

## СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ, СТАБИЛИЗИРОВАННОМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

*О. А. Опалев, В.К. Пашнев, И. К Ковальчук, В. Е. Стрельницкий,  
В. А. Белоус*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
З. И. Колупаева  
Харьковский государственный политехнический университет*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алмаз имеет экстремально высокие физические и химические свойства, например: твердость, износостойкость, теплопроводность, прозрачность в видимом и ИК-диапазонах длин волн, химическую стойкость по отношению к органическим и неорганическим кислотам и т. д. По этой причине алмаз имеет широкую и все расширяющуюся область применения по сравнению с другими материалами. Возможность получения искусственных алмазов с заданными свойствами и особенно получение сплошных алмазных пленок на инородных подложках и свободных алмазных пластин резко расширяет сферу его применения. В настоящее время помимо традиционного применения алмазов в качестве режущего и абразивного инструмента алмазные пленки используются для покрытия бурового оборудования в нефтегазовой отрасли, детекторов радиационного излучения, оптических окон, особенно в случаях больших потоков мощности (лазеры), холодных катодов в электронике, а создание дешевых полупроводниковых алмазных пленок может привести к перевороту в вычислительной технике [1-4].

Вот почему за последние пятнадцать лет наблюдается экспоненциальный рост публикаций по проблеме синтеза алмазных пленок. Разработан метод химического получения алмаза из газовой фазы и на основании этого метода созданы различные типы оборудования для нанесения алмазных пленок, отличающиеся методом активации газовой смеси, мощностью используемого оборудования и площадью наносимого покрытия. Показано, что с увеличением мощности и площади покрытия себестоимость алмазных пленок за последние десять лет уменьшилась в 200 раз, что делает ее конкурентоспособной на рынке.

Широкое развитие для нанесения алмазных покрытий получило использование различного типа газового разряда и, в частности, тлеющего разряда [5-8]. Каждая конкретная схема тлеющего разряда обладает определенными особенностями, которые, в конечном счете, и определяют качество алмазов и производительность оборудования.

Целью настоящей работы является исследование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, как высокоэффективного средства для нане-

сения алмазной пленки и роста отдельных кристаллов алмаза, а также обсуждение процессов роста кристаллов алмаза и синтеза сплошной алмазной пленки на подложках из молибдена и вольфрама. Схема устройства приведена на рис. 1.

Тлеющий разряд зажигается между цилиндрическим катодом и кольцевым анодом. Вокруг анода расположен кольцевой магнит. Подложкодержатель с образцами может свободно перемещаться по направлению к катоду внутри кольцевого анода.

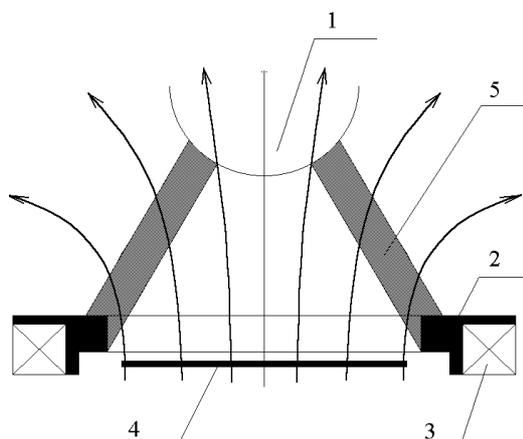


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - катод; 2 - анод; 3 - кольцевой магнит; 4 - подложкодержатель; 5 - токовый канал

Токовый канал формируется между анодом и катодом поперек магнитного поля, что приводит к азимутальному вращению канала вокруг оси симметрии катод-анод. Обсуждаемый тип разряда обладает высокими потенциальными возможностями для увеличения поверхности наносимых пленок при сохранении их качества. Особенности такого типа тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, ранее обсуждались в работе [9]. В настоящей работе приводятся данные, полученные на модернизированной установке, аналогичной приведенной в работе [9].

### II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Поведение тлеющего разряда в наших экспериментах изучалось для следующих рабочих газов: водород, водород и метан с концентрацией в смеси до 6%, водород и аргон с концентрацией до 30%. Проток рабочего газа достигал 700 см<sup>3</sup>/мин и рабочее

давление изменялось от 40 до 300 Торр. Магнитное поле создавалось постоянным кольцевым магнитом, который обеспечивал индукцию магнитного поля в области анода на уровне  $B \leq 250$  Гс. Вводимая в разряд мощность  $W$  достигала  $W \leq 6,5$  кВт, максимальный диаметр поверхности подложкодержателя был 5 см.

Характерная зависимость напряжения  $U$  между анодом и катодом, разрядного тока  $I$  от давления водорода  $P$  приведена на рис. 2.

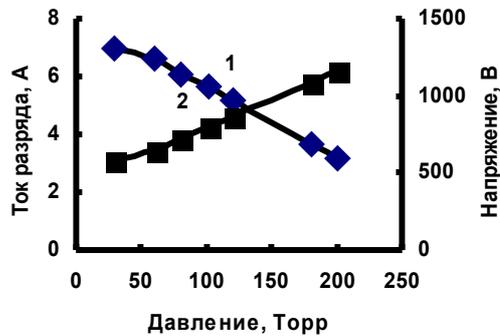


Рис. 2. Зависимость тока и напряжения в разряде от давления рабочего газа. 1 - ток; 2 - напряжение

Видно, что с ростом давления ток в разряде падает, а напряжение растет. Зависимость величины напряжения между катодом и анодом от давления рабочего газа можно представить в виде  $U = cP + d$ . Здесь  $c$ - и  $d$ - величины, определяемые геометрическими размерами разряда (диаметр анода, высота катода над плоскостью анода и т.д.) и наличием добавок метана и аргона в водороде. Отклонение от предлагаемой зависимости наблюдается только при малых давлениях, где при больших токах возникает дуговой разряд. Добавление метана в водородный разряд даже на малом уровне заметно повышает напряжение между анодом и катодом, а наличие аргона в водородном разряде понижает напряжение и практически не зависит от концентрации аргона в рабочем газе в диапазоне от 10 до 30%.

Как указывалось в работе [9] вольт-амперные характеристики исследуемого разряда соответствуют «нормальному» тлеющему разряду [10].

Очень важным параметром рассматриваемого разряда является частота вращения токового канала в магнитном поле. Измерение вращения было выполнено с помощью коллимированного фотоэлектрического датчика, а также одиночного и двойного электрических зондов. Результаты, полученные этими различными методами, совпадают между собой. Зависимость частоты вращения токового канала  $\omega = 2\pi/\tau$ , где  $\tau$  – период вращения от параметров водородного разряда, как указывалось в работе [9],

имеет вид  $\dot{\omega} \propto \frac{E}{\sqrt{P}}$ , где  $E$  - приложенное электрическое поле. Измерения показали, что движение токового канала не является равномерным, и изменения скорости движения достигают 20%. При достаточно больших расстояниях между анодом и катодом обычно наблюдается один токовый канал, одна-

ко, с уменьшением этого расстояния токовый канал может разбиваться на несколько. При добавлении в водородный разряд аргона или метана функциональная зависимость частоты вращения токового канала от параметров разряда заметно меняется. В разрядах с добавкой аргона

$$\bar{\omega} \approx I \left( \frac{P_{H_2} + P_{Ar}}{P_{Ar}} \right)^{\frac{1}{4}},$$

$$\text{метана } \bar{\omega} \approx \left( \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \right)^{\frac{1}{4}} [I - AI^2].$$

Здесь  $P_{H_2}$ ,  $P_{Ar}$ ,  $P_{CH_4}$  - парциальные давления водорода, аргона и метана соответственно, а коэффициент  $A$  зависит от геометрических факторов. В целом измерения показали, что значения частоты вращения изменяются в диапазоне  $\omega = 600 \dots 3000$  с<sup>-1</sup> при изменении параметров разряда [9].

Очевидно, что вращение токового канала происходит под действием силы Лоренца  $F_l = \frac{1}{c} [j \times B]$ .

Если предположить, что плазма тормозится трением ионов о нейтральный газ, то баланс импульса можно записать в виде

$$m_i \frac{u}{\tau_{in}} = e \frac{\mu_e}{c} [E \times B],$$

где  $m_i$  – масса ионов,  $u$  – скорость движения плазмы,  $\tau_{in}$  – среднее время пробега ионов между столкновениями с нейтралами,  $e$  – заряд электрона,  $\mu_e$  – подвижность электронов,  $j$  – плотность тока; при давлении газа  $p \approx 100$  Торр, температуре  $T \approx 5000$  К,  $E_0 \approx 100$  В/см,  $H_0 \approx 200$  Гс,  $u \approx 1.2 \times 10^5$  см/с. Полученная величина скорости токового канала существенно превышает экспериментальные значения, которые составляют  $u \approx 3 \times 10^3$  см/с. Поэтому нужно рассматривать эту задачу с помощью более сложной физической модели.

Будем считать, что разряд вращается в бесконечном цилиндрическом газовом слое со средним радиусом  $r_0$ , толщиной  $\Delta r$ , относительно оси  $z$ , совпадающей с осью слоя. В этой же области локализовано электрическое поле  $E_0$ , также направленное вдоль оси  $z$ , а магнитное поле  $H_0$  является радиальным и величина его не изменяется на толщине газового слоя и вдоль оси. Токовый канал локализован по азимуту  $\phi$ . В области разряда температура нейтрального газа выше, чем в окружающем пространстве, вследствие выделения джоулева тепла, что способствует ионизации газа. Режим горения разряда определяется балансом рождения и потерь заряженных частиц, а также балансом выделения и потерь тепла. Под действием силы Лоренца плазма стремится выйти из области с более высокой температурой нейтрального газа, где сохраняются условия для поддержания разряда. Однако распад плазмы вследствие диффузионных и рекомбинационных по-

терь происходит за конечное время в ограниченной области пространства. За это время разогревается холодный газ на границе разряда и, когда его температура возрастет до величины, достаточной для ионизации, область разряда переместится вслед за уходящей плазмой. При этом размер разряда вдоль направления его движения не изменится, так как не изменится полный ток, зависящий от процессов на электродах и во внешней цепи, которые в данной модели не рассматриваются.

Для математического описания рассматриваемых процессов воспользуемся уравнениями газовой динамики [11]: уравнениями непрерывности, движения и энергии, в которых учитывается вязкость, теплопроводность, сила Лоренца и джоулево выделение тепла. Для описания динамики плазмы, которую считаем квазинейтральной ( $n_e = n_i = n_p$   $n$  – обозначает плотность, а индексы e, i, p – обозначают электроны, ионы и плазму), используем уравнение баланса частиц. Полное решение задачи возможно только численными методами. Попробуем получить упрощенное аналитическое решение, которое в дальнейшем может служить основой для последующих численных расчетов. Для упрощения задачи достаточно рассмотреть процессы, протекающие в ак-

тивном цилиндрическом слое, где вращается разряд. Взаимодействие этой зоны с окружающим холодным газом осуществляется за счет процессов вязкости, теплопроводности и амбиполярной диффузии плазмы. Усреднив уравнения по ширине активной зоны, получим систему для величин, каждая из которых зависит от времени  $t$  и угловой переменной  $\varphi$ . Снова проведя усреднение по периоду вращения и по углу, можно получить оценки для средней температуры газа в активной зоне, средней скорости вращения газа, увлекаемого плазмой. Получим, что средняя скорость  $v_{\varphi 0} \approx 6 \times 10^4$  см/с, а средняя температура в разряде  $T \approx 20000$  К. Экспериментальные данные оказываются существенно ниже. Это расхождение объясняется тем, что в реальном эксперименте существенное влияние на разряд оказывают не только радиальные потери, но и торцевые (на аноде и катоде). Их можно учесть введя поправочные множители при коэффициентах вязкости, теплопроводности и диффузии.

Далее в уравнениях можно перейти к новой переменной  $\xi = \varphi - \omega t$ , где  $\omega$  – частота вращения разряда. В этом случае система уравнений газовой динамики и баланса частиц будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \rho_0 r_0 (v_{\varphi 0} - \omega r_0) \frac{dv_{\varphi}}{d\xi} + \frac{dp}{d\xi} &= er_0 \mu_e + \mu_i \left( \frac{E_0 H_0}{c} n_p - \eta \frac{r_0^2 + \Delta r (R - r_0)}{r_0 \Delta r (R - r_0)} v_{\varphi} + \eta \frac{4}{3r_0} \frac{d^2 v_{\varphi}}{d^2 \xi} \right) \\ \rho_0 r_0 (v_{\varphi 0} - \omega r_0) C_v \frac{dT}{d\xi} + r_0 \frac{R_g}{\mu} \frac{d}{d\xi} (\rho v_{\varphi} T) &= er_0 \mu_e + \mu_i \left( E_0^2 n_p - r_0 \frac{\kappa (T - T_0)}{\Delta r (R - r_0)} + \frac{\kappa}{r_0} \frac{d^2 T}{d^2 \xi} \right) \\ \frac{d}{d\xi} (v_{\varphi} n_p - \omega r_0 n_p + u n_p) + r_0 \frac{D n_p}{\Delta r (R - r_0)} - \frac{D}{r_0} \frac{d^2 n_p}{d^2 \xi} &= k_i (T n_p - \beta n_p^2) \end{aligned}$$

где  $\rho$  – плотность газа,  $v_{\varphi}$  – угловая составляющая скорости газа,  $\eta, \kappa$  – коэффициенты вязкости и теплопроводности соответственно;  $T$  – температура;  $R$  – радиус внешнего кожуха;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная;  $\mu$  – молекулярный вес газа;  $D$  – коэффициент амбиполярной диффузии;  $k_i$  – коэффициент ионизации;  $\beta$  – коэффициент рекомбинации.

Таким образом, мы получили систему обыкновенных дифференциальных уравнений, формальное решение которой содержат шесть произвольных констант, а также неизвестную частоту вращения  $\omega$ . Для определения констант необходимо учесть периодичность решения, т.е. значения всех переменных и их первых производных должны совпадать в  $\xi = 0$  и в  $\xi = 2\pi$ . Дополнительным условием является интеграл от плотности плазмы по угловой переменной, который пропорционален току разряда, известному из эксперимента.

В расчетах для простоты считаем плотность и скорость вращения нейтрального газа постоянными и пренебрегаем азимутальным переносом импульса, тепла и диффузии. Учтем, что существует две зоны:

в первой из них непосредственно существует разряд и происходит ионизация, во второй – происходят потери частиц вследствие рекомбинации и радиальной диффузии. Вводя для первой зоны усредненный коэффициент рекомбинации и полагая  $n_t \approx 10^{11}$  см<sup>-3</sup>,  $T \approx 5 \cdot 10^3$  К, а также отбрасывая члены второго порядка малости по сравнению с  $u$  и получим:

$$\omega r_0 = u - v_{\Sigma}$$

Выражение для  $v_{\Sigma}$  можно представить в виде

$$v_{\Sigma} = \frac{\beta I_0}{j \Delta r \ln(1 + \beta \Delta r (R - r_0) / D)}$$

Отсюда видно, что скорость вращения токового канала можно представить в виде баланса между скоростью вращения под действием силы Лоренца и скоростью рекомбинации частиц во второй зоне. Причем видно, что заметное влияние на этот процесс оказывает радиальная диффузия плазмы. Оценки показывают, что  $v_{\Sigma} \approx 10^5$  см/с. Используемые упрощения не позволяют с большей точностью решить поставленную задачу, однако, полученный результат качественно правильно описывает поведение разряда, и, в частности, токового канала. Анализ выражения (3) показывает, что второе слагаемое  $v_{\Sigma} \approx \beta l$ , где  $l$  – азимутальная длина токового кана-

ла. Можно выделить два предельных случая. Первый из них соответствует нулевой частоте и иногда реализуется в эксперименте, возможен при низких параметрах плазмы. Во втором случае, второе слагаемое стремится к нулю, а частота вращения принимает максимально возможное значение  $u / r_0$ , что соответствует высоким параметрам плазмы.

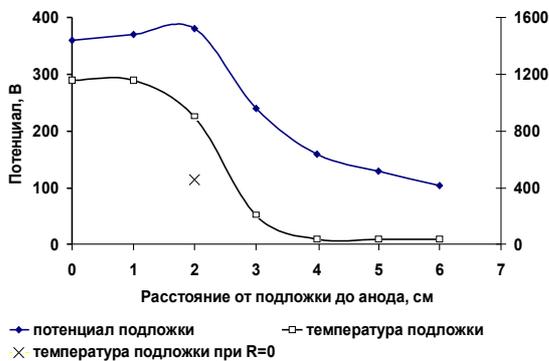


Рис. 3. Зависимость потенциала и температуры подложки от положения подложки относительно анода

В наших экспериментах обычно реализуется промежуточный вариант с не очень высокими параметрами плазмы. Важнейшим параметром, определяющим скорость осаждения и качество алмазной пленки, является температура подложки. Зависимость температуры подложки, нагреваемой тлеющим разрядом, от положения подложки относительно верхней к катоду плоскости анода приведена на рис. 3.

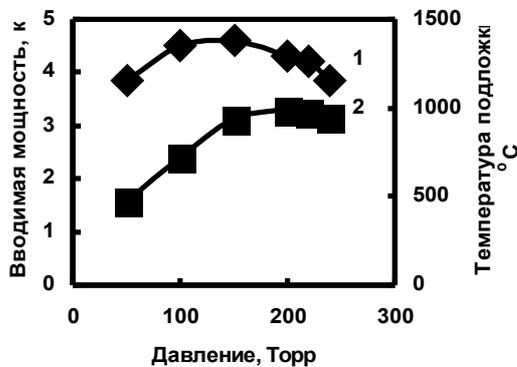


Рис. 4. Зависимость вводимой в разряд мощности и температуры подложки от давления рабочего газа. 1 - вводимая в разряд мощность; 2 - температура подложки

Очевидно, что по мере приближения подложки к катоду температура подложки возрастает. На рис. 4 приведена зависимость минимальной вводимой мощности  $W$  и температуры подложки от давления рабочего газа водорода.

Из рисунка 4 видно, что максимум вводимой мощности наблюдается при давлении около 150 Торр, а подложка имеет максимум температуры при давлении 200 Торр.

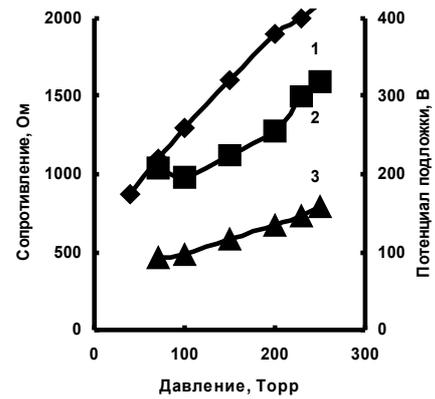


Рис. 5. Зависимость потенциала подложки и сопротивления разрядных промежутков катод-подложка  $R_{кп}$  и подложка-анод  $R_{па}$  от давления рабочего газа. 1 - потенциал подложки; 2 -  $R_{кп}$ ; 3 -  $R_{па}$

Сдвиг кривых вводимой мощности в разряд и температуры подложки свидетельствует, что нагрев подложки осуществляется не только за счет теплообмена подложки с газовой средой разряда. В наших экспериментах подложка является электрически оторванной от анода и катода и поэтому на ней должен появиться плавающий потенциал. Зависимость такого потенциала от положения подложки относительно анода приведена на рис. 3. Видно, что потенциал подложки достигает 400 В, подложка заряжается отрицательно. Зависимость потенциала подложки от давления в водородном разряде приведена на рис. 5. Видно, что с ростом давления потенциал на подложке растет. Если представить, что наблюдается каскадный разряд катод-подложка и подложка-анод, то сопротивления этих разрядных промежутков и будут определять величину потенциала на подложке. С помощью дополнительного сопротивления в цепи подложка-анод были проведены измерения сопротивления разрядных промежутков катод-подложка  $R_{кп}$  и подложки-анод  $R_{па}$  и вычислен ток на подложку. На рис. 5 приведена также зависимость сопротивлений  $R_{кп}$ ,  $R_{па}$  в водородном разряде в зависимости от давления рабочего газа. В водородном разряде сопротивление промежутка подложка-анод слабо растет с ростом давления рабочего газа и находится на уровне  $R_{па} \leq 800$  Ом, а сопротивление промежутка катод-подложка почти в два раза выше. При добавлении в водород даже небольшого количества метана сопротивления разрядных промежутков заметно уменьшаются, особенно уменьшается величина  $R_{па}$ . Величина тока, текущего прямо на подложку, составляет довольно заметную величину, достигающую до 20% от общего тока. Наличие такого тока приводит к более равномерному разогреву подложки и улучшению качества наносимой алмазной пленки.

На рис. 3 построена зависимость температуры подложки в водородном разряде от положения подложки относительно анода. Температура возрастает по мере приближения к катоду. Чтобы выяс-

нить влияние ионной бомбардировки на разогрев подложки в одном из положений, достаточно далеко от верхнего края анода, подложка была соединена с анодом, и ее потенциал стал  $U_n=0$ . Положение было выбрано таким образом, чтобы ток на подложку не превышал 5% от общего тока (отдельная точка на рис. 3). Как видно из рис. 3, в случае нулевого потенциала подложки температура подложки понизилась почти в два раза. Таким образом, можно сделать вывод, что почти половина мощности, идущей на разогрев подложки, связана с ионной бомбардировкой. Общая мощность, идущая на подложку при давлении рабочего газа  $P=200$  Торр, оказалась порядка 500 Вт; из них около 40% уходит в систему охлаждения и остальное излучается в пространство.

Как показано в работе [9], максимальная температура в токовом канале достигает  $5000\text{ }^\circ\text{C}$ , средняя температура в области движения токового канала не превышает  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , характерное время столкновения электронов  $\tau_c \approx 3 \cdot 10^{-10}$  с, плотность электронов  $n \leq 10^{11}\text{ см}^{-3}$ .

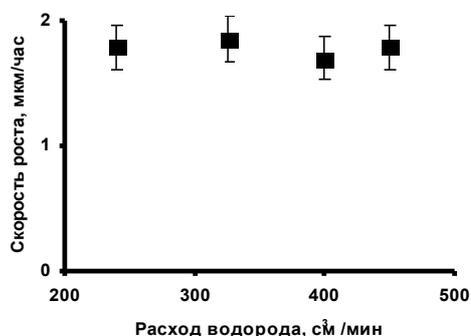


Рис. 6. Скорость роста алмазной пленки в зависимости от расхода водорода

В процессе проведения экспериментов большое внимание уделялось выбору оптимальных параметров разряда для получения высококачественной алмазной пленки с максимальной скоростью роста. Была проведена серия экспериментов и показано, что изменение потенциала подложки в диапазоне 200...300 В не меняет скорости роста алмазной пленки, зародышеобразования и качества наносимого покрытия. Было замечено, что скорость роста алмазной пленки заметно возрастает при приближении подложкодержателя к катоду. Оптимальным в наших условиях является положение подложки на уровне верхней плоскости анода. Дальнейшее приближение к катоду подложки хотя и ведет к увеличению скорости осаждения алмазной пленки, однако, увеличивает вероятность каскадного дугового разряда с катода через подложку на анод.

Большое внимание уделялось выбору оптимального давления рабочего газа. Было показано, что оптимальное давление существенным образом зависит от средней температуры газа в области движения токового канала и в наших условиях в зависимости от уровня вводимой в разряд мощности изменяется в диапазоне 160-220 Торр.

Несколько удивительным оказался результат, полученный при исследовании скорости роста алмаз-

ной пленки от концентрации метана в рабочем газе - водороде. При данном расходе метана (около  $5\text{ см}^3/\text{мин}$ ) скорость роста алмазной пленки слабо зависит от расхода водорода (рис. 6), т. е. не наблюдается зависимость скорости роста пленки от концентрации метана. Однако качество пленки заметно улучшается при концентрации метана в водороде, составляющей около 1%. В то же время, скорость роста алмазов заметно возрастает с увеличением расхода метана при данном расходе водорода. На рис. 7 приведена зависимость эффективного привеса алмазов в процессе зародышеобразования при увеличении протока метана.

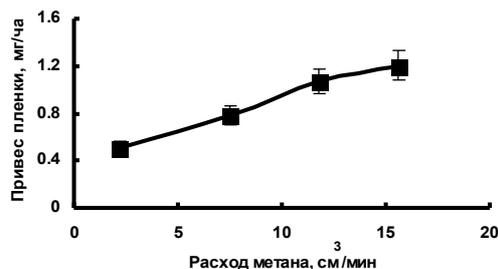


Рис. 7. Привес алмаза от расхода метана

Наиболее универсальной оказалась зависимость скорости роста алмазной пленки от температуры подложки. Температура подложки, при которой достигалась максимальная скорость роста алмазов, практически не меняется при изменении давления рабочего газа, уровня вводимой мощности, концентрации метана в разряде и протока рабочего газа. Температура подложки измерялась с помощью оптического пирометра. Зависимость скорости роста алмазной пленки на вольфрамовой подложке приведена от температуры подложки на рис. 8. Достаточно пологий максимум скорости роста алмазной пленки на уровне  $3\text{ мкм/ч}$  наблюдается при температуре подложки  $T \approx 980\text{ }^\circ\text{C}$ .

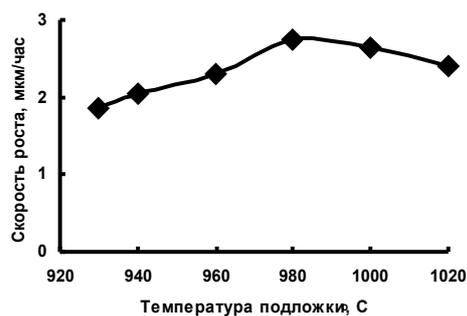


Рис. 8. Скорость роста алмазной пленки от температуры подложки

Важнейшим параметром, характеризующим конкурентоспособность алмазной пленки, является эффективность, которая определяет затраченную энергию на получение миллиграмма алмазной пленки. В работе [1] приведен график, составленный J. Angus, CWRU для лучших установок мира, работавших в период с 1988 по 1998 год. Этот график в несколько измененном виде приведен на рис. 9. Светлыми кружками добавлены точки, соответствующие уста-

новкам ХФТИ. Одна точка соответствует результатам, полученным в 1999 г., и другая - на модернизированной установке в 2000 г. Видно, что с ростом мощности вводимой в рабочую зону, скорость роста алмазной пленки растет пропорционально  $W^{1,5}$ , наблюдается также линейный рост эффективности с ростом вводимой мощности. Результаты, полученные в ХФТИ, находятся в одном ряду с лучшими зарубежными данными, приведенными для различных типов установок. Представленный рисунок свидетельствует о достаточно высоких потенциальных возможностях установки, описываемой в данной работе.

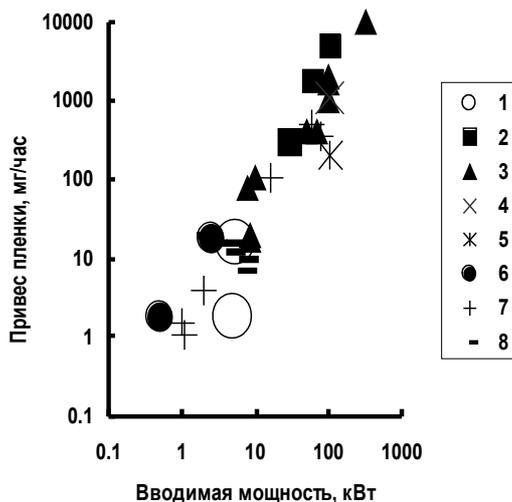


Рис. 9. Привес алмазной пленки от вводимой в разряд мощности. 1 - установки ХФТИ; 2 - плазмотрон; 3 - СВЧ-система; 4 - горячая нить; 5 - горячая нить; 6 - плазменная установка; 7 - СВЧ-система; 8 - плазмотрон

Полученные алмазные покрытия исследовали методами рентгеновского структурного анализа на дифрактометре ДРОН-2,0 в излучении медного анода по схеме  $\theta$ - $2\theta$ . На дифрактограммах выявляются две системы линий: алмаза и карбида  $\alpha$ - $W_2C$ . Это свидетельствует о том, что рост алмаза начинается лишь после формирования карбида  $\alpha$ - $W_2C$ , для чего расходуются первые порции углерода. Тот факт, что на дифрактограммах отсутствуют отражения от вольфрамовой подложки позволяет утверждать, что толщина прослойки  $\alpha$ - $W_2C$  не менее 3 мкм.

Анализировать интенсивность, положение и ширину линий алмазной фазы затруднительно, так как на все линии алмаза, кроме (111), накладываются или частично накладываются отражения  $\alpha$ - $W_2C$ . По уширению линии (111) был определен размер областей когерентного рассеяния. Полученное значение составляет  $\approx 40$  нм.

Определение макронапряжений в алмазном покрытии производилось с помощью  $\sin^2\psi$ -способа. Регистрировалось отражение (331) алмаза, соответствующее в медном излучении углу  $\theta \approx 70^\circ$ . Частично накладывающееся отражение от  $\alpha$ - $W_2C$  со стороны больших углов легко выделяется. Производилась перпендикулярная съемка ( $\psi=0$ ) и несколько на-

клонных съемок ( $\psi=20,30,40,50^\circ$ ), где  $\psi$  - угол между нормалью к поверхности образца и нормалью к отражающим плоскостям. Установлено, что алмазное покрытие находится под действием сжимающих напряжений. Величина микродеформации  $\epsilon$  составляет  $\sim 0,8 \cdot 10^{-3}$ . Величина напряжений была оценена как

$$\sigma_n = \frac{E_w}{1 + \mu_0} \epsilon$$

где  $E_w=1,1 \cdot 10^3$  ГПа и  $\mu_0=0,07$  - модуль Юнга и коэффициент Пуассона для алмаза. Оказалось, что  $\sigma=0,8$  ГПа. Напряжения в алмазном покрытии оценивались также по изгибу подложки по формуле [12]

$$\sigma_n = \frac{E_w \delta^2}{6(1 - \mu_w) R_n \Delta}$$

где  $E_w$ ,  $\mu_w$  и  $\delta$  - модуль Юнга, коэффициент Пуассона и толщина подложки;  $R$  - радиус кривизны подложки,  $\Delta$  - толщина покрытия. Такая оценка дает значение  $\sigma_n=0,4$  ГПа., что находится в хорошем соответствии с данными, полученными рентгенографическим способом.

$\sin^2\psi$ -графики позволяют оценить период решетки алмаза в ненапряженном состоянии. Полученное значение  $a=0,3567$  нм хорошо согласуется с литературными данными для природного алмаза.

Как видно из рентгеновских исследований при нанесении алмазной пленки между вольфрамовой подложкой и алмазом возникает достаточно толстый запирающий слой из  $W_2C$  толщиной до 3 мкм. Вызывает удивление отсутствие более богатого углеродом слоя карбида вольфрама  $WC$ , который обычно образуется в этих случаях. По-видимому, бомбардировка подложки ионами водорода приводит к обеднению поверхности атомами углерода. Аналогичный эффект наблюдался при бомбардировке атомами водорода покрытия из NbC и TiC [13].

### III. ВЫВОДЫ

Использование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для химического осаждения алмазной пленки и роста отдельных кристаллов из газовой фазы, позволило получить алмазную пленку толщиной до 30 мкм с достаточно высоким качеством. Для активации рабочего газа использовался «нормальный» тлеющий разряд с очень высокой плотностью тока до  $1,2$  А/см<sup>2</sup>. Такая плотность тока является следствием стабилизирующего воздействия магнитного поля.

Под действием силы Лоренца токовый канал вращается в магнитном поле с частотой  $\omega \approx 600 \dots 3000$  см<sup>-1</sup>. На основании экспериментальных данных разрабатывается математическая модель тлеющего разряда в поперечном магнитном поле. Записана система уравнений и получено аналитическое решение для упрощенной модели разряда. Показано, что частота вращения токового канала является результатом конкуренции вращения под действием силы Лоренца и гибели частиц плазмы под действием диф-

фузии и рекомбинации.

Особенностью исследуемого типа разряда является появление на подложке отрицательного потенциала до  $-500$  В. Этот потенциал является следствием каскадного разряда катод-подложка, подложка-анод. Разработана методика и измерены сопротивления разрядных промежутков, которые зависят от давления и состава рабочего газа. Сопротивление разрядных промежутков не превышают  $1,6$  кОм и обычно таково, что ток, идущий на подложку, может достигать  $20$  % общего тока разряда. Отрицательный потенциал, возникающий на подложке, приводит к бомбардировке подложки ионами. Показано, что почти половина мощности, идущей на нагрев подложки, связана с этим процессом. Общая мощность идущая, на нагрев подложки достигает  $0,5$  кВт.

В результате исследований получены оценки для основных параметров разряда, показано что время столкновения электронов в разряде составляет  $\approx 3 \cdot 10^{-10}$  с, плотность плазмы  $n_e \leq 10^{11}$  см $^{-3}$ , максимальная температура в токовом канале может доходить до  $5000$  °С, а средняя температура в области движения тока достигает  $2000$  °С. Благодаря высокой температуре газовой смеси получена достаточно большая скорость осаждения алмазной пленки до  $3$  мкм/час на площади до  $13$  см $^2$ ; скорость роста отдельных кристаллов до  $25$  мкм/ч. Температура подложки, при которой скорость роста алмаза была максимальной, составляла  $980$  °С.

Методами рентгеновской дифракции исследовали алмазные покрытия на поликристаллических вольфрамовых подложках. Показано, что покрытия являются поликристаллическими и имеют структуру кубического алмаза. Период решетки совпадает с табличным значением для природного алмаза и составляет  $0,3567$  нм. Размер областей когерентного рассеяния в кристаллах алмаза составляет  $40 \dots 60$  нм.

Образованию алмаза на вольфраме предшествует образование промежуточного слоя  $\alpha$ -W $_2$ C толщиной до  $3$  мкм. Исследования макронапряжений с помощью  $\sin^2\psi$ -метода показали, что алмазные покрытия находятся под действием небольших сжимающих

напряжений величиной до  $0,8$  ГПа.

Проведенные исследования показали, что полученные результаты по эффективности нанесения алмазной пленки на установку, разработанной в ННЦ ХФТИ, вполне соответствуют лучшим мировым аналогам (при данном уровне вводимой мощности) и позволяют утверждать, что дальнейшая модернизация установки с тлеющим разрядом, стабилизированным магнитным полем, позволит получать дешевые алмазные пленки для различных областей науки и техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Butler, H. Windischman // *MRS Bulletin*, September 1998, v. 23, N9, p. 22.
2. A. M. Stoneham, I. J. Ford, P. R. Chalker // *MRS Bulletin*, September 1998, v. 23, N9, p. 28.
3. J. T. Glass, B. A. Fox, D. L. Dreifus, B. R. Stoner // *MRS Bulletin September* 1998, v. 23, N9, p. 49.
4. G. M. Swain, A. B. Anderson, J. C. Angus // *MRS Bulletin*. September 1998, v. 23, N9, p. 56.
5. B. V. Spytzin, L. L. Bouilov, B. V. Deryagin // *J. Crystal Growth*, 1981, v. 52, p. 219.
6. V. G. Ralchenko // Conference Proceeding «Eurodiamond' 96», C. Manfredotti and E. Vittone (Eds) SIF, Bologna, 1996, v. 52, p. 9.
7. D. Satrapa, R. Haubner, B. Lux // *Surface and Coat. Technol.*, 1996, v. 47, p. 59.
8. V. M. Polushkin, S. N. Polyakov, A. T. Rakhimov et. al. // *Diamond and Related Materials*, 1994, v. 3, p. 531.
9. V. K. Pashnev, O. A. Opalev, V. A. Belous, V. E. Strel'nitskij // *ISDF-4*, 1999, p. 18.
10. Ю. П. Райзер // *Физика газового разряда*. М.: "Наука", 1997.
11. Л. А. Вулис, А. Л. Генкин, В. А. Фоменко // *Теория и расчет магнитогазодинамических течений*. М.: "Атомиздат", 1971.
12. R. W. Hoffman // *Phys. Thin Films*, 1966, v. 3, p. 211.
13. Ю. А. Грибанов, Н. П. Дикий, П. И. Жмуркин и др. // *Поверхность*. 1990, т. 3, с. 142