

Особенности роста микро- и нанокристаллических алмазных пленок на высокоаспектных подложках с вращением

© Е.Е. Ашкинази,¹ С.В. Федоров,² А.К. Мартыанов,¹ А.П. Большаков,¹ А.Ф. Попович,^{1,3} Д.Н. Совык,¹
А.А. Хомич,³ А.П. Литвинов,² В.Г. Ральченко,¹ С.Н. Григорьев,² В.И. Конов¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“,
127055 Москва, Россия

³ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
141190 Фрязино, Московская обл., Россия

e-mail: jane50@list.ru, art.martyanov@gmail.com, sedovvadim@yandex.ru, lex78@mail.ru, bolshak3@yandex.ru, sovyk@inbox.ru, high-low@yandex.ru, dodeskoden@gmail.com, vg_ralchenko@mail.ru, yurov6591@gmail.com, vitya.konov@gmail.com, s.grigoriev@stankin.ru, sv.fedorov62@gmail.com, mrartem.litvinov35801@mail.ru, antares-610@yandex.ru, lex78@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2024 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2024 г.

Принято к публикации 10 сентября 2024 г.

В результате моделирования Е-поля (COMSOL Multiphysical) расширены функции основной проводящей платформы СВЧ реактора за счет совмещения с кольцевым запердельным волноводом, функционально обеспечивающим вращение подложки. В данной геометрии были осаждены двенадцатислойные микро- и нанокристаллические алмазные пленки на четырехзубой концевой фрезе Ø12 mm, изготовленной из сплава ВК-6 (WC+6%Co). Определен температурный режим равномерного нагрева фрезы при вращении. Структура, химический и фазовый состав подложки и синтезированного покрытия изучались с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния на участках, равноотстоящих от торца фрезы с шагом 5 mm на длине 25 mm. Предложенная геометрия СВЧ тракта реактора обеспечила благоприятную концентрацию Е-поля и равномерность температуры в области подложки. Данные о размерах зерен и интенсивностях линий алмаза и упорядоченного графита демонстрируют как равномерность алмазной пленки по толщине, так и увеличение доли микрокристаллического алмаза по сравнению с нанокристаллическим по мере удаления от торца. Показано, что покрытие во всех точках испытывает упругие напряжения сжатия, возрастающие от вершины фрезы с 0.7 GPa на торце до 1.2 GPa на удалении 30 mm, достигая максимальной величины 3.1 GPa на расстоянии 20 mm.

Ключевые слова: сверхвысокочастотный плазменный реактор, поликристаллический алмаз, осаждение алмаза из газовой фазы.

DOI: 10.61011/JTF.2024.12.59275.233-24

Введение

Значительный прогресс, достигнутый в синтезе алмазов в 1980 г. [1] показал успешное осаждение алмазных пленок на неалмазных подложках методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с горячей нитью (hot filament) HF со скоростью 0.8–1.5 $\mu\text{m/h}$. В 1990-х гг. [2] впервые получены наноалмазные пленки методом микроволново-плазмохимического осаждения из паровой фазы (MP CVD), а уже в 2009 г. с помощью MP CVD при использовании CVD-синтеза алмазов при давлении 300 kPa [3] достигнут рекорд скорости роста 165 $\mu\text{m/h}$, который уже в 2010 г. приблизился к 250 $\mu\text{m/h}$ [4]. Такой стремительный прогресс наметился и в отношении качества алмазных пленок [5–10].

Интерес к этому материалу вызван возможностью большого числа применений в аэрокосмической и оборонной промышленности, в частности для износостойких инструментов для высокоэффективной обработки материалов. Дальнейшее наращивание производства алмаз-

ных покрытий методом CVD с высоким качеством и на больших площадях остается важнейшей предпосылкой для промышленного использования. В этом отношении особое значение приобретает производительность плазменного реактора для конкретных размеров подложки. В настоящее время только процессы химического осаждения из газовой фазы с применением микроволновой плазмы, в которых используется система с резонансной полостью, обеспечивает высокую производительность за счет достаточного количества атомарного водорода [11].

Как известно, при большой поверхности осаждения требуется создание плазмы с высокой плотностью мощности при сильном электрическом поле в зоне резонатора. Это может быть обеспечено лишь при эффективной связи СВЧ от источника до подложки. В некоторых случаях несогласованная плазменная нагрузка может вызвать возмущение полости при весьма высокой отраженной доле входной мощности [12], и такое несоответствие может привести к выраженному нагреву и даже прожогу стенок волновода реактора [5,13]. Аспектное

число подложки (отношение критических размеров), которое определяет ее форму, также косвенно влияет на геометрию конструктивных элементов волноводов в CVD плазменных реакторах для нанесения моно- и поликристаллических алмазных пленок [5,13–16]. Это относится как к плоским (2D) подложкам в виде пластин [17], так и к объемным (3D) формам [16].

Формирование микроволновой плазмы чувствительно к геометрии подложки из-за краевого эффекта, так как плазма концентрируется в областях искажения электрического поля, особенно на краю сильно выступающей части, что вызывает неравномерное осаждение алмазной пленки. Пагубное влияние локального микроволнового поля на повышение температуры усугубляется при увеличении аспектного числа подложки [15,18]. Примером могут служить твердосплавные сверла и фрезы. Однородность температуры становится критическим условием, определяющим возможность успешного роста алмазной пленки на высокоаспектных подложках. В работе [19] была предложена оригинальная конструкция запердельного волновода (ЗВ), позволяющая реализовать режим CVD осаждения, исключающий прямой нагрев малоаспектных (с небольшим отношением высоты к диаметру) подложек в микроволновом плазменном реакторе. Благодаря переходу к косвенному нагреву в основном от излучения плазмы, был резко уменьшен краевой эффект, что обеспечило защиту подложек от перегрева [20]. При этом несогласованность размеров подложки и проводящей платформы оставила значительный резерв для эффективного использования площади последней при росте на высокоаспектной подложке.

В работах [22,23] была предложена оригинальная конструкция подложки-держателя, позволяющая реализовать режим равномерного осаждения, исключая прямой нагрев малоаспектных подложек в микроволновом плазменном реакторе. Переход к косвенному нагреву в эфирной области плазмы позволил резко уменьшить краевой эффект и обеспечил защиту подложек от перегрева, в результате чего были получены покрытия с однородной морфологией как в центральной области, так и на периферии, что подтверждает расчет плотности мощности плазмы в запердельном волноводе [21,22] с использованием оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС).

Синтез МР CVD алмазных покрытий на высокоаспектных подложках представляет также научный и практический интерес в области имплантологии, так как позволяет решить важную задачу улучшения биосовместимости и продления срока службы имплантов для сращения переломов, замены суставов и замещения костей. Многие из указанных имплантов геометрически представляют собой тела вращения [23–25].

Ранее сообщалось об исследовании микро-нанокристаллической алмазной пленки, выращенной на высокоаспектной модели из калиброванного прутка из сплава KFM-39 (Konrad Micro Drill 128 (Кульмбах, Германия) в микроволновой плазме [26], однако недостаточ-

но внимания было уделено изучению моделирования Е-поля резонаторной системы СВЧ реактора (2.45 GHz) для ведения устойчивого процесса активации плазмы и роста, а также моделированию нагрева фрезы для получения желаемой морфологии, топографии и текстуры на режущей поверхности, образуемой непосредственно на твердосплавном инструменте сложной формы в результате вращения. В настоящей работе было проведено углубленное исследование этих вопросов с целью самосогласованного возбуждения и устойчивого горения плазмы при пониженной СВЧ мощности и выяснения роли температурного влияния CVD роста на структурные изменения микро- и нанокристаллических (MCD/NCD) алмазных пленок на режущих кромках фрезы из твердого сплава WC–6%Co.

1. Материалы и методы

Подготовка и рост на высокоаспектных подложках выполнялись на основе принципиальной схемы получения алмазных пленок на сплаве WC–Co [20]. Контролируемая поверхность фрезы для предотвращения диффузии кобальта при температуре осаждения покрытия была химически протравлена реагентами Мураками и Каро. Барьерный слой вольфрама толщиной 600 nm между подложкой и алмазной пленкой был нанесен методом магнетронного распыления. Фотография режущей части фрезы типа D12CH0.25x12s12x75 Z4RR до CVD роста после травления кобальта реактивами Мураками и Каро и после напыления W и МР CVD роста в смеси газов CH_4/H_2 , а также изображение РЭМ микроструктуры после предобработки, показаны на рис. 1.

Травление выполнялось в ультразвуковой ванне в цилиндрической пластиковой емкости в смеси реагента объемом 70 ml при температуре 20–29°C, для этого образец опускали в центре до самого дна, где выше интенсивность ультразвука и лучше перемешивание травящего раствора. Температура плавно повышалась каждый раз с 20 до 29°C. Время травления в смеси Мураками — 12 min, в смеси Каро — 90 s. Рентгенофлуоресцентный (РФА) элементный анализ проводили, возбуждая спектры дисперсии по энергии характеристического рентгеновского излучения при ускоряющем напряжении на катоде 18 kV, площадь пятна для анализа составляла 60–200 μm^2 . Концентрация основных элементов в твердом сплаве WC+6%Co в атомных процентах по данным РФА на энергодисперсионном спектрометре „X-MAX“ („Oxford Instruments“) представлена в табл. 1.

Как видно, за 12 min травления в смеси Мураками и за 1.5 min травления в смеси Каро концентрация кобальта вблизи поверхности в образце ВК-6 (№ 2) снизилась в 20 раз до 0.25 at.%. Анализ химического состава как на режущей кромке, так и на вершине фрезы показал близкие результаты.

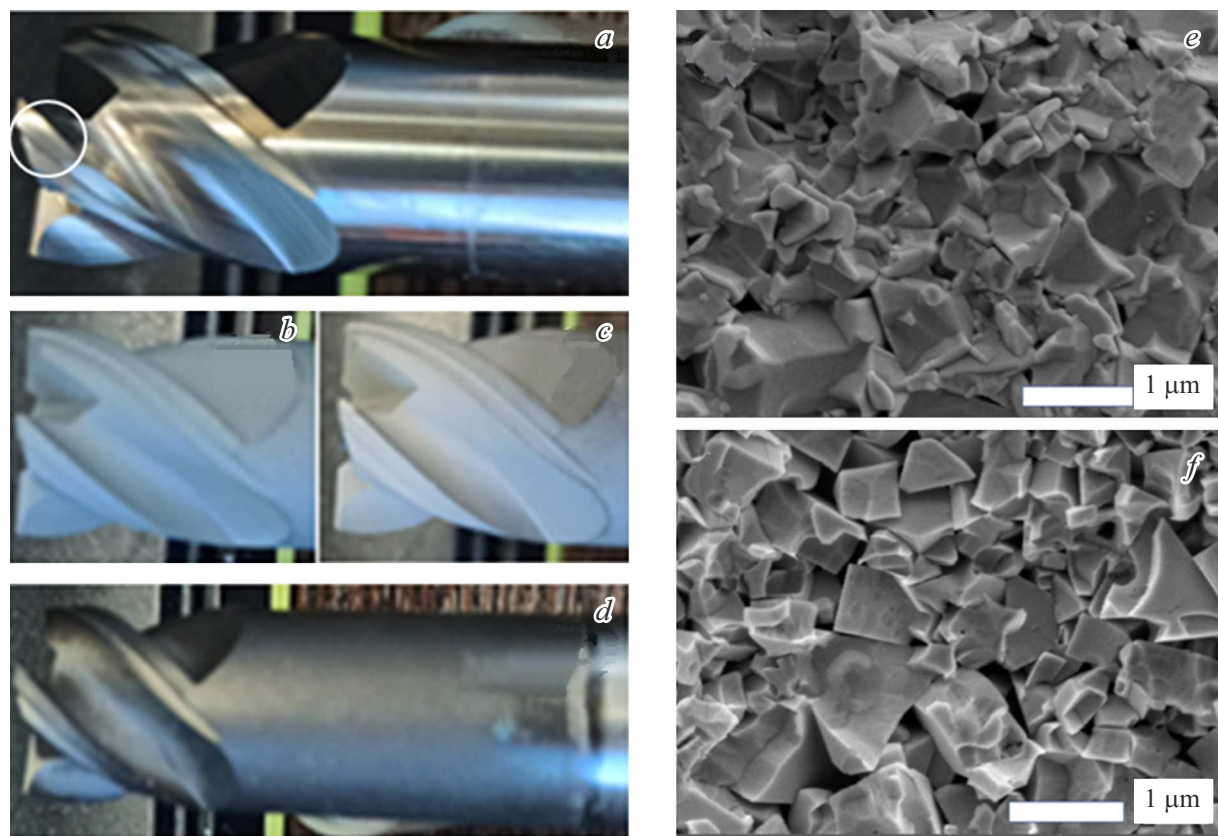


Рис. 1. Общий вид поверхности режущей кромки фрезы (*a*) перед выращиванием пленки методом CVD (кружком показано место исследования методами растровой электронной микроскопии (REM) и рентгенофлуоресцентного анализа (RFIA)); *b* — после травления кобальта; *c* — после напыления вольфрама; *d* — после MP CVD роста. Изображения REM микроструктуры после травления (*e*) и нанесения вольфрама (*f*).

Таблица 1. Концентрация углерода, вольфрама, кобальта и кислорода в сплаве WC+6%Co по данным РФЛА , энергодисперсионный спектрометр „X-MAX“ („Oxford Instruments“)

Образец WC+6%Co, концентрация элементов, at. %	Концентрация углерода, at. %	Концентрация вольфрама, at. %	Концентрация кобальта, at. %	Концентрация кислорода, at. %
До травления	62.17	20.09	5.11	12.63
После травления	76.56	16.98	0.25	6.2

2. Результаты и обсуждение

2.1. Моделировании Е-поля резонаторной системы СВЧ реактора

Изначально при моделировании Е-поля резонаторной системы СВЧ реактора с высокоаспектной подложкой СВЧ плазменный реактор содержал осесимметричную герметичную рабочую камеру [12]. Внутри камеры, со-осно с ней, была установлена плоская платформа, образующая с внутренней торцевой поверхностью рабочей камеры радиальный СВЧ волновод. Центральная часть волновода заканчивается резонатором. Источник СВЧ энергии соединен с платформой и рабочей камерой

коаксиальным конусообразным волноводом, основание внутреннего конуса волновода сопряжено с платформой, а основание внешнего конуса в общей плоскости с основанием внутреннего конуса сопряжено с цилиндрической стенкой камеры (рис. 2, *a*). В общем случае геометрические пропорции конусообразного волновода отвечают соотношению

$$\ln(\operatorname{tg} \alpha / \operatorname{tg} \beta) = \ln A / B = H / B, \tag{1}$$

где α и β — углы внешнего и внутреннего конусов, имеющие общую вершину, A — внутренний радиус цилиндрической части камеры, B — радиус платформы, H — расстояние от платформы до внутренней поверхности рабочей камеры. Расчеты Е-поля для ка-

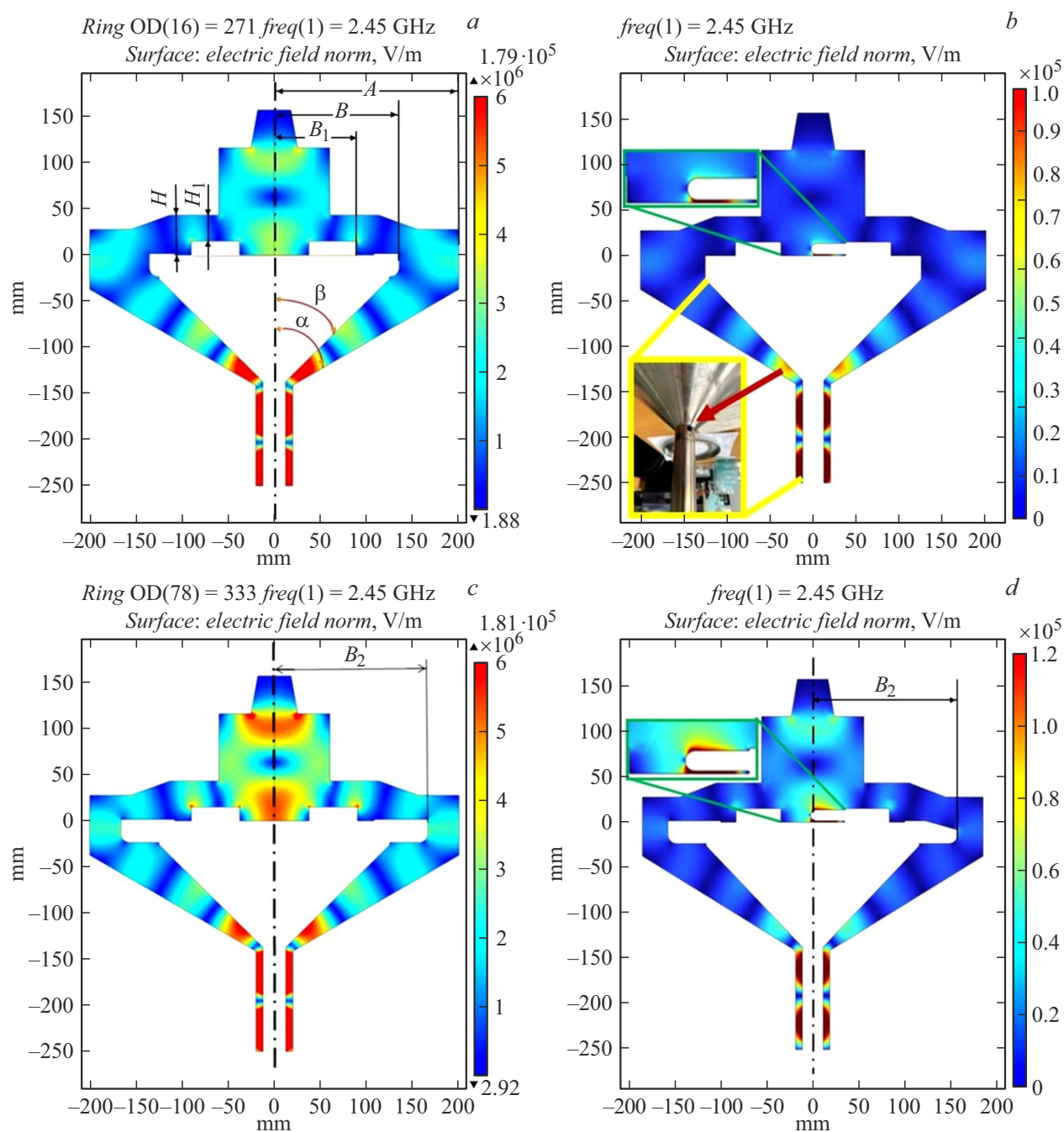


Рис. 2. Расчеты Е-поля для камеры реактора ARDIS-100 с измененной геометрией резонатора: *a* — самосогласованный резонанс в области возбуждения плазмы с 3В без подложки; *b* — Е-поле в резонансной зоне с высокоаспектной подложкой; верхняя вставка показывает концентрацию поля в области подложки на пассивной стороне излучения плазмы; *c* — расчеты Е-поля для камеры реактора ARDIS-100 с геометрией резонатора, измененной путем увеличения радиуса проводящей платформы, самосогласованный резонанс в области возбуждения плазмы без подложки; *d* — Е-поле в резонансной зоне с введением подложки, вставка показывает концентрацию поля в области подложки на активной стороне излучения плазмы.

меры реактора ARDIS-100 с измененной геометрией резонатора путем внесения 3В позволили смоделировать самосогласованный резонанс в области возбуждения плазмы с 3В без подложки и Е-поле в резонансной зоне с высокоаспектной подложкой. В первом случае концентрация поля выделяется в области подложки с

пассивной стороны излучения плазмы. Обратное смещение поля в этом случае может привести к прожогу коаксиального волновода. Рассмотренные случаи представлены на рис. 2, *a, b*. Расчеты Е-поля для камеры реактора ARDIS-100 с геометрией резонатора, измененной путем увеличения радиуса проводящей платформы,

позволили смоделировать самосогласованный резонанс в области возбуждения плазмы без подложки и Е-поле в резонансной зоне с введением подложки. В отличие от ранее рассмотренного случая концентрация поля в области подложки (рис. 2, *d*, вставка) перемещается в активную сторону излучения плазмы и окружает фрезу по периметру.

Обозначения с учетом внесенных изменений представлены на рис. 2, *a, c, d*, где B_1 — расчетный радиус ЗВ; B_2 — расчетный радиус основной проводящей платформы; H_1 — расстояние от ЗВ до внутренней поверхности рабочей камеры. Как видно, для обеспечения самосогласованного резонанса при внесении в область возбуждения плазмы ЗВ высотой h , которое приводит к уменьшению расстояния от ЗВ до внутренней поверхности рабочей камеры, и соблюдения условия (1) необходимо согласовать размеры СВЧ реактора и проводящей платформы (B_2). Согласованный радиус проводящей платформы (B_2), полученный расчетным путем, был подтвержден экспериментально путем контроля температуры нагрева в процессе роста на высокоаспектной фрезе WC+6%Co и последующего исследования микроструктуры MCD/NCD алмазной пленки.

2.2. Моделирование нагрева фрезы WC+6%Co в СВЧ реакторе при CVD-осаждении алмазного покрытия с вращением

Ранее сообщалось об исследовании микро-нанокристаллической алмазной пленки, выращенной на высокоаспектной модели из калиброванного прутка KFM-39 в микроволновой плазме [26]. В данной работе было проведено моделирование нагрева концевой фрезы из твердого сплава WC–6%Co для оценки температурного влияния плазменного нагрева на структурные изменения в MCD/NCD-алмазной пленке, осажденной на режущих кромках фрезы и канавках для отведения стружки.

Моделирование проводилось в программе ANSYS с разбивкой модели на конечные элементы. Модель представляет собой четырехзубую концевую фрезу ($\varnothing 12$ mm), вставленную в молибденовый держатель, имитирующий ЗВ, возвышающийся над проводящей платформой на $h = 15$ mm. Для размещения и ориентации осаждаемой части фрезы в ЗВ выполнено отверстие, согласованное с диаметром фрезы, размером $d = 13.5$ mm. Диаметр отверстия ЗВ (молибденового кольца) принимали равным $\sim \lambda/2$ и $2/3\lambda$ (52 и 75 mm соответственно). Нагрев фрезы в режиме осаждения алмаза смоделирован с помощью поверхностного нагревателя, расположенного над моделью с температурой нижней поверхности 1100–1250°C. На первом этапе проводился предварительный расчет для подбора температуры нагревателя, на втором этапе моделировался нагрев фрезы при вращении вокруг своей оси с шагом 10°, и отслеживалась температура режущей кромки и канавки для отвода стружки как наиболее важных элементов для надежной работы фрезы.

Расчеты теплового поля нагрева фрезы в процессе осаждения алмаза включали расчетную модель держателя и фрезы, поперечное сечение теплового поля в теле фрезы и в ее держателе и модель нагрева фрезы с вращением (рис. 3). На вставках представлены визуализация нагрева наиболее важных для надежной работы фрезы участков, температура режущей кромки и в канавке для отвода стружки.

Температура нагревателя, имитирующего нагрев фрезы от плазменного шара в процессе роста алмаза, принималась равной 1165°C. Дальнейшие расчеты проводились при этой температуре. Распределение температур в молибденовом кольце и фрезе представлено на рис. 3, *a*. Теплопередача между объектами включала в себя радиационный нагрев поверхностей от нижней поверхности нагревателя с температурой 1150–1250°C, а также теплопроводность в газе и твердых телах. Охлаждение модели осуществлялось поддержанием постоянной температуры нижней поверхности основания, равной 22°C. Предварительный расчет был проведен для подбора температуры нагревателя, при которой максимальная температура фрезы была бы равной 800°C, оптимальной для роста алмазного покрытия. Результаты расчетов теплового поля для камеры реактора ARDIS-100, включающие график расчета температуры нагревателя в зависимости от требуемой температуры подложки, зависимость максимального нагрева режущей кромки от температуры роста и зависимость максимального нагрева режущей канавки для отвода стружки от минимальной температуры, показаны на вставке, единая температура нагрева поверхности фрезы и профиль нагревателя показаны на рис. 3.

Результаты расчета температуры, включающие график расчета температуры нагревателя в зависимости от требуемой температуры подложки, зависимость максимального нагрева режущей кромки от температуры роста, а также минимального нагрева режущей канавки для отвода стружки, показаны на рис. 4. В нашем моделировании критерием сходимости считалось изменение параметров модели после каждой итерации не более, чем на 0.1%.

Затем проводилось моделирование нагрева фрезы при вращении вокруг своей оси с шагом 10° (рис. 4, *b, c*). Из графиков видно, что при вращении фрезы максимальная и минимальная температура рабочих поверхностей фрезы отличается не более чем на 60–80°C. Предположительно, это связано с меньшей площадью профиля сечения режущей части фрезы по сравнению с моделью цилиндрической формы, а также сложным профилем, при котором зуб фрезы периодически приближается к нагревателю.

2.3. Результаты линейных измерений заострения режущей кромки фрезы. Определение радиуса режущей кромки.

Радиус режущей кромки измеряли на фрезе в состоянии поставки (без покрытия), после травления реак-

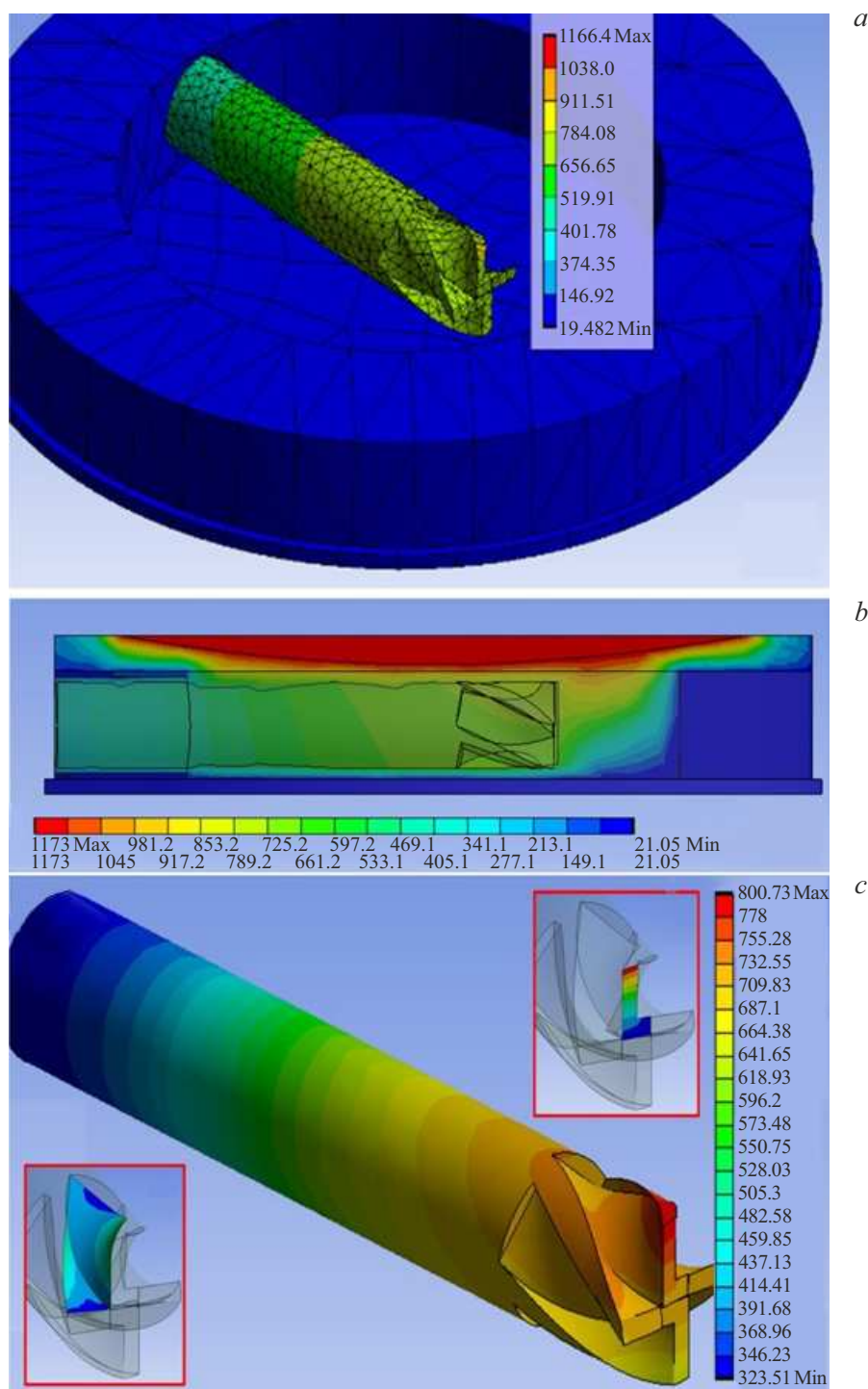


Рис. 3. Расчеты теплового поля нагрева фрезы в процессе осаждения алмаза: *a* — расчетная модель держателя и фрезы; *b* — поперечное сечение теплового поля в теле фрезы и в ее держателе; *c* — модель нагрева фрезы с вращением вокруг ее оси с шагом 10° . На вставках в рис. 3, *c* — нагрев наиболее важных для надежной работы фрезы участков: верхняя вставка — температура режущей кромки; нижняя вставка — температура канавки для отвода стружки.

тивами Мураками и Каро, с блокирующим покрытием вольфрама (W) и после роста CVD алмазной пленки. Измерения радиусов режущей кромки проводились на расстоянии 4–5 mm от края фрезы. Сканирование фрез и последующие измерения радиусов режущей кромки про-

водились с помощью 3D-сканера MikroCAD Premium. С целью получения четкого изображения измеряемой зоны фреза предварительно очищалась в ультразвуковой ванне в пропаноле, после чего производилось 3D-сканирование поверхности режущей кромки. После

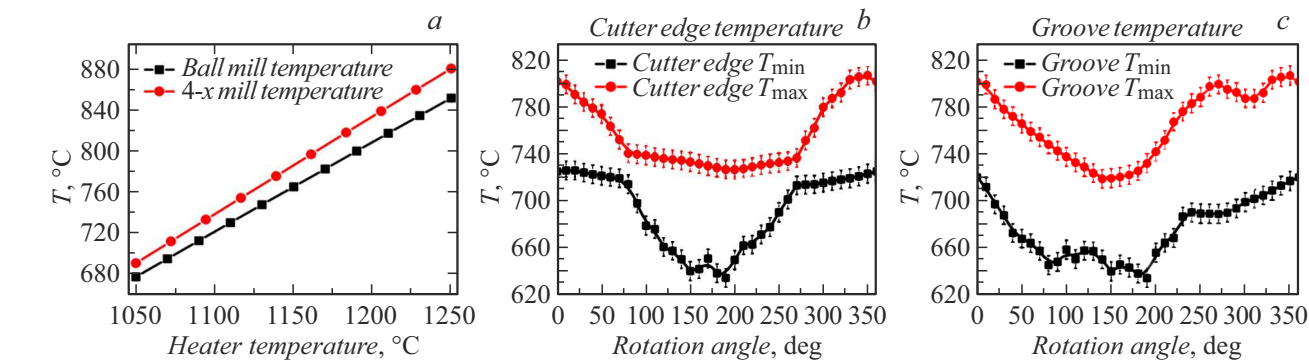


Рис. 4. Результаты расчета температуры: *a* — расчет температуры нагревателя в зависимости от требуемой температуры подложки; *b* — максимальный и минимальный нагрев режущей кромки, (см. рис. 3, *c*, верхняя вставка); *c* — минимальный и максимальный нагрев режущей канавки для отвода стружки, (см. рис. 3, *c*, нижняя вставка).

Таблица 2. Значения радиусов на режущей кромке фрезы из WC+6%Co

Вид обработки поверхности	Без покрытия, μm	После химического травления, μm	После напыления вольфрама, μm	После CVD алмазного роста, μm
Радиус	8	5	6	10

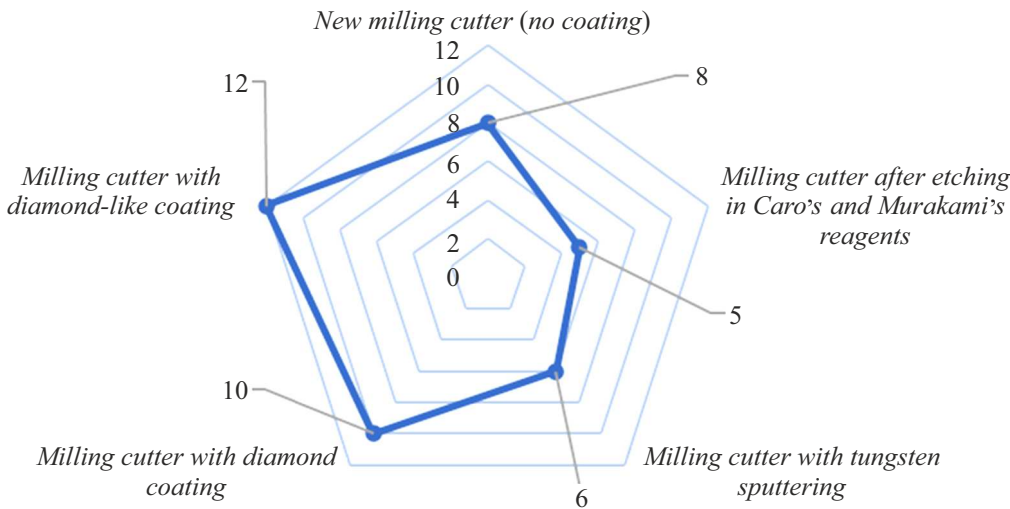


Рис. 5. Диаграмма измерений радиусов (в μm) на режущей кромке фрезы из WC+6%Co при отсутствии и наличии покрытия.

процедуры сканирования проводились измерения радиусов режущих кромок. Диаграммы измерений радиусов на режущей кромке фрезы из WC+6%Co приведены в табл. 2 и на рис. 5.

2.4. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния

Графическое отображение данных спектроскопии КР МР CVD пленки MCD/NCD на фрезе, включая спектры алмазной пленки на сплаве WC+6%Co в зависимости от удаления от торца, а также графики

положения, ширины и интенсивности алмазного пика показаны на рис. 6, *a*.

Графики построены по результатам измерения интенсивности алмазной линии I , положения алмазной линии χ , ширины алмазной линии w и размеров зерен на расстоянии 5, 10, 15 и 20 mm от вершины фрезы.

Материал покрытия фрезы ВК-6 представляет собой нанокристаллическую алмазную CVD пленку со значительным содержанием разупорядоченного sp^2 -углерода и трансполиацетиленовых цепочек C—H. По мере удаления от торца интенсивность алмазной линии падает примерно на 40%. Интенсивность линии алмаза I_D на $1335\text{--}1338\text{ cm}^{-1}$ синхронно

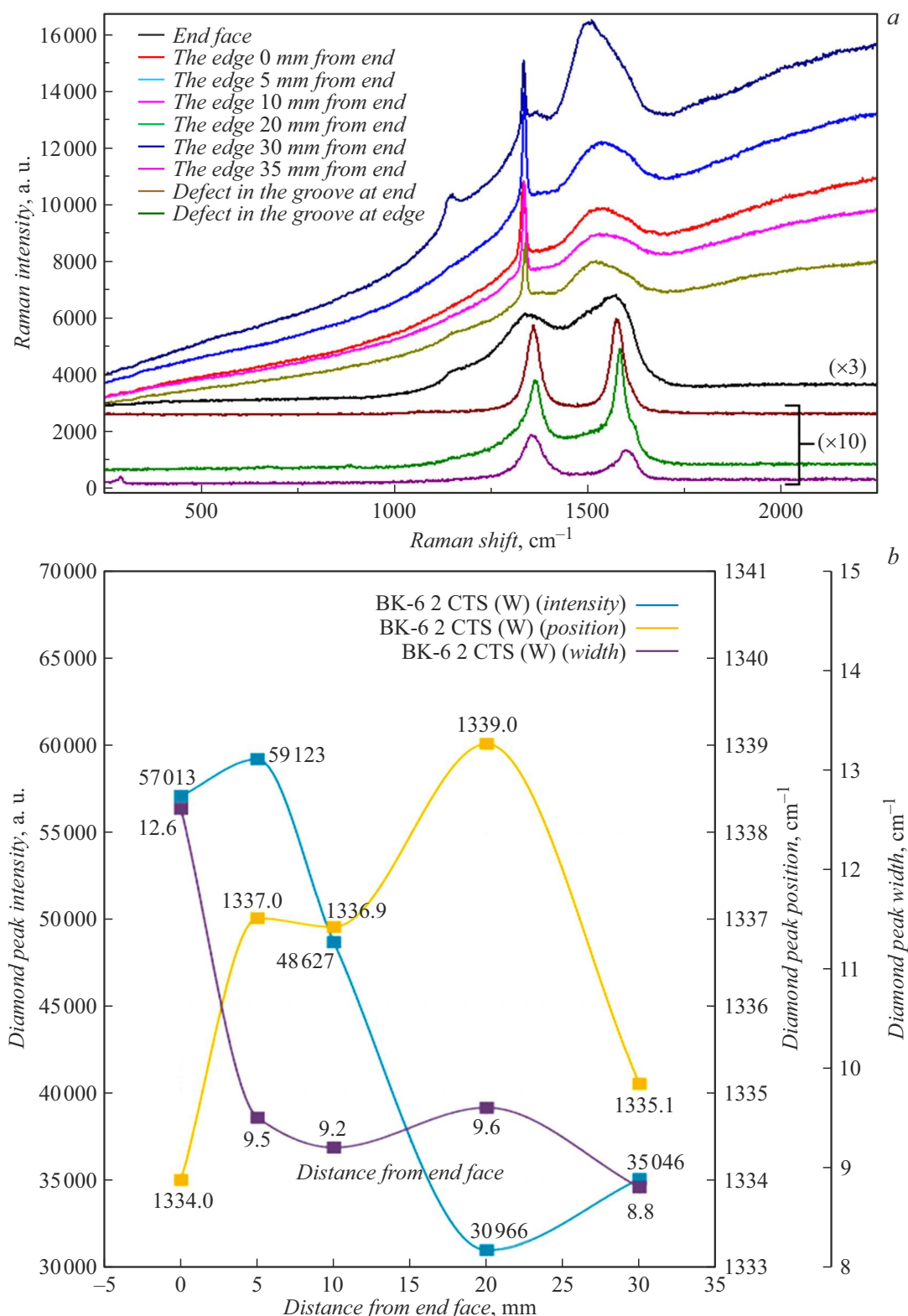


Рис. 6. Данные спектроскопии КР МР CVD пленки MCD/NCD на фрезе; *a* — спектры алмазной пленки на сплаве WC+6%Co; *b* — положение, ширина и интенсивность алмазного пика в зависимости от удаления от торца.

меняется с ростом или уменьшением размера крупнейших зерен $d_{\max}$: $I_D(0 \text{ mm}) = 57013 \text{ a.u.}$ ($d_{\max} = 1.9 \mu\text{m}$)– $I_D(5 \text{ mm}) = 59123 \text{ a.u.}$ ($d_{\max} = 2.07 \mu\text{m}$)–

$I_D(10 \text{ mm}) = 48627 \text{ a.u.}$ ($d_{\max} = 2.85 \mu\text{m}$)– $I_D(20 \text{ mm}) = 30966 \text{ a.u.}$ ($d_{\max} = 2.9 \mu\text{m}$). Эта зависимость не соблюдается, начиная с точки 10 mm от торца.

Как видно, в этой же области не соблюдается и зависимость по возрастанию ширины на полувысоте линии алмаза w_D на $1335\text{--}1338\text{ см}^{-1}$ с уменьшением размера наименьших зерен $d_{\min}$: $w_D(0\text{ мм}) = 12.6\text{ см}^{-1}$ ($d_{\min} = 80\text{ нм}$)– $w_D(5\text{ мм}) = 9.5\text{ см}^{-1}$ ($d_{\min} = 80\text{ нм}$)– $w_D(10\text{ мм}) = 9.2\text{ см}^{-1}$ ($d_{\min} = 190\text{ нм}$)– $w_D(20\text{ мм}) = 9.6\text{ см}^{-1}$ ($d_{\min} = 190\text{ нм}$). Данные о размерах зерен и интенсивностях линий алмаза и упорядоченного графита демонстрируют как равномерность алмазной пленки по толщине, так и увеличение доли микрокристаллического алмаза по сравнению с нанокристаллическим по мере удаления от торца. Судя по положению алмазной линии комбинационного рассеяния, алмазный материал во всех точках испытывает упругие напряжения деформации, которые возрастают по мере удаления от торца с 0.7 ГПа (0 мм) до 1.2 ГПа (30 мм), достигая максимума на 20 мм – 3.1 ГПа . Интересно, что это единственный образец, у которого ширина алмазного пика не растет, а падает по мере удаления от торца. Причина такого явления, скорее всего, кроется в параметрах роста пленки. Материал на торце представляет собой разупорядоченный sp^2 -углерод, а в дефектах на канавках и на кромке 35 мм от торца — высокоупорядоченный кластеризованный sp^2 -углерод.

2.5. Морфология поверхности MCD/NCD алмазной пленки

Изображение РЭМ микроструктуры MCD/NCD пленки, полученной с вращением фрезы, а также у вершины и на расстоянии от торца на $5, 10, 15$ и 20 мм , а также карты съемки РЭМ с размерными метками на винтовой линии представлены на рис. 7. Как видно, на всем протяжении исследованных участков рост MCD/NCD алмазной пленки при вращении подложки соответствует механизму конкурентного роста Ван-дер-Дрифта [27]. На изображениях микроструктур видно, как хаотично ориентированные зародыши разрастаются с разной скоростью, что приводит к образованию медленно и быстро растущих кристаллитов. Такая динамика роста приводит к увеличению размера зерен микрокристаллитов с увеличением толщины пленки [28,29].

Во всех случаях получены равномерные по толщине алмазные пленки; по мере удаления от вершины наблюдается уменьшение доли нанокристаллического алмаза по сравнению с микрокристаллическим. Алмазная пленка на фрезе у вершины и на расстоянии до 5 мм сложена из нанокристаллических зерен размером порядка 80 нм и микрокристаллических зерен размером $1.9\text{--}2.1\text{ мкм}$, которые по мере удаления к хвостовику укрупняются до $2.9\text{--}3.9\text{ мкм}$. По габитусу данные зерна имеют форму параллелепипеда или октаэдра.

Сравнивая максимальные размеры зерен алмазной пленки, полученной на цилиндрической модели с вращением [26], можно видеть, что на расстоянии 20 мм от торца средний размер зерна составляет $d = 62 \pm 7\text{ нм}$,

у вершины — $d = 51 \pm 7\text{ нм}$, между ними — промежуточные значения $d = 58 \pm 7\text{ нм}$. Средний размер зерна на расстоянии 10 мм от вершины на 13% больше, чем на конце. Аналогично для интервалов 20 мм — 20% и 30 мм — 41% . Средние размеры зерен в этом случае растут медленнее по мере удаления от торца, что коррелирует с локальной температурой поверхности образца или, другими словами, с расстоянием от центра плазменного облака при росте алмаза, где наблюдается максимальная температура. В случае образца фрезы с вращением наблюдается заметный разброс габитуса и размеров зерен, так у вершины фрезы он составляет $80\text{--}1900\text{ нм}$, на расстоянии 5 мм — $80\text{--}2070\text{ нм}$, 10 мм — $190\text{--}2850\text{ нм}$, 15 мм от торца — $110\text{--}3900\text{ нм}$; и на расстоянии 20 мм от торца — $190\text{--}2900\text{ нм}$. Фаза представляет собой MCD/NCD алмазную пленку с проросшими зернами микрокристаллического алмаза.

Заключение

1. На основании расчета Е-поля камеры реактора ARDIS-100 с запердельным волноводом впервые реализован резерв свободной площади проводящей платформы, что способствовало самосогласованному резонансу в области возбуждения плазмы и равномерной концентрации поля вокруг высоко аспектной подложки, начиная с активной стороны излучения плазмы и далее по периметру фрезы.

2. Установлено влияние предобработки и CVD роста на изменение радиуса режущей кромки фрезы: на исходной фрезе WC+6%Co — 8 мкм , после травления Co — 5 мкм , с нанесенным блокирующим покрытием из вольфрама — 6 мкм , после роста CVD алмазной пленки — 10 мкм .

3. Расчетom установлена температура поверхности фрезы при ее вращении в СВЧ реакторе. Так, на режущей кромке и в области канавки для отвода стружки, имеющих меньшую площадь профиля сечения по сравнению со сплошной моделью цилиндрической формы, нагрев отличается не более чем на $60\text{--}80^\circ\text{C}$.

4. С помощью КР установлено, что ширина алмазного пика падает по мере удаления от торца фрезы, что свидетельствует о повышении качества алмазной пленки.

5. Судя по положению алмазной линии КР, алмазный материал во всех точках испытывает упругие напряжения сжатия, которые возрастают по мере удаления от торца с 0.7 ГПа (у вершины) до 1.2 ГПа (на удалении 30 мм), достигая максимального значения 3.1 ГПа на 20 мм .

6. CVD рост MCD/NCD алмазной пленки при вращении фрезы соответствует механизму конкурентного роста Ван-дер-Дрифта и уменьшению эффекта вторичной нуклеации при понижении температуры подложки и при неизменном составе газовой смеси.

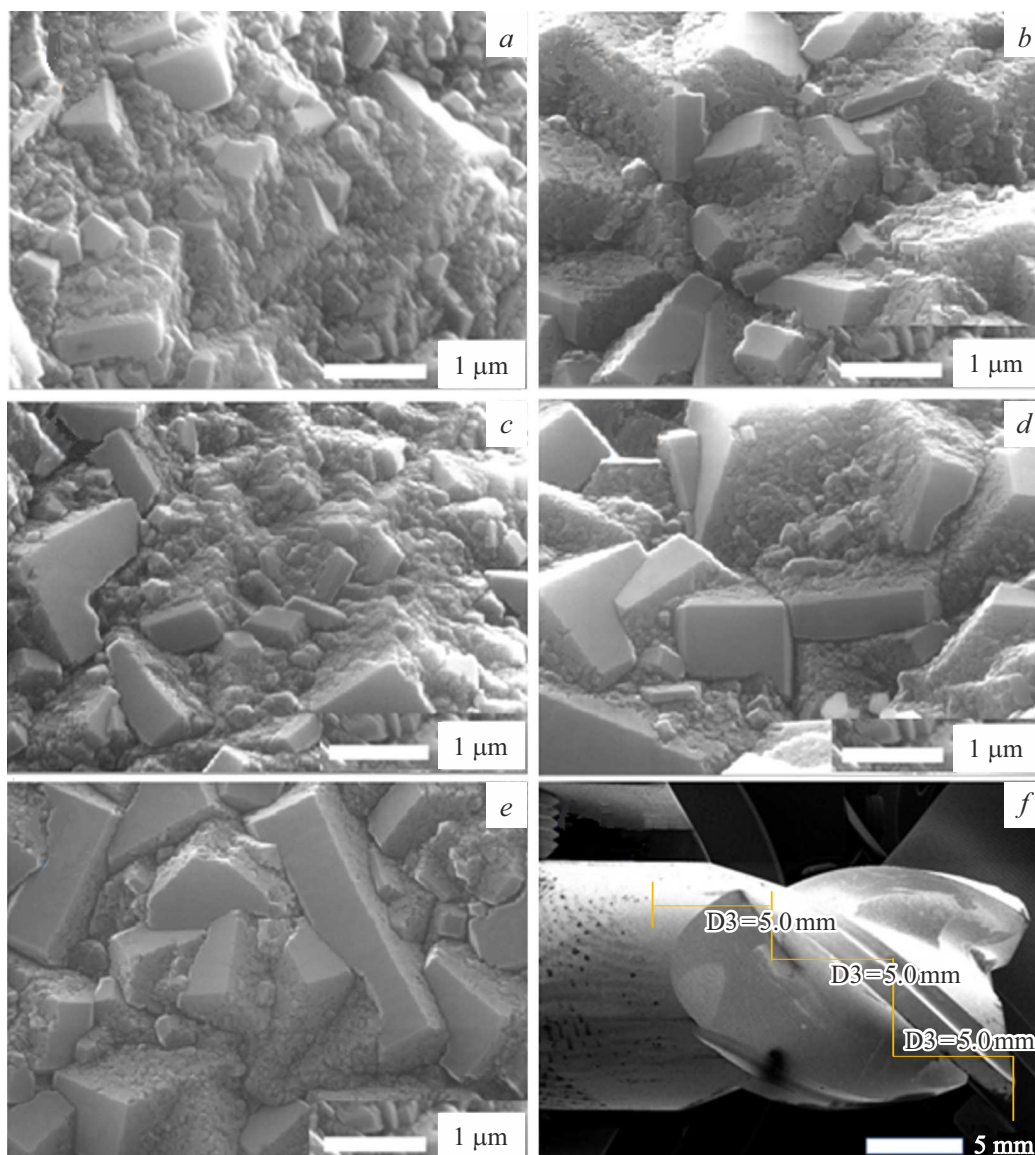


Рис. 7. РЭМ изображения микроструктуры MCD/NCD-пленки, полученной с вращением фрезы: *a* — у вершины; *b* — на расстоянии 5 mm от торца; *c* — на расстоянии 10 mm от торца; *d* — на расстоянии 15 mm от торца; *e* — на расстоянии 20 mm от торца; *f* — карта съемки РЭМ с размерными метками на винтовой линии фрезы из WC+6%Co.

7. Получены равномерные по толщине MCD/NCD алмазные пленки, РЭМ показано, что с удалением от торца фрезы в структуре растёт доля микрокристаллической фазы с увеличением размера зерен от 1900 до 3900 nm, в отличие от нанокристаллической с размерами 80–190 nm.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.Ю. Шевченко и К.Ф. Сергееву за участие в моделировании Е-поля и расчетах ЗВ СВЧ реактора соответственно, а также С.Г. Рыжкову за помощь в оформлении рисунков.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-19-00694.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Приложение

Расчет предельного размера внутреннего радиуса ЗВ

Возможность повышения производительности МРА CVD связана с переходом на одновременный рост сра-

зу нескольких высокоаспектных подложек. Для этого необходимо знать максимальный диаметр внутреннего радиуса ЗВ, обеспечивающий купирование „краевого эффекта“. Рассматривается возможность повышения производительности СВЧ реактора за счет размещения внутри ЗВ группы высокоаспектных подложек в виде фрез из твердого сплава со средним размером $12 \times 75 \text{ mm}$ (диаметр $\times$ длина).

Ранее экспериментально было найдено [19], что ограничение центральной области базовой проводящей платформы реактора аксиальным проводящим кольцом выравнивает условия роста пленки на плоской подложке, в частности, распределение температуры на ее поверхности приближается к однородному. Влияние кольца на распределение СВЧ поля оказывается благоприятным для роста алмаза в плазме внутри кольца, если его радиус меньше критического радиуса круглого волновода $R < R_c$ для волны типа E_{01} на рабочей частоте 2.45 GHz. Критический радиус кольца находили из условия [30]:

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{\nu_{01}} R_c = 2.61 R_c < \lambda, \quad (\text{П1})$$

где λ — длина волны в свободном пространстве, λ_c — критическая длина волны типа E_{01} , которая определяет радиусом R волновода, $\nu_{01} = 2.405$ — корень функции Бесселя.

Кольцо из металла, лежащее на проводящей плоскости, представляет собой короткозамкнутый отрезок круглого ЗВ, в котором возбуждается осесимметричное поле волны типа E_{01} вертикальной электрической компонентой внешнего СВЧ поля. Внутри кольца СВЧ поле в направлении оси распространяться не может, так как постоянная распространения волны в запредельном волноводе $\beta = 0$, т.е. фаза волны по высоте кольца не изменяется, а ее амплитуда экспоненциально затухает. При этом затухание поля внутри кольца в отсутствие заполнения его плазмой определяется формулой

$$E = E_0 \exp(-\alpha \cdot z), \quad (\text{П2})$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - 1}, \quad (\text{П3})$$

где α — постоянная затухания. $\omega = 2\pi c/\lambda$ — угловая частота поля, c — скорость света. Заполнение кольца плотной однородной плазмой с высокими температурой и эффективной частотой столкновений электронов приводит к дополнительному экспоненциальному ослаблению поля плазмой, которое в пределе $\nu_e \gg \omega$ характеризуется глубиной δ , на которой поле снижается в e раз (нормальный скин) [31]:

$$\delta = 1/\alpha_s = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{2n_e \nu_e}{n\omega}}, \quad (\text{П4})$$

где n_c — критическая концентрация электронов: $n_c = \frac{m\omega^2 \epsilon_0}{e^2}$, n — концентрация электронов плазмы, заполняющей кольцо, e , m — заряд и масса электрона, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ — электрическая постоянная.

Отношение постоянных затухания поля в кольце для двух предельных случаев можно представить параметром θ перемножением (П3) и (П4):

$$\theta = \frac{\alpha}{\alpha_c} = \sqrt{\frac{2n_e \nu_e}{n\omega} \left(\frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - 1 \right)}. \quad (\text{П5})$$

При $\theta < 1$ доминирует механизм столкновительного затухания (П4), а при $\theta > 1$ затухание поля приближается к случаю вакуумного ЗВ, заполненного докритической плазмой.

Проведем оценку параметра θ внутри кольца радиусом $R = 3.5 \text{ cm}$, лежащего на плоском основании в центре реактора для рабочей частоты 2.45 GHz (длина волны $\lambda = 12.24 \text{ cm}$) для случая синтеза алмазного покрытия при следующих условиях: 4% метана в водороде, расход газа $Q = 500 \text{ standard cubic centimetres per minute}$, давление $p = 60 \text{ Torr}$, СВЧ мощность $P = 2.9 \text{ kW}$. Измерены вращательная и газовая температуры: $T_g = T_{\text{rot}} = 2600 \pm 150 \text{ K}$ в центральной области плазмы. Для оценок дополнительно используем данные по концентрации и температуре плазмы в центральной области разряда, взятые численным моделированием [3] для давления $p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$, близкого к экспериментальному значению $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. $T_e = 1.55 \text{ eV}$, $T_g = 2500 \text{ K}$. Для частоты 2.45 GHz, $\omega = 1.54 \cdot 10^{10}$, критическая концентрация электронов плазмы $n_c = 7.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Эффективная частота электронных столкновений в водороде [2] в горячей центральной зоне разряда находится из условия ее равновесия с холодной периферийной газа с температурой $T_0 \sim 300 \text{ K}$ при давлении $p = 60 \text{ Torr}$ через отношение температур:

$$\nu_e = 7 \cdot 10^9 p \frac{T_0}{T_g}. \quad (\text{П6})$$

Расчет при подстановке в (П5) числовых значений из (П1), (П3), (П4) и (П6) дает значение параметра $\theta = 1.9$, из чего следует, что внутри кольца поле ослабляется как в запредельном волноводе, тогда как электронные столкновения вносят вклад в ослабление поля дополнительно. Например, при высоте кольца $z = 0.6 \text{ cm}$ у основания внутри кольца в отсутствие плазмы напряженность поля снижается до уровня $E = E_0 \exp(-\alpha z) = \exp(-0.275) E_0 = 0.76 E_0$, соответственно по квадрату поля (мощности) снижается до 58%. С учетом влияния проницаемости плазмы снижение напряженности поля будет еще больше, поскольку кольцо заполняется плазмой, которая смещает показатель преломления пространства в сторону уменьшения показателя преломления n . Это дает возможность довести внутренний диаметр кольца до его критического размера 90 mm, так как длина волны в плазме становится больше, чем в вакууме. При размещении внутри такого кольца высокоаспектных подложек твердого сплава со средним размером $12 \times 75 \text{ mm}$ (диаметр $\times$ длина), возможен групповой рост одновременно на десяти подложках.

Список литературы

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka. Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing, **21** (4A), L183 (1982).
- [2] W.A. Yarbrough, A.R. Badzian, D. Pickrell, Y. Liou, A. Inspektor. J. Cryst. Growth., **99** (1), Part 2, 1177 (1990).
- [3] Q. Liang, C.Y. Chin, J. Lai, C. Yan, Y. Meng, H. Mao, R.J. Hemley. Appl. Phys. Lett., **94** (2), 024103 (2009).
- [4] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda. Diam. Relat. Mater., **19** (5), 418 (2010).
- [5] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel. J. Phys. Condens. Matter., **21** (36), 364202 (2009).
- [6] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, G.A. Scarsbrook. Science, **297** (5587), 1670 (2002).
- [7] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing, **43** (7B), L975 (2004).
- [8] J. Achard, F. Silva, A. Tallaie, X. Bonnin, G. Lombardi, K. Hassouni, A. Gicquel. J. Phys. Appl. Phys., **40** (20), 6175 (2007).
- [9] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen. Diam. Relat. Mater., **17** (3), 262 (2008).
- [10] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, O. Brinza, A. Michau, A. Secroun, K. De Corte, S. Felton, M. Newton, A. Gicquel. Diam. Relat. Mater., **17** (7), 1067 (2008).
- [11] К.Ф. Сергейчев. Успехи прикладной физики, **3** (4), 342 (2015).
- [12] V.I. Konov, V.G. Ral'chenko, K.F. Sergejchev, V.B. Khavaev, S.K. Vartapetov, V.V. Atezhev. UHF plasma reactor, RU 2 299 929 C2, 2005.
- [13] E.A. Orozco, P. Tsygankov, Y.F. Barragan, J.A. Hernández, A. Martinez-Amariz, F.F. Parada. Appl. Phys. A, **129** (12), 842 (2023).
- [14] J. Zhang, J. Wang, G. Zhang, Z. Huo, Z. Huang, L. Wu. Mater. Des., **237**, 112577 (2024).
- [15] A.J.S. Fernandes, V.A. Silva, J.M. Carrapichano, G.R. Dias, R.F. Silva, F.M. Costa. Diam. Relat. Mater., **10** (3), 803 (2001).
- [16] A. Rifai, D. Creedon, N. Tran, M. Hejazi, D. Garrett, A.D. Greentree, E. Pirogova, A. Stacey, K. Fox. Surf. Coat. Technol., **408**, 126815 (2021).
- [17] V. Sedov, A. Martyanov, A. Altaxhov, A. Popovich, M. Shevchenko, S. Savin, E. Zavedeev, M. Zanaevskin, A. Sinogeykin, V. Ralchenko, V. Konov. Coatings, **10** (10), 939 (2020).
- [18] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Horino, S. Shikata. Diam. Relat. Mater., **15** (9), 1383 (2006).
- [19] E.E. Ashkinazi, V.S. Sedov, D.N. Sovyk, A.A. Khomich, A.P. Bolshakov, S.G. Ryzhkov, A.V. Khomich, D.V. Vinogradov, V.G. Ralchenko, V.I. Konov. Diam. Relat. Mater., **75**, 169 (2017).
- [20] E. Ashkinazi, S. Fedorov, A. Khomich, V. Rogalin, A. Bolshakov, D. Sovyk, S. Grigoriev, V. Konov. C (MDPI), **8** (4), 77 (2022).
- [21] E.E. Ashkinazi, V.Yu. Yurov, V.S. Sedov, A.P. Bolshakov, V.E. Rogalin, I.A. Antonova, V.G. Ralchenko, V.I. Konov. *Nondestructive diagnostics of diamond coatings of hard-alloy cutters* (Ekaterinburg, Russia, 2019).
- [22] V.Y. Yurov, E.E. Ashkinazi, E.V. Zavedeev, A.K. Martyanov, I.A. Antonova, V.G. Ralchenko. Mater. Today Proc., **38**, 1736 (2021).
- [23] S.A. Catledge, Y.K. Vohra. J. Appl. Phys., **83** (1), 198 (1998).
- [24] M.L. Terranova. Biomedicines (MDPI), **10** (12), 3149 (2022).
- [25] G. Heinrich, T. Grögler, S.M. Rosiwal, R.F. Singer. Surf. Coat. Technol., **94–95**, 514 (1997).
- [26] E.E. Ashkinazi, S.V. Fedorov, A.K. Martyanov, V.S. Sedov, A.F. Popovich, A.P. Bolshakov, D.N. Sovyk, S.G. Ryzhkov, A.A. Khomich, E.V. Zavedeev, A.P. Litvinov, V.Y. Yurov, S.N. Grigoriev, V.I. Konov. Coatings (MDPI), **13** (7), 1156 (2023).
- [27] A. Van der Drift. Philips Res Rep., **22** (3), 267 (1967).
- [28] V.G. Ralchenko, E. Pleuler, F.X. Lu, D.N. Sovyk, A.P. Bolshakov, S.B. Guo, W.Z. Tang, I.V. Gontar, A.A. Khomich, E.V. Zavedeev, V.I. Konov, Diam. Relat. Mater., **23**, 172 (2012).
- [29] V. Sedov, A. Martyanov, S. Savin, E. Zavedeev, O. Kudryavtsev, H. Bland, S. Mandal, O. Williams, V. Ralchenko, V. Konov. Diam. Relat. Mater., **114**, 108333 (2021).
- [30] И.В. Лебелев. *Техника и приборы СВЧ* (Высшая школа, М., 1970), ч. 1.
- [31] В.Е. Голант. *Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы* (Наука, М., 1968).