

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202200037 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.05.17

(22) Дата подачи заявки
2020.09.09

(51) Int. Cl. C25D 5/02 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
C25D 21/18 (2006.01)
C25D 5/54 (2006.01)
C25D 17/00 (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01)
C25B 1/00 (2021.01)
C25D 13/18 (2006.01)
C25D 13/22 (2006.01)
C25D 13/24 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25B 1/55 (2021.01)

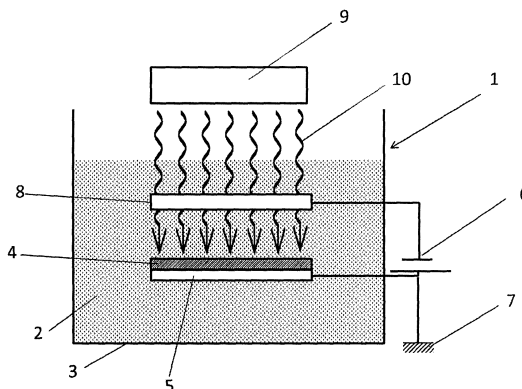
(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА И ЛЮБЫХ ДРУГИХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА

(86) PCT/EP2020/075166
(87) WO 2021/048184 2021.03.18
(71) Заявитель:
ДИАРОТЕК СА (BE)

(72) Изобретатель:
Теллез Олива Орасио Ж., Бальтазар
Этьен (BE)

(74) Представитель:
Нагапетян Э.А. (AM)

(57) Изобретение относится к области жидкофазного синтеза алмаза или любых других аллотропных форм углерода и, в частности, к способу жидкофазного синтеза углеродных пленок, согласно которому напряжение прикладывают в растворе, содержащем углеродные молекулы, к подложке, на которую требуется образовать углеродную пленку, и на поверхность подложки направляют фотоны. Для этой цели изобретение также относится к устройству для жидкофазного синтеза углеродных пленок, содержащему емкость для синтеза, внутри которой расположены средства для приложения напряжения в зоне реакции, и фотонные средства, выполненные с возможностью направления фотонов в зону реакции.



202200037 A1

202200037

A1

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА И ЛЮБЫХ ДРУГИХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА

5 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к области жидкофазного синтеза алмаза или любых других аллотропных форм углерода.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

10 Углерод представляет собой материал, имеющий несколько аллотропных форм, например, аморфная и кристаллическая формы, наиболее известными из которых являются фуллерен, графен, графит, алмаз, лонсдейлит и др. Алмаз состоит в основном из атомов углерода с sp^3 -гибридизацией, в то время как графит состоит в основном из атомов углерода с sp^2 -гибридизацией. Существуют и другие "аллотропные" формы в
15 синтетическом состоянии, более или менее гидрогенизированные, такие как алмазоподобный углерод DLC (от англ. "Diamond Like Carbon").

Алмаз — это материал с уникальной комбинацией таких свойств, как твердость, теплопроводность и удельное электрическое сопротивление, которые представляют
20 природных алмазов делают невозможным их крупномасштабное использование и ограничивают его ювелирными изделиями класса люкс. Однако за последние десятилетия были разработаны способы синтеза алмаза в надежде облегчить доступность этого материала в больших масштабах для технического применения.

DLC или "алмазоподобный углерод" также является интересным материалом, отличающимся от алмаза долей sp^2 -гибридизированного углерода, до 60% в sp^3 -гибридизированном углероде.

Для синтеза тонких слоев алмаза или DLC на подложке выбран способ химического осаждения из паровой фазы CVD (от англ. Chemical vapor deposition) с низким давлением. В этом способе алмаз осаждают в кристаллической форме на
30 подложке, помещенной в камеру, в которую вводят газ-носитель атомов углерода, превращенный в плазму с помощью источника энергии.

Для образования плазмы можно использовать несколько технологий, среди прочего, постоянный ток, электрическая дуга, горячая нить, микроволны или факел (горелка). В настоящее время доминирующие на рынке устройства используют
35 микроволны или горячую нить.

Стремясь сделать алмазный материал технически и экономически более доступным для многих вариантов технического применения, заявитель также разработал несколько улучшенных способов синтеза алмаза, раскрытых, например, в патентных

документах WO2012013824 или WO2017121892. Однако алмазы, синтезированные в виде тонких слоев способом CVD, остаются дорогими и поэтому пока имеют ограниченное применение.

5 Попытки синтезировать алмаз на кремниевой подложке способом жидкофазного электролиза этанола были описаны Yoshikatsu Namba (Йошикацу Намба) еще в 1992 году в Journal of Vacuum Science and Technology A (журнал "Вакуумная техника и технология"): Vacuum, surfaces and Films (Вакуум, поверхности и пленки), 10(5), сс. 3368–3370, а в последнее время Ismail et al (Исмаил и др.) в Optik (Оптика), 2019, 179, сс. 29–36. Это были попытки исследовать электролиз различных органических молекул на различных подложках, но они не позволили сформировать последовательный слой кристаллического алмаза. Поэтому заявитель посчитал необходимым улучшить процесс жидкофазного формирования алмаза или даже получить возможность выбирать аллотропную форму получаемого алмаза или другой формы углерода.

15 РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Для этой цели изобретение относится прежде всего к способу жидкофазного синтеза углеродных пленок, в соответствии с которым:

- в растворе, содержащем углеродные молекулы, прикладывают напряжение к подложке, на которую требуется осаждать углеродный слой, и
- 20 - на поверхность подложки направляют фотоны.

Напряжение приложено между по меньшей мере двумя электродами. Один из двух электродов может преимущественно содержать подложку или быть ею.

Здесь термин напряжение означает электрическое напряжение. Электрическое напряжение связано с электрическим током соотношениями, хорошо знакомыми специалисту в зависимости от области применения. Здесь оба термина использованы взаимозаменяемо для обозначения перемещения зарядов, т.е. электролита, в данном случае заряженных химических веществ или ионов в проводящей среде, в данном случае растворе, образующем среду между электродами.

30 В то время как известные из существующего уровня техники способы синтеза алмаза или DLC позволяют формировать очень тонкие слои, обычно покрытые серо-черным налетом, типичным для формирования графита, заявитель обнаружил, что сочетание жидкофазного синтеза с фотоникой (электронная оптика), т.е. применение источника света, доставляющего фотоны в зону синтеза, позволяет получить алмазный осадок, прозрачный на вид и отличающийся очень узким пиком поглощения в спектроскопии комбинационного рассеяния, характерным для чистого алмаза. В частности, можно посылать фотоны с адаптированной или специфической длиной волны с помощью облучения в ультрафиолетовом (УФ) спектре для увеличения доли сформированных sp³-гибридизированных атомов углерода, и/или в инфракрасном (ИК)

спектре для проведения реакции в желаемом направлении, это может играть роль катализатора, благоприятствуя и ускоряя формирование алмаза. Коротко говоря, можно выбрать одну или несколько длин волн, чтобы направить их на подложку во всем электромагнитном спектре, в зависимости от присутствующих реагентов, требуемых путей реакции и продукта, который необходимо получить.

Под углеродной пленкой здесь понимают слой, содержащий атомы углерода и предпочтительно sp^3 -гибридизированные атомы углерода, и предпочтительно алмаз. Понятие "пленка" не ограничивает толщину, которая может составлять, например, от одного нанометра до нескольких миллиметров.

Алмазом здесь и в нижеследующем раскрытии называют все аллотропные формы, содержащие углерод в состоянии sp^3 -гибридизации, а именно алмаз во всех его кристаллических формах или DLC, а также легированные формы алмаза, например, бором или азотом.

Подложка может быть любой, на которую желательно нанести углеродный слой, такой как жесткий слой кремния, стекла, или любой другой подложкой на основе молибдена, железа, никеля, кобальта, вольфрама, титана и/или др.

В частности, подложка может выполнять роль электрода.

Раствор предпочтительно является жидким, содержащим углеродные частицы. Это может быть, например, органический растворитель или смесь органических растворителей, таких как метанол, этанол, пропанол или изопропанол, или любые другие вещества, предпочтительно, но не обязательно жидкие, способные обеспечить атомы углерода для реакции синтеза алмаза. Раствор также может быть водным. Предпочтительно, чтобы раствор был полярным, что благоприятствует реакции диссоциации между углеродом и связанной с ним полярной группой. Раствор может представлять собой водно-органическую смесь.

Однако раствор не обязательно должен быть жидким, по меньшей мере между электродами. Он может быть вязким, например, гелем или пастой, или даже твердым. Термин раствор здесь следует понимать в очень широком смысле, поскольку он позволяет перемещение зарядов между электродами.

Предпочтительно, раствор содержит другие углеродные молекулы, такие как циклоалканы, в частности, циклоалканы алмазоподобного типа, например, адамантан, айсеан, диамантан или триамантан. Такие органические вещества уже содержат большое количество связей C-C типа sp^3 и поэтому являются благоприятными исходными продуктами для формирования алмаза в смысле, определенном выше.

Кроме углеродных частиц, раствор может содержать гетероатомы, например, азот (N), бор (B) или любые другие атомные частицы, позволяющие усилить осаждение алмаза с целью придания ему особых свойств, в частности для применения в электрических и электронных устройствах.

Раствор может также содержать один или несколько катализаторов, например, металлических, неметаллических или керамических катализаторов, в том числе содержащих, например, серу или хром. Электролит может служить катализатором. Выбор конкретного катализатора позволяет либо направить реакцию формирования на конкретную форму алмаза или DLC, либо улучшить кинетику осаждения или даже качество алмазного осадка. Эти катализаторы могут, например, направлять изомеризацию промежуточных продуктов реакции в структуру, близкую к требуемой углеродной пленке. Таким катализатором может быть, например, трихлорид алюминия (AlCl_3) или сульфид кадмия (CdS).

10 Добавление катализатора позволяет получить более селективные реакции.

Предпочтительно, приложить постоянное напряжение (DC), которое может быть пульсирующим, в растворе между электродами. Преимущественно также приложить в пространстве между электродами переменное радиочастотное напряжение (RF). Это представляет особый интерес, когда сформированный алмазный слой становится достаточно плотным, чтобы его изолирующие свойства сделали применение постоянного тока неэффективным.

Соотношение DC/RF можно регулировать во время синтеза, в частности, в зависимости от толщины уже синтезированного алмаза, чтобы поддерживать постоянную скорость образования алмазного осадка.

20 Неожиданно было также обнаружено, что отношение DC/RF влияет на кристаллическую структуру сформированного алмаза: монокристаллы, поликристаллы переменного и регулируемого размера.

Для гомогенизации распределения реакционноспособных атомов углерода в растворе вблизи подложки можно приложить в этой области магнитное поле. Это особенно полезно для подложек с большой площадью поверхности, например, от нескольких см^2 и более. Вместо того чтобы следовать прямому пути между электродами, реакционноспособные атомы дополнительно совершают движение по петлеобразной или спиралевидной траектории. Таким образом, реакционноспособные атомы проходят более длинный путь и набирают больше скорости, увеличивая вероятность столкновений, в результате которых образуются характерные для алмаза sp^3 -гибридизированные связи C-C, и, соответственно, достигается скорость синтеза. Это также позволяет предотвратить появление дефектов в сформированном алмазном слое или пленке.

30 Преимущественно барботирующий газ пропускают через раствор, содержащий углеродные молекулы. Этот газ может быть, например, водородом H_2 для насыщения раствора и создания эффекта увлечения и удаления из раствора водорода, образовавшегося в результате реакции формирования алмазов. Действительно, формирование связей C-C типа sp^3 требует разрыва связей C-H, в результате чего образуются водородные радикалы, которые рекомбинируют для формирования

дигидрогена H_2 . Альтернативно или дополнительно, барботирующий газ может быть углеродсодержащим, таким как метан или ацетилен, что обеспечивает дополнительный источник углерода для синтеза алмаза. Также этот газ может быть инертным газом, таким как азот или аргон. Также можно использовать барботирующую газовую смесь из двух или более вышеупомянутых типов газа.

В некоторых случаях раствор, содержащий углеродные молекулы, можно также перемешивать, например, с помощью ультразвука, чтобы избежать локального осаждения углеродных молекул и/или чтобы гомогенизировать раствор. В других случаях может быть целесообразно не применять перемешивание, чтобы иметь на поверхности подложки углеродные молекулы в виде осадка или кристаллов. Это позволяет поддерживать определенную близость между источником углерода и подложкой.

Можно также адаптировать температуру раствора, содержащего углеродные молекулы. Адаптировать температуру может означать нагревать; чтобы позволить большему количеству углеродных частиц раствориться в растворе, насытить или даже перенасытить его, охладить или поддерживать постоянную температуру.

Для осуществления способа изобретение также относится к устройству для жидкофазного синтеза углеродной пленки, содержащему:

- емкость для синтеза, внутри которой расположены средства для приложения напряжения в зоне реакции, и
- фотонные средства для направления фотонов в зону реакции.

Средства приложения напряжения предпочтительно представляют собой электроды, предпочтительно два электрода. Преимущественно, один электрод может быть подложкой, на которой должна быть осаждена углеродная пленка, или держателем подложки, на котором последняя может быть размещена.

Один или несколько электродов могут быть прозрачными или полупрозрачными для длины волны / длин волн, образуемых фотонными средствами, чтобы обеспечить облучение подложки, размещенной между электродами, сквозь этот электрод.

Электроды подсоединены к источнику постоянного тока (DC), который может быть пульсирующим (называемый далее "источник постоянного тока DC"), и/или к источнику переменного радиочастотного тока (RF).

Зона реакции предпочтительно ограничена областью вблизи держателя подложки, он может быть одним из электродов, и на нем может быть размещена подложка, на которую требуется осаждать углеродную пленку. В этом случае электроды предпочтительно расположены параллельно на малом или среднем расстоянии друг от друга, а электрод-держатель подложки предпочтительно расположен в горизонтальной плоскости.

В емкости также возможно обеспечить:

- средства для создания магнитных полей в зоне реакции;

- средства для перемешивания или циркуляции раствора;
- средства для контроля температуры раствора;
- комбинацию по меньшей мере двух типов вышеуказанных средств.

5 Реакторная емкость может быть оборудована крышкой, а именно, для предотвращения испарения раствора или выделения барботажных газов.

Фотонные средства расположены снаружи или внутри емкости для синтеза, и в зависимости от их расположения часть емкости или крышки, через которую фотоны попадают в емкость, должна быть прозрачной для длины волны направляемых фотонов.

10 Фотонные средства — это любые средства, подходящие для образования фотонов, охватывающие весь электромагнитный спектр, в зоне реакции, вблизи подложки и/или по направлению к ней, например, лазер, лампа УФ или видимого света, либо генератор инфракрасных лучей.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

15 Изобретение будет понятнее с помощью приведенного ниже раскрытия предпочтительного варианта осуществления изобретения со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

На фиг. 1 схематически показано в поперечном разрезе устройство для жидкофазного синтеза углеродной пленки в соответствии с изобретением;

20 На фиг. 2 схематически показаны в аксонометрии детали фиг. 1;

На фиг. 3 схематически показано другое устройство для жидкофазного синтеза углеродной пленки в соответствии с изобретением;

На фиг. 4 схематически показано еще одно устройство для жидкофазного синтеза углеродной пленки в соответствии с изобретением.

25

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Показанное на фиг. 1 и 2 устройство 1 для жидкофазного синтеза углеродной пленки содержит емкость 3, внутри которой расположены два электрода 5 и 8, подсоединенные к источнику 6 постоянного тока, который может быть пульсирующим.

30 Электрод 5 представляет собой пластину, здесь горизонтально расположенную и служащую держателем подложки. Подложку 4, на которой должен быть синтезирован алмаз, помещают на электрод 5. Электрод 8 здесь представляет собой решетку, горизонтально расположенную над электродом 5, на небольшом расстоянии от него (и, следовательно, от подложки 4). Подходящее устройство обеспечивает или даже

35 регулирует во время процесса расстояние между электродами, здесь это четыре тефлоновых опоры 20 по четырем углам двух электродов. Емкость 3 заполнена раствором 2, содержащим углеродные молекулы, например, здесь раствор адамантана в этаноле. Над емкостью расположен световой блок 9, например, здесь это источник УФ

света, который излучает фотоны 10 на подложку 4, фотоны 10 проходят через отверстия решетки, образующей электрод 8.

5 Электроды 5 и 8 могут иметь различные формы, например, квадратные или прямоугольные пластины, либо диски, в зависимости от формы подложки. Электрод 8 здесь представляет собой решетку, но может быть пластиной с отверстиями или другим рисунком, или же электродом, прозрачным для длин волн фотонов, исходящих от используемых источников света, при этом существенно, чтобы при размещении источника света над этим электродом 8 свет мог проходить сквозь него.

10 Здесь показан источник 9 света, расположенный над емкостью 3, но возможны и другие конфигурации, например, с боковым источником света, достигающим подложки 5 под наклоном, или с использованием зеркал, расположенных соответствующим образом.

Устройство 1, как оно показано на чертеже, работоспособно, то есть функционирует. Действительно, емкость 3 заполнена раствором 2 адамантана в этаноле, подложка 4 помещена на соответствующий держатель, вместе они образуют электрод 5, 15 и на подложку 4 направлены УФ-лучи. С момента подачи постоянного тока начинается синтез алмаза.

Под действием электрической энергии, приложенной между электродами, происходит диссоциация определенных связей, таких как связи C-H, что приводит к образованию реакционноспособных частиц, например, углеродных и водородных 20 радикалов. Эти углеродные радикалы могут затем либо снова ассоциироваться с водородными радикалами, либо с другими углеродными радикалами, что приводит к образованию связи C-C (sp , sp^2 или sp^3); водородные радикалы также могут ассоциироваться друг с другом с образованием газообразного водорода.

Энергия, необходимая для жидкофазного синтеза, намного ниже энергии, 25 необходимой для синтеза алмаза по традиционной технологии CVD. Действительно, образование плазмы требует больших затрат энергии, в то время как жидкофазный синтез может происходить при комнатной температуре и не требует применения вакуума. Поэтому устройство проще изготовить, существует меньше рисков, связанных с высокими температурами, и меньше сложностей, связанных с герметичностью устройства для 30 поддержания вакуума.

Кроме того, подложка 4 может содержать частицы, позволяющие инициировать образование связей C-C (sp , sp^2 или sp^3) при контакте с ней, например, исходные продукты (атомы углерода) или катализаторы (гетероатомы).

35 Опционально на подложке 4 может быть размещена четкая маска для ограничения ее доступной поверхности, в частности, для фотонов, чтобы придать осадку определенные размеры или форму, или чтобы предотвратить образование осадка в определенных зонах подложки 4.

Вероятность столкновений между реакционноспособными атомами углерода

прямо пропорциональна объемной плотности этих реакционноспособных атомов углерода вблизи подложки, которая сама по себе связана с энергией, приложенной между электродами 8 и 5.

Поскольку алмаз является электрическим изолятором, то по мере уплотнения алмазного слоя, осажденного на подложке, он образует барьер для постоянного тока, проходящего между электродами 5 и 8, особенно когда толщина алмазного слоя достигает нескольких десятых долей микрона. Соответственно, при одинаковом приложенном напряжении, по мере роста алмазного осадка, количество тока, протекающего через реакционную среду, уменьшается. Это приводит к уменьшению объемной плотности реакционноспособных атомов и снижению скорости осаждения алмаза.

Чтобы иметь возможность формировать слои толщиной более нескольких десятых долей микрона, заявитель предлагает объединить источник постоянного тока (DC) с источником радиочастотного тока (RF).

Кроме того, из-за истощения реакционноспособных частиц с течением времени возникает тенденция к снижению скорости осаждения. Поэтому заявитель предлагает использовать устройство, позволяющее обеспечить постоянство химического состава раствора, например, средство рециркуляции раствора или работу в открытом гидравлическом контуре (постоянное добавление "нового" раствора и постоянное удаление "отработанного" раствора).

На фиг. 3 нумерация с фиг. 1 повторена для идентичных элементов, электроды 5 и 8 здесь подсоединены к источнику 6 постоянного тока и к источнику 36 переменного тока (RF). Система может быть запрограммирована так, чтобы радиочастотный ток (RF) сменял постоянный ток (DC) в определенный момент синтеза, либо через определенный промежуток времени, либо в зависимости от толщины синтезированного алмаза, либо в зависимости от скорости осаждения.

Источник 36 переменного радиочастотного тока предпочтительно содержит на выходе фильтр, предотвращающий обратное прохождение постоянного тока от источника 6 в источник 36. Источник 6 постоянного тока предпочтительно также содержит на выходе фильтр, предотвращающий обратное прохождение радиочастотного переменного тока от источника 36 в источник 6.

Отношение между двумя токами DC/RF можно поддерживать на одном и том же значении в процессе синтеза. Неожиданно было замечено, что отношение DC/RF оказывает воздействие на кристаллическую форму алмаза, осаждаемого на подложку. Например, в конфигурации, позволяющей формировать алмазные ультра-нанокристаллы на подложке с применением исключительно постоянного тока (DC), применение тока (RF) в соотношении мощности RF/DC в диапазоне 0,05–0,3 приводит к образованию осадка из более крупных кристаллов, т.е. размером от субмикрометра до нескольких десятков

микрон.

Во время синтеза можно также изменять соотношение между двумя токами DC/RF для оптимизации скорости синтеза. Например, ток RF может постепенно вытеснять постоянный ток по мере уплотнения осажденного алмазного слоя. Соотношение DC/RF можно, например, также выбирать и регулировать в зависимости от требуемых свойств осадка или для получения "композитных" осадков с различной микроструктурой / различным составом в разных местах подложки, либо для получения осадка с различной толщиной.

Таким образом, гибридная система питания электродов позволяет повысить скорость осаждения алмаза за счет компенсации электроизоляционного действия уже осажденного алмаза. Это также позволяет влиять на такие характеристики, как структура и свойства осадка.

Устройство, показанное на фиг. 3, также содержит источник 35 магнитного поля, здесь размещенный под емкостью 3 и создающий магнитное поле, показанное пунктирными линиями, проходящее до уровня электрода 5. Источник 35 магнитного поля может быть, например, электромагнитом или постоянным магнитом. Это магнитное поле позволяет гомогенизировать реакционноспособные вещества внутри устройства, а также ускорять их, чтобы увеличить вероятность столкновений между реакционноспособными углеродами. Ультразвуковой генератор 34 также погружен в раствор 2 для лучшей гомогенизации раствора. Ультразвук также позволяет предотвратить осаждение органических молекул. Кроме того, на емкость надета крышка 33 для предотвращения выплескивания жидкости из емкости, а также загрязнения раствора, содержащего углеродные частицы, внешними элементами. Крышка 33 должна быть прозрачной для УФ лучей, излучаемых световым блоком, и выполнена, например, из кварца. В целом, крышка должна быть прозрачной для длины волны светового блока, когда свет должен пройти через нее.

Здесь показан один магнит под электродом 5, но он может быть размещен рядом с электродом 8. Также может быть несколько магнитов, а именно, один рядом с электродом 5, а другой рядом с электродом 8.

В процессе синтеза реакционноспособные атомы, двигаясь между электродами под влиянием электрического поля, создаваемого между электродами 5 и 8, дополнительно подвергаются воздействию магнитного поля вблизи подложки 4. Таким образом, их траектория отклоняется под действием силы Лоренца, влияние электрического и магнитного полей, суммируется на каждом заряженном/реакционноспособном атоме: при этом заряженные атомы будут стремиться следовать по спиральной траектории, более длинной, чем в присутствии одного поля, образуя петли вокруг линий магнитного поля. Сложение действия двух полей также ускорит движение реакционноспособных атомов.

То есть реакционноспособные атомы, движущиеся быстрее по более длинной траектории, имеют более значительную вероятность столкновения, что приводит к увеличению концентрации активированных химических веществ и, в конечном итоге, к увеличению скорости осаждения углеродной пленки на подложке.

5 На фиг. 4 с использованием той же нумерации для общих элементов, что и на предыдущих чертежах, показано, что электроды 5 и 8 подсоединены к радиочастотному (RF) источнику 36 переменного тока и к заземлению 7, в параллель цепи, содержащей источник 6 постоянного тока. Устройство здесь содержит не магнит, а стеклянный наконечник 40, позволяющий вводить пузырьки газа или смеси газов в
10 реакционноспособную среду, предпочтительно в область между электродами, чтобы создать поток газа, позволяющий увлекать за собой, например, водород, образующийся во время реакции синтеза, а если это углеродосодержащий газ, то даже обеспечивать реакционноспособные частицы, полезные для синтеза.

Световой блок 49 здесь является комбинированным источником
15 ультрафиолетовых УФС (UVC) и инфракрасных ИК (IR) лучей. УФС-лучи способствуют диссоциации связей C-H, в то время как ИК-лучи способствуют перемешиванию молекул и увеличивают вероятность столкновения. ИК-лучи можно рассматривать как источник тепла.

Альтернативно или дополнительно на уровне емкости может быть установлена
20 нагревательная пластина или другая система регулировки температуры для контроля и настройки температуры раствора, содержащего углеродные частицы.

Кроме того, для дальнейшего повышения эффективности реакции синтеза и, в частности, специфичности данной реакции, можно применять принципы, раскрытые в патентном документе WO2017121892. В частности, фотоны определенных энергий,
25 выбранные, например, в соответствии с частотой поглощения синтезируемого материала и/или реактива, могут быть направлены на подложку для улучшения скорости формирования материала.

Разумеется, технические особенности различных вариантов осуществления, раскрытые выше, можно комбинировать друг с другом.

30 Способ в соответствии с изобретением можно преимущественно использовать в качестве первого этапа для образования углеродного "якорного" слоя на подложке, чтобы затем облегчить обычное осаждение CVD.

Способ в соответствии с изобретением также можно использовать для образования углеродного слоя, например, алмазного или DLC, на больших поверхностях,
35 таких как подложки для микроэлектроники, остекление, фотоэлектрические панели и т.д.

Пример:

В емкости объемом 100–500 мл (но не ограничиваясь этими значениями) электрод (10x10 мм) из вольфрама или молибдена, или кремния помещают сверху, на расстоянии

нескольких десятков миллиметров от подложки (10x10 мм) из вольфрама или молибдена, или кремния. Если используется магнит, то поперечное магнитное поле 0,03–1 Тл создается электромагнитом.

5 При использовании гибридного источника питания DC/RF оба источника приложены здесь одновременно в течение всего процесса осаждения.

Раствор, содержащий углеродные молекулы, представляет собой смесь этанола и адамантана в пропорциях от насыщения до чистого этанола.

Температуру раствора в емкости поддерживают в пределах 20–60 °С.

Световой блок содержит источник УФС-лучей мощностью 60 Вт.

10 Постоянный ток подают путем приложения постоянного напряжения 50–200 В. Если приложено радиочастотное напряжение, то используют частоту 13,56 МГц.

Было получено несколько алмазных осадков с применением постоянного или гибридного тока DC/RF, с магнитом, помещенным под подложку, или без него, в течение примерно десяти минут.

15 Результаты приведены в таблице ниже:

	Смесь (в % в EtOH)	Напряжение (DC + RF)	Природа осадка	Толщина [мкм]	Время [мин]
1	2% вода	60 В + 0 Вт	Алмаз и графит	0,1	15
2	2% вода + 1% адамантан	40 В + 5 Вт	Алмаз и DLC	0,1	15
3	2% вода + 1% адамантан + 10 промилле AlCl_3	40 В + 5 Вт	Алмаз	0,25	10
4	2% вода + 1% циклогексан + 1% адамантан + 10 промилле AlCl_3 (+ FDV)	20 В + 10 Вт	Алмаз	0,25	10
5	2% вода + 1% адамантан + 10 промилле CdS (+ FDV)	20 В + 10 Вт	Алмаз	0,4	10
6	2% вода + 1% адамантан + 10 промилле CdS (+ FDV)	20 В + 10 Вт	Алмаз	0,5	15

Примечания:

5 - Смеси, как объяснено выше, выражают процентное содержание растворенных в этаноле веществ, содержание этанола в смесях всегда соответствует "балансу", то есть 100% минус сумма процентных содержаний растворенных веществ.

- Пометка (FDV) означает, что медиана, то есть среда между электродами, выполнена из стекловолокна (от франц. fibre de verre), т.е. мата, сотканного из мелких стеклянных волокон того же сечения, что и образцы, и толщиной в несколько мм,

пропитанного раствором, и в который были внедрены наноалмазы. Роль этого волокна многообразна, в частности, оно позволяет удалить водород из среды и поддержать катализатор (здесь наноалмазы).

- Для каждого из вышеуказанных экспериментов было проведено барботирование водородом.

- Вышеуказанные результаты были получены с положительным молибденовым электродом и отрицательным электродом или подложкой, также выполненным из молибдена, оба электрода расположены на расстоянии 4–6 мм друг от друга. Аналогичные результаты были получены с подложкой из кремния и подложкой из вольфрама.

- Вышеуказанные результаты были получены при комнатной температуре.

Сравнение строк 1 и 2 приведенной выше таблицы показывает, что присутствие адамантана (алмазоподобного вещества) увеличивает долю sp^3 -углерода в полученном материале.

Сравнение строк 2 и 3 или 2 и 4 приведенной выше таблицы показывает влияние катализатора $AlCl_3$ на улучшение селективности реакции (получен чистый алмаз) и кинетики реакции (более плотный слой за меньшее время). Строки 5 и 6 также показывают эффективность других катализаторов, таких как сульфид кадмия.

Вода в растворе позволяет улучшить проводимость среды и обеспечить протоны (H^+).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ жидкофазного синтеза углеродных пленок, в котором:

- в растворе (2), содержащем углеродные молекулы, прикладывают напряжение к подложке (4), на которой требуется образовать углеродную пленку;

5 - направляют фотоны (10) на поверхность указанной подложки (4), и

- на указанной подложке формируют углеродную пленку за счет преобразования углеродных молекул под действием напряжения и фотонов.

10 2. Способ по п. 1, в котором напряжение приложено по меньшей мере между двумя электродами (5, 8).

3. Способ по п. 2, в котором один из электродов содержит подложку (4).

15 4. Способ по любому из пп. 1–3, в котором раствор (2), содержащий углеродные молекулы, содержит также по меньшей мере один органический или неорганический растворитель.

20 5. Способ по любому из пп. 1–4, в котором раствор, содержащий углеродные молекулы, содержит также циклоалканы, предпочтительно алмазоподобные циклоалканы.

6. Способ по любому из пп. 1–5, в котором раствор, содержащий углеродные молекулы, содержит также по меньшей мере один катализатор.

25 7. Способ по любому из пп. 1–6, в котором подложку подвергают воздействию постоянного напряжения (DC) и/или переменного радиочастотного напряжения (RF).

30 8. Способ по любому из пп. 1–7, в котором магнитное поле прикладывают в непосредственной близости от подложки.

9. Способ по любому из пп. 1–8, при котором барботирующий газ пропускают через раствор, содержащий углеродные молекулы.

35 10. Способ по любому из пп. 1–9, в котором раствор, содержащий углеродные молекулы, перемешивают и/или заставляют циркулировать.

11. Способ по любому из пп. 1–10, в котором регулируют температуру подложки и/или раствора, содержащего углеродные молекулы.

12. Устройство (1) для жидкофазного синтеза углеродных пленок, содержащее:

- емкость (3) для синтеза, внутри которой расположены средства (5, 8) для приложения напряжения в зоне реакции, и

5 - фотонные средства (9; 49), выполненные с возможностью направления фотонов в зону реакции.

13. Устройство для синтеза по п. 12, в котором средства для приложения напряжения содержат по меньшей мере два электрода (5, 8).

10

14. Устройство по п. 13, в котором электроды соединены с источником (6) постоянного напряжения и/или источником (36) переменного радиочастотного напряжения (RF).

15

15. Устройство по любому из пп. 12–14, дополнительно содержащее:

- средства (35) для создания магнитного поля в зоне реакции, и/или

- средства (34) для перемешивания и/или циркуляции, и/или

- средства для регулирования температуры, и/или

- средства (40) для введения газа или газовой смеси с помощью

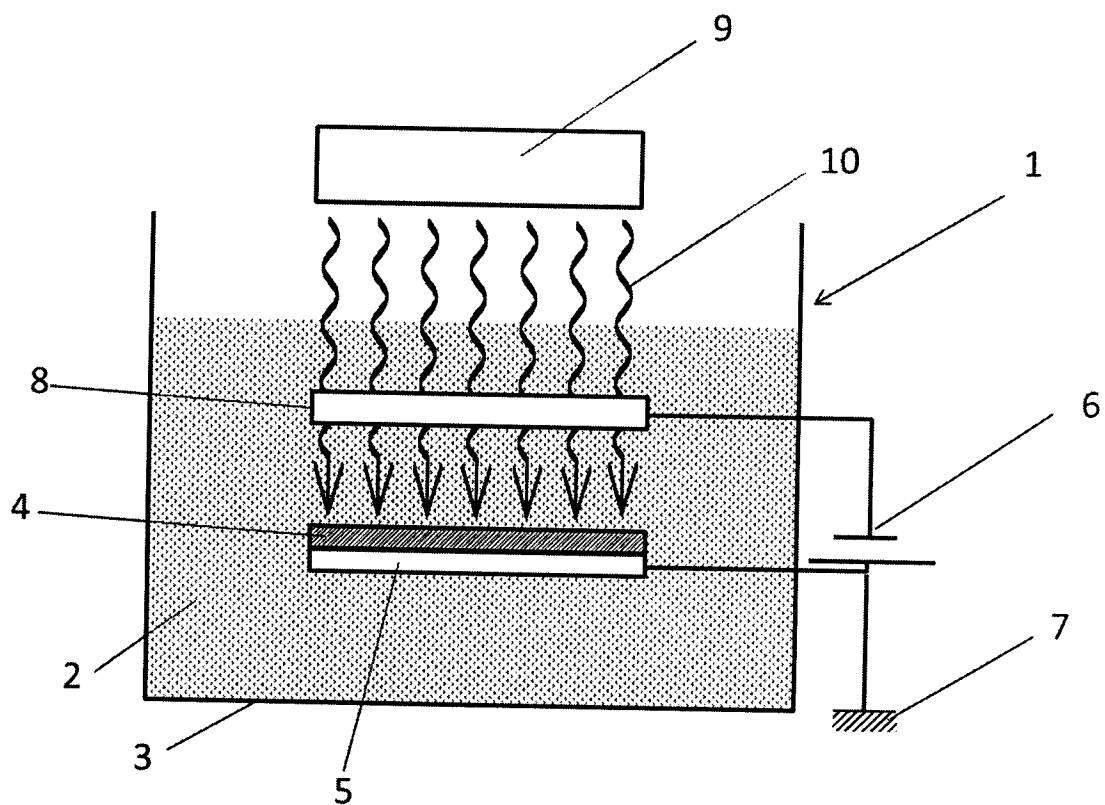
20 барботирования, и/или

- крышку (33) для закрывания емкости (3).

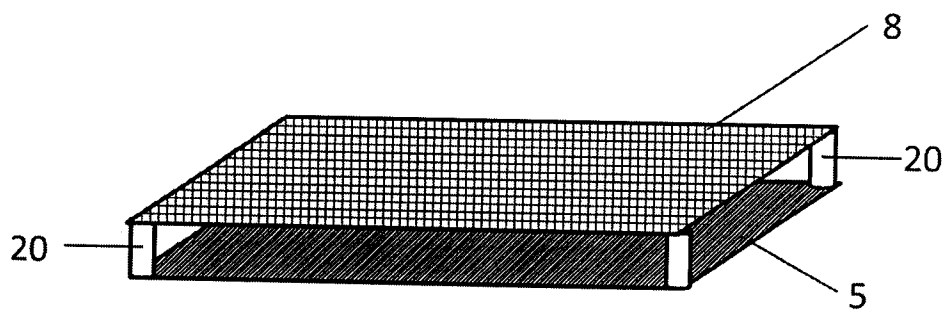
16. Устройство по любому из пп. 12–15, в котором фотонные средства (9; 49) содержат по меньшей мере один источник света, выполненный с возможностью излучения по меньшей мере одной длины волны, которую можно выбирать из всего электромагнитного спектра.

25

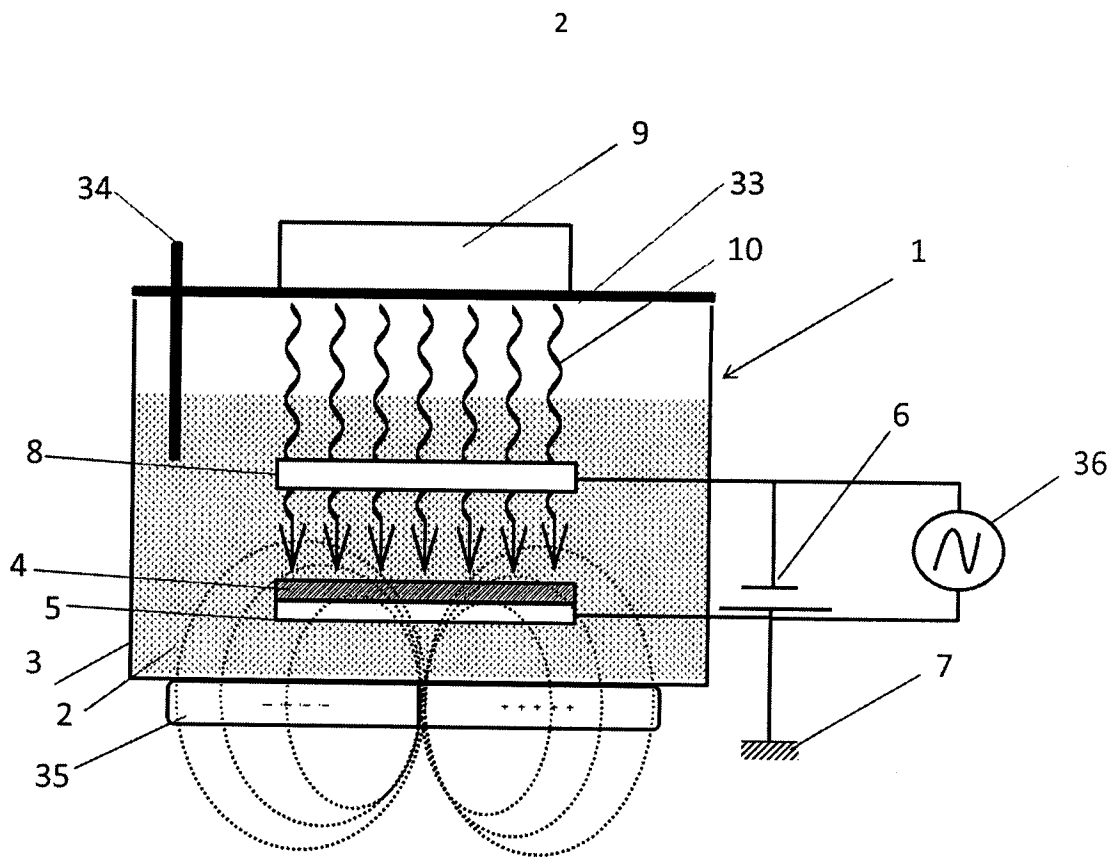
1



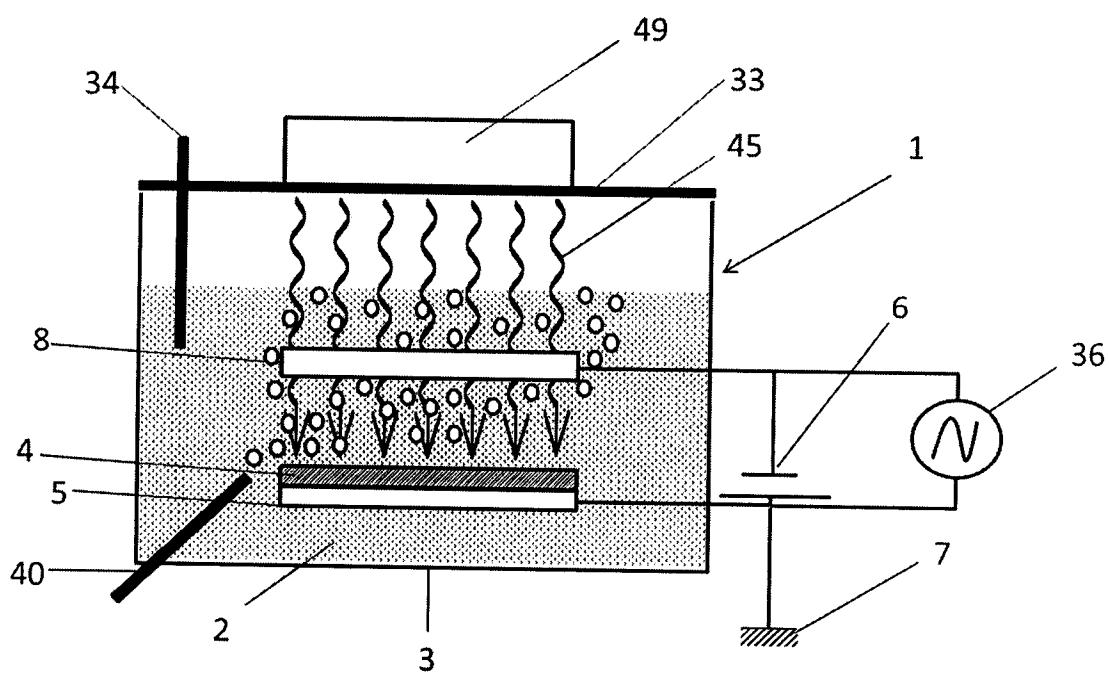
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4