере атомарного фтора возможно образование множества вакансий, появление которых инициирует дальнейшее образование линейных дефектов в виде «пустых» димерных рядов.

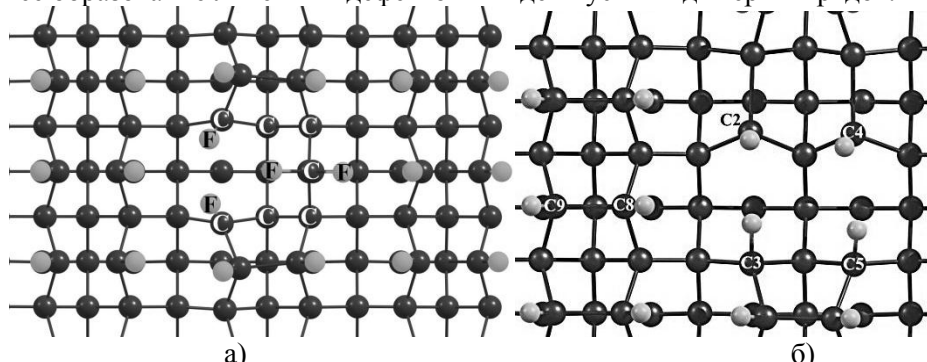


Рисунок 1 Точечные дефекты на поверхности алмаза C(100)-2×1 с адсорбированными атомами фтора: моновакансия (а), пара дивакансий (б).

Взаимодействие свободного фтора с поверхностным комплексом CF<sub>2</sub> может проходить согласно реакции  $C_{M+1}H_NF_{n+2} + F \rightarrow C_MH_NF_n + CF_3$ . Энергия активации такого процесса (1.60 эВ) близка к соответствующей величине для десорбции CF<sub>3</sub> от упорядоченной поверхности, однако энергия системы уменьшается значительно ( $\Delta E = -1.51$  эВ). При десорбции адатома согласно реакции  $C_{M+1}H_NF_{n+2} + 2F \rightarrow C_MH_NF_n + CF_4$ ,  $\Delta E = -6.39$  эВ. Таким образом, состояние адатома становится неустойчивым в присутствии свободного фтора в окружающей газовой фазе. Следует отметить, что наличие фрагментов фторида углерода в газовой смеси не оказывает существенного влияния на уменьшение эффективности травления фтором участков поверхности, содержащих адатомы.

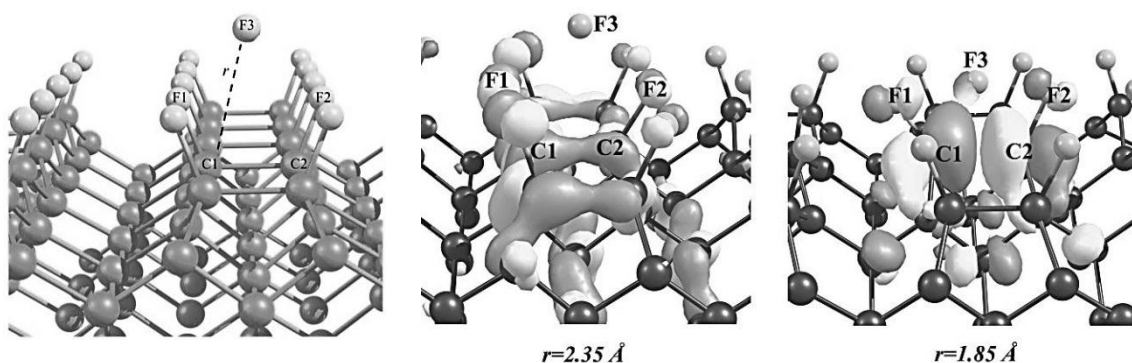


Рисунок 2 Результат адсорбции атома F на поверхность, содержащую монослой фтора - образование дифторидного состояния CF<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Глубокое реактивное ионное травление синтетического алмаза //Химия и химическая технология, 2014, 57, в.5, с.4.
2. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Формирование рельефных структур на поверхности монокристаллов синтетического алмаза методом реактивного ионного травления //Химия и химическая технология, 2013, 56, в.7, с.57.
3. Lvova N.A, Ananina O.Yu., Ryazanova A.I. Fluorine and carbon fluoride interaction with a diamond surface: Quantum-chemical modeling //Computational Materials Science, 2016, V.124, p. 30.
4. MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 12.357W, 14.083W, <http://OpenMOPAC.net>.
5. Kunuku S. et al. Investigations on diamond nanostructuring of different morphologies by the reactive-ion etching process and their potential applications//ACS Appl. Mater. Interfac., 2013, V5, p.7439.
6. Ando Y. et al. Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond//Diam. Relat. Mater., 2002, V.11, p.824.