УДК 537.525:539.23:679.826

ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

В.К. Пашнев, В.Е. Стрельницкий, О.А. Опалев, В.И. Грицына, И.И. Выровец, Ю.А. Бизюков, В.В. Брык, З.И. Колупаева*

Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт"

**Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"*

(Украина)

Поступила в редакцию 10.01.2003

В данной работе для активации рабочего газа при нанесении алмазных покрытий (АП) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) предложен тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем. Показано, что разряд позволяет получать высокую удельную мощность в токовом канале (свыше 300 Вт/см^3). Вращение токового канала в магнитном поле обеспечивает нанесение покрытий на большие поверхности. Данная схема разряда не имеет принципиальных ограничений для осуществления синтеза АП на поверхности более 1000 см^2 с высокой скоростью роста алмаза. В исследуемом разряде отсутствует заметное количество примесей, появление которых вызывается распылением катода. Проведены исследования процессов зарождения, структуры и напряженного состояния поликристаллических АП на молибденовых и вольфрамовых подложках. Показано, что синтезу алмаза предшествует образование карбидов, причем сначала карбиды образуются по границам зерен материала подложки, где и зарождаются кристаллы алмаза. В дальнейшем процесс образования карбидов и, соответственно, алмазных покрытий распространяется на всю поверхность зерна. Алмазные покрытия находятся под действием сжимающих напряжений, возникающих, по-видимому, при охлаждении подложки до комнатной температуры из-за различия коэффициентов теплового расширения алмаза и подложки. Величина напряжений составляет 1 – 1,5 ГПа и слабо зависит от толщины покрытия, что позволяет выращивать АП толщиной до 1 мм без существенных нарушений их связей с подложкой.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процесса синтеза алмазных покрытий с использованием метода химического осаждения из газовой фазы (CVD) получили широкое развитие в мировых научных центрах с середины 80-х годов. Было показано, что существует возможность нанесения поликристаллических алмазных покрытий (ПАП) на подложки из материалов с высокой температурой плавления, таких как молибден, вольфрам, кремний, алмаз, алунд, карбид кремния и т.д. Были получены свободные алмазные пластины толщиной несколько миллиметров и диаметром до 20 см. В результате теоретических и экспериментальных исследований к настоящему времени подготовлена база для широкого внедрения метода синтеза алмаза из газовой фазы в промышленное производство [1–3]. Основным ограничением на этом пути является отсутствие высокопроизводительного оборудования для синтеза дешевых и качественных ПАП.

Важнейшим элементом такого оборудования является источник для активации рабочего газа. В мировой практике широкое распространение получили различные типы источников. Наиболее часто используются СВЧ системы, позволяющие получать высококачественные ПАП со скоростью 2÷10 мкм/час на сравнительно небольших площадях (менее 300 см^2). Основными недостатками таких систем являются трудности в создании оборудования для синтеза ПАП на больших площадях, а также использование дорогого и сложного энергооборудования. Довольно часто в различных научных центрах для синтеза ПАП применяются дуговые плазмотроны, позволяющие получить скорость роста ПАП свыше 100 мкм/час, однако, на малых площадях (менее 100 см^2). Существенным недостатком таких устройств является присутствие в синтезируемом покрытии достаточно большого количества примеси, связанное с распылением катода в дуговом разряде. Метод "горячей нити" позволяет получать высококачественное ПАП на больших площадях, однако, с малой скоростью (менее 2 мкм/час). Недостатком этого метода также является низкий ресурс основного элемента конструкции установки – нагретой вольфрамовой нити.

В наших исследованиях для активации рабочего газа использовался тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем. Схема такого разряда приведена на рис. 1. Токовый канал находится между катодом и кольцевым анодом в поперечном магнитном поле. Подложка может двигаться вдоль оси катод-анод внутри анода. Благодаря наличию магнитного поля на токовый канал действует сила, заставляющая его вращаться относительно оси катод-анод. Вращающийся токовый канал активирует рабочий газ над подложкой. Достоинством такой схемы разряда является возможность нанесения ПАП на поверхности площадью более 1000 см^2 со скоростью до 10 мкм/час.

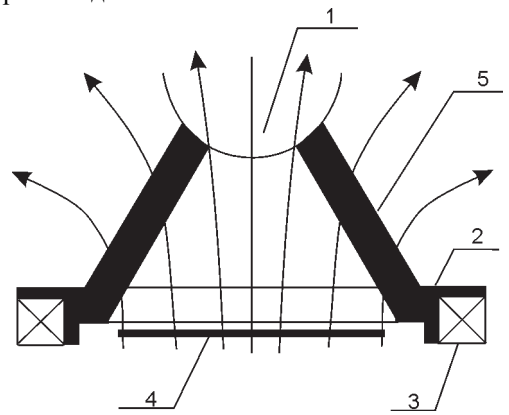

Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – катод; 2 – анод; 3 – кольцевой магнит; 4 – подложкодержатель; 5 – токовый канал.

Очевидно, что магнитное поле вызывает существенное влияние на поведение тлеющего разряда и его параметры, что оказывает определяющее воздействие на протекание процесса синтеза алмаза из газовой фазы. В этой связи выполнена серия экспериментов по изучению характеристик тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, и отработана технология синтеза алмазных покрытий в таком разряде Основные результаты этих исследований были опубликованы в работах [4-14].

Целью настоящей работы является исследование основных параметров тлеющего разряда, стабилизиро-

ванного магнитным полем, который используется для активации рабочего газа в процессе синтеза ПАП, а также изучение процесса зарождения, структуру и напряженное состояние ПАП, полученных в таких разрядах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Эксперименты были выполнены на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1. Разрядное напряжение варьировалось в пределах от 400 В до 1300 В, ток изменялся от 3 А до 10 А, а вводимая в разряд мощность – от 4 кВт до 7 кВт. Параметры разряда изучались в рабочих газах: водород; водород и метан; водород и аргон; водород, аргон и метан; водород, аргон и углекислый газ. Для этой цели установка была оборудована регуляторами расхода газов. Концентрация водорода в разряде составляла не менее 90 %, метана – 0÷3 %, аргона – до 10% и углекислого газа – около 2%. Магнитное поле создавалось постоянным магнитом с напряженностью поля на оси $B \approx 2{,}5\cdot10^{-2}$ Т. Рабочее давление газа P менялось в диапазоне от $6\cdot10^3$ до $30\cdot10^3$ Па. Диаметр подложки составлял 5 см и расстояние между катодом и анодом изменялось от 3 до 5 см.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) разряда приведены на рис. 2. Характер ВАХ слабо зависит от рода газа. В качестве примера на рис. 2 приведены данные для водорода. Видно, что ВАХ, снятая при одном давлении рабочего газа, состоит из двух участков *A* и *B*.

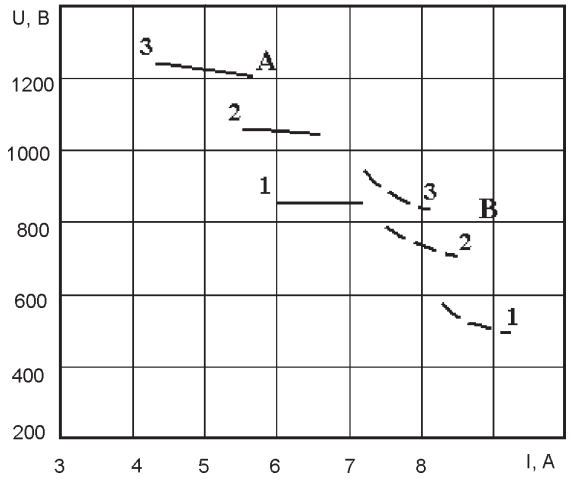

Рис. 2. Вольтамперная характеристика газового разряда в водороде. 1 – P = 13 кПа; 2 – P = 21 кПа; 3 – P = 26 кПа. Сплошная линия – участок *A*; пунктир – *B*.

На участке *A* разрядное напряжение U практически не зависит от тока *I*. Этот участок ВАХ близок к характеристикам нормального тлеющего разряда без магнитного поля [15]. При определенных условиях разряд может скачкообразно переходить в режим дугового разряда, описываемый участком *B*.

В процессе исследований тлеющего разряда было показано, что с ростом давлений в диапазоне $6\cdot10^3 \div 30\cdot10^3$ Па наблюдается увеличение разрядного напряжения (см. рис. 2). Величина разрядного тока заметно выше значения токов в классических тлеющих разрядах без магнитного поля; плотность тока превышала 1А/см^2 [4,15]. Добавление в водородный разряд метана или углекислого газа увеличивает разрядное напряжение, а добавление аргона снижает его. Проведенные исследования показали, что во время разряда подложкодержатель, электрически оторванный от катода и анода, заряжается отрицательно относительно анода. Значение потенциала достигает – 400 В и растет с ростом давления рабочего газа. Как показали эксперименты, изменение потенциала подложки меняет температуру подложки, но не оказывает существенного влияния на процесс синтеза алмазного покрытия [4]. Потенциал подложки определяется протеканием каскадного разряда катод-подложка вдоль магнитного поля и подложка-анод поперек магнитного поля, проходящего параллельно с основным разрядом катод-анод. В водороде доля тока в каскадном разряде составляет около 20 % от общего тока, а добавление 3 % метана приводит к увеличению каскадного тока до 40 %.

С помощью термопарного зонда были проведены измерения температуры рабочего газа. Было показано, что в области движения токового канала температура газа может достигать 2000 °С Этот результат подтверждается оптическими исследованиями интенсивности линии вращательной структуры электронно-колебательной полосы Фулфера [14,16]. Оценки значения температуры газа в токовом канале дают величину около 5000° С.

Важнейшим параметром исследуемого разряда является частота вращения токового канала. Измерения вращения токового канала были выполнены с помощью коллимированного фотоэлектрического датчика, а также одиночного и двойного электрических зондов. Результаты измерений, полученных этими методами, совпадают между собой. Частота вращения токового канала является сложной функцией параметров разряда и достигает 300 Гц.

Были проведены измерения электрического поля в положительном столбе тлеющего разряда и значения катодного падения потенциала при различных давлениях рабочих газов. С этой целью была разработана методика бесконтактных измерений этих параметров [14]. Оказалось, что среднее значение электрического поля в положительном столбе находится в диапазоне 50 ÷300 В, а катодное падение потенциала – 400 ÷700 В. Электрическое поле и катодное падение потенциала растут с увеличением давления рабочего газа. Добавление аргона в водородный разряд существенно уменьшает величину катодного падения потенциала.

В исследуемых разрядах, благодаря наличию поперечного магнитного поля удается получить удельную мощность более 300 Вт/см^3, что приближает этот разряд по энергетическим характеристикам к дуговым разрядам. Такой уровень удельной мощности позволяет использовать тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем, для синтеза ПАП на больших поверхностях с достаточно высокой скоростью роста. В то же время, оптические измерения [8] показали, что в спектре излучения разряда не наблюдаются линии молибдена, несмотря на то, что из молибдена были выполнены основные теплонапряженные детали: катод и подложкодержатель, которые подвергаются интенсивной

бомбардировке ионами плазмы. То есть исследуемый тлеющий разряд позволяет получить, в противоположность дуговым разрядам, высококачественное алмазное покрытие.

Как показали проведенные исследования, на скорость роста алмазного покрытия и его качество существенным образом влияет чистота используемых рабочих газов: водорода, метана и аргона. Применение водорода, очищенного с помощью металлогидридного генератора до 99,9 % [17], позволило повысить скорость роста алмазного покрытия (почти в 2 раза); при этом заметно уменьшилась вероятность перехода тлеющего разряда в дуговой.

Важнейшим параметром, характеризующим конкурентоспособность оборудования для синтеза ПАП, является эффективность, которая определяется энергозатратами на получение единицы веса алмазной продукции. В работе [18] приведен график, составленный J. Angus CWRU для лучших установок мира, работавших в период с 1988 по 1998 г. Для сравнения на графике приведены результаты для нашей лабораторной установки (рис. 3). Видно, что результаты, полученные при использовании тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, находятся в одном ряду с лучшими мировыми результатами. Доля углерода, использованного для роста ПАП, достигает 30 %, что существенно выше результатов, получаемых на других установках. Например, в работе [19] указывается, что коэффициент использования углерода при синтезе алмаза из газовой фазы составляет 10%.

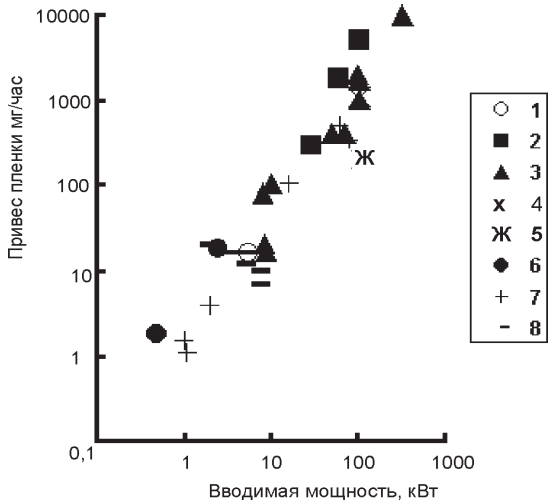

Рис. 3. Привес алмазной пленки от вводимой в разряд мощности. 1-установка ХФТИ; 2 – плазмотрон; 3 – СВЧ система; 4 – горячая нить; 5 – горячая нить; 6-плазменная установка; 7 – СВЧ система; 8 – плазмотрон.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ, СТРУКТУРЫ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Алмазные покрытия наносились на поликристаллические молибденовые и вольфрамовые подложки. Процесс зарождения изучался на молибденовых подложках с помощью аналитического электронного микроскопа TEM SCAN фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 40 кВ. Условия нанесения были следующие:

образец 1 – 1% CH_4 в водороде, длительность нанесения – 10 мин;

образец 2 – 1% CH_4 в водороде, длительность нанесения – 40 мин;

образец 3 – 2% CH_4 в водороде, длительность нанесения – 10 мин;

образец 4 – 2% CH_4 в водороде, длительность нанесения – 30 мин;

образец 5 – 1% CH_4 в водороде, длительность нанесения – 20 час.

Температура подложки во всех случаях была около 1000°С. На поверхности образцов 1 и 2 наблюдалось образование карбидов Mo по границам зерен поликристаллической подложки (рис. 4). При концентрации метана 1% и длительности нанесения 40 минут зарождение кристаллов алмаза не происходит. Повышение концентрации метана до 2% обеспечивает начало процесса образования алмазов. Уже при выдержке 10 минут образуются отдельные кристаллы алмаза размером до 1,5 мкм (рис. 5). При увеличении времени синтеза до 30 минут концентрация и размер кристаллов алмаза значительно возрастают (рис. 6). Средний размер кристаллов составляет ~5 мкм, а концентрация их $4 \div 5 \cdot 10^4$ см$^{-2}$.

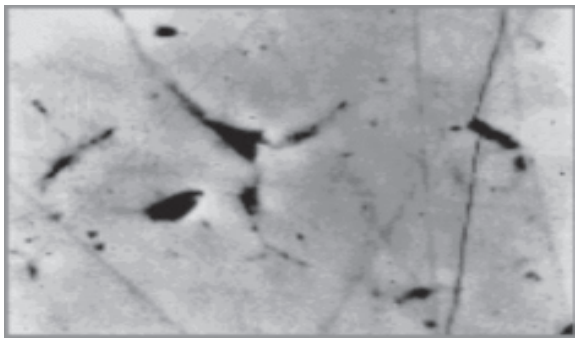

Рис. 4. Зарождение карбидной фазы по границам зерен поликристаллического Mo. (r1500)

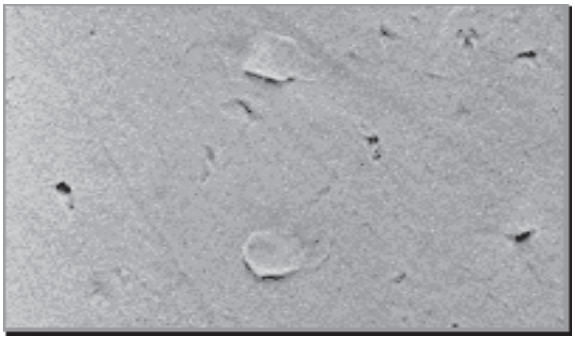

Рис. 5. Алмазы, синтезированные на поверхности образца 3. (×1500)

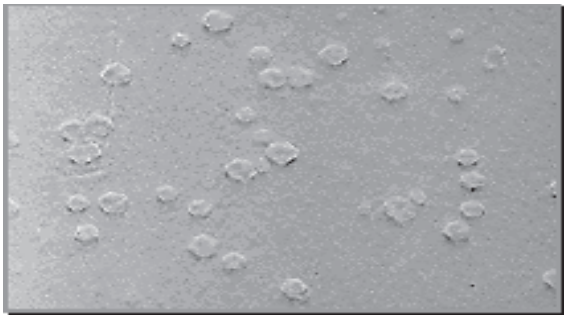

Рис. 6. Алмазы, синтезированные на поверхности Mo за 30 мин. (образец 4). (×1500)

Как видно из рис. 6, алмазные кристаллы выстраиваются в цепочки, образуя ячеистую структуру, с размером ячеек равным размеру зерен подложки из молибдена. Данная конфигурация связана с зернограничными карбидами. Следовательно, можно утверждать, что кристаллы алмаза зародились на зернограничных карбидах. Это явление получило название “эффекта декорации”, который проявляется на различных стадиях кристаллизации алмазных покрытий из газа [20].

Гистограмма распределения кристаллов алмаза по размерам представлена на рис. 7. По наличию длинного

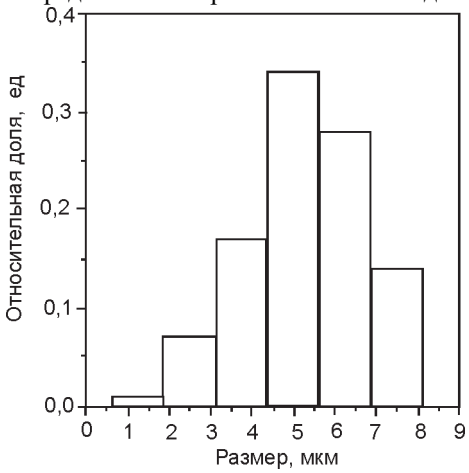

Рис. 7. Гистограмма распределения кристаллов алмаза, синтезированных на поверхности образца 4, по размерам.

малоразмерного хвоста на гистограмме можно заключить, что процесс зарождения при выдержке 30 мин еще не завершен. Следует, по-видимому, ожидать дальнейшего увеличения плотности кристаллов алмаза с увеличением времени осаждения. Дефекты поверхности подложки из молибдена в виде царапин не являются местами преимущественного зарождения алмазов.

Структура поверхности массивной алмазной пленки толщиной 43 мкм приведена на рис. 8. Наряду с образовавшимися алмазными пирамидами можно увидеть большое число мелких дефектов в виде ступенек и т. п. Средний размер алмазных зерен на поверхности сплошной алмазной пленки составляет ~ 15 мкм.

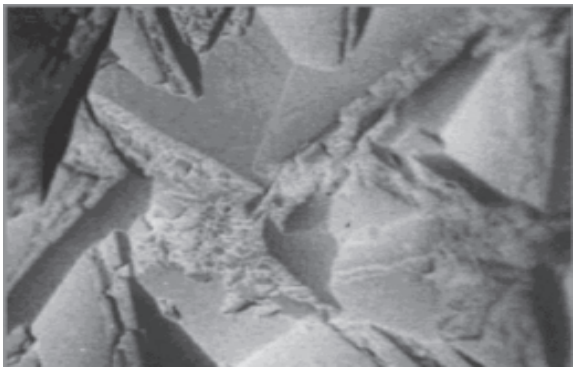

Рис.8. Структура поверхности алмазной пленки. (×1500)

Поперечный срез образца показал, что под алмазной пленкой образуется толстый слой карбидной фазы, предположительно Mo_2C. Толщина карбидной прослойки составляет 7 ÷ 8,5 мкм. Это хорошо видно на дважды дифференцированном изображении, полученном в отраженных электронах (рис. 9).

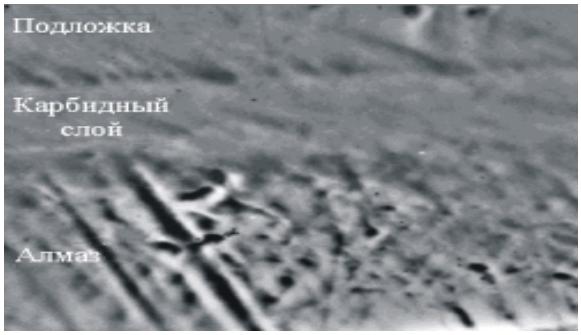

Рис. 9. Поперечное сечение образца. Дважды дифференцированный сигнал в отраженных электронах.(×2000)

Условия синтеза ПАП оказывают заметное влияние на структуру получаемого покрытия. Так, например, добавление аргона в водородо-метановую смесь приводит, как указывалось выше, к уменьшению катодного падения потенциала и увеличению доли мощности, идущей на нагрев и активацию реакционной среды. Это оказывает заметное влияние на структуру ПАП. Максимальный размер кристаллов алмаза уменьшается от 10 ÷15 мкм (для водородо-метановой смеси) до 0,4 мкм в разрядах с добавкой аргона.

Исследование структуры и напряженного состояния алмазных покрытий на молибденовых подложках проводилось методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2,0 в излучении железного анода. Показано, что уже на самых ранних стадиях роста на поверхности молибдена формируется карбид молибдена. Соотношение интенсивностей отражений молибдена не соответствует теоретическим – наблюдается усиление отражения плоскости (200), что указывает на преимущественную упаковку плоскостей (200) параллельно поверхности. Образующийся карбид Mo_2C тоже текстурирован. Анализировать интенсивность отражений алмаза затруднительно, так как на все линии алмаза, кроме (111), накладываются или частично накладываются линии Mo_2C. На рис. 10 представлены фрагменты дифрактограмм образца с длительностью осаждения 40 мин., соответствующей островковой стадии роста алмазного покрытия (рис. 10а) и образца с длительностью осаждения 5 часов (рис. 10б). Видно, что с увеличением длительности нанесения отражения молибдена ослабляются, а линии алмаза усиливаются. По ослаблению отражения плоскости (200) молибдена была оценена толщина слоя Mo_2C. В образце, с экспозицией синтеза алмаза 40 мин (рис. 10а), отражение линии (200) ослабляется в 2,1 раза, а в образце с экспозицией 5 часов (рис. 10 б) – в 900 раз. Толщина слоя Mo_2C составляет 0,8 мкм и 7,3 мкм соответственно, что находится в хорошем согласии с данными электронной микроскопии. При увеличении длительности синтеза алмазного покрытия с 5 час до 20 час толщина слоя Mo_2C меняется слабо. Такое изменение толщины слоя Mo_2C в зависимости от экспозиции синтеза алмаза согласуется с представлениями о механизме роста пленки алмаза: значительное торможение роста Mo_2C совпадает с переходом алмазного покрытия от островковой структуры к сплошной.

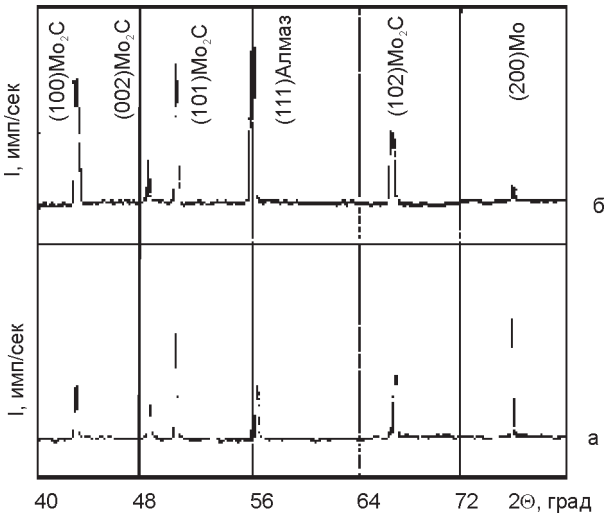

Рис. 10. Дифрактограммы образцов, полученных при длительности синтеза АП 40 минут (а) и 5 часов (б). (Излучение K_λ – Fe).

Важной характеристикой структуры алмазных покрытий является их дисперсность. Известно, что малые (<0,1 мкм) размеры областей когерентности рассеяния приводят к уширению дифракционных линий. Оказалось, что уширение линий (111) синтетического алмаза сопоставимо с уширением эталонных образцов, обусловленное только инструментальным эффектом. Следовательно, размер областей когерентного рассеяния синтезированного алмаза составляет не менее 0,1 мкм. При рассмотрении дебаевского кольца, снятого методом обратной съемки (рис. 11), видно, что на практически сплошном фоне выявляются отдельные крупные рефлексы. Это свидетельствует о наличии структурных составляющих разной степени дисперсности: от долей микрометра до нескольких микрометров (или несколько десятков микрометров).

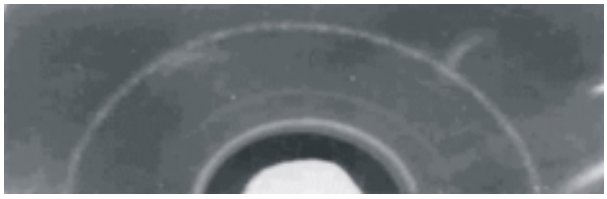

Рис. 11. Рентгенограмма (заксограмма) образца, полученного при длительности синтеза ПАП 20 часов. (Излучение железного анода).

Алмазные покрытия находятся в напряженном состоянии. Определение макронапряжений производилось методом многократных наклонных съемок ($\sin^2\psi$-метод). Регистрировалось отражение плоскости (311) алмаза. Частично накладывающееся слабое отражение плоскости (104) Mo_2C со стороны малых углов легко выделялось. Проводилась перпендикулярная съемка ($\psi = 0°$) и несколько наклонных съемок (ψ = 30°, 50°), где ψ - угол между нормалью к поверхности образца и нормалью к отражающим плоскостям (рис. 12). Установлено, что алмазное покрытие находится под действием сжимающих напряжений.Величина деформации ε составляет ~$1{,}7\cdot10^{-3}$, а макронапряжений, оцененная

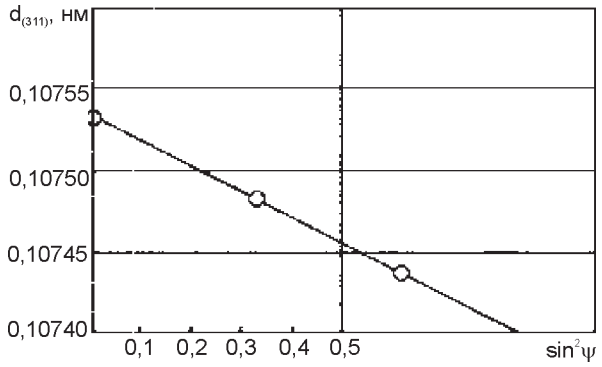

Рис. 12. Зависимость межплоскостного расстояния d(311) от $\sin^2\psi$ (ψ – угол между нормалью к поверхности образца и нормалью к отражающей плоскости) для алмазного покрытия на молибденовой подложке. Длительность синтеза 20 часов.

как, составляет ~1,5 ГПа. Для расчета модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ для алмаза принимались равными $1{,}1\cdot10^3$ ГПа и 0,07 соответственно.

Исследовались также массивные алмазные покрытия на вольфрамовых подложках. На дифрактограммах выявляются две системы линий: алмаза и карбида α-W_2C. Это свидетельствует о том, что, как и в случае покрытий на молибденовых подложках, рост алмаза начинается лишь после формирования карбида. Тот факт, что на дифрактограммах отсутствуют отражения от вольфрамовой подложки, позволяет утверждать, что толщина прослойки α-W_2C составляет не менее нескольких микрометров. Вызывает удивление отсутствие более богатого углеродом слоя карбида вольфрама WC, который часто образуется в этих случаях. По-видимому, бомбардировка подложки ионами водорода приводит к обеднению поверхности атомами углерода. Аналогичный эффект наблюдается при бомбардировке атомами водорода покрытий из NbC и TiC [22].

Проведенные многократные наклонные съемки и построенные $\sin^2\psi$-графики свидетельствуют, что алмазное покрытие на вольфрамовой подложке также находится под действием сжимающих напряжений. Величина деформаций составляет $\varepsilon \approx 0{,}8\cdot10^{-3}$, а величина макронапряжений $\sigma \approx 0{,}8$ ГПа. Напряжение в алмазном покрытии оценивались также по изгибу подложки по формуле Стоуни [23] $\sigma = \dfrac{E_w \cdot \delta^2}{6\cdot(1-\mu_w)\cdot R\cdot\Delta}$, где E_w, μ_w – модуль Юнга и коэффициент Пуассона для вольфрама, δ – толщина подложки, R – радиус кривизны подложки и Δ – толщина покрытия. Такая оценка дает значение $\sigma_n = 0{,}4$ ГПа, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными рентгеновским способом.

Макронапряжения в алмазных пленках являются, повидимому, термическими и сформировались при охлаждении от температуры осаждения из-за различия коэффициентов линейного расширения алмаза и материала подложки.

По $\sin^2\psi$-графикам можно оценить период решетки алмаза в ненапряженном состоянии. Полученное значение 0,3566 нм для алмаза как на молибденовой, так и

на вольфрамовой подложке близко к табличному значению для природного алмаза (0,3567 нм). Это указывает на отсутствие заметного количества водорода в полученных нами алмазных пленках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Поперечное магнитное поле, используемое для стабилизации газового разряда, позволяет получать плотности тока свыше $j = 1$ А/см^2 и удельную мощность более 300Вт/см^3; при этом сохраняется диффузный нормаль-ный тлеющий разряд.

2. В исследуемом разряде отсутствует заметное количество распыляемого вещества катода.

3. Эффективность синтеза ПАП на лабораторной установке на основе тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, находится в одном ряду с лучшими мировыми достижениями.

4. Получены алмазные покрытия на поликристаллических молибденовых и вольфрамовых подложках при длительности нанесения от 10 минут до 20 часов. Показано, что синтезу алмаза предшествует образование карбида Mo_2C или α-W_2C, соответственно, толщиной до нескольких микрометров.

5. Первоначальное зарождение кристаллов алмаза происходит на зернограничных карбидах.

6. ПАП находятся под действием сжимающих макронапряжений ~1÷1,5 ГПа. Сделано предположение, что возникновение напряжений в ПАП объясняется различием коэффициентов термического расширения подложки и алмаза.

7. Величина напряжений в ПАП, полученных в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, слабо зависит от толщины покрытия, что позволяет выращивать покрытия значительной толщины (до 1 мм) без существенных нарушений их связи с подложкой.

8. Параметры тлеющего разряда оказывают заметное влияние на структуру ПАП. Максимальный размер кристаллов алмаза уменьшается от 10 ÷ 15 мкм (для водородо-метановой смеси) до 0,4 мкм в разрядах с добавкой аргона.

Проведенные исследования являются важнейшим шагом в развитии технологии синтеза алмаза из газовой фазы. Тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем, может служить основой для разработки высокопроизводительного оборудования для синтеза ПАП и активации газа при любых плазмохимических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bussmann R.S. CVD Diamond: The Industrial Landscape //Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/ Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – Auburn, Alabama (USA). – 2001.– P. 43.
2. Abraham T. Diamond and Diamond-like Carbon Films and Coated Products – A Technology and Market Update // Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/ Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – Auburn, Alabama (USA). – 2001.– P. 144.
3. James Chien-Min Sung. The Dawn of Diamond Age // Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/ Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – Auburn, Alabama (USA). – 2001. – P. 32.
4. Pashnev V.K., Opalev O.A., Belous V.A., Strel'nitskij V.E. Some features of direct current glow discharge in a transversal magnetic field for diamond films deposition // Proceedings of 4th InternationalSymposium on Diamond Films and Related Materials. – Kharkov (Ukraine). – 1999.– P. 18 – 22.
5. Opalev O.A., Pashnev V.K., Strel'nitskij V.E., Belous V.A., Kolupaeva Z.I.. Diamond films deposition in conditions of dc glow discharge in a transversal magnetic field // Abstracts of the 11th European Conference on diamond, diamond-like ma-terials, carbon nanotubes and silicon carbide. - Porto (Portugal). – 2000. – P.15.11.23.
6. Опалев О.А., Пашнев В.К., Ковальчук И.К., Стрельницкий В.Е., Белоус В.А., Колупаева З.И. Синтез алмазных покрытий в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение". – 2000. – № 4 (78).– С.158-164.
7. Пашнев В.К., Опалев О.А., Выровец И.И., Стрельницкий В.Е., Ковальчук И.К., Белоус В.А. Тлеющий разряд для нанесения алмазных покрытий на большие поверхности // Сборник докладов 12-го международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". – Алмазные пленки и пленки родственных материалов.– Харьков (Украина). – 2001.–С. 61-64.
8. Пашнев В.К., ОпалевО.А., Выровец И.И., Грицина В.И., Стрельницкий В.Е., Белоус В.А., Коновалов В.Г., Шаповал А.Н., Шмалько Ю.Ф., Ивановский А.И. Спектральные исследования тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем // Сборник докладов 12-го международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике".– Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков (Украина). – 2001. – С. 87-90.
9. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Брык В.В., Малява К.А., Пархоменко А.А, Неклюдов И.М, Колупаева З.И. Структурные характеристики алмазных покрытий, полученных в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // Сборник докладов 12-го международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике".– Алмазные пленки и пленки родственных материалов.– Харьков (Украина). – 2001.– С. 56-60.
10. Pashnev V.K., Opalev O.A., Vyrovets I.I., Strel'nitskij V.E., Belous V. A., Kolupaeva Z.I., Shmalko Yu.F. Highly effective setup for diamond coatings deposition//Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001).– Auburn, Alabama (USA) – 2001. – P. 327-332.
11. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Выровец И.И., Грицина В.И., Бизюков Ю.А. Синтез поликристаллических алмазных покрытий с помощью тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем // Материалы международной научно-технической конференции "Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение". – Киев (Украина). – 2001. – С. 224-225.
12. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И., Выровец И.И., Бизюков Ю.А. Использование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для синтеза алмазных покрытий // Сборник докладов 2-й Международной конференции "ОТТОМ-2". – Т. 2, раздел 2. – ННЦ ХФТИ (Украина).– 2001.– С. 77-82.
13. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И., Выровец И.И., Бизюков Ю.А., Крышталь П.Г., Колупаева З.И. Рост алмазных покрытий в смеси рабочих газов H_2+CH_4 и H_2+Ar+CH_4 в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // Сборник док-

ладов Харьковской научной ассамблеи, раздел 1.– 2002.– С. 6–10.
14. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И., Выровец И.И., Бизюков Ю.А., Крышталь П.Г., Колупаева З.И. Влияние добавки аргона в водородометановую смесь на синтез алмазного покрытия в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение". – 2002. – № 6 (82). – С. 134-138.
15. Райзер Ю.П. Физика газового разряда.– М.: Наука. – 1987. – 542 с.
16. Лавров Б.П. Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы // Химия плазмы. – М.: Наука.– 1987. – Вып. 11.– С. 45-92.
17. Шмалько Ю.Ф., Соловей В.В., Лотоцкий М.В. Металло-гидридные энерготехнологии. Проблемы и перспективы // Проблемы машиностроения. – 1998.– Т. 1, №1.– С. 115-132.
18. Batler J.T., Windischman H. Developments in CVD-Diamond Synthesis During the Past Decade // MRS Bulletin. – 1998. – Vol. 23, № 9. – P. 22.
19. Y. Yokota, Y. Ando, T. Tachibana, A. Watanaba, et al. Morfological control of diamond films in a 60 kW microwave plasma CVD reactor // Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – Auburn, Alabama (USA). – 2001. – P. 332-327.
20. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М. Наука. - 1977. – 116с.
21. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу. – ХГУ, 1967. – 156 с.
22. Гоффман Р.У. Механические свойства тонких конденсированных пленок // Физика тонких пленок.– М.: Мир. – 1968. – Т. 3. – С. 226-298.
23. Грибанов Ю.А., Дикий Н.П., Жмурин П.И. и др. Распыление многокомпонентных покрытий ионами водородной плазмы // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 3.–- С. 142–146.

ОСАДЖЕННЯ АЛМАЗНИХ ПОКРИТЬ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ, СТАБІЛІЗОВАНОГО МАГНІТНИМ ПОЛЕМ

В.К. Пашнєв, В.Є. Стрельницький, О.А. Опалєв, В.І. Грицина, І.І. Вировець, Ю.А. Бізюков, В.В. Брик, З.І. Колупаєва

У даній роботі для активації робочого газу при нанесенні алмазних покриттів (АП) методом хімічного осадження з газової фази (CVD) запропоновано тліючий розряд, стабілізований магнітним полем. Показано, що розряд дозволяє одержувати високу питому потужність у струмовому каналі (понад 300 Вт/см^3). Обертання струмового каналу в магнітному полі забезпечує нанесення покриттів на великі поверхні. Дана схема розряду не має принципових обмежень для здійснення синтезу АП на поверхні більше ніж 1000 см^2 з високою швидкістю росту алмаза. У досліджуваному розряді відсутня помітна кількість домішок, поява яких викликається розпорошенням катода. Проведено дослідження процесів зародження, структури і напруженого стану полікристалічних АП на молібденових і вольфрамових підкладках. Показано, що синтезу алмаза передує утворення карбідів, причому спочатку карбіди утворюються по краях зерен матеріалу підкладинки, де і зароджуються кристали алмаза. Надалі процес утворення карбідів і, відповідно, алмазних покриттів поширюється на всю поверхню зерна. АП знаходяться під дією стискаючих напружень, що виникають, вірогідно, при охолодженні підкладки до кімнатної температури через розходження коефіцієнтів теплового розширення алмаза і підкладки. Величина напруження складає 1 ÷ 1,5 ГПа і слабко залежить від товщини покриття, що дозволяє вирощувати АП товщиною до 1 мм без істотних порушень їхніх зв'язків з підкладинкою.

DEPOSITION OF DIAMOND COATINGS USING GLOW DISCHARGE STABILIZED BY MAGNETIC FIELD

V.K. Pashnev, V.E. Strel'nitsky, O.A. Opalev, V.I. Gritsina, I.I. Vyrovets, Yu.A. Bizyukov, V.V. Bryk, Z.I. Kolupaeva.

In this work the glow discharge stabilized by a magnetic field is offered for an activation of working gas for the diamond coatings (DC) deposition by CVD method. It was shown that such discharge ensures the high power density in the current channel (more than 300 W/см^3). Rotation of a current channel in a magnetic field provides the coatings deposition on large surfaces. This discharge scheme has not principle limitations of DC synthesis on a surface more than 1000 cm^2 with high DC growth rate. There is no noticeable quantity of impurities caused by the cathode sputtering in the studied discharge.
The nucleation process, structure and stress of polycrystalline DC deposited on molybdenum and tungsten substrates were investigated. It was shown that formation of carbides precedes the diamond synthesis, moreover, carbides are formed on grain borders of the substrate material, where then the diamond nuclei appear. Later the carbidization process and accordingly diamond coating growth spreads over whole grain surface. The diamond coating has compression stress arising apparently during its cooling to room temperature because of thermal expansion coefficient difference of diamond and substrate. The stress value is 1÷1,5 GPa and weakly depends on coating thickness that allows to realize deposition of thick coatings up to 1 mm without its delamination from the substrate.