

НУКЛЕАЦИЯ И CVD-СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ КВАЗИДУГОВОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, А.С. Митулинский, С.П. Зенкин
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, mitulinsky@tpu.ru, zen@tpu.ru*

В данной работе представлен обобщенный подход к нуклеации и химическому газофазному осаждению (CVD) алмаза в плазме квазидугового тлеющего разряда переменного тока. Проведены исследования как на плоских, так и на трехмерных подложках сложной формы (например, твердосплавные фрезы). Показано, что применение радиочастотного смещения (13.56 МГц) позволяет достигать плотности зародышей до 10^{11} см^{-2} на диэлектрических и слабопроводящих подложках. Разработана оригинальная конфигурация PACVD-реактора с двумя плазменными каналами, обеспечивающая устойчивую работу разряда при давлениях 20–250 Торр и мощности до 9 кВт. Установлено, что при содержании аргона 45–80% и мощности 1.4–2.5 кВт на канал достигается равномерность покрытия более 50% при скорости роста до 3 мкм/ч. Для монокристаллического алмаза достигнута скорость роста до 80 мкм/ч. Описаны методы управления формой плазмы и температурным режимом, позволяющие избежать краевого эффекта и обеспечить высокую адгезию покрытий. Проведено сравнение с другими CVD-методами и показано преимущество предложенной технологии по простоте реализации, производительности и возможностям масштабирования.

Ключевые слова: алмаз; нуклеация; PACVD; тлеющий разряд; радиочастотное смещение; алмазные покрытия.

NUCLEATION AND CVD-SYNTHESIS OF DIAMOND COATINGS IN THE PLASMA OF A QUASI-ARC GLOW DISCHARGE

Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk, Alexander Mitulinsky, Sergei Zenkin
*National research Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634050, Tomsk, Russia,
linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, mitulinsky@tpu.ru, zen@tpu.ru*

This paper presents a comprehensive approach to the nucleation and chemical vapor deposition (CVD) of diamond using AC quasi-arc glow discharge plasma. Investigations were carried out on both flat and 3D substrates with complex shapes (e.g., WC-Co milling tools). It was shown that radio frequency (13.56 MHz) biasing enables a high nucleation density of up to 10^{11} cm^{-2} on dielectric and poorly conductive substrates. A novel dual-channel PACVD reactor was developed, capable of stable discharge operation at pressures from 20 to 250 Torr and power up to 9 kW. It was found that maintaining argon concentration between 45–80% and input power between 1.4–2.5 kW per channel allows for uniform coatings with over 50% thickness uniformity and deposition rates up to 3 $\mu\text{m/h}$. For single-crystal diamond synthesis, a growth rate of up to 80 $\mu\text{m/h}$ was achieved. Detailed control over plasma form and substrate heating allowed for suppression of the edge effect and improved adhesion. A comparison with other CVD methods showed the advantages of this system in terms of simplicity, throughput, and scalability for industrial applications.

Keywords: diamond; nucleation; PACVD; glow discharge; RF bias; diamond coatings.

Введение

Алмазные покрытия, полученные методом химического газофазного осаждения (CVD), благодаря своим выдающимся свойствам находят широкое применение в электронике, оптике, режущем инструменте и теплоотводах. Однако, для обеспечения надежного и воспроизводимого роста кристаллов, особенно на подложках с низкой проводимостью, необходимо обеспечить эффективную стадию нуклеации.

Кроме того, от конфигурации разряда, состава газовой смеси и управления параметрами плазмы зависит не только скорость осаждения, но и структура, адгезия и чистота получаемых алмазных пленок.

Особый интерес представляет использование квазидугового тлеющего разряда переменного тока, сочетающего высокую плотность энергии и стабильность. В настоящей работе рассмотрены ключевые аспекты нуклеации алмаза, параметры син-

теза в квазидуговом режиме и особенности осаждения на сложные формы подложек, включая твердосплавные инструменты и монокристаллические затравки.

Методика эксперимента и результаты

Метод химического газозафазного осаждения алмаза в плазме квазидугового тлеющего разряда переменного тока [1-4] базируется на формировании плазменного шнура между двумя водоохлаждаемыми вольфрамовыми электродами. В зависимости от давления и тока разряда, плазма может существовать в трех формах: диффузной, объемной (сжатой) и филаментарной. Переход между формами сопровождается резким ростом плотности мощности в плазме: от 20 до более чем 9000 Вт/см³. При этом форма разряда оказывает ключевое влияние на параметры осаждения — стабильность, плотность активных радикалов, локальный нагрев подложки и равномерность покрытия.

Работа с несколькими плазменными шнурами позволила решить проблему краевого эффекта и добиться равномерного нагрева инструмента сложной формы. Разработанная двухканальная система с вертикальной ориентацией каналов обеспечивала стабильное горение плазмы при давлениях до 120 Торр и входной мощности 1.4–2.5 кВт на канал. Использование смеси Ar/H₂/CH₄ в объемном соотношении до 80% аргона позволило сконструировать сжатый стабильный шнур с подавлением паразитной ионной бомбардировки на границах подложки. Добавление аргона также способствовало стабилизации температуры и устранению локального перегрева.

Алмазные покрытия толщиной до 60 мкм были успешно нанесены на фрезы из WC-Co диаметром до 14 мм. Обеспечена равномерность по длине до ±25%, а скорость осаждения достигала 3 мкм/ч. Были реализованы как микрокристаллические (MCD), так и ультрананокристаллические (UNCD) структуры, а также многослойные MCD/UNCD покрытия. Раман-спектроскопия подтверждала высокую кристалличес-

ность и низкий уровень графитовых включений.

Решение задачи эффективного управления нуклеацией на подложках с низкой проводимостью достигалось за счет применения радиочастотного смещения (RF bias, 13.56 МГц). В ходе серии экспериментов установлено, что при напряжении смещения порядка –200 В и продолжительности воздействия от 2 до 10 минут достигается высокая плотность зародышей — до 1.2×10^{11} см⁻². Такой подход был особенно эффективен для сапфировых и стеклянных подложек, традиционно характеризующихся крайне низкой плотностью нуклеации. В отличие от DC-смещений, радиочастотное воздействие обеспечивало равномерное распределение зародышей по всей поверхности, без образования фокусных зон. При этом одновременно происходила мягкая ионная обработка поверхности, улучшающая адгезию и уменьшающая количество дефектов на начальных стадиях роста алмаза. Полученные пленки демонстрировали высокую однородность и сцепление с подложкой даже при последующем росте толстых слоев.

Синтез монокристаллического алмаза в условиях квазидуговой PACVD-плазмы осуществлялся на НРНТ-подложках типа Па с ориентацией (100). За счет высокой плотности энергии в плазменном шнуре (до 9 кВт/см³), а также оптимизированной рабочей смеси (CH₄ — 3–5%, H₂, Ar и добавки N₂ до 300 ppm), удалось достичь скорости роста до 80 мкм/ч, что сопоставимо с лучшими результатами микроволнового CVD. При этом обеспечивалось сохранение кристаллическости и подавление поликристаллического роста. Морфологические исследования и Рамановские спектры подтвердили высокое качество выращенных кристаллов: отсутствовали графитовые включения, наблюдался четко выраженный пик на 1332 см⁻¹. Данная конфигурация открывает возможности для быстрого и масштабируемого выращивания крупных монокристаллов алмаза.

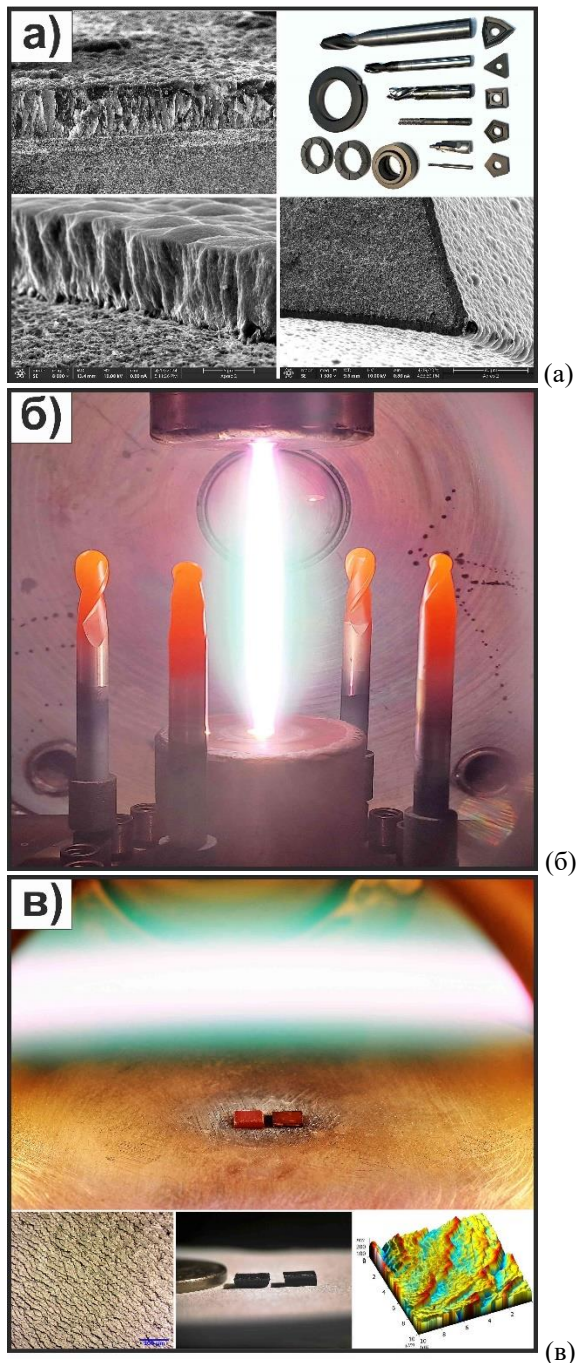


Рис. 1. а – СЭМ микрофотографии алмазных пленок различной на твердых сплавах; б – Процесс осаждения алмаза на осевой инструмент в системе с одним центральным плазменным шнуром; в – Процесс роста монокристаллических алмазных пластин в плазме квазидугового тлеющего разряда

Заклучение

Проведенный комплексный анализ показал, что метод CVD с квазидуговым тлеющим разрядом сочетает преимущества плазменной активации, высокой производительности, гибкости управления параметрами плазмы и простоты аппаратной реализации. Он представляет собой эффективную и масштабируемую альтернативу традиционным методам, особенно в задачах, не требующих экстремально высокой чистоты, но предъявляющих требования к скорости, равномерности и адгезии покрытия.

Проведенное исследование подтверждает высокую эффективность использования квазидугового тлеющего разряда переменного тока для CVD-синтеза алмаза. Радиочастотное смещение обеспечивает плотную нуклеацию на диэлектрических подложках, а гибкость конфигурации плазмы позволяет работать с подложками сложной формы. Высокие скорости роста, хорошая однородность покрытий и простота аппаратной реализации делают предложенную технологию перспективной для масштабирования в промышленности, особенно для нанесения алмазных покрытий на режущий инструмент и теплопроводящие компоненты.

Библиографические ссылки

1. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. Processes and parameters of diamond films deposition in AC glow discharge. *Diamond and Related Materials* 2013; 32: 43-47.
2. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V. New set up for diamond coatings deposition in AC glow discharge plasma on WC-Co milling cutters of complex shape. *Diamond and Related Materials* 2019; 94: 166-171.
3. Linnik S.A., Zenkin S.P., Gaydaychuk A.V., Mitulinsky A.S. High-rate growth of single crystal diamond in AC glow discharge plasma. *Diamond and Related Materials* 2021; 120: 108681.
4. Linnik S.A., Gaydaychuk A.V., Mitulinsky A.S., Zenkin S.P. Radio frequency bias enhanced nucleation of CVD diamond. *Materials Letters* 2022; 324: 132670.