

## ОСАЖДЕНИЕ В СВЧ-ПЛАЗМЕ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЗЦАХ ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА

Е.Е. Ашкинази<sup>1)</sup>, П.А. Цыганков<sup>1, 2)</sup>, В.С. Седов<sup>1)</sup>, Д.В. Виноградов<sup>1, 2)</sup>,  
М.В. Козлова<sup>4)</sup>, А.Ф. Попович<sup>1, 3)</sup>, В.А. Дравин<sup>5)</sup>, В.Г. Ральченко<sup>1, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, jane50@list.ru

<sup>2)</sup>Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,  
2-я Бауманская ул. 5/1, 105005 Москва, Россия, vdv2010@bk.ru

<sup>3)</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, alex-khomich@mail.ru

<sup>4)</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>5)</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский проспект 53, 117924 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

<sup>6)</sup>Харбинский технологический институт, Харбин, Китай, vg\_ralchenko@mail.ru

Осаждением в сверхвысокочастотной плазме из смесей метан-водород и метан-водород-азот получены одно- и многослойные микро- и нанокристаллические алмазные покрытия (АП) на резцах из твердого сплава ВК6. Для улучшения адгезии и блокирования диффузии кобальта из подложки при осаждении применялись многослойные и градиентные буферные слои из вольфрама и тяжелых металлов, осажденные в СВЧ плазме слои карбида кремния, а также имплантация ионов титана. По результатам испытаний механических и теплофизических свойств АП на ВК6 определены оптимальные технологические режимы модификации свойств подложки и осаждения АП.

### Введение

Осажденные из газовой фазы алмазы и алмазные покрытия (АП) перспективны для использования в оптоэлектронике, квантовой и СВЧ электронике [1], а также для применения в качестве сверхтвердого режущего инструмента с острой кромкой, низкой шероховатостью и высокой абразивной стойкостью и способных к высокоточной механической обработке [2-3] деталей и конструкций из металломатричных и углепластиковых композитов для нужд атомной, аэрокосмической и оборонной промышленности. В настоящее время самым эффективным методом получения АП высокого качества является осаждение в СВЧ плазме, когда смесь газов ионизируется и возбуждается в СВЧ плазменном реакторе. Изменяя конфигурацию СВЧ реактора, мощность, соотношение и давление газовых смесей в микроволновой системе можно в широких пределах управлять температурой подложки, размером зерна и структурой АП, задавая морфологию, твердость и фрикционные свойства АП. При осаждении АП в СВЧ плазмохимическом реакторе на «открытом подложкодержателе» [4] в результате краевого эффекта может происходить возмущение электрического СВЧ поля с концентрацией плазмы на выступающих частях контура, что приводит к латеральной неоднородности температуры у поверхности подложки, ускорением роста групп зерен на более нагретых участках, нарушениям равномерности толщины и структуры АП, а также к локальному перегреву краев подложки, приводящему к отслаиванию пленки из-за резкого снижения адгезии. Цель работы – отработка технологии осаждения АП адгезионно-прочных однородных АП на подложках WC+Co 6% (ВК6) с оптимальными режущими свойствами.

### Результаты и их обсуждение

Образцы одно и многослойных микро- и нанокристаллических АП на подложках из промышленного карбида вольфрама, содержащего около 6 вес.% кобальта - WC+Co 6% (ВК6) были получены методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) в плазмохимическом СВЧ-реакторе ARDIS-100 (рис. 1), разработанном в Институте общей физики РАН совместно с ООО «Оптосистемы» (<http://www.cvd-diamond.ru/>). в смесях метан-водород-азот.



Рис. 1. Плазмохимические СВЧ-реакторы ARDIS-100 производства ООО «Оптосистемы»

Адгезия АП критически влияет на стойкость алмазного инструмента при промышленном применении и является одной из ключевых проблем при осаждении АП на подложки из твердого сплава ВК-6. Адгезия ухудшается в результате каталитического действия кобальта, способствующего образованию  $sp^2$ -углерода вместо алмаза, причем актуально нахождение кобальта, как на ростовой поверхности АП, так и в газовой фазе, а

также диффузия его из подложки в процессе ХОГФ. Для снижения нежелательного воздействия кобальта на процессы зародышеобразования и осаждения АП применялась предобработка ВК6 подложки путем избирательного травления субзерен карбида вольфрама и кобальтовой связки по границам макрозерен реагентом Мураками и последующим травлением кислотой Каро [5]. Блокирование диффузии кобальта из ВК6 подложки при осаждении АП обеспечивалось за счет использования оригинальной технологии двухступенчатого нанесения в магнетронном разряде вольфрама с оптимальной толщиной 600 нм [4, 6], а также изготовлением многослойных покрытий из вольфрама с чередующимися подслоями тяжелых цветных металлов, нанесенных с использованием магнетрона и ионно-лучевого распыления. На серии образцов АП на начальном этапе осаждения в СВЧ плазме производилось добавление в газовую среду силана  $\text{SiH}_4$ . Кремний образует соединения с кобальтом, что, как показали наши исследования, обеспечивает синергетический эффект с точки зрения блокирования диффузии кобальта, упрочнения структуры АП и снижения механических напряжений на интерфейсе.

Также для повышения адгезии осаждаемых далее буферных и алмазных слоев на подложках из ВК6 использовалась имплантация ионов титана. Выбор титана для имплантации обусловлен его способностью к образованию карбидов, которые содействуют процессам нуклеации АП, так и активным взаимодействием с кобальтом, что препятствует диффузии кобальта из глубины подложки. Имплантация ионов  $\text{Ti}^{48}$  выполнялась с энергией 140 кэВ в подложку после ее травления и нанесения вольфрамового подслоя, при этом толщина модифицированного слоя составляла 0,08 мкм. Имплантация проводилась на ускорителе тяжелых ионов "High Voltage Engineering Europa" с флюенсами от  $1.7$  до  $6.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Синтез АП проводили при условиях: СВЧ мощность 2.5-2.9 кВт, температура подложки 700-900°C, давление в камере 9.3-10.6 кПа. Температуру осаждения образцов измеряли сквозь плазму двухлучевым пирометром Mikron M770 и через щель, прорезанную в стенке подложкодержателя, избегая засветки от разряда плазмы, двухцветным пирометром Williamson 81-35-C. С использованием специальной оснастки подложкодержателя минимизированы эффекты возмущения плазмы, что позволило впервые реализовать в плазменном СВЧ-реакторе метод группового роста АП на низкоаспектных пластинах ВК6 произвольной формы [6]. Выполнено моделирование процесса ХОГФ на разновысоких подложках из ВК6 цилиндрической формы диаметром  $d=10$  мм и аспектные отношениями  $h/d$  от 0.25 до 0.55. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) микрокристаллические АП состояли из зерен размером 1-2 мкм, преимущественная ориентация зерен – (111) (рис. 2). Нанокристаллические АП преимущественно состояли из случайно ориентированных зерен размером не более 500 нм (рис. 2а).

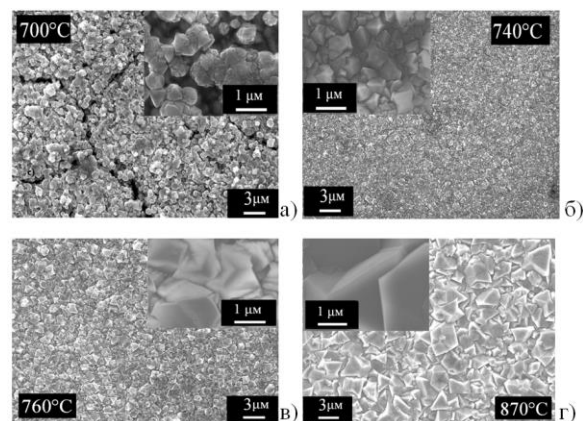


Рис. 2. РЭМ изображения АП, осажденных при различных температурах и соотношениях высот подложек и плазмообразующей поверхности:  $\Delta h = -1$  мм и  $T = 700^\circ\text{C}$  (а),  $\Delta h = 0$  мм и  $T = 740^\circ\text{C}$  (б),  $\Delta h = 1$  мм и  $T = 760^\circ\text{C}$  (с) и  $\Delta h = 2$  мм и  $T = 870^\circ\text{C}$  (г)

Устранение прямого нагрева высокоаспектных подложек в СВЧ плазменном реакторе с переходом к косвенному, с использованием закрытого подложкодержателя [4], показало резкое снижение краевого эффекта и обеспечило защиту от перегрева кромок подложек, что обеспечило однородную морфологию, как в центре, так и на периферии. Установлено, что от расстояния  $\Delta h$  между поверхностью подложкодержателя и подложки сильно зависит температура осаждения АП, влияющая на скорость роста алмаза и размер зерна поликристаллической плёнки. Установлен диапазон температур для СВЧ реактора «ARDIS-100», на мощности 2.9 кВт с разбросом в  $20^\circ\text{C}$ , позволяющий осаждать АП на резцы из ВК6 с аспектным соотношением 0.45 и расстоянии  $0 \leq \Delta h \leq 1$  мм, с разбросом шероховатости алмазной плёнки  $R_a$  в центре, на периферии и между ними, не выше  $\pm 10\%$ . Показано, что оперативное изменение расстояния  $\Delta h$  между подложкой и подложкодержателем в процессе синтеза в СВЧ плазме является простым и эффективным методом регулирования температуры поверхности роста и управления структурой поликристаллических АП.

В СВЧ плазме осаждены несколько серий градиентных (с вариацией размера зерна внутри одного слоя), двух- и четырехслойных микро/нанокристаллических АП толщиной от 3 до 13 мкм. Управление структурой слоев АП производилось добавлением в СВЧ-реактор азота, вызывающего уменьшение размера алмазных кристаллитов [7]. Применение двухслойных АП существенно улучшает рабочие характеристики режущего инструмента. Верхний слой в таких АП во всех опытах был нанокристаллическим, что обеспечивает низкие значения шероховатости и коэффициента трения, а также высокую прочность на изгиб. Нижний слой обычно осаждают в режиме роста микрокристаллического алмаза. Такие слои обладают лучшей адгезией к ВК6 подложке в сочетании с высокой твердостью и упругостью. Двухслойные АП по сравнению с однослойными имеют более высокую теплопровод-

ность и повышенную устойчивость к процессам трещинообразования. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы профили изменения структуры АП в зависимости от параметров осаждения, получены данные о степени структурной перестройки АП при различных условиях трибологического контакта [7]. Определены толшины и структурные характеристики нано- и микрокристаллических слоев в АП, обеспечивающие оптимальное соотношение шероховатости и износостойкости верхнего нанокристаллического слоя АП.

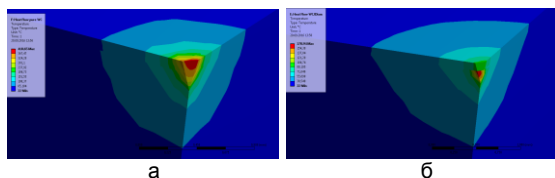


Рис. 3. Моделирование теплового поля резцов из ВК6 (а) и ВК6 с АП (б) при нагрузке 250 Вт, выработка резца 0.25 мм (по вертикали). За счет применения АП температура в области кромок снижается с 340 до 80°C. Нижняя сторона резца имеет температуру 22°C

На сменных твердосплавных пластинах корпусного осевого инструмента и на осевом инструменте сложной формы получены результаты тестирования механических и трибологических характеристик методами индентирования, измерительного царапания (скратч-тестирования) и скольжения, абразивного износа и адгезионной/когезионной прочности АП. Измерены *in-situ* температуры на передней поверхности резца в процессе резания силумина А390 и построены картины тепловых полей в области вершины резца при различных параметрах АП (рис. 3).

## Заключение

Осаждением в микроволновой плазме из смесей метан-водород-азот получены сверхтвердые одно- и многослойные микро- и нанокристаллические АП на резцах из твердого сплава ВК6, реализован режим группового роста АП на низкоактивных металлических подложках. Для улучшения адгезии и блокирования диффузии кобальта из твердого сплава использованы барьерные слои из вольфрама, W/Cu, осажденные в СВЧ-плазме слои SiC, а также имплантация ионов Ti. Показано, что добавление азота в газовую фазу позволяет осажать из СВЧ-плазмы твердые, гладкие и износостойкие двухслойные микро/нанокристаллические АП, изменение структуры которых можно проследить по спектрам КР. Результаты испытаний на адгезию, микротвердость, износостойкость и коэффициент трения скольжения позволили оптимизировать режимы предобработки химическим травлением, технологии изготовления барьерных слоев и режимов осаждения АП.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00279).

## Список литературы

1. Ральченко В., Конов В. // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2007. № 4. С. 58-67.
2. Dumpala R., Chandran M., Rao M.S.R. // JOM. 2015. P. 1565-1577.
3. Sun F., Ma Y., Shen B., Zhang Z., Chen M. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 276-279.
4. Ashkinazi E.E., Sedov V.S., Sovyk D.N., Khomich A.A., et al. // Diamond and Related Materials. 2017. V. 75. P. 169-175.
5. Polini R. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 4-13.
6. Ашкинази Е. Е., Седов В. С., Петрижик М.И., Со-вык Д.Н. и др. // Трение и износ. 2017. Т. 38. С. 158-165.
7. Хомич А.А., Ашкинази Е.Е., Ральченко В.Г., Се-дов В.С. и др. // ЖПС. 2017. Т. 84. С. 295-302.

## MICROWAVE PLASMA CVD DEPOSITION OF MICRO- AND NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS ON HARD ALLOY SUBSTRATES

E.E. Ashkinazi<sup>1</sup>), P.A. Tsygankov<sup>1, 2)</sup>, V.S. Sedov<sup>1)</sup>, D.V. Vinogradov<sup>1, 2)</sup>, M.V. Kozlova<sup>4)</sup>,  
A.F. Popovich<sup>1, 3)</sup>, V.A. Dravin<sup>5)</sup>, V.G. Ralchenko<sup>1, 6)</sup>

<sup>1)</sup>Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, jane50@list.ru

<sup>2)</sup>Bauman Moscow State Technical University, 5 2nd Bauman str., 105005 Moscow, Russia, vdv2010@bk.ru

<sup>3)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,

1 pl. Vvedenskogo, 141190 Fryazino, Russia, alex-khomich@mail.ru

<sup>4)</sup>Moscow State University, 1 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

<sup>5)</sup>Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii ave., 117924 Moscow, Russia, roma@lebedev.ru

<sup>6)</sup>Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China, vg\_ralchenko@mail.ru

Single- and multilayered micro- and nanocrystalline diamond coatings (DC) were deposited in microwave plasma from mixtures of methane-hydrogen and methane-hydrogen-nitrogen on WC-6%Co substrates. To improve adhesion and block the diffusion of cobalt from the substrate, multilayer and gradient buffer layers from tungsten and heavy metals, deposited in microwave plasma silicon carbide layers, and implantation of titanium ions were used. The optimal technological regimes for modifying substrate properties and deposition of DC are determined based on the results of tests of mechanical and thermophysical properties of DC on WC-6%Co substrates.