

**Fuming Deng, Cen Hao, Zhenhai Guo, Shuang Wang,
Xiang Bo, Zhiyan Zhao**

Institute of Super-hard Cutting Tool Materials,
China University of Mining and Technology, Beijing, PR China
*dfm@cumtb.edu.cn

Вплив карбонізації філаментів на CVD- алмазні товсті плівки, виготовлені методом HFCVD

CVD-метод з гарячою ниткою розжарювання (філаментом) має багато переваг – просте обладнання, легкість експлуатації, низькі витрати. Це робить його методом, що найбільш широко використовують при отриманні товстих алмазних плівок. У роботі філамент з танталу використовували в апараті хімічного осадження із парової фази для карбонізації при різній температурі протягом різного часу, експерименти із осадження проводили на молібденовій підкладці. SEM- та EDS-методи використовували для спостереження за морфологією поверхні й аналізу компонентів карбонізованого філаменту і підкладки. Результати дослідження показали, що тривалість часу карбонізації може поліпшити щільність осадження товстої алмазної плівки, адгезія алмазної плівки також збільшилася. Електричний опір філаменту після карбонізації може бути використаний як критерій для визначення того, чи є він повністю карбонізованим чи ні.

Ключові слова: хімічне осадження з парової фази, філамент, товста алмазна плівка, карбонізація, SEM, щільність зародкоутворення алмазу.

ВСТУП

Алмаз має дуже високу твердість і зносостійкість, його чудові механічні властивості сприяють його широкому застосуванню в галузі механічної обробки [1]. Практичне застосування алмазної плівки, отриманої методом хімічного осадження з парової фази (англ. Chemical vapor deposition, CVD), поділяється на її використання як звичайної алмазної плівки і товстої алмазної плівки. CVD алмазна плівка зазвичай наноситься безпосередньо на поверхню карбідної підкладки, тому поліпшення адгезії між плівкою і підкладкою все ще є предметом подальшого дослідження [2–6]. Окрема товста алмазна плівка може бути нанесена на потрібну підкладку за допомогою технології пайки, що усуває недоліки, які пов'язані з тим, що міцність з'єднання між CVD алмазною плівкою і підкладкою важко задовольнити виробничим вимогам до інструментів. Саме тому діапазон застосування CVD товстої алмазної плівки в інструментах для механічної обробки розширено [7–10].

Виготовлення алмазної плівки методом CVD з гарячою ниткою розжарювання (філаментом) є простим і недорогим, його можна використовувати для отримання товстої алмазної плівки у великих обсягах як основний метод для застосування у виробництві [11–14]. Загальна товщина товстих алмазних плівок, що утворюються методом CVD з гарячим філаментом, може досягати сотень мікрон або навіть сантиметрів, тому час осадження є тривалим. Фак-

тором, що визначає час осадження, є термін служби філаменту, тому продовження терміну експлуатації філаменту є однією з ключових задач технологій приготування товстої алмазної плівки [15–19]. Карбонізація філаменту не тільки впливає на термін його служби, але також збільшує щільність зародкоутворення алмазу і зменшує забруднення матеріалу філаменту від зразка, що є найбільш критичною і ефективною перевагою карбонізації філаменту. Тому дослідження впливу карбонізації філаменту на CVD товсту алмазну плівку має велике значення [20–22]. У нашій роботі танталовий дріт, що містить 10 %* вольфраму [23], було відібрано для карбонізації в одноступеневому HFCVD апараті та для зародкоутворення на підкладці. Морфологію філаменту після карбонізації та швидкість зародкоутворення на поверхні підкладки спостерігали за допомогою растрового (сканувального) електронного мікроскопа (Scanning electron microscope (SEM)).

ЕКСПЕРИМЕНТ

Підкладкою, що використовували в цьому експерименті, був диск з молибдену, діаметром 114×25 мм. Перед осадженням підкладку очищали дезактиваційним порошком, після чого шліфували алмазним порошком з частинками розміром 5 мкм протягом 30 хв і, нарешті, очищали розчином ацетону протягом 15 хв. Танталові дроти діаметром 0,5 мм, що містили 10 % вольфраму, використовували як гарячі філаменти. Їх шліфували і заздалегідь вирівнювали наждачним папером, після чого очищали ацетоном. Філаменти спочатку карбонізували з використанням ацетону як джерела вуглецю, а потім наклеювали на підкладку в одноступеневому апараті хімічного осадження з парової фази. Поперечний переріз вуглецевого філаменту спостерігали за допомогою SEM, а також було проведено аналіз спектру EDS. У той же час, спостереження SEM було використано для аналізу зародкоутворення алмазу на поверхні підкладки. Експериментальні параметри карбонізації філаменту і процесу зародкоутворення матриці наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри карбонізації філаменту та зародження CVD товстих плівок

Параметри	Процес карбонізації філаменту	Процес росту зародкоутворення
Потік водню, мл/хв	900–1200	1000–1400
Співвідношення вуглеводнів, %	8	6
Температура розжарювання, °C	2000–2200	2200
Температура підкладки, °C	100–500	800
Фоновий вакуум, кПа	1–4	1–4
Робочий тиск, кПа	4	4
Розмір філаменту і підкладки, мм	20–30	5
Час, хв	10–1800	5

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

SEM-спостереження карбонізованого філаменту

Процес карбонізації філаменту тісно пов'язаний з матеріалом філаменту, температурою карбонізації, концентрацією джерела вуглецю, робочим тис-

* Тут і далі склад матеріалів приведено у % (за масою).

ком та іншими факторами під час CVD-процесу. На рис. 1 показано морфологію танталового дроту, карбонізованого при 2000–2200 °С, співвідношення вуглець-водень становило 8 %, тиск робочого газу – 4 кПа. Видно, що після карбонізації філамент має очевидну шарувату структуру. Результати аналізу спектру енергії щодо відповідного положення кожного шару (рис. 1, б) на локальній збільшеній карті показано на рис. 2 і в табл. 2. Видно, що відсотковий вміст атомів вуглецю у нитці поступово зменшується від поверхні до середини філамента, а вміст атомів танталу поступово збільшується, поверхневий шар є повністю вуглецевим і не містить компонентів філамента, що свідчить про те, що процес карбонізації філамента пройшов через $Ta \rightarrow Ta_2C \rightarrow TaC$, тоді як на поверхні утворюється шар вуглецю. На рис. 3 показано фотознімки поперечного перерізу філаментів при різному часі карбонізації. Видно, що товщина шару вуглецю збільшується зі збільшенням часу карбонізації, а діаметр поверхні поділу Ta_2C/Ta і TaC/Ta_2C поступово зменшується. Під час прогресування карбонізації Ta і Ta_2C зникають, залишаючи лише TaC , що відповідало висновкам Takahiro [24]. Поперечний переріз танталового дроту при різній температурі карбонізації також спостерігали за допомогою SEM (рис. 4). З рис. 4 випливає, що за температури карбонізації,

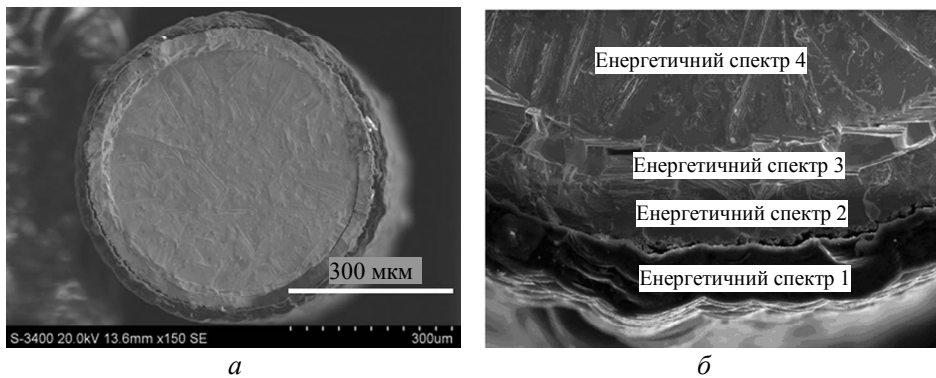


Рис. 1. SEM-зображення поверхні руйнування цілої (а) і частини (б) філамента з танталу після карбонізації.

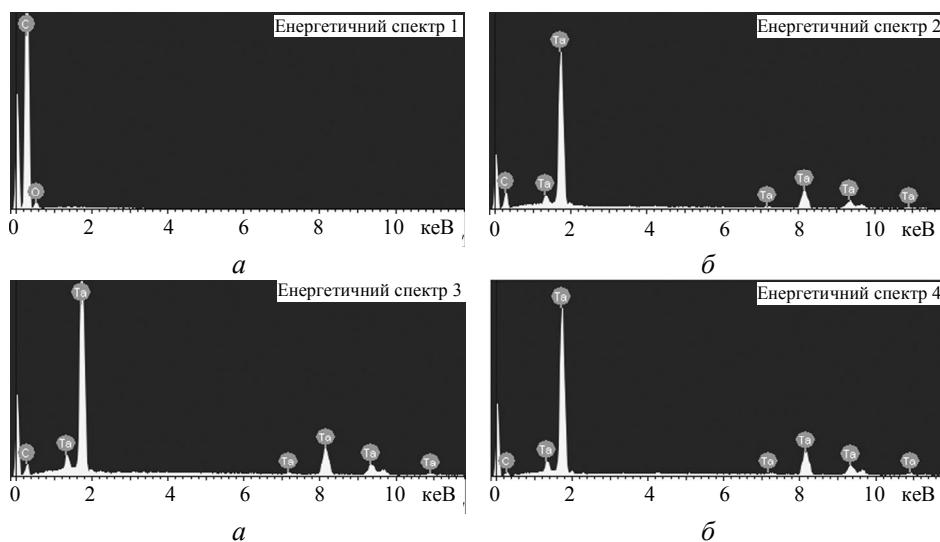


Рис. 2. EDS-спектри у різних шарах філамента з танталу після карбонізації.

що перевищує 2400 °С, поверхня карбонізованого танталового дроту має гладку поверхню, а не покриття з вуглецю. Тому можна зробити висновок, що поява шару вуглецю пов'язана з дифузією вуглецю в тантал і змінюється в залежності від температури. Зі збільшенням температури дифузія вуглецю в танталовому дроті прискорюється і може не накопичуватися на його поверхні.

Таблиця 2. Склад (ат. %) елементів у різних шарах філаменту з танталу після карбонізації

Елемент	Карта 1	Карта 2	Карта 3	Карта 4
C	94,11	82,5	70,32	40,12
O	5,89			
Ta		17,5	29,68	59,88
Загальна кількість	100,0	100,0	100,0	100,0

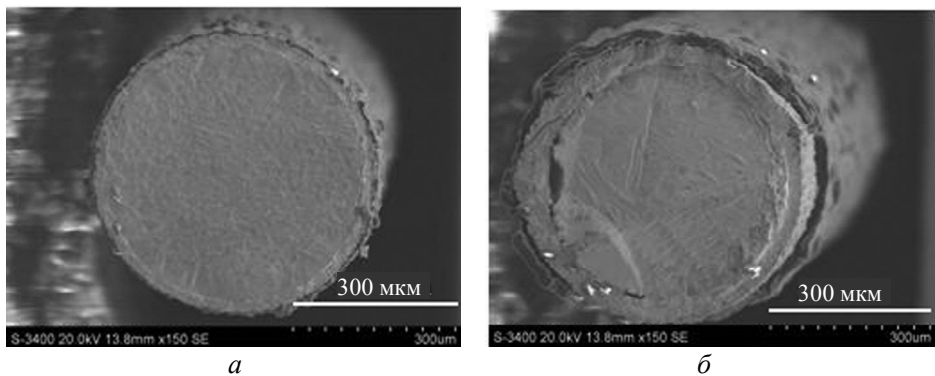


Рис. 3. SEM-зображення поверхні руйнування філаментів із танталу після карбонізації при 10 (а) та 30 (б) хв.

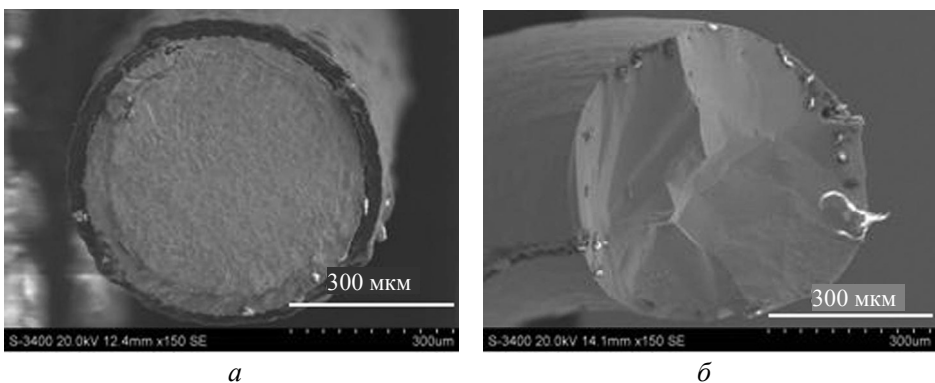


Рис. 4. SEM-зображення поверхні руйнування філаментів із танталу за температури карбонізації 2000–2200 °С за 1 год (а) та 2400–2500 °С протягом 3 год (б).

Критерії повної карбонізації філаменту

Зміну опору філаменту в процесі карбонізації можна виміряти за допомогою дослідження *in situ*, опір можна обчислити за законом Ома $R = U/I$, напругу живлення U та струм I під час процесу карбонізації філаменту можна

виміряти відповідно [25]. На рис. 5 показано залежність між опором танталового дроту і часом карбонізації. На початку карбонізації опір філамента різко зріс і досягнув максимального значення приблизно на 30-й хвилині. Із продовженням карбонізації філамента його опір почав знижуватися. Коли час карбонізації становив 200 хв, опір філамента став стабільним і не змінювався. Існує певна залежність між карбонізацією філамента і концентрацією джерела вуглецю. Зі збільшенням концентрації джерела вуглецю швидкість карбонізації філамента прискорюється, а час, необхідний для досягнення достатньої карбонізації (опір, як правило, є постійним), скорочується, і крива трохи зміщується вліво. Явище, при якому опір філамента змінюється з часом карбонізації, головним чином пов'язане зі зміною $Ta \rightarrow Ta_2C \rightarrow TaC$, різним опором металу танталу і відповідних карбонізованих продуктів. Питомий опір танталу становив $12,5 \Omega\text{-см}$, $Ta_2C - 80,0 \Omega\text{-см}$, а $TaC - 25,0 \Omega\text{-см}$. Коли карбонізація танталового дроту знаходилася на початку процесу (до 30 хв), вуглець і гарячий філамент вступали в пряму реакцію і карбонізація була дуже інтенсивна, тим самим збільшувався опір; через 30 хв опір філамента поступово зменшувався, що вказувало на те, що Ta_2C почав змінюватися на TaC ; на 200-й хвилині опір філамента не змінюється, а залишається постійним, що свідчить про те, що перехід Ta_2C в TaC було завершено. Таким чином, можна розцінювати зміну опору філамента як важливе свідчення того, чи є філамент повністю карбонізований, чи ні.

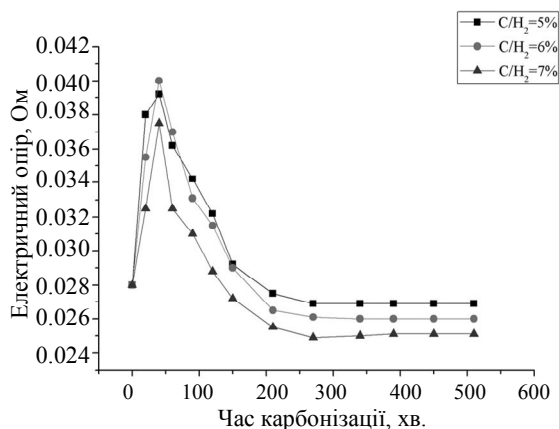


Рис. 5. Зміна електричного опору філамента з танталу з часом карбонізації.

Початкова температура карбонізації філамента не може бути занадто високою, інакше це прискорить розчинення вуглецю у середині філамента, що зробить розширення об'єму філамента занадто швидким, внаслідок чого з'являться більше мікротріщин, це призведе до передчасного руйнування філамента, а таким чином, термін служби філамента скоротиться. Зазвичай, якщо необхідно, щоб філамент був повністю карбонізованим і мав більший термін експлуатації, потрібно поступово збільшувати температуру філамента, тобто щоразу через регулювання температури філамента добиватися стійкості філамента до постійного стану, поки його температура не досягне робочого рівня ($2200 \text{ }^\circ\text{C}$). Таке регулювання температури може зробити об'ємне розширення філамента сталим під час процесу карбонізації, що дозволить не тільки уникнути розриву філамента, але й збільшити вихід гарячих електронів, щоб збільшити швидкість росту алмазу і продовжити термін експлуатації філаментів.

Вплив карбонізації філамента на зародкоутворення алмазу

На рис. 6 показано взаємозв'язок між часом карбонізації філамента і щільністю алмазних ядер на внутрішній кремнієвій підкладці за 5 хв. Специфічними параметрами зародження алмазу є температура філамента – 2200 °С, співвідношення С/Н – 4~6 %, температура підкладки – 800 °С, тиск – 4 кПа, потужність осадження – 16 кВт. Через різний термін карбонізації філамента щільність зародкоутворення алмазу, отримана за один і той же час осадження, сильно відрізняється. На рис. 6 видно, що щільність осадження алмазу зростає з часом карбонізації за геометричною прогресією. В реальному експериментальному процесі, з врахуванням охорони навколишнього середовища, якості філамента і експериментального зразка, вибраний час карбонізації філамента становить 120 хв.

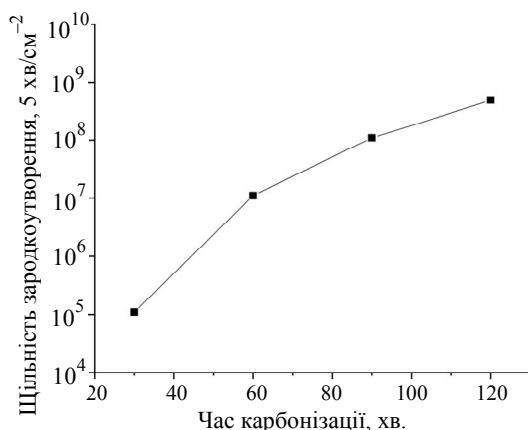


Рис. 6. Зміни щільності зародження алмазу протягом 5 хв з часом карбонізації філамента з танталу.

На рис. 7 представлено SEM-знімок зародкоутворення алмазу на кремнієвій підкладці під час процесу осадження для різного часу карбонізації філаментів відповідно до рис. 6. Як видно, зі збільшенням часу карбонізації філаментів швидкість зародкоутворення алмазу різко зростала.

На рис. 8 показано зростання зародкоутворення алмазу для карбонізованих і некарбонізованих філаментів за однаковими параметрами нуклеації. Видно, що щільність осадження алмазу досягає 108 см⁻² за 5 хв після двогодинної карбонізації, але філамент, що не карбонізували, протягом 5 хв не сприяє зародкоутворенню алмазу.

Експериментальні дані показують, що довга карбонізація філаментів, ймовірно, сприятиме зародкоутворенню алмазу, скорочує період часу зародкоутворення алмазу, внаслідок чого щільність осадження алмазу зростає за геометричною прогресією. Це може бути пов'язано зі збільшенням випромінювання електронів після карбонізації. Площа поверхні філамента зросла вдвічі через карбонізацію, волокноподібні мікротріщини, що з'являються на поверхні філамента, також збільшують площу поверхні філамента, зменшують функцію роботи електронів, збільшуючи тим самим кількість гарячих електронів, що випромінюються з поверхні філамента. Ці гарячі електрони можуть не тільки стимулювати утворення атомного водню і утворення попередника СН³⁺ в алмазі, але й бомбардують поверхню підкладки, модифікують мікроструктуру поверхні підкладки, сприяють зародженню алмазу, гальмують

утворення графіту. Отже, карбонізація філамента може скоротити період зародкоутворення алмазу, збільшити щільність зародження і це означає, що ТаС, що утворюється в процесі карбонізації, може виробляти більше тепла і атомного водню, ніж сам дріт із танталу. Зрозуміло, що чим вище ефективність карбонізації філамента, тим вища ефективність розкладання реакційного газу і тим скоріше утворюються атомна воднева та метилова групи, і менша ймовірність того, що метилові групи будуть захоплені філаментом. В результаті період зародкоутворення алмазу буде коротшим, а щільність зародкоутворення буде більшою.

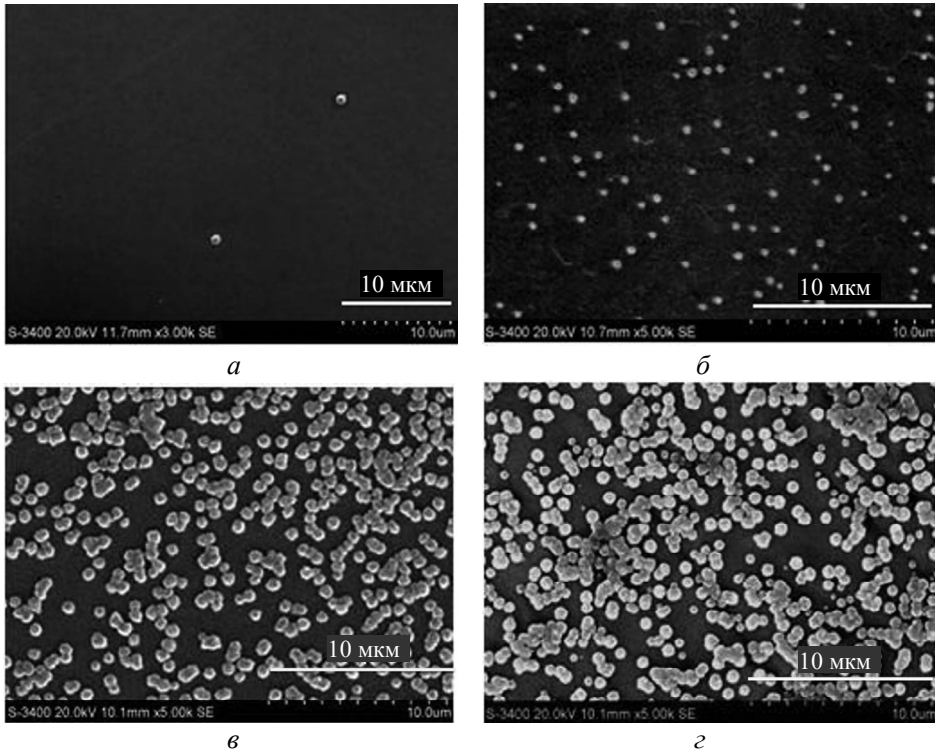


Рис. 7. SEM-зображення зародкоутворення і росту алмазу через 5 хв після часу карбонізації 30 (а), 60 (б), 90 (в) і 120 (г) хв.

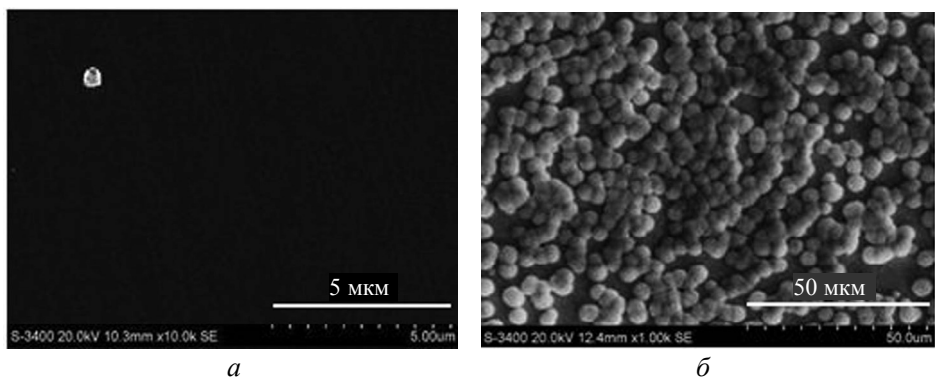


Рис. 8. SEM-зображення алмазу після зародження протягом 5 хв з використанням філаментів без карбонізації (а) та з карбонізацією протягом 2 год (б).

Карбід танталу, у порівнянні з танталом, має високу температуру плавлення, високу твердість, високу електропровідність і теплопровідність, хорошу хімічну стійкість, тому карбонізований філамент є більш стабільнішим при високій температурі і термін його служби значно збільшується. Оскільки він є єдиним джерелом енергії в експерименті, то сприяє високій ефективності використання електроенергії.

Вплив карбонізації філаментів на дію адгезії алмазів

На рис. 9 приведено електронні мікроснімки адгезії на плівці, отримані методом інденування в різні періоди карбонізації. Експерименти проводили на філаментах з різним часом карбонізації при осадженні алмазної плівки і з однаковими параметрами процесу осадження. Видно, що зі збільшенням часу карбонізації філамента зростає щільність алмазного ядра, заглиблення змінюється від глибокого до мілкого, а властивість адгезії алмазної плівки поступово покращується. Чим довший час карбонізації філамента, тим більш достатньою є його карбонізація, тому чим вище щільність зародкоутворення алмазу на підкладці, тим сприятливіше утворення суцільної і рівномірної алмазної плівки, тим вища якість формування плівки, і тим вища міцність з'єднання основи плівки з підкладкою. В результаті цього при інденуванні розмір і глибина відбитка зменшуються.

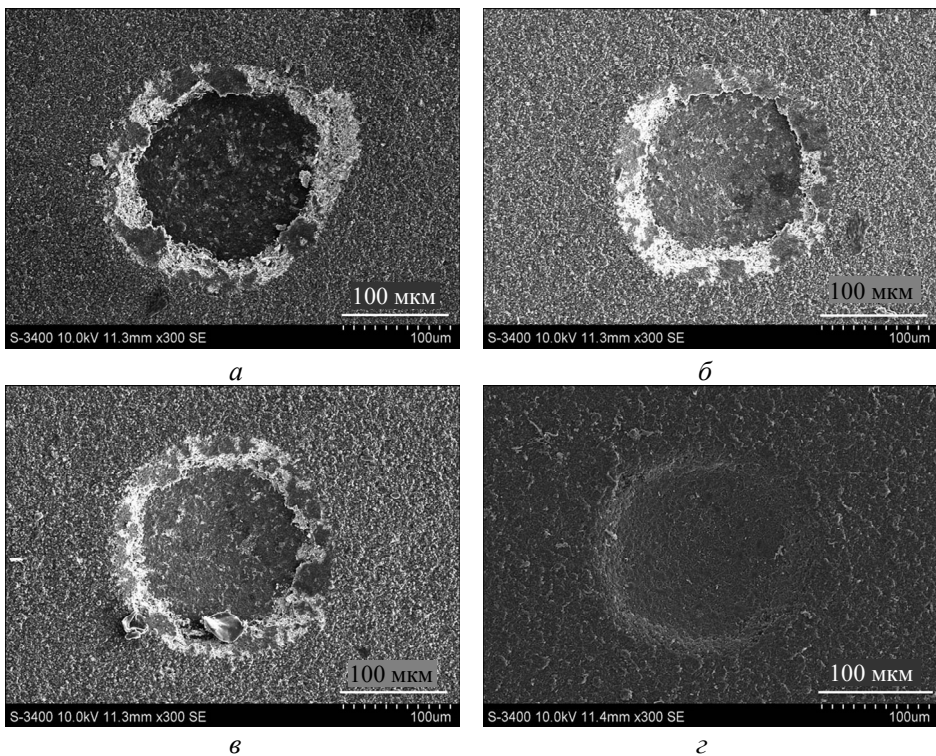


Рис. 9. Морфологія інденування осаджених алмазних плівок при різному часі карбонізації: 30 (а), 60 (б), 90 (в), 120 (г) хв.

ВИСНОВОК

Під час карбонізації танталового дроту проходить процес дифузії $Ta \rightarrow Ta_2C \rightarrow TaC$, а площа поверхні є полікарлетним шаром. Виникнення шару

вуглецю пов'язане з температурою філамента. Температура зростає, швидкість дифузії вуглецю прискорюється і він не накопичується на поверхні танталового дроту.

Зміна опору філамента є важливим свідченням того, чи є філамент повністю карбонізованим, чи ні. Коли карбонізація філамента достатня, опір залишається постійним. Поступове підвищення температури філамента може продовжити термін його експлуатації.

Зі збільшенням часу карбонізації філамента щільність зародкоутворення алмазу на поверхні матриці збільшується за геометричною прогресією, також зростає адгезія алмазної плівки.

Fuming Deng, Cen Hao, Zhenhai Guo, Shuang Wang, Xiang Bo,
Zhiyan Zhao

Institute of Super-hard Cutting Tool Materials,

China University of Mining and Technology, Beijing, PR China

Effects of carbonization of filaments on CVD diamond thick
films prepared by HFCVD method

Hot filament CVD method has many advantages such as simple equipment, easy operation and low expenses, which make it the most widely used method in industrial producing diamond thick film. In this paper, tantalum filament is used in the hot filament chemical vapor deposition apparatus to carbonize under different temperature for different time, then nucleation experiments are carried out on molybdenum substrate. SEM and EDS are used to observe the surface morphology and analyze the components of the carbonized filament and substrate. The results show that lasting the carbonization time can improve the nucleation density in preparing diamond thick film, the adhesion of the diamond film also increases. Electrical resistance of the filament after carbonization can be used as a criterion to determine whether it is fully carbonized or not.

Keywords hot filament chemical vapor deposition, diamond thick film, filament carbonization, SEM, nucleation density

1. Dai D., Zhou K. Deposition preparation technology and application of diamond film. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
2. Xiong C. Study on pathway and performance improvement of film-based bonding force of diamond coated tools. South China University of Technology, 2018.
3. Xiong C., Li L., Su D., Peng J. Effect of pretreatment on the quality and bond strength of diamond films. *Surface Technology*. 2018. Vol. 47, no. 1. P. 203–210.
4. Ma Y. Research progress on the improvement of bond strength between film stress and diamond-like carbon film. *Chem. Management*. 2014. Vol. 15. P. 60–62.
5. Haubner R., Lindlbauer A., Lux B. Diamond deposition on chromium, cobalt and nickel substrates by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond Relat. Mater.* 1993. Vol. 2, no. 12. P. 1505–1515.
6. Haubner R., Lux B. On the formation of diamond coatings on WC/Co hard metal tools. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1996. Vol. 14, no. 1–3. P. 111–118.
7. Deng F., Li W., Qi Z., Li Y. On the development of wear and tool materials of CVD diamond thick films. *Mater. Sci. Eng.* 2001. Vol. 74. P. 103–106.
8. Qu X., Zhang L., Wu M., Ren S. Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011. no. 3. P. 189–197.
9. Zhang J., Ren Z., Bi D., Zhang D., Qi Z., Yu H., Ren W. Preparation methods and application prospects of diamond thick films. *Henan Sci. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 30–33.
10. Deng F., Yu Q., Li W. et. al. Experimental study on cutting performances of CVD diamond thick film cutters. *Tool Engineering*. 2002. no. 3.
11. Chen Z. Preparation of large-area diamond thick film by hot filament CVD. Hunan University, 2011.

12. Deng F., Zhao Z., Lu X., Li W. Preparation of large-area high-quality self-supporting diamond thick film by hot filament CVD. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 1, no. 4. P. 1–5.
13. Xiong J., Wang J., Wang C., Xing W., Xie P., Pi H., Wu B. Preparation of large-area diamond thick film by hot filament CVD method. *J. Wuhan University Technol.* 2008. Vol. 1. P. 80–82.
14. Ristić G.S., Ž.D. Bogdanov, Zec S., Romčević N., Dohčević-Mitrović Z., Miljanić Š.S. Effect of the substrate material on diamond CVD coating properties. *Material Chemistry and Physics.* 2003. Vol. 80. P. 529–536.
15. Li S., Zhang Z., Zhuang Z. Study on homoepitaxial diamond single crystal by pyrolytic CVD method. *J. Shanghai Jiaotong University.* 1992. Vol. 26, no. 3. P. 73–79.
16. Schwarzkopf P., Kieffer R. Refractory hard metals. New York: The Magmillam Company, 1953. 118 p.
17. Schafer L, Satter M, Klages C P. Application of diamond films and related materials. Elsevier: Science Publishers, 1991. 453 p.
18. Sun X., Zhou L., Li Y., Yu X. Research status and improvement of filaments for diamond films deposited by hot filament CVD. *Powder Metall. Industry,* 2005. Vol. 6. P. 26–32.
19. He X., Zhang Z., Shen H., Li G. Structural changes of tungsten and filaments after carbonization and their effects on diamond film formation quality. *J. Shanghai Jiaotong University.* 1995. Vol. 5. P. 80–86.
20. Wheeler J. A. Diffusion in body-centered cubic metals. Gatlinburg (Tennessee). *Int. Conf. on Diffusion in Body-Centered Cubic Materials,* 1964. 285 p.
21. Okoli S, Haubner R, Lux B. Carborization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition. *Surf. Coat. Technol.* 1991. Vol. 47, nos. 1–3. P. 585–599.
22. Gao Q., Lin D. Exploration of the physical mechanism of diamond film growth on a substrate with strong carbide forming elements. *Acta Phys. Sinica.* 1992. Vol. 41, no. 5. P. 798–803.
23. Zhenhuan C. The preparation and research on large area diamond thick films deposited by hot filament chemical vapor deposition. Hunan University, 2011. P. 23–25.
24. Tsutsumoto T. Improvement of Ta filament for diamond CVD. *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 317. P. 371–375.
25. Sun X., Zhou L., Li Y. Research and improvement of filaments for deposition of diamond thin films. *Powder Metallurgy Industry.* 2005. Vol. 6. P. 26–32.

Надійшла до редакції 12.03.19

Після доопрацювання 12.03.19

Прийнята до опублікування 08.01.20