

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ, ДЛЯ СИНТЕЗА АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ



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

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
61108, г. Харьков, ул. Академическая,1, Украина*

В ННЦ ХФТИ (г. Харьков) разработан метод активации рабочего газа с помощью тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для синтеза алмаза из газовой фазы. Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими существующими методами: СВЧ-методом, различными типами дуговых разрядов и методом "горячей нити". Тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем, позволяет наносить покрытия на большие поверхности (до 50 см диаметром), получать достаточно высокую скорость роста алмазных покрытий и обладает низким уровнем примесей. Представлены результаты исследований, проведенных на установке с уровнем мощности, вводимой в разряд, около 5 кВт и диаметром подложкодержателя 5 см. Скорость роста алмазного покрытия достигала 3 мкм/ч.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз – минерал, обладающий набором уникальных свойств: чрезвычайно высокая твердость (самый твердый материал на Земле), экстремально высокая теплопроводность (в 4...6 раз выше, чем у меди), прекрасные диэлектрические свойства, высокая химическая стойкость при воздействии агрессивных сред и т. д. Все эти свойства привлекают к алмазу огромный интерес. Однако широкому использованию алмаза препятствует его высокая стоимость и ограниченный размер природных алмазов. Поэтому значительные усилия были направлены на разработку методов создания искусственных алмазов.

Широкое развитие получил метод создания кристаллов алмаза с помощью высокого давления: статического и динамического (взрыв). Полученные таким способом кристаллы алмаза нашли разнообразное применение в инструментальной промышленности и других областях науки и техники. В последнее время активно разрабатывается метод синтеза алмазных покрытий с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD). В этом методе при давлениях ниже атмосферного производится активация водородно-углеводородной газовой смеси при температурах несколько тысяч градусов; активированная смесь осаждается на подложку при температуре около 1000°C. Более простые условия синтеза алмазного материала позволяют надеяться, что в недалеком будущем можно получить алмазный материал с низкой себестоимостью. В настоящее время это наиболее перспективный метод синтеза алмазного материала, громадным достоинством которого является возможность получения алмазного покрытия и свободных алмазных пластин протяженных размеров, имеющих большую практическую ценность.

Полученные алмазные покрытия и свободные алмазные пластины уже находят применение в различных областях науки и техники. К настоящему времени существует общее понимание процессов синтеза алмаза с помощью химического осаждения из газовой фазы, но для широкого промышленного внедрения этой технологии необходимо разработать высокоэффективное оборудование, обеспечивающее низкую себестоимость алмазной продукции.

В ННЦ ХФТИ, г. Харьков, в течение ряда лет проводятся широкие исследования по использованию различных методов активации рабочего газа при синтезе алмаза. Для этих целей успешно апробирован тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем [1-5]. Этот метод активации рабочего газа обладает большими преимуществами по сравнению с другими широко используемыми CVD-методами, такими как: СВЧ и ВЧ-методы, дуговые плазмотроны и метод «горячей» нити. Тлеющий разряд, стабилизированный магнитным полем, обладает возможностью введения высокой удельной мощности в разряд (свыше 150 Вт/см³), сравнимой с СВЧ-системами и дуговыми плазмотронами, низким уровнем поступающих примесей, сравнимым с СВЧ и ВЧ-системами, и самое главное – возможностью нанесения алмазных покрытий на большие поверхности аналогично методу «горячей» нити, но с гораздо большей производительностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Свойства тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для нанесения алмазных покрытий и роста отдельных кристаллов изучались на лабораторной установке с уровнем вводимой мощности около 5 кВт и диаметром подложкодержателя

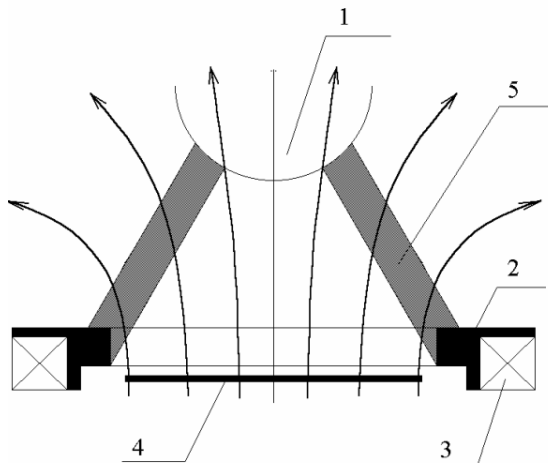


Рис.1. Схема экспериментальной установки:
 1 - катод; 2 - анод; 3 - кольцевой магнит; 4 - подложкодержатель; 5 - токовый канал

5 см. Схема установки приведена на рис. 1. Тлеющий разряд зажигается поперек магнитного поля между катодом и анодом. Рабочая газовая смесь активируется в токовом канале, который под действием силы Лоренца вращается вокруг оси катод-анод, что позволяет производить осаждение алмазного покрытия на большие поверхности. Размер покрываемой поверхности в основном, зависит от величины мощности, передаваемой в разряд. Давление рабочего газа было 50...300 Торр, в качестве рабочего газа использовалась смесь водорода с метаном (до 3%), напряженность магнитного поля достигала 230 Гс.

Вольт-амперные характеристики разряда приведены на рис. 2. Видно, что при данном давлении газа напряжение между анодом и катодом не зависит от тока, т. е. по существующей терминологии наблюдается «нормальный» тлеющий разряд. Сумма прикатодного и прианодного падения потенциала превышает 700 В при давлении более 150 Торр, плотность тока в разряде превышает 1 А/см². Спектр оптического излучения из разряда вблизи катода совпадает со свечением положительного столба разряда; не наблюдается свечение паров материала катода. При малых давлениях отчетливо наблюдается прикатодное темное пространство. Отсутствует катодное пятно, характерное для дугового разряда. Иногда при изменении условий разряда разряд переходит в дуговой со всеми характерными признаками: разрядное напряжение падает более чем в 2 раза, ток возрастает почти в 2 раза, наблюдается катодное пятно. Таким образом, газовый разряд, используемый для активации рабочего газа, по основным характеристикам совпадает с тлеющим разрядом. Однако плотность тока в токовом канале (>1 А/см²) существенно превосходит типичные для тлеющего разряда данные (10⁻⁴...10⁻² А/см²). По-видимому, это связано с влиянием магнитного поля.

Зависимости напряжения U и тока I в разряде, а также вводимой в разряд мощности W и температуры подложки от давления рабочего газа приведены на рис. 3 и 4. Видно, что с ростом давления разряд-

ный ток падает, а напряжение растет. При этом сумма прикатодного и прианодного падения потенциала меняется слабо, а основное изменение напряжения происходит за счёт увеличения электрического поля в положительном столбе. Источник питания позволял регулировать ток в достаточно широком диапазоне; результаты измерений приведены для значений минимального и максимального токов (см. рис.3 и 4). Вводимая в разряд мощность имеет максимум при определенном давлении, который не совпадает с максимумом температуры на подложке. Это указывает на существование дополнительного нагрева подложки, не связанного с теплопроводностью газа. Например, нагрев подложки может происходить в результате ионной бомбардировки подложки, так как подложка обычно заряжается отрицательно до величины 30...40% от разрядного напряжения.

В оптических спектрах разряда не наблюдаются спектральные линии металлов. Это свидетельствует об отсутствии заметного распыления катода, изготовленного из молибдена, анода, изготовленного из меди или нержавеющей стали, а также подложкодержателя, изготовленного из молибдена. Отсутствие металлических примесей в разряде оказывает положительное влияние на качество синтезируемой плёнки.

В процессе экспериментов показано, что скорость роста алмазного покрытия в максимуме достигает 3 мкм/ч и существенно зависит от температуры подложки и концентрации метана. Оптимальная температура подложки составляет 980...1010°C; с ростом концентрации метана скорость роста покрытия возрастает. Однако наилучшее качество покрытия наблюдается при концентрации метана в водороде около 1%, при этом сохраняется достаточно высокая скорость роста алмазного покрытия.

Структура поверхности массивной алмазной пленки показана на рис. 5. Наряду с наблюдающимися 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.

При синтезе алмазного покрытия на подложках из молибдена и вольфрама между покрытием и подложкой образуется карбидный слой из Mo_2C или

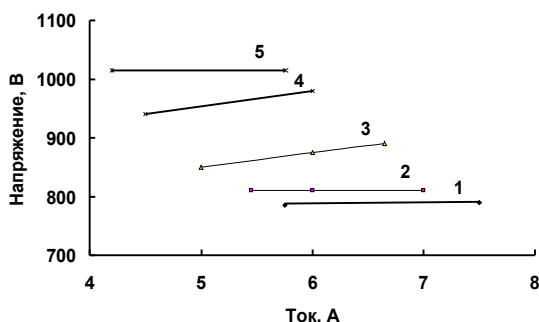


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика тлеющего разряда в водороде. 1 - $P=50$ Торр; 2 - $P=60$ Торр; 3 - $P=80$ Торр; 4 - $P=100$ Торр; 5 - $P=120$ Торр

W_2C толщиной до 8 мкм для молибденовой подложки и более 4 мкм для вольфрамовой подложки. Карбидный слой отчетливо виден при исследовании торцевого шлифа на электронном микроскопе (рис. 6). Как видно из рисунка, при толщине алмазного покрытия на молибденовой подложке 40 мкм толщина карбидного слоя около 8 мкм. На алмазном покрытии видны царапины, возникшие при полировке шлифа. Отслаивание покрытия при этом не наблюдается, что свидетельствует о хорошей адгезии покрытия к материалу подложки.

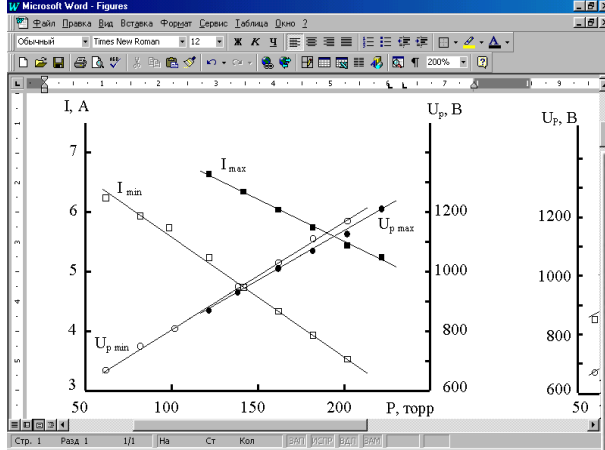


Рис. 3. Зависимость величины минимального I_{\min} и максимального I_{\max} значений разрядного тока и соответствующих им напряжений между катодом и анодом от давления в разрядной камере

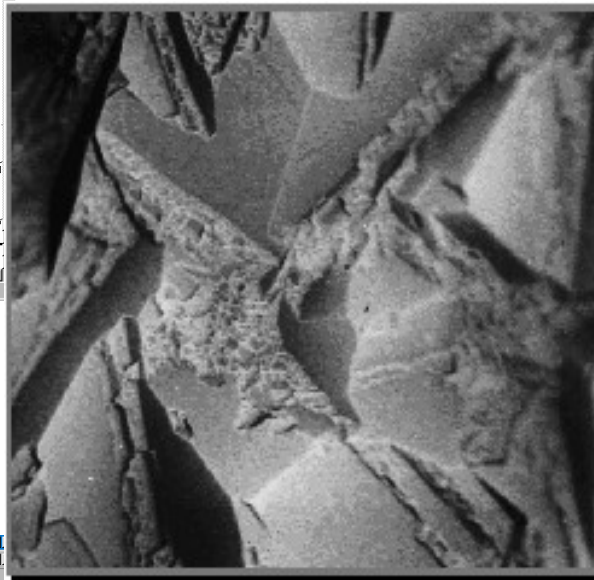


Рис. 5. Структура поверхности алмазной пленки ($\times 1500$)

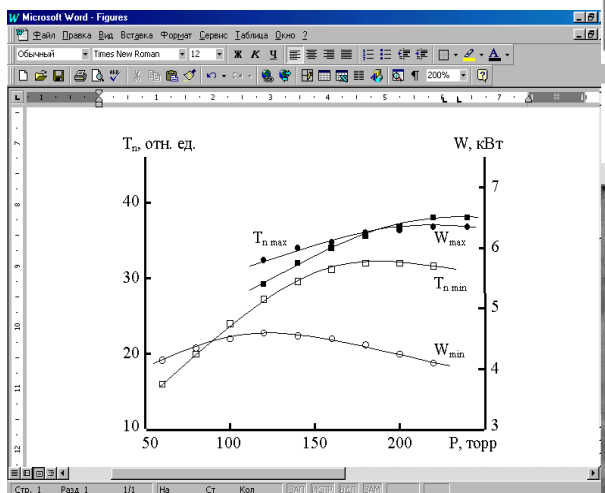


Рис. 4. Зависимость вводимой в разряд мощности и температуры подложки от давления рабочего газа. Кривые построены для значений максимального и минимального тока

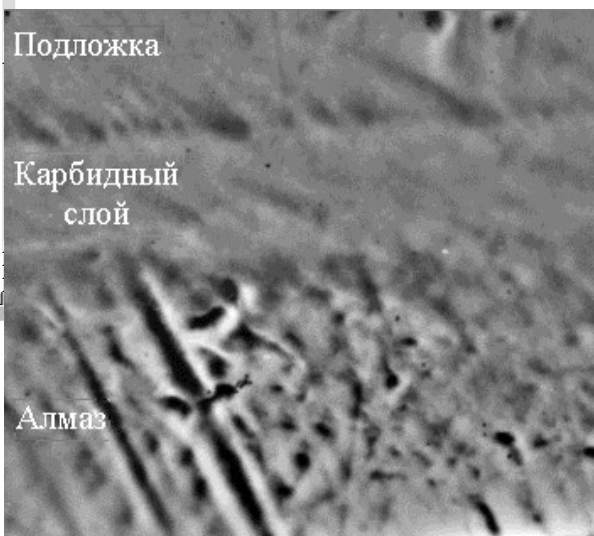


Рис. 6. Поперечное сечение образца. Дважды дифференцированный сигнал в отраженных электронах ($\times 2000$)

Рентгеноструктурный анализ показал, что размер решетки алмазной структуры покрытия близок к табличному значению. Алмазное покрытие находится под действием сжимающего напряжения величиной около 1,5 ГПа, а карбидный слой – растягивающего напряжения. Механические напряжения, по-видимому, возникают при охлаждении образца от температуры синтеза (около 1000°C) до комнатной температуры и связаны с различием в коэффициентах линейного расширения подложки и алмазного покрытия. Величина напряжения слабо зависит от толщины покрытия, что позволяет надеяться получать алмазные пластины толщиной более 1 мм.

Проводились исследования по осаждению алмазных покрытий на затравочных кристаллах синтетического и природного алмаза размером 150... 250 мкм. Средняя скорость роста кристаллов алмаза

составляла более 10 мкм/ч. Независимо от исходной формы затравочного кристалла алмаза со временем они приобретали равновесную октаэдрическую форму. При этом размер кристалла алмаза мог достигать 1 мм и более.

Из иностранных источников известно, что производительность установок для синтеза алмазных покрытий увеличивается с ростом вводимой в разряд мощности в степени 1,5 для любых методов активации рабочего газа [6]. На рис. 7 приведена зависимость, позаимствованная из работы [6], на которой приведены результаты для лучших зарубежных установок за период с 1988 по 1998 г. Результаты исследований установок с тлеющим разрядом, стабилизированным магнитным полем, разработанной в ННЦ ХФТИ, также приведены на этом рисунке. Видно, что по своим параметрам данная установка находится в одном ряду с лучшими мировыми достижениями. Анализ приведенной зависимости позволяет сделать вывод, что с ростом единичной мощности установки повышается эффективность использования энергии на производство единицы массы алмазного покрытия. Кроме того, уменьшается доля накладных расходов, заработной платы и стоимости основных фондов в себестоимости продукции.

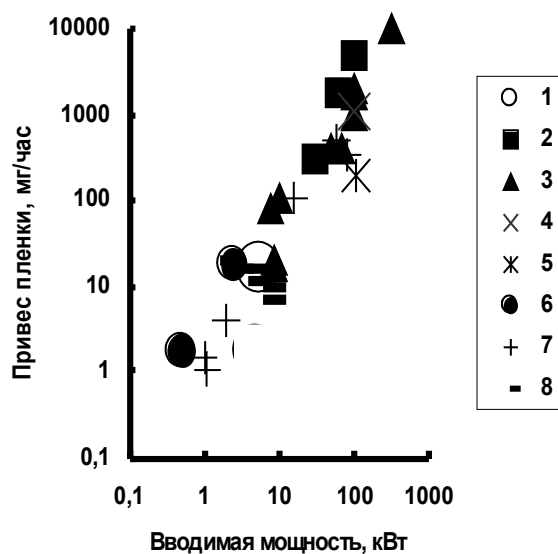


Рис. 7. Привес алмазной пленки от вводимой в разряд мощности: 1 - установки ХФТИ; 2 - плазмотрон; 3 - СВЧ-система; 4 - горячая нить; 5 - горячая нить; 6 - плазменная установка; 7 - СВЧ-система; 8 - плазмотрон

Современный уровень исследований позволяет разработать и изготовить установки средней мощности, например, 20 кВт (диаметр подложкодержателя около 15 см) и 50 кВт (диаметр подложкодержателя свыше 20 см). Производительность таких установок составит до 0,3 и 1 г/час алмазного покрытия соответственно. Как известно, наиболее освоенным в настоящее время, для алмазных покрытий является рынок режущего инструмента. По данным специа-

листов из США в 2000 г. объём мировых продаж режущего инструмента с алмазным покрытием составил 75 млн. долларов при цене от 2 до 5 долларов за одну не перетачиваемую режцовую пластину. На каждый резец напыляется до 10 мг алмазного покрытия. Прогнозируется 10% прирост мировых продаж инструментов с алмазным покрытием.

Ожидается что, при разумных сроках окупаемости вложенных средств, не более 3-х лет, себестоимость алмазных покрытий, расходуемых на покрытие одного резца, изготовленного на Украине на наших установках, составит 0,8 доллара для установки мощностью 20 кВт и 0,4 доллара для установки мощностью 50 кВт. Производственный участок, состоящий из 10 установок мощностью 50 кВт, при выходе на проектную мощность позволит удовлетворить до 15% мировой потребности в режущем инструменте с алмазным покрытием.

Очевидно, что с началом производства режущего инструмента с алмазным покрытием в странах СНГ следует ожидать появление потребностей использования алмазных покрытий и для других рынков. Широкие исследования в этом направлении уже ведутся у нас и за рубежом. В частности, ожидается большой спрос на свободные алмазные пластины для нужд упрочнения инструмента в горнодобывающей промышленности и в электронике.

Таким образом, разработанная в ННЦ ХФТИ установка для химического осаждения алмазных покрытий из газовой фазы позволяет уже в ближайшее время организовать промышленное производство алмазных покрытий для нужд различных областей науки и техники. Крайне важно, что планируемая себестоимость продукции оказывается существенно ниже мировых цен, что делает ее конкурентоспособной на мировом рынке.

ВЫВОДЫ

В НИЦ ХФТИ разработан метод активации газовой среды для синтеза алмазных покрытий и выращивания отдельных кристаллов алмаза с помощью тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем.

Этот метод обладает несомненными преимуществами по сравнению с другими методами, используемыми при химическом осаждении алмаза из газовой фазы. Основными его достоинствами является: возможность нанесения алмазного покрытия на большие поверхности (более 200 см²), высокая удельная мощность (свыше 150 Вт/см²) и малый уровень посторонних примесей, связанных с распылением материала катода.

Получена достаточно высокая скорость роста алмазного покрытия – 3 мкм/ч (20 мг/ч), которая соответствует лучшим мировым данным для установок с уровнем вводимой мощности в разряд около 5 кВт.

Получены алмазные покрытия толщиной более 40 мкм с хорошей адгезией к материалу подложки. Возникающие напряжения не превышают 1,5 ГПа и слабо зависят от толщины покрытия. Это позволяет надеяться получать алмазные покрытия и свободные алмазные пластины толщиной более 1 мм.

На основании проведенных исследований в НИЦ ХФТИ проектируются опытно-промышленные установки для синтеза поликристаллических алмазных покрытий и роста отдельных кристаллов мощностью 20 и 50 кВт.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.K. Pashnev, O.A. Opalev, V.A. Belous, V.E. Strelnitskij. Some features of direct current glow discharge in a transversal magnetic field for diamond films deposition. // *Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Re-*

ВИКОРИСТАННЯ ТЛЮЧОГО РОЗРЯДУ, СТАБІЛІЗОВАНОГО МАГНІТНИМ ПОЛЕМ, ДЛЯ СИНТЕЗУ АЛМАЗНИХ ПОКРИТЬ

В.К.Пашнев, В.Є.Стрельницький, О.А.Опалєв, В.І.Грицина, І.І.Вировець, Ю.А.Бізюков, В.О.Столбовий

В НИЦ ХФТИ (м. Харків) розроблений метод активації робочого газу за допомогою тліючого розряду, стабілізованого магнітним полем, для синтезу алмаза з газової фази. Цей метод має низку переваг у порівнянні з іншими існуючими методами: СВЧ-методом, різними типами дугових розрядів і методом "гарячої нитки". Тліючий розряд, стабілізований магнітним полем, дозволяє наносити

lated Materials, Kharkov, Ukraine, September 20-22, 1999, p. 18-22.

2. О.А. Опалев, В.К. Пашнев, И.К. Ковальчук, В.Е. Стрельницкий, В.А. Белоус, З.И. Колупаева. Синтез алмазных покрытий в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (78). 2000, №4, с. 158-164.
3. В.К. Пашнев, О.А. Опалев, И.И. Выводец, И.К. Ковальчук, В.Е. Стрельницкий, В.А. Белоус. 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»*, 23-27 апреля 2001, Харьков, Украина, с. 61-64.
4. В.К. Пашнев, О.А. Опалев, И.И. Выводец, В.И. Грицына, В.Е. Стрельницкий, В.А. Белоус, В.Г. Коновалов, А.Н. Шаповал, Ю.Ф. Шмалько, А.И. Ивановский. Спектральные исследования тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем // *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике. Алмазные пленки и пленки родственных материалов»*, 23-27 апреля 2001, Харьков, Украина, с. 87-90.
5. В.К. Пашнев, В.Е. Стрельницкий, О.А. Опалев, В.В. Брык, К.А. Малява, А.А. Пархоменко, И.М. Неклюдов, З.И. Колупаева. 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»*, 23-27 апреля 2001, Харьков, Украина, с. 56-60.
6. J.E. Butler, H. Windischmann. Developments in CVD Diamond Synthesis During the Past Decade // *MRS Bulletin, September. 1998, p. 22.*

покриття на великі поверхні (до 50 см діаметром), одержувати досить високу швидкість росту алмазних покриттів і має низький рівень домішок. Представлені результати досліджень, проведених на установці з рівнем потужності, що вводиться в розряд, близько 5 кВт і діаметром підкладки 5 см. Швидкість росту алмазного покриття досягала 3 мкм/год.

USING OF THE GLOW DISCHARGE STABILIZED BY A MAGNETIC FIELD FOR THE DIAMOND COATING SYNTHESIS

V.K.Pashnev, V.E.Strelnitskij, O.A.Opalev, V.I.Gritsyna, I.I.Vyrovets, Yu.A.Bizyukov, V.A.Stolbovoy

In NSC KIPT (Kharkov) the method of working gas activation with the help of the glow discharge stabilized by a magnetic field for the synthesis of diamond from a

gas phase is developed. This method has a number of advantages in comparison with other existing methods: microwave method, different types of arc discharges and method of "hot filament". The glow discharge stabilized by a magnetic field allows to deposit coatings on large surfaces (up to 50 cm in diameter), to obtain sufficiently high growth rate of diamond coatings and has low level of impurities. In the given article the outcomes of researches performed on the setup with a power entered in discharge about 5 kW and substrateholder diameter 5 cm are presented. The growth rate of diamond coating reached 3 $\mu\text{m}/\text{h}$.