

На правах рукописи



Линник Степан Андреевич

**ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК
В АНОМАЛЬНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Ремнев Геннадий Ефимович,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Спицын Борис Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБ УН Институт физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина, заведующий
лабораторией кристаллизации алмазных покрытий

Сочугов Николай Семенович, кандидат физико-
математических наук, ФГБ УН Институт
сильноточной электроники Сибирского отделения
Российской академии наук, заведующий
лабораторией прикладной электроники

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов ОАО «НИИ ПП»,
г. Томск

Защита диссертации состоится 25 июня 2013 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Усова 7, корпус 8 ТПУ, к.217

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан « » мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.269.02, доктор
физико-математических наук



Коровкин М

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время алмаз известен как материал, обладающий исключительной совокупностью уникальных свойств. Экстремальные значения твердости, теплопроводности, прозрачности, химической инертности и многих других свойств делают алмаз крайне привлекательным для использования практически в любой отрасли науки и техники. Но такие факторы как, его крайне высокая стоимость, трудность обработки и малые размеры, серьезно ограничивают области применения монокристаллического алмаза, несмотря на развитие метода синтеза при высоких давлениях и температурах (HPHT).

Развитие технологии газофазного осаждения (CVD) позволило создавать не только монокристаллы, но и поликристаллический алмаз в виде пленок и пластин. Благодаря этому в настоящее время поликристаллический алмаз применяется в качестве упрочняющих и износостойких покрытий на режущем инструменте, выводных окон мощных лазеров, гиротронов и синхротронов, высокоэффективных теплоотводов для силовой электроники, коррозионностойких полупроводниковых электрохимических электродов и др.

Несмотря на интенсивное развитие методов газофазного осаждения стоимость алмазного материала на сегодняшний день еще слишком высока для широкого применения. Главными причинами этого являются высокая сложность технологического процесса, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, а кроме того низкая скорость роста и ограниченная площадь осаждения алмаза.

В качестве альтернативы наиболее распространенным сейчас методам осаждения в микроволновой плазме и при помощи горячей нити весьма многообещающими представляется метод, в котором углеродсодержащий газ активируется тлеющим разрядом. Простота оборудования, относительно высокие скорости роста алмаза, а также большие площади осаждения могли бы сделать этот метод наиболее привлекательным для применения в промышленности. Но, несмотря на достоинства, существующие конструкции плазмохимических реакторов на основе тлеющего разряда имеют серьезные недостатки:

- подложка является частью разрядной системы, что затрудняет контроль ее температуры;
- крайне высокая избирательность к материалу подложки, ее форме и размерам;
- загрязнение пленки продуктами эрозии электродов;

Помимо этого практически отсутствуют систематические исследования процесса осаждения из плазмы тлеющего разряда, позволяющие сделать выводы о влиянии состава исходной газовой смеси и состава плазмы над подложкой на рост алмазных пленок.

Все вышеизложенное обуславливает актуальность разработки конструкции плазмохимического реактора, лишенного описанных недостатков без ущерба для скорости и площади осаждения, и проведения исследований плазмохимических процессов в разряде, влияющих на процесс осаждения алмаза.

Работа выполнялась при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы»: ГК № 16.516.11.6100 от 08.07.2011 «Разработка научно-технических основ повышения надежности и долговечности светодиодных световых приборов повышенной мощности для увеличения освещенности» (2011 – 2012 гг.), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы: ГК № П830 от 24.05.2010 «Разработка технологий ядерного топлива перспективных ядерных энергетических установок» (2010 – 2012 гг.), ГК № Н.46.45.90.11.1149 от 28.04.2011 с государственной корпорацией «РОСАТОМ» «Разработка технологии и установки для нанесения функциональных покрытий на поверхность таблетированного и микрокапсулированного ядерного топлива» (2011 г.).

Цель выполненной работы состоит в разработке метода и изучении закономерностей формирования поликристаллических алмазных пленок в плазме тлеющего разряда.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать конструкцию разрядной системы, в которой обеспечивается стабильное горение разряда при давлениях, необходимых для газофазного синтеза алмаза;
- исследовать поведение разряда в условиях синтеза алмазных пленок;
- исследовать особенности наработки активных радикалов в плазме разряда;
- определить оптимальные режимы осаждения алмаза;
- исследовать процесс нуклеации и роста алмазных пленок в плазме тлеющего разряда;

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Впервые реализован плазмохимический синтез поликристаллических алмазных пленок из $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ плазмы аномального тлеющего разряда в условиях, когда подложка не является частью разрядной системы.

2. Впервые с помощью метода оптико-эмиссионной спектроскопии исследовано распределение возбужденных атомов водорода, а также углеродных радикалов C_2 и CH , по сечению плазменного шнура аномального тлеющего разряда в атмосфере $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$. Установлено, что концентрация атомарного водорода в центральной части шнура более чем в 100 раз превышает его значение

на периферии, в то время как концентрация углеродных радикалов слабо меняется по сечению плазмы.

3. Установлено, что в плазме разряда концентрация молекул C_2 возрастает более чем в 2,5 раза при повышении давления в диапазоне от 20 до 200 Торр.

4. Впервые в реакторе с одним плазменным шнуром измерена равномерность скорости роста и определена максимальная площадь осаждения алмазных пленок.

Практическая значимость работы:

1. Разработан альтернативный метод осаждения алмазных пленок в плазме тлеющего разряда, в котором подложкой может быть как токопроводящей, так и диэлектрической, а температура подложки регулируется независимо от мощности разряда. Представлены оптимальные параметры осаждения.

2. Полученные данные о равномерности роста пленок в системе с одним плазменным шнуром могут стать основой построения многоэлектродных систем с большой площадью осаждения.

3. Предложенный в работе метод двухступенчатого травления позволил существенно улучшить адгезию алмазных покрытий на режущем твердосплавном инструменте из WC-Co.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработан новый метод осаждения алмазных пленок из плазмы аномального тлеющего разряда в широком диапазоне давлений (20 – 250 Торр) на металлические, полупроводниковые и диэлектрические подложки.

2. Максимальная скорость роста поликристаллических алмазных пленок достигается при температуре подложки 950 – 1000 °С, давлении в реакторе 20 – 60 Торр и содержании метана относительно водорода в смеси 1,7 – 2 %.

3. При увеличении давления в реакторе в диапазоне от 20 до 200 Торр, концентрация молекул C_2 в плазме аномального тлеющего разряда возрастает более чем в 2,5 раза.

4. В разработанном реакторе при постоянной температуре подложки равномерность скорости роста алмазной пленки на уровне 5 % обеспечивается при ширине подложки не более 35 ± 5 мм.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования микроструктуры и свойств изучаемых материалов, применением прецизионного оборудования, анализом литературных данных и сопоставления полученных в ходе выполнения настоящей работы результатов с данными других исследователей.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке защищаемых научных положений и написании статей по теме диссертации.

Лично автором:

- разработана и исследована конструкция разрядной системы и ее вольтамперные характеристики;
- разработана конструкция плазмохимического реактора и технология осаждения алмаза;
- разработана методика анализа распределения радикалов в плазме и использована для определения оптимальных условий осаждения пленок;
- предложен метод улучшения адгезии алмазных пленок на твердых сплавах, проведена предварительная обработка образцов, осаждены покрытия на твердосплавные резцы;
- проведена расшифровка и трактовка результатов, полученных при осаждении алмаза, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, спектроскопии комбинационного рассеивания и скретч-тестирования.

Совместно с соавторами, указанными в списке публикаций, проведены исследования распределения радикалов в плазменном шнуре.

Апробация работы. Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах в Институте физики высоких технологий, г. Томск, а также на международных и национальных конференциях: 10-й Международной конференции «Пленки и покрытия - 2011» (Санкт-Петербург); 22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Garmish-Partenkirchen, 2011); International Conference on Diamond and Carbon Materials 2012 (Granada); 8-й международной конференции «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, 2011 г.); Школы-конференции «Актуальные проблемы разработки и производства ядерного топлива» (Звенигород, 2010 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Научная сессия ТУСУР 2013» (Томск, 2013 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ: из них 1 статья в журнале с высоким импакт-фактором (>1); 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК;

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы включает 109 наименований. Работа изложена на 104 страницах, содержит 72 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель исследований, определены решаемые задачи и изложено краткое содержание глав диссертации; сформулированы научная новизна работы, научно-практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассмотрены особенности структуры алмаза и его уникальные свойства. Описаны методы его синтеза, их достоинства и недостатки. Особое внимание уделено методу осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) как наиболее перспективной технологии, позволяющей синтезировать алмаз, как в виде поликристаллических пленок, так и виде монокристаллов с размерами, недостижимыми для метода высокого давления и температуры (НРНТ – high pressure high temperature). Также рассмотрена большая часть существующих газофазных методов синтеза алмаза и указаны преимущества наиболее распространенных методов активации газа: микроволновой плазмы, нагретой нити и дуговых плазматронов.

Приведен литературный обзор существующих конструкций плазмохимических реакторов для осаждения алмаза в плазме тлеющего разряда. Несмотря на простоту реализации, высокую скорость роста алмазных пленок (до 20 мкм/ч) и высокую площадь осаждения (до 300 см²) все существующие на сегодняшний день модификации таких реакторов имеют ряд существенных недостатков, не позволяющих применять этот метод для широкого круга задач:

- загрязнение пленок материалом электродов;
- высокие требования к материалу, массе и форме подложки;
- нестабильность разряда при повышенной мощности и давлении;

Описанные недостатки обуславливают необходимость разработки принципиально новой высокостабильной разрядной системы, в которой подложка не является частью электрода, и в то же время находится вблизи плотной плазмы, с высокой активационной способностью.

Также описаны основные области применения алмазных пленок, синтезируемых методом CVD, главными из которых можно назвать: износостойкие покрытия на режущий инструмент, теплоотводы для электроники и выводные окна мощных лазеров, гиротронов и синхротронов, а также коррозионностойкие полупроводниковые электрохимические электроды.

На основании анализа литературных данных были сформулированы цель и задачи исследования, а также выявлена актуальность работы.

Во второй главе описана конструкция экспериментального плазмохимического реактора, методика спектрального исследования плазмы разряда и методы анализа получаемых пленок.

Для решения поставленных задач была разработана принципиально новая конструкция CVD реактора для осаждения алмаза в плазме аномального тлеющего разряда. Схема лабораторного стенда представлена на рис. 1 и 2.

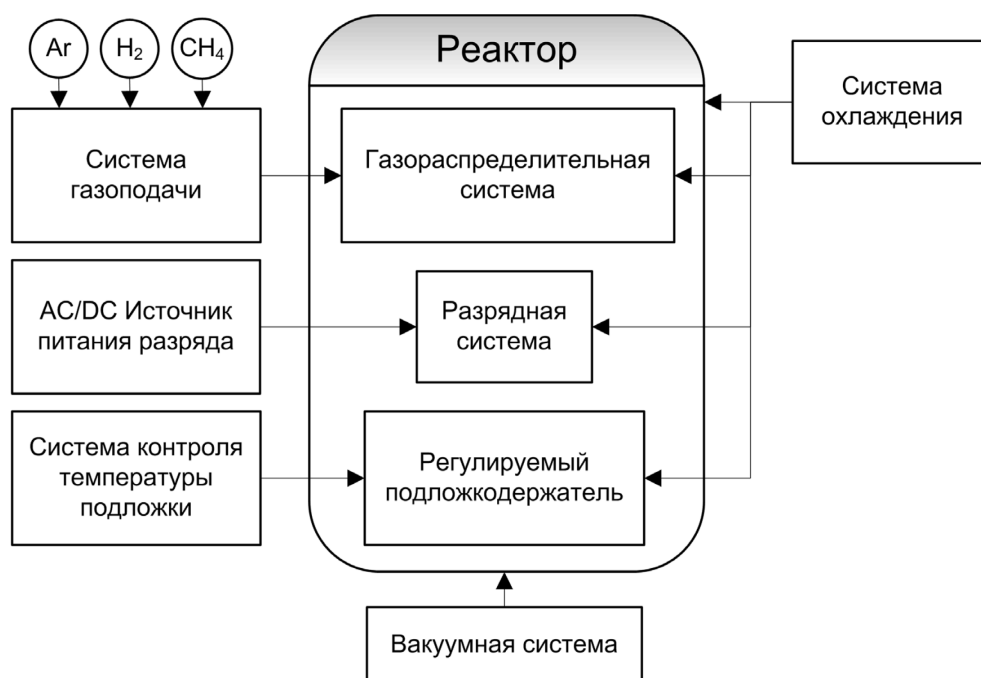


Рис. 1. Блок-схема установки по осаждению алмазных пленок в тлеющем разряде

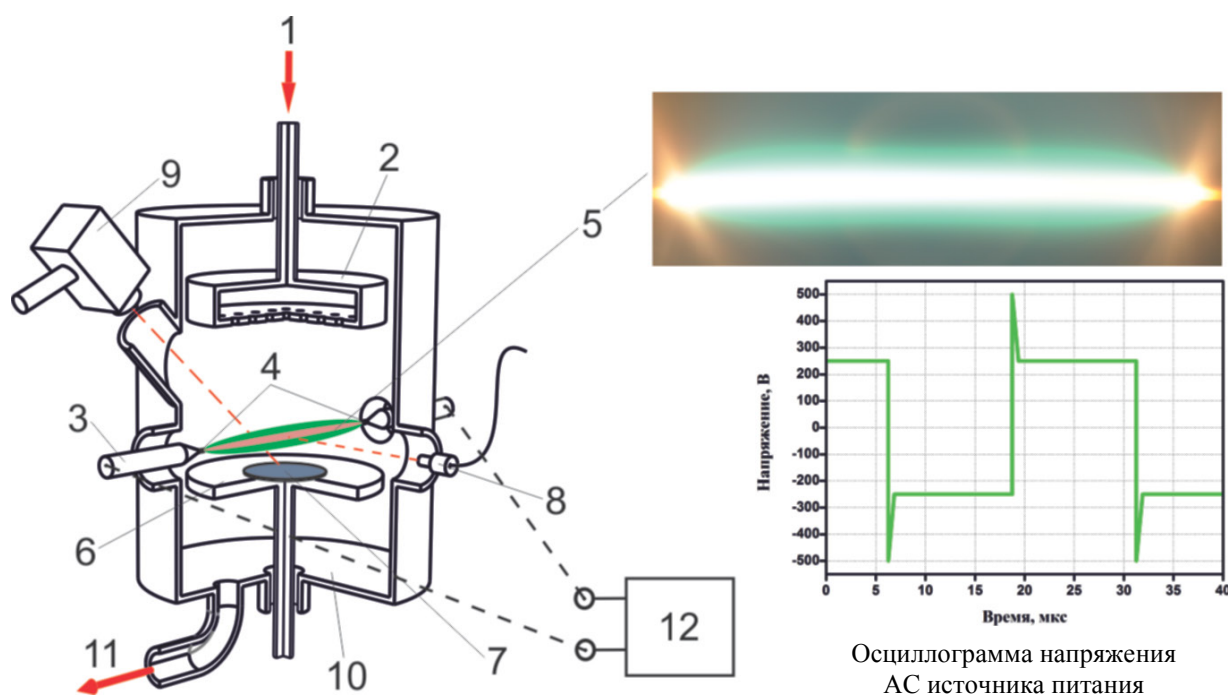


Рис. 2. Схема плазмохимического реактора: 1 – подача газовой смеси (Ar , H_2 , CH_4), 2 – газораспределительная система, 3 – держатели электродов, 4 – электроды, 5 – плазма, 6 – подложкодержатель, 7 – подложка, 8 – оптоволоконный приемник оптико-эмиссионного спектрометра, 9 – оптический пирометр, 10 – вакуумная камера, 11 – откачка, 12 – AC/DC источник питания

Основной частью установки является плазмохимический реактор, включающий в себя систему равномерного газораспределения, газоразрядную электродную систему и подложкодержатель с механизмом точного позиционирования по высоте. Все составные части реактора в процессе работы находятся под действием высокой температуры, поэтому каждая из них интенсивно охлаждается проточной водой.

Для создания необходимой газовой среды в реакторе, используется система, в которой газы Ar, H₂, CH₄ (а при необходимости и другие) смешиваются в строго определенных пропорциях и подаются в реактор со строго определенным расходом. Это обеспечивается прецизионными регуляторами массового расхода Bronkhorst EL-FLOW. Объемный расход газов через такие регуляторы управляется с точностью до 0,01 мл/мин.

Для вакуумирования реактора и поддержания необходимого рабочего давления в нем, используется обычный форвакуумный насос, обеспечивающий остаточное давление не более $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Для регулировки скорости откачки используется управляемый клапан с цифровой индикацией положения, что обеспечивает постоянство давления в реакторе. Давление измеряется двумя типами датчиков: конвекционным датчиком для давлений ниже 1 Торр, и мембранно-емкостным датчиком для прецизионного контроля давления в процессе осаждения с точностью 0,2 Торр в диапазоне от 1 до 760 Торр.

Горение разряда обеспечивается источником питания, позволяющим работать как в режиме переменного напряжения с частотой около 40 кГц, так и в режиме постоянного напряжения. Для контроля температуры подложки во время роста алмаза используется метод инфракрасной пирометрии.

Разряд в этой системе горит между двумя вольфрамовыми электродами, закрепленными в охлаждаемых держателях. Межэлектродное расстояние может варьироваться путем перемещения держателей электродов и может достигать 20 см и более. Газовая смесь Ar, H₂ и CH₄ поступает в реактор через газораспределительную “душевую” систему, обеспечивающую равномерный поток газа по всей площади подложки. Подложка располагается под плазмой на водоохлаждаемом подложкодержателе. Подложкодержатель и газораспределительная система могут вертикально перемещаться в процессе горения разряда, причем их положение контролируется с точностью до 0,2 мм. Состав плазмы контролируется через оптоволоконный приемник оптико-эмиссионного спектрометра.

Для перехода тлеющего разряда в шнуровую форму необходимо, чтобы температура электродов достигла некой критической температуры (около 2000 °C). Указанная температура достигается в результате горения аномального тлеющего разряда.

На рис. 3 показан график перехода аномального тлеющего разряда в шнуровую форму. Точкой 1 на графике принято значение ВАХ сразу после инициирования тлеющего разряда. От точки 1 до точки 2 происходит наращивание тока разряда путем увеличения напряжения. В точке 2 температура электродов достигает необходимого значения и происходит резкий переход разряда из одной формы в другую, а напряжение резко падает из-за того, что вся эмиссия электронов теперь сосредоточена на концах электродов. В точке 3 температура электродов, а, следовательно, и эмиссия перестают расти, и дальнейшее падение напряжения может вызвать только увеличение тока разряда. В связи с этим для аномального тлеющего разряда наблюдается обратная ВАХ – с увеличением тока разряда напряжение горения падает. Необходимо учесть, что угол наклона кривой, а также значения токов и напряжений на графике могут значительно изменяться под воздействием рабочих параметров: состава газовой смеси, межэлектродного расстояния, формы и размера электродов и т.д.

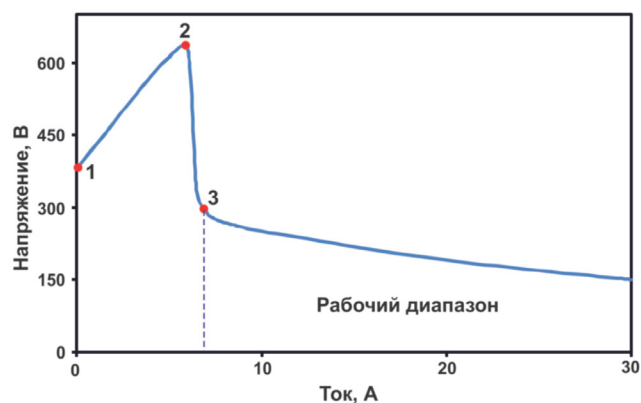


Рис. 3. График перехода тлеющего разряда в шнуровую форму

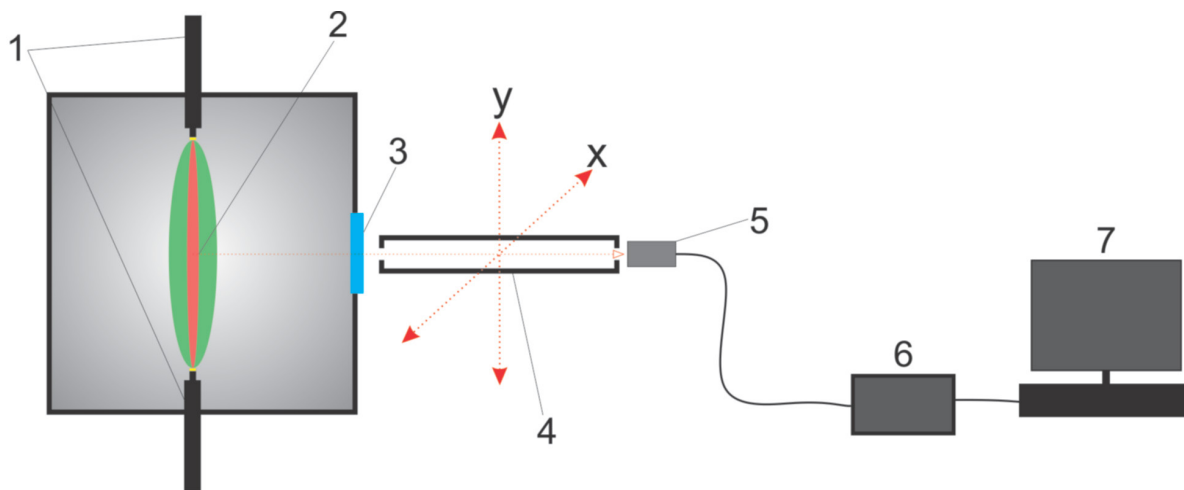


Рис. 4. Схема эксперимента по опико-эмиссионной спектроскопии плазмы: 1 – электроды, 2 – плазма, 3 – кварцевое окно, 4 – трубка-коллиматор, 5 – оптоволоконный приемник, 6 – спектрометр, 7 – компьютер

Опико-эмиссионные спектроскопические исследования плазмы аномального тлеющего разряда в газовой смеси $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$, используемой для осаждения поликристаллических алмазных пленок, проводились с использованием оптического спектрометра «AvaSpec – 3648» фирмы Avantes. Этот прибор позволяет анализировать излучение с длиной волны от 200 до 1100 нм и минимальным временем

интегрирования 10 мкс, а разрешение прибора по длине волны составляет 1,4 нм. В качестве регистратора в нем используется оптоволоконный приемник. Линии на полученных спектрах сравниваются со справочными данными, и на основании этого делается вывод о наличии определенных радикалов в плазме.

Морфологию поверхности пленок и подложек исследовали методами сканирующей электронной (Philips SEM-515) и атомно-силовой микроскопии (NT-MDT «ИНТЕГРА»). Качественный и полуколичественный элементный состав определялся методом рентгеновского микроанализа (EDAX ECON IV). Фазовый состав пленок исследовался методами рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD 6000) и Рамановской спектроскопии (Spex Ramalog 1403). Определение толщины толстых пленок проводилось на оптическом микроскопе-микротвердомере «HV-1000». Для оценки адгезии полученных покрытий использовалась установка «Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000».

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования влияния состава газовой смеси, межэлектродного расстояния и парциального давления газов в реакторе на характеристики разряда. Кроме того, представлены результаты оптико-эмиссионных исследований плазмы тлеющего разряда, распределения радикалов по сечению плазмы, а также найденные оптимальные условия осаждения алмазных пленок.

Для эффективного осаждения алмазных пленок из плазмы тлеющего разряда крайне важным условием является стабильность горения разряда и пространственного расположения плазменного шнура. Колебания этих параметров приводят к неравномерному разогреву подложки, изменению концентрации активных радикалов в различных ее частях, и как следствие, нарушению равномерности толщины и качества растущей пленки. В связи с этим исследовался характер поведения разряда при различных условиях горения.

Исследование влияния состава газовой смеси на вольтамперные характеристики аномального тлеющего разряда проводилось путем варьирования объемного расхода каждого из газов (Ar , H_2 , CH_4) с помощью прецизионных регуляторов расхода. Все измерения проводились при давлении 60 Торр и межэлектродном расстоянии 45 мм.

С добавлением аргона в водород-метановую смесь, напряжение горения разряда существенно понижается (рис. 5). Главной причиной этого является высокое сечение ионизации аргона. Добавление метана же вызывает небольшое повышение напряжения горения, а с ростом тока этот эффект становится еще более слабым (рис. 6). Максимальное содержание метана в эксперименте не превышало 10 %, поскольку для осаждения алмаза более высокие значения даже на стадии нуклеации практически не используются.

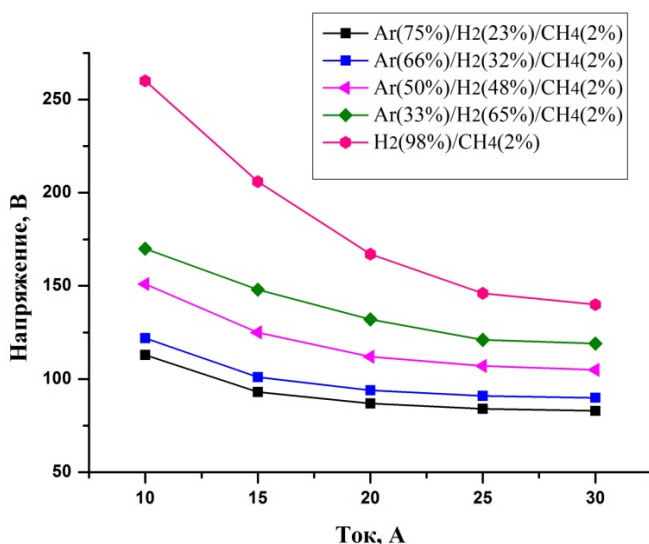


Рис. 5. Вольтамперные характеристики разряда при различном содержании аргона в газовой смеси

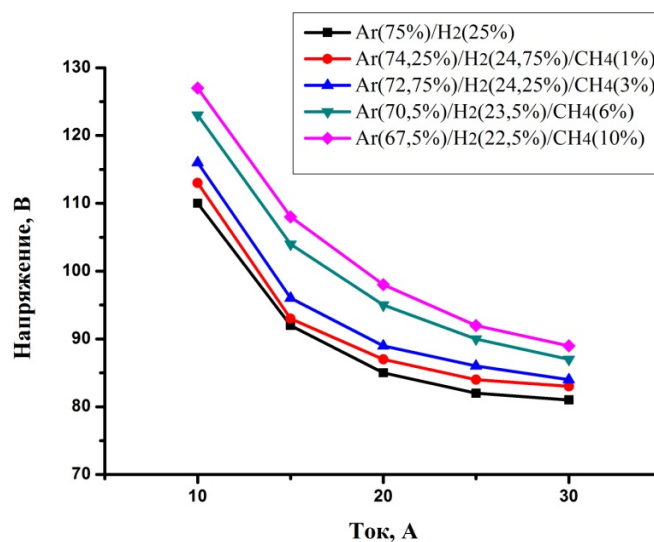


Рис. 6. Вольтамперные характеристики разряда при различном содержании метана в газовой смеси

Из полученных зависимостей видно, что основным фактором изменения напряжения горения разряда является соотношение Ar/H_2 . При увеличении содержания водорода в смеси, существенно возрастает и мощность разряда за счет роста напряжения горения. В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее оптимальной рабочей средой, с точки зрения снижения рабочей мощности, легкости зажигания и времени жизни электродов, является смесь $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ с содержанием аргона от 50 до 75 %.

Для определения возможности осаждения алмазных пленок на большой площади в данной разрядной системе, были исследованы характеристики разряда при различных значениях межэлектродного расстояния. Держатели электродов перемещались относительно друг друга, изменяя тем самым межэлектродное расстояние (максимальное значение – 20 см). Для облегчения зажигания, разряд первоначально инициировался в смеси $\text{Ar}(75\%)/\text{H}_2(25\%)$, а затем устанавливалось рабочее соотношение.

В результате экспериментов было установлено, что разряд стабильно горит во всем исследуемом диапазоне межэлектродных расстояний. На рис. 7 показаны зависимости напряжения и мощности разряда от расстояния между электродами. Видно, что скорость нарастания напряжения с расстоянием возрастает при увеличении содержания водорода в смеси, а вкладываемая в разряд мощность возрастает втрое при понижении содержания аргона с 75 до 0 %. Таким образом, установлено, что напряжение горения разряда существенно возрастает как с увеличением межэлектродного расстояния, так и при увеличении содержания водорода в газовой смеси.

Одним из важнейших параметров в процессе газофазного синтеза алмаза является давление в реакторе. В большинстве CVD-реакторов рабочее давление

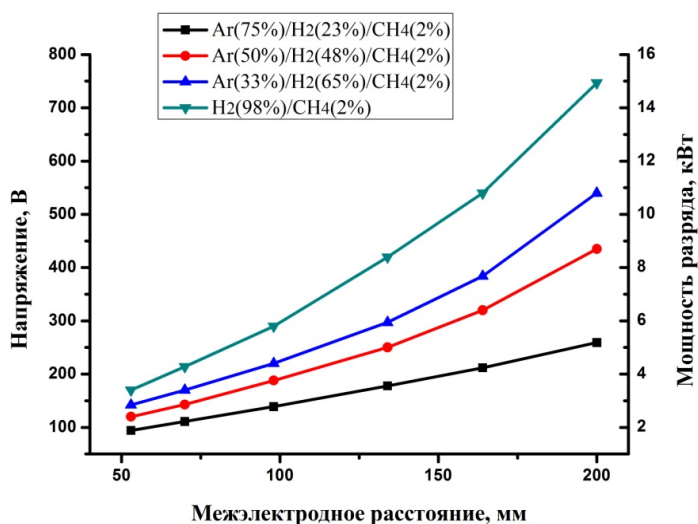


Рис. 7. Зависимости напряжения горения и мощности разряда от межэлектродного расстояния при различном соотношении газов в смеси

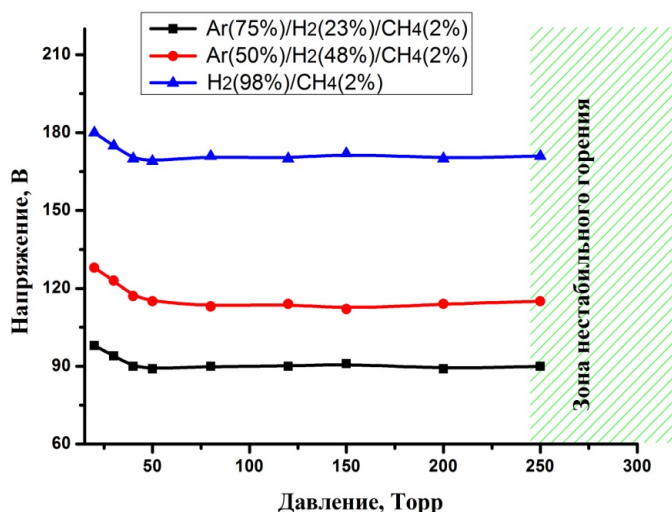


Рис. 8. Зависимости напряжения горения разряда от давления при различном соотношении газов в смеси

находится в диапазоне от 20 до 200 Торр. В большинстве CVD-реакторов рабочее давление находится в диапазоне от 20 до 200 Торр. Это связано с тем, что именно при таких давлениях наблюдается наилучший баланс между максимальным количеством активных радикалов и максимальной площадью осаждения.

Для исследования поведения аномального тлеющего разряда при разных давлениях использовались газовые смеси с различным содержанием аргона в смеси. Установлено, что напряжение горения слегка падает в диапазоне от 20 до 50 Торр, а дальше остается на постоянном уровне вне зависимости от состава газовой смеси (рис. 8). Судя по всему, это происходит по причине того, что при давлении около 50 Торр объемный разряд переходит в шнуровую (контрагированную) форму, напряжение горения которой остается постоянным на всем исследуемом диапазоне. Данная особенность вызвана тем, что по мере роста давления в реакторе происходит постепенная контракция плазменного

шнура за счет повышения температуры газа, плотности тока и проводимости в его центральной части. Благодаря этому растущая проводимость центральной части шнура компенсирует потерю проводимости на его периферии.

Для исследования процесса наработки активных радикалов в плазме были проанализированы оптические спектры в центральной части плазменного шнура. Спектр, полученный при давлении 60 Торр, токе разряда 20 А и соотношении газов 200(Ar)/100(H₂)/2(CH₄) приведен на рис. 9. Анализ спектра показал, что его состав аналогичен спектрам СВЧ и дуговой плазмы. Линии возбуждения углеродных радикалов обнаружены только для СН и С₂. Хорошо заметны 4 водородные линии серии Бальмера (H_α, H_β, H_γ, H_δ) и большое количество линий

возбуждения аргона. Полный состав спектра плазмы приведен в таблице 1. Следует отметить, что данный метод не позволяет регистрировать радикалы, не излучающие в оптическом диапазоне (CH_3 , CH_2 и др.). Тем не менее по интенсивностям линий CH и C_2 можно судить об общей наработке углеродных радикалов в конкретной области плазмы.

Таблица 1. Основной состав спектра плазмы

Линия спектра	λ , нм	E, эВ
Ar	394,9	14,68
	696,5	13,32
	706,7	13,29
	738,4	-
	750,4	13,47
	763,5	13,16
	772,4	13,15
	794,8	13,28
	801,2	13,09
	811,2	13,07
	840,8	13,29
H_α (n=3)	656,3	12,09
H_β (n=4)	486,1	12,74
H_γ (n=5)	434,1	13,01
H_δ (n=6)	410,1	13,21
C_2 Swan $\Delta v=-1$	454 - 476	-
C_2 Swan $\Delta v=0$	489 - 518	-
C_2 Swan $\Delta v=+1$	532 - 565	-
CH	427-431	-
	380-396	-

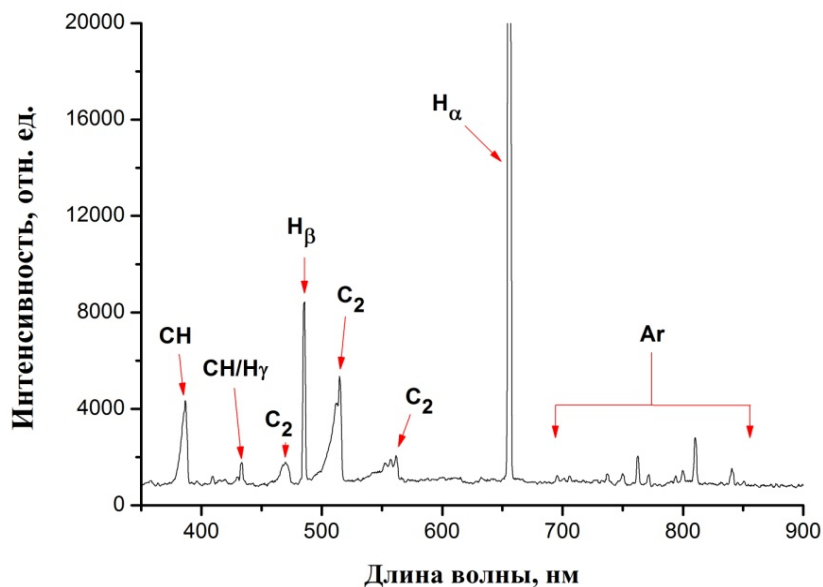


Рис. 9. Спектр $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ плазмы аномального тлеющего разряда

Одним из главных условий синтеза алмаза из газа, является строго определенное отношение концентраций атомарного водорода и углеродных радикалов над подложкой. Из этого вытекает и основная цель оптико-эмиссионных измерений – определение соотношения этих концентраций при различных условиях горения разряда. Установлено, что интенсивность линий C_2 линейно возрастает с увеличением процентного содержания метана (рис. 10). В то же время интенсивность линии водорода при этом остается на одном уровне. Данное обстоятельство позволяет прийти к выводу, что количество углеродных радикалов в конкретной области плазмы можно анализировать посредством сопоставления интенсивностей спектральных линий водорода и C_2 . При анализе же спектров плазмы, полученных при различном содержании водорода, выясняется совершенно неочевидный факт падения интенсивности линий водорода при его содержании в смеси Ar/H_2 более 40 % (рис. 11). Это может объясняться интенсификацией межмолекулярных столкновений за счет высокого сечения ионизации и более крупного размера атомов аргона, приводящей к росту температуры газа и степени диссоциации водорода. Так или иначе, полученные данные свидетельствуют о том, что активация водорода в избытке аргона идет лучше, чем в чистом водороде.

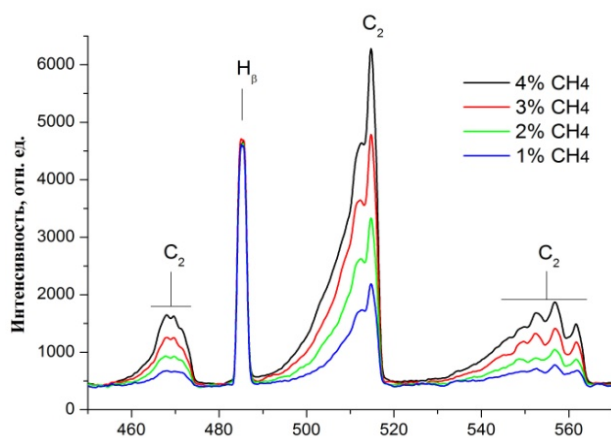


Рис. 10. График интенсивности линий C_2 при содержании от 1 до 4 % CH_4 в смеси (относительно H_2)

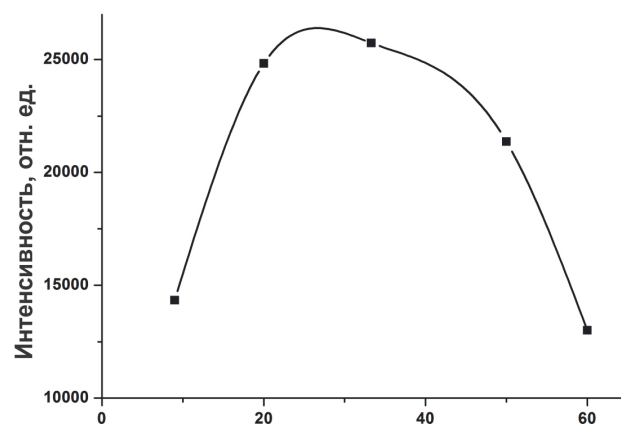


Рис. 11. График интенсивности линии H_a (656,3 нм) при различном процентном содержании H_2 в смеси Ar/H_2

Одной из особенностей исследуемого разряда является неоднородность спектра излучения $Ar/H_2/CH_4$ плазмы по сечению плазменного шнура. Для исследования распределения радикалов по сечению плазмы проводился ряд спектральных исследований в различных точках плазмы. Распределение полученных интенсивностей линий H_a (656,3 нм) и C_2 (514,7 нм) по сечению плазмы в среде 200(Ar):100(H_2):1(CH_4) графически показано на рис. 12.

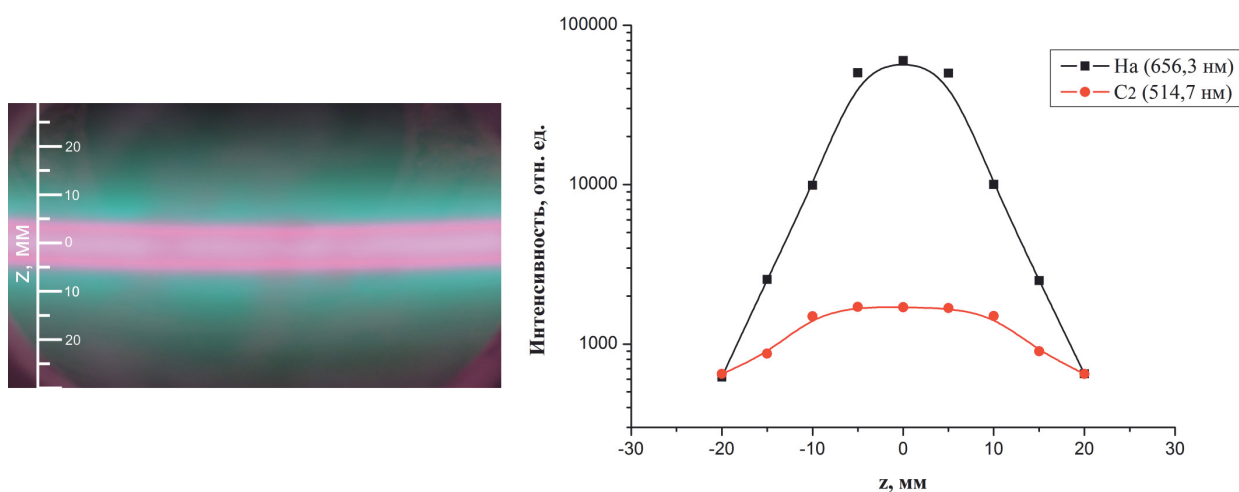


Рис. 12. Фотография плазменного шнура и график распределение интенсивностей линий H_a (656,3 нм) и C_2 (514,7 нм) по его сечению

Видно, что интенсивность водородных линий в центре шнура в несколько десятков раз выше интенсивности линий C_2 . В то же время по мере удаления от центра амплитуда водородных линий резко спадает. Интенсивности линий H_a (656,3 нм) и C_2 (514,7 нм) выравниваются на расстоянии около 20 мм от центра. Объяснить такое распределение интенсивностей свечения возбужденных радикалов можно, прежде всего распределением высокоэнергетичных электронов по сечению плазмы. Поскольку основная часть тока разряда переносится в централь-

ной части шнура, то и количество электронов с высокой энергией, достаточной для возбуждения атомов водорода (12,09 эВ) там существенно больше, чем на периферии.

Для определения оптимальных значений рабочих параметров экспериментально находились условия роста алмазной пленки среднего качества (без видимых аморфных включений) при давлении 120 Торр, суммарном протоке газов 301 мл/мин и токе разряда 20 А. Температура подложки устанавливалась на уровне 800 °С. Было установлено, что поликристаллическая алмазная пленка среднего качества растет со скоростью 2 мкм/ч при соотношении газов 200(Аг):100(Н₂):1(СН₄). Далее посредством спектрометра измерялись интенсивности линий Н_а (656,3 нм) и С₂ (514,7 нм) в точке, где при максимальной интенсивности С₂, отношение амплитуд Н_а/С₂ является минимальным. По результатам усреднения отношение Н_а/С₂ в этой области составило 2,5. При увеличении количества углеродных радикалов по каким-либо причинам, данное отношение будет уменьшаться. Таким образом, отношение интенсивностей Н_а/С₂ принято за определяющий параметр, указывающий на возможность селективного осаждения алмаза.

Для определения влияния давления на генерацию активных радикалов были проведены измерения отношения Н_а/С₂ при различном давлении газа в реакторе.

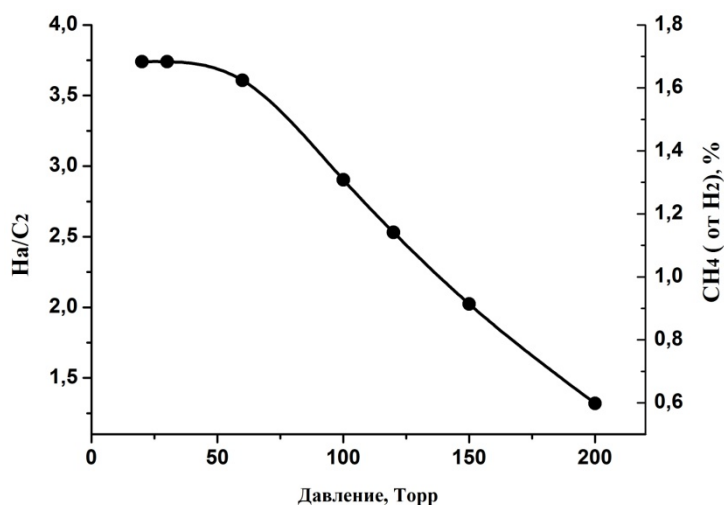


Рис. 13. Зависимость измеренных значений H_a/C_2 и рассчитанного оптимального содержания метана от давления в реакторе

Из графика на рис. 13 видно, что величина H_a/C_2 падает при повышении давления и имеет максимум на участке 20 – 50 Торр. Расчеты, основанные на описанных выше данных об амплитудах линий С₂ при разном содержании метана, показывают, что если при давлении 120 Торр алмаз растет при 1 % метана, то при 40 Торр уже при 1,7 %. Причиной тому, является уменьшение количества атомарного водорода вне центральной части плазменного шнура при повышении

давления. Чем выше давление газа, тем большая часть разрядного тока протекает в узком канале, и тем меньше высокоэнергетичных электронов на его окраине. Данные спектральных исследований были полностью подтверждены экспериментально. Так при давлении 40 Торр поверхность алмазной пленки не блокировалась аморфным углеродом вплоть до 2 % СН₄ (относительно Н₂), в то время как при давлении в 120 Торр рост алмаза полностью прекращался уже при 1,4 % СН₄.

Таким образом, при увеличении давления в реакторе в диапазоне от 20 до 200 Торр, концентрация молекул C_2 в плазме аномального тлеющего разряда возрастает более чем в 2,5 раза.

В результате проведенных оптико-эмиссионных исследований были найдены оптимальные диапазоны основных параметров, отвечающих за осаждение алмаза из плазмы аномального тлеющего разряда (таблица 2).

Таблица 2. Оптимальные условия для осаждения алмазных пленок, найденные оптико-эмиссионным методом

Параметр	Значение	Комментарии
Давление, торр	20 - 60	При больших значениях требуется увеличение отношения H_2/CH_4
Суммарный газовый проток, мл/мин	50 - 400	При больших протоках необходимо увеличивать отношение H_2/CH_4
Ток разряда, А	8 - 30	Скорость роста пленки растет с током. При токах >30 А начинается интенсивная эрозия электродов
Отношение Ar/H_2	1- 3	-
Отношение H_2/CH_4	≥ 56	Зависит от давления

В четвертой главе диссертации описана методика синтеза поликристаллических алмазных пленок в плазме тлеющего разряда, представлены результаты исследования морфологии поверхности, структуры и элементного состава пленок, а также описаны эксперименты по улучшению адгезии алмазных пленок на твердых сплавах WC-Co.

Как и любой другой CVD системе, процесс синтеза поликристаллической алмазной пленки на неалмазной подложке состоял из трех основных этапов:

1. нуклеация алмазных зародышей;
2. рост отдельных кристаллитов;
3. рост сплошной поликристаллической пленки;

Основные параметры осаждения, найденные экспериментально очень близки к значениям, найденным оптико-эмиссионным методом, и приведены в таблице 3.

Температура подложки определялась оптическим пирометром и могла варьироваться в процессе осаждения путем изменения расстояния до оси плазменного шнура, изменением разрядного тока и отношения Ar/H_2 в газовой смеси. В случаях, когда проводились сравнительные исследования, при которых температура образца должна была оставаться неизменной, а другой параметр должен был варьироваться, равномерность температуры обеспечивалась подложкодержателями с различной степенью отвода тепла.

Таблица 3. Основные рабочие параметры в процессе осаждения алмазных пленок

Параметр	Стадии образования пленки	
	Нуклеация	Рост
Температура подложки, °C	600 - 800	600 - 1100
Отношение H_2/CH_4	10 - 30	≥ 50
Время, мин.	3-10	-
Давление в реакторе, Торр	20 - 60	20 - 60
Отношение Ar/H_2	1	1
Суммарный газовый проток, мл/мин	200 - 400	200 - 400

Для исследования влияния температуры подложки на скорость осаждения поликристаллических алмазных пленок в плазме аномального тлеющего разряда проводилась последовательные этапы осаждения при разных значениях температуры подложки. В результате была получена зависимость, приведенная на рис. 15. Установлено, что максимум скорости роста пленки приходится на диапазон от 950 до 1000 °C. При дальнейшем повышении температуры в пленке существенно возрастает содержание sp^2 -углерода, и для обеспечения роста алмаза приходится понижать содержание метана в смеси. Другим важнейшим фактором, влияющим на скорость роста пленки, является, конечно, концентрация метана в газовой смеси. Для исследования этого фактора были проведены эксперименты, аналогичные исследованиям влияния температуры, но в качестве регулируемого

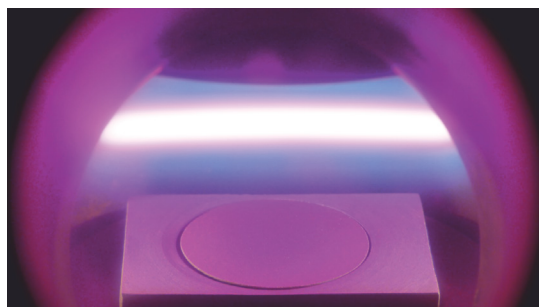


Рис. 14. Фотография кремниевой подложки в процессе осаждения

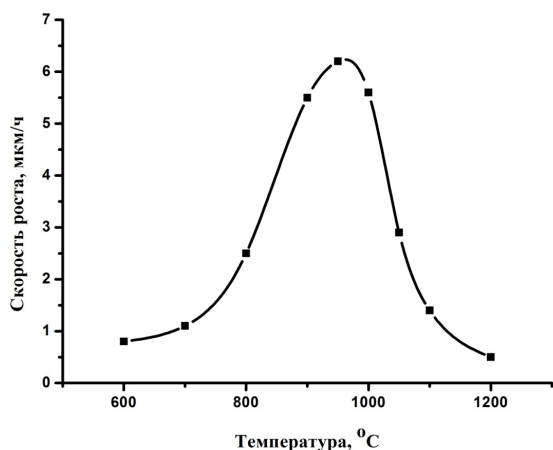


Рис. 15. Зависимость скорости роста алмазной пленки от температуры подложки

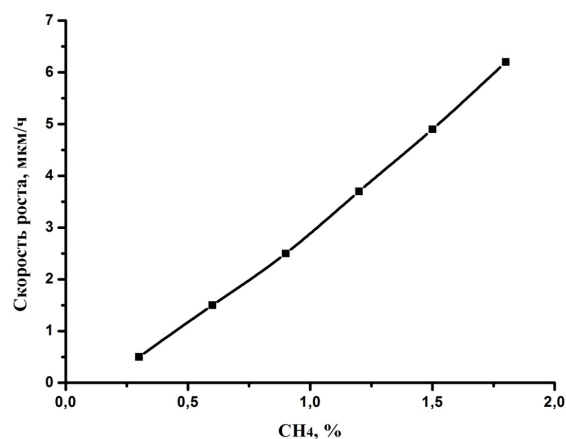


Рис. 16. Зависимость скорости роста алмазной пленки от содержания метана в газовой смеси (относительно H_2)

параметра было содержание метана в смеси по отношению к водороду. Температура подложки поддерживалась на уровне 1000 °С, а время роста пленок также составляло по 20 часов. В результате было установлено, что скорость роста алмазной пленки линейно зависит от концентрации метана (рис. 16). Таким образом, **максимальная скорость роста поликристаллических алмазных пленок достигается при температуре подложки 950 - 1000 °С, давлении в реакторе 20 – 60 Торр и содержании метана относительно водорода в смеси 1,7 – 2 %.**

Для определения максимальной площади осаждения в конструкции с одним плазменным шнуром были проведены исследования равномерности осаждения и качества пленки в поперечном направлении. Кремниевая подложка диаметром 50

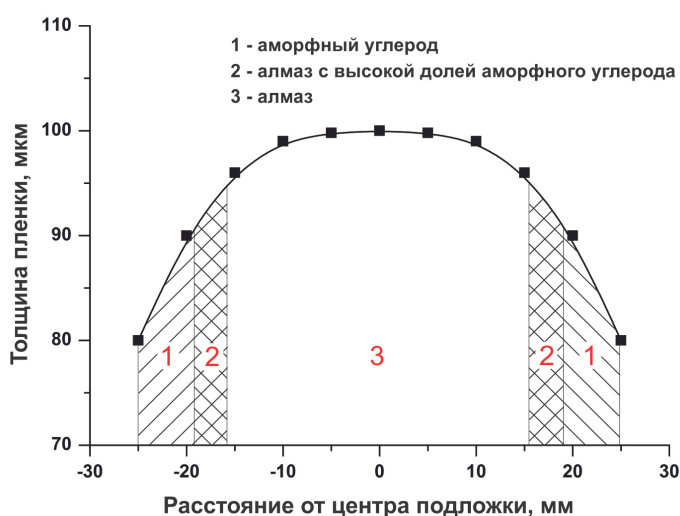


Рис. 17. Распределение толщины и качества алмазной пленки в направлении, перпендикулярном плазменному шнуру

качества пленки. В результате было выявлено 3 области на подложке, структура пленки на которых заметно отличалась от других (рис. 17). В зоне 3 поверхность пленки имела четкую кристаллическую структуру с одинаковой ориентацией кристаллитов {111}. В зоне 2 ориентация кристаллитов по большей части меняется на {100}, а также становится заметно, что часть кристаллитов покрыта аморфной фазой. В зоне 1 вся поверхность полностью покрыта аморфным углеродом, и роста алмаза не происходит. Такое распределение указывает на то, что по мере удаления от центра концентрация травящих неалмазных углерод атомов водорода быстро падает, и уже на расстоянии 15-20 мм рост алмаза невозможен при 1,7 % CH_4 . Следует отметить, что такие параметры как ток разряда, давление в реакторе и расход газа также сказываются на площади осаждения, но в результате ряда экспериментов установлено, что **в данном реакторе при постоянной температуре подложки, равномерность скорости роста алмазной пленки на уровне 5 % обеспечивается при ширине подложки не более 35 ± 5 мм.**

мм располагалась на специальном подложкодержателе, охлаждение которого падало от центра к краю таким образом, чтобы температура кремниевой пластины в процессе осаждения была одинакова на всей ее площади. Температура пластины устанавливалась на уровне 800 °С. Далее проводилось осаждение пленки в течение 40 часов. После этого подложка с пленкой разламывалась на части и с помощью оптической микроскопии проводились измерения толщины покрытия в различных точках образца и визуальная оценка

В результате варьирования условий нуклеации и роста были получены поликристаллические пленки с различной текстурой. Установлено, что ориентация кристаллитов в пленке зависит от множества факторов. Это может быть температурный режим, тип и состояние поверхности подложки, содержание метана в смеси и др. В общем случае ориентацию кристаллитов в пленке можно разделить на три вида: $\{111\}$, $\{100\}$ и случайную (рис. 18). Случайная ориентация чаще всего образуется на подложках с высокой шероховатостью.

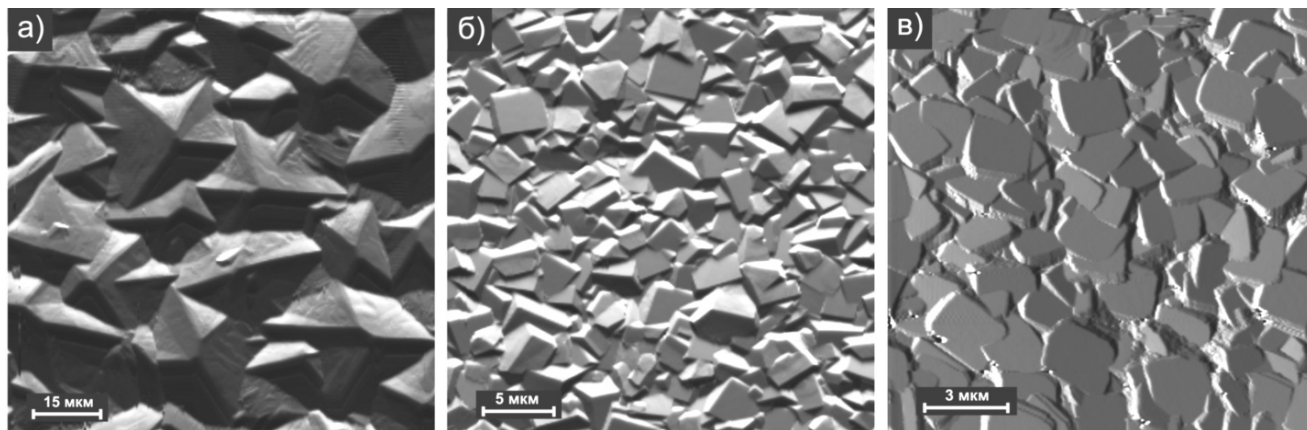


Рис. 18. АСМ микрофотографии поверхностей алмазных пленок с разной ориентацией кристаллитов: а – $\{111\}$, б – случайная ориентация, в – $\{100\}$

На рис. 19 приведен рентгеновский спектр пленки толщиной 100 мкм на подложке из монокристаллического кремния в ориентации $\{111\}$. На рентгенограмме наблюдаются три основные линии алмаза $\{111\}$, $\{220\}$ и $\{311\}$. Малая ширина линий и низкий уровень фона на рентгенограммах и указывает на отсутствие аморфной фазы, малый разброс в размерах кристаллитов и областей когерентного рассеивания, высокое совершенство кристаллической решетки. Повышенная

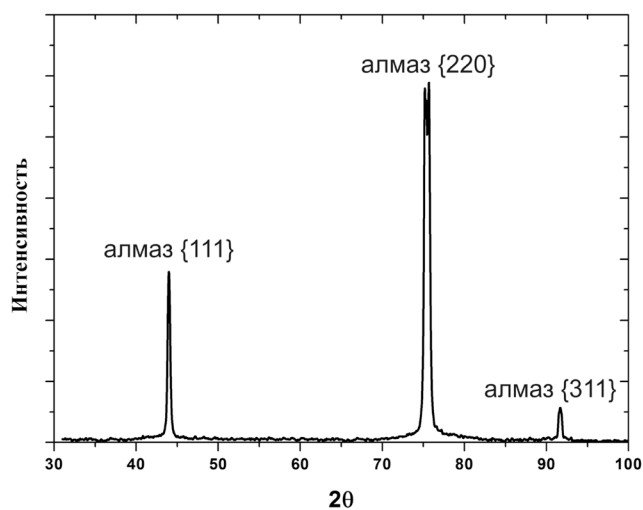


Рис. 19. Рентгенограмма алмазной пленки толщиной 100 мкм на подложке Si $\{111\}$

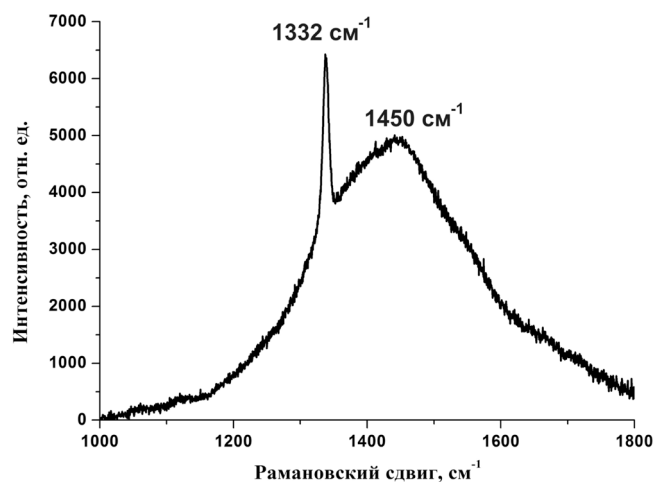


Рис. 20. Рамановская спектрограмма алмазной пленки с компенсацией фотолюминесцентного фона

интенсивность алмазной линии $\{220\}$ характерна для толстых пленок с текстурой $\{111\}$.

Для более точного определения наличия неалмазного углерода в пленке анализировались полученные спектры комбинационного (Рамановского) рассеивания на кристаллитах с различной ориентацией и на границах зерен. В настоящей работе для анализа использовалась оптически прозрачная пленка толщиной 50 мкм. В общем случае спектр выглядит аналогично рис. 20. На спектрограмме четко заметен узкий пик 1332 см^{-1} , характерный для sp^3 фазы, а также широкий диффузный пик с максимумом 1450 см^{-1} , присущий sp^2 углеродным структурам. Относительно высокая интенсивность пика 1450 см^{-1} указывает на то, что, несмотря на прозрачность, пленка все еще содержит существенное количество неалмазного углерода. Таким образом, для снижения содержания sp^2 фазы необходимо понижать содержание метана в газовой смеси.

Несмотря на перспективность применения твердосплавного инструмента с алмазным покрытием, низкий уровень адгезии пленки к подложке из WC-Co существенно затрудняет изготовление такого инструмента. Из-за образования промежуточного слоя из неалмазного углерода между пленкой и подложкой, диффузии кобальта в пленку в процессе осаждения и большой разнице в коэффициентах термического расширения, сцепление пленок с поверхностью оказывается очень слабым. Для решения этой проблемы были проведены исследования по улучшению адгезии алмазных пленок на твердосплавный режущий инструмент. В качестве подложек использовались резцы и лезвия из WC-Co с содержанием кобальта 3 % (ВК-3) и 8 % (ВК-8). На рис. 21 показана типичная РЭМ микрофотография такой пленки. Отслоение всегда происходит при охлаждении подложки после осаждения, т.к. в этот момент создается основная часть напряжений в пленке. При малой толщине пленки (2-4 мкм) отслоения не наблюдалось, что объясняется ее более низкими внутренними напряжениями.

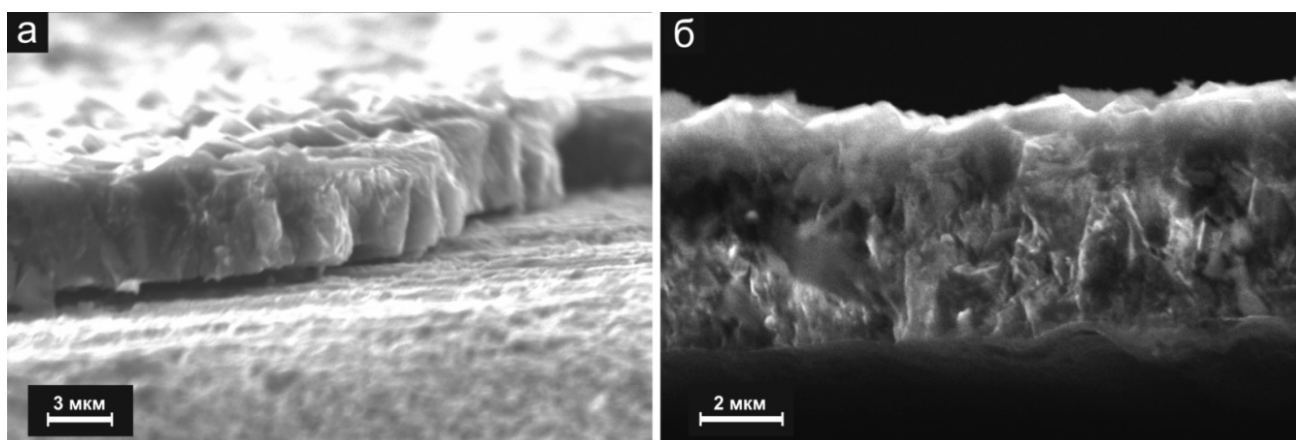


Рис. 21. РЭМ микрофотография алмазной пленки с низкой адгезией на подложке WC-Co (а) и ее профиль после отделения (б)

Для увеличения шероховатости и удаления кобальта с поверхности было проведено двухступенчатое травление твердосплавных подложек. Для повышения шероховатости подложки из WC-Co травились в растворе $K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O$ в соотношении 1:1:10 при 60 °С в течение 10 минут. После этого проводилось травление кобальта в 70 % водном растворе HNO_3 в течении 5 минут при тех же 60 °С. Посредством рентгеновского микроанализа исследовалось изменение элементного состава поверхности образцов на различных стадиях травления. Результаты для образцов ВК-3 приведены в таблице 4. Установлено, что после травления карбида вольфрама содержание кобальта на поверхности существенно возрастает, а после операции травления кобальта, его содержание не превышает 0,72 Wt %. Таким образом, в результате двухступенчатого химического травления была получена более развитая поверхность подложки, а также удалена значительная часть кобальта.

Таблица 4. Элементный состав поверхности твердого сплава ВК-3 на различных стадиях травления

Массовое содержание элементов, %	Стадия подготовки образцов		
	1.исходная	2. после травления в $K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O$	3. после травления в $HNO_3:H_2O$
С	12,8	22,85	23,30
Со	3,43	7,88	00,72
W	83,77	69,27	75,98

После операции травления проводилось осаждение алмазных пленок. Температура при осаждении поддерживалась на уровне 800 °С. В результате были нанесены алмазные пленки различной толщины вплоть до 30 мкм (рис. 22). Самопроизвольное отделение пленок имело место лишь на некоторых образцах толщиной от 25 до 30 мкм.

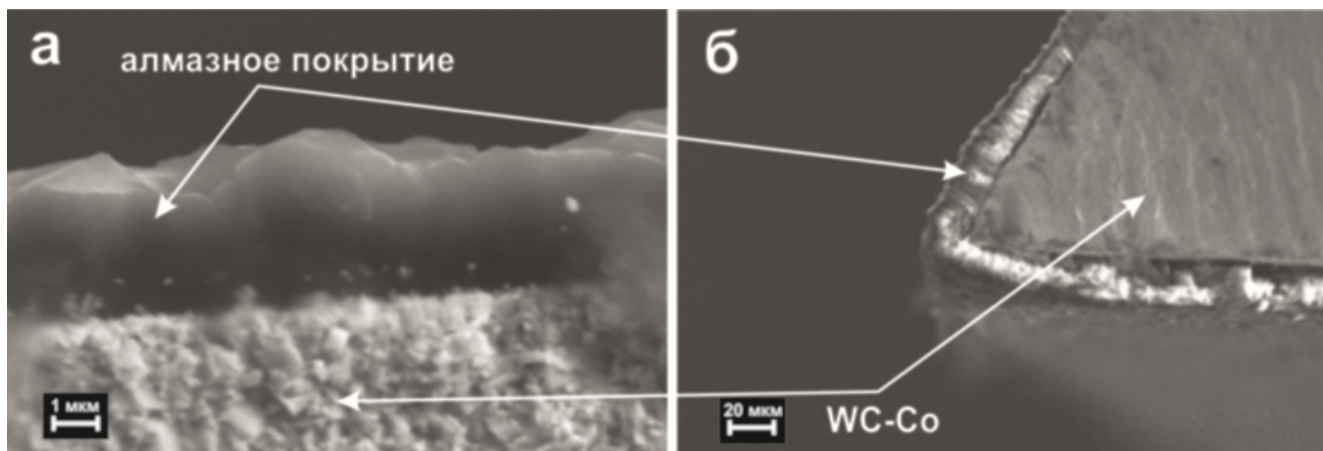


Рис. 22. – РЭМ микрофотография алмазной пленки толщиной 4 мкм на протравленной подложке (а) и режущая кромка лезвия с пленкой толщиной 20 мкм

В результате проведенных скретч-тестов и производственных испытаний режущего инструмента с алмазным покрытием было установлено, что сцепление пленок с подложкой находится на высоком уровне, несмотря на большие внутренние напряжения; твердость покрытий сопоставима с природным алмазом, а инструмент с таким покрытием обладает повышенной износостойкостью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработанная разрядная система обеспечивает стабильное горение аномального тлеющего разряда и эффективную активацию газовой смеси $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ в широком диапазоне давления, разрядного тока, межэлектродного расстояния и объемного газового расхода.
2. Впервые с помощью метода оптико-эмиссионной спектроскопии исследовано распределение возбужденных атомов водорода, а также углеродных радикалов C_2 и CH , по сечению плазменного шнура аномального тлеющего разряда в атмосфере $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$. Установлено, что концентрация атомарного водорода в центральной части шнура многократно превышает его значение на окраине, в то время как концентрация углеродных радикалов слабо меняется по сечению плазмы.
3. Оптимальное содержание аргона в процессе осаждения алмаза из плазмы аномального тлеющего разряда находится в диапазоне от 50 до 75 %, как с точки зрения энергетических затрат, так и по причине наивысшей активации водорода.
4. В разработанном плазмохимическом реакторе получены пленки поликристаллического алмаза различного качества толщиной до 100 мкм с различной ориентацией кристаллитов ($\{111\}$, $\{100\}$) на подложках из Mo, Si, WC-Co со скоростью до 6,5 мкм/ч.
5. Исследована морфология, элементный и фазовый состав полученных пленок и доказано, что основной составляющей их фазой является алмаз.
6. Показано, что в системе с одним плазменным шнуром равномерность скорости роста алмазной пленки на уровне 5 % обеспечивается при ширине подложки не более 35 ± 5 мм. При большей ширине происходит процесс постепенного насыщения пленки неалмазным углеродом вплоть до полного блокирования роста алмаза.
7. Показано, что предварительное двухступенчатое химическое травление подложек из твердых сплавов WC-Co в растворах $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ существенно повышает адгезию алмазных пленок за счет повышения шероховатости и удаления основной части кобальта с поверхности.
8. Разработанный плазмохимический метод позволяет осаждать поликристаллические алмазные пленки на широкий круг материалов, причем

подложка при осаждении не является частью разрядной системы, что дает возможность применять в качестве подложек как проводники, так и диэлектрики.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. Processes and parameters of diamond films deposition in AC glow discharge // *Diamond and Related Materials*. – 2013. – V. 32. – P. 43-47.
2. Линник С.А., Гайдайчук А.В. Синтез алмазных пленок в сильноточном тлеющем разряде переменного тока // *ПЖТФ*. – 2012. – Т.38, № 6. – С. 9-14.
3. Линник С.А., Гайдайчук А.В. Оптико-эмиссионная спектроскопия Ar/H₂/CH₄-плазмы в процессе осаждения поликристаллических алмазных пленок. // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – № 6/2. – С. 49-54.
4. Линник С.А., Гайдайчук А.В., Шаманин И.В. Источник плазмы тлеющего разряда с эффектом полого катода для модификации свойств поверхности и нанесения покрытий. // *Известия томского политехнического университета*. – 2011. – Т.318, № 2. – С. 86-88.
5. Remnev G.E., Linnik S.A. et. al. Formation of Nano Diamonds in Surface Layer of Materials during Short Pulse Ion Beam Implantation // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. – 2011. – V. 36. – № 1. – P. 109-114.
6. Линник С.А., Гайдайчук А.В. Осаждение алмазных пленок в сильноточном тлеющем разряде // *Пленки и покрытия – 2011: Труды 10-й Международной конференции*. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 226-228.
7. Гайдайчук А.В., Линник С.А. Формирование функциональных покрытий керамического ядерного топлива в плазме тлеющего разряда // *Актуальные проблемы разработки и производства ядерного топлива. Материалы школы-конференции*. М.: НИЯУ МИФИ, 2010. – С. 172-173.