

УДК 54.057

## ГАЗОСТРУЙНЫЙ MPCVD СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ РАЗЛИЧНОГО МАТЕРИАЛА

А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин  
*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН*

Представлены результаты экспериментального исследования возможности нанесения алмазных покрытий на подложки из различных материалов новым газоструйным методом с СВЧ-активацией газов – прекурсоров. Описана разработанная экспериментальная установка для нанесения алмазных покрытий. Алмазные покрытия осаждены на подложки из молибдена, кремния с окисной пленкой или карбида кремния на поверхности, карбида вольфрама, нитрида титана, плавленого кварца и на алмазный кристалл. В условиях высоких температур и больших тепловых потоков к подложке удалось обеспечить ее целостность благодаря использованию специально разработанной конструкции подложкодержателя. Полученные образцы алмазных покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и в настоящее время проходят испытания в условиях, требуемых для различных приложений.

*Ключевые слова:* газоструйное осаждение, алмазные покрытия, СВЧ-активация, кристаллическая структура, спектры комбинационного рассеяния

DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-7-19

### 1. Введение

CVD-осаждение (Chemical vapor deposition) алмаза представляет собой совокупность физико-химических процессов, а именно: диссоциация водорода и углеводородного носителя с образованием радикалов-предшественников алмаза, их транспорт к поверхности, нуклеация – зарождение на поверхности центров формирования алмаза и рост с образованием сплошной поликристаллической алмазной пленки толщиной от единиц до сотен мкм. Рост термодинамически неустойчивой алмазной  $sp^3$ -фазы, формирующейся на поверхности подложки, сопровождается одновременным зарождением устойчивой графитной  $sp^2$ -фазы. Наличие атомарного водорода стабилизирует рост алмаза благодаря тому, что скорость травления алмазной  $sp^3$ -фазы углерода атомарным водородом гораздо ниже скорости травления  $sp^2$ -углерода. В конечном итоге при правильном подборе определяющих параметров процесса (соотношения атомарного водорода и углеродсодержащей компоненты, температуры подложки) формируется алмазная структура хорошего качества [1–3].

Высокая твердость и теплопроводность, износостойкость и химическая инертность являются ключевыми свойствами алмаза [4, 5], поэтому покрытия из поликристаллического алмаза могут быть использованы в теплоотводах [6, 7], режущих инструментах [8] и для нанесения защитного слоя. По среднему размеру алмазных зерен поликристаллические алмазные материалы классифицируются как микрокристаллические, нанокристаллические и ультрананокристаллические [9].

---

Работа выполнена в рамках государственного задания (бюджетный грант № 121031800218-5).

© 2023 Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б.

Пленки и толстые пластины высококачественного микрокристаллического алмаза обладают высокой теплопроводностью и низким оптическим поглощением. Поэтому они предпочтительны для различных радиаторов [10] и других устройств. Нанокристаллический алмаз состоит из алмазных зерен размером 10...100 нм и характеризуется пониженной кристалличностью и более высокой концентрацией неалмазных фаз по сравнению с микрокристаллическим [11]. Однако такие пленки обладают малым коэффициентом трения в сочетании с относительно высокой твердостью и поэтому используются при формировании износостойких инструментов [12]. Ультрананокристаллические покрытия широко используются в качестве биосовместимых защитных покрытий [13], а азотсодержащие – для изготовления электрохимических и терморегулирующих приложений [14]. Формирование алмазного покрытия, адаптированного для потребителя, требует разработки различных методов синтеза алмаза, а также использования материалов подложки, подходящих для требуемых условий.

В соответствии с этим группа под руководством академика РАН А.К. Реброва занимается развитием газоструйного метода синтеза алмазов, позволяющего перейти от низкоскоростного диффузионного процесса переноса «строительного» материала к подложке к струйному переносу. На начальном этапе исследовались возможности горячепроволочной активации газов-предшественников [15–17]. Накопленный опыт был использован для развития газоструйной модификации метода MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) с активацией газов-предшественников в СВЧ-разряде [18–22]. Показана возможность достижения таким методом больших скоростей синтеза алмаза из метановодородной смеси [20] и смеси метана, водорода и аргона [22].

Ряд работ [23–26] был посвящен исследованию возможностей применения метода для создания алмазных покрытий со специальными свойствами.

В настоящей работе представлены результаты газоструйного MPCVD осаждения алмазных покрытий на подложках из различного материала.

## 2. Материалы и методы

На рис. 1 представлена схема установки для MPCVD синтеза алмазных покрытий. В вакуумной камере расположены реактор (разрядная камера) и камера осаждения с подложкой. Геометрия и размеры разрядной камеры выбраны из соображений достижения резонансных условий СВЧ-разряда. В атмосферной части находится магнетрон для генерации СВЧ-излучения (2,45 ГГц). Разрядная камера отделена от камеры осаждения коническим соплом, направленным острием в разрядную камеру. СВЧ-разряд образует плазменное облако, «привязанное» к острию сопла, где происходит активация подаваемых водорода и углеродсодержащего газа. Перепад давления на сопле обеспечивает сверхзвуковое истечение из сопла с последующей доставкой активированных компонент к подложке. Магнетрон отделен от вакуумной части герметичной диэлектрической вставкой.

Для нанесения качественного алмазного покрытия необходимо обеспечить малые градиенты параметров активированного газа у подложки и температуры поверхности подложки.

Контактное тепловое сопротивление между подложкой и твердой поверхностью подложкодержателя может быть большим и неравномерным по площади. Для устранения этого подложка «ложится» на расплав металла и благодаря этому снижается контактное тепловое сопротивление и выравнивается поле температуры поверхности подложки. Более подробное описание конструкции подложкодержателя приведено в [27].

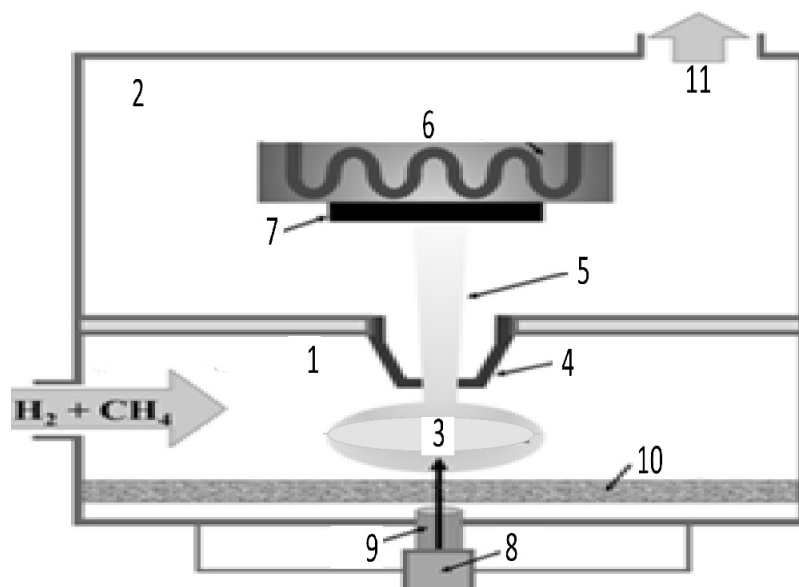


Рис. 1 – Схема установки для MPCVD синтеза алмазных покрытий:

1 – разрядная камера (реактор); 2 – камера осаждения; 3 – СВЧ-разряд; 4 – сопло; 5 – струя активированного газа; 6 – подложкодержатель; 7 – подложка (мишень); 8 – магнетрон; 9 – волновод; 10 – диэлектрическая вставка; 11 – вакуумная откачка

Fig. 1 – Installation diagram for MPCVD synthesis of diamond coatings:

1 – is a discharge chamber (reactor); 2 – is a deposition chamber; 3 – is a microwave discharge; 4 – is a nozzle; 5 – is an activated gas jet; 6 – is a substrate holder; 7 – is a substrate (target); 8 – is a magnetron; 9 – is a waveguide; 10 – is a dielectric insert; 11 – is vacuum pumping

Отметим, что в представленных экспериментах стимуляция зародышеобразования алмаза нанесением на подложку дополнительных центров нуклеации не проводилась.

Использованы различные материалы подложек: кремний, кремний с нанесенным на поверхность тонким слоем карбида кремния или окиси кремния, плавленный кварц, молибден, нитрид титана, карбид вольфрама, алмаз. Размер подложек составлял 12×12 мм, толщина – от долей до полутора миллиметров. Различные материалы подложек выбирались из соображений перспективности их использования для различных возможных приложений, в том числе описанных выше.

Эксперименты были выполнены с использованием оборудования УНУ ВГК ИТ СО РАН (уникальной научной установки вакуумного газодинамического комплекса Института теплофизики СО РАН). Полученные образцы алмазных покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света в центрах коллективного пользования ИИХ СО РАН и ИФП СО РАН.

### 3. Результаты и их обсуждение

Осаждение алмазных покрытий на подложки из различных материалов осуществлялось на описанной выше установке MPCVD при расходах водорода 8...10 н.л/мин, концентрации метана 1 %, давление в реакторе и камере осаждения поддерживалось с перепадом, обеспечивающим сверхзвуковое истечение активированного газа из сопла, расстояние срез сопла – подложка 25 мм, температура подложки около 950 °С.

На рис. 2 представлены СЭМ фотографии алмазных покрытий на алмазном кристалле с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Алмазный кристалл получен осаждением при высоких давлениях в Институте геологии и минералогии СО РАН. Алмазная подложка была использована для проверки возможности эпитаксиального осаждения алмаза газоструйным методом. Такая возможность позволила бы синтезировать монокристаллы и управлять содержанием в них примеси, что особенно важно для электроники и некоторых оптических применений.

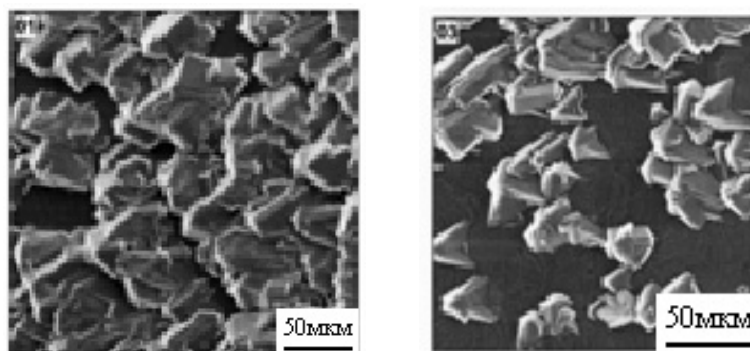


Рис. 2 – СЭМ фотографии поверхности осажденной пленки на алмазной подложке

Fig. 2 – SEM photos of the surface of the deposited film on a diamond substrate

Проведенные исследования показали, что рост алмазного покрытия при использовании газоструйного метода происходит с такой большой скоростью, что на образующихся алмазных поверхностях зарождаются новые кристаллы при одновременном росте этой поверхности. Таким образом, эпитаксиальное осаждение алмаза данным методом реализовать не удалось. Однако эти результаты показывают возможности метода, в частности возможность наращивания поликристаллического алмаза на кристалл.

Из представленных на рис. 3 СЭМ фотографий алмазных структур, полученных на молибденовой подложке газоструйным методом, видна характерная структура покрытия с квадратными основаниями кристаллов алмаза. Параметры осаждения: расход водорода 10 н.л/мин, концентрация метана 1 %, расстояние срез сопла – подложка 25 мм, температура подложки около 950 °С. На рис 3, а – СЭМ фотография покрытия, полученного за 3 часа, на рис 3, б – за 15 мин. Время осаждения выбрано из практических соображений получения качественного СЭМ снимка (15 мин) и получения сплошного покрытия (3 часа). Соответственно, за большее время получено сплошное покрытие в сравнении с отдельными кристаллами справа. На приведенном спектре КРС (рис. 3, в) линия алмаза четко выражена, рост интенсивности на спектре правее алмазной линии обусловлен флуоресценцией аморфного углерода.

Алмазное покрытие на кремниевой подложке, полученное за время 15 мин (рис. 4), состоит из отдельных конгломератов кристаллов. На спектре КРС ярко выражена линия алмаза и слабо – флуоресценция примесей неалмазного углерода. Наличие окисной пленки на поверхности кремния не повлияло на структуру, кристалличность и скорость осаждения алмаза.

Кристаллические структуры алмаза и карбида кремния близки. Поэтому поверхность кремниевой подложки обычно карбидизируют для получения однородного алмазного покрытия с хорошей адгезией. Карбидизацию подложек, исполь-

зуемых в наших экспериментах, осуществляли с помощью ионной имплантации в Институте полупроводников СО РАН. Кроме того, карбидизация осуществлялась непосредственно при осаждении алмазного покрытия, поскольку в активированном газе присутствуют углеродсодержащие радикалы. На рис. 5 представлены СЭМ изображения таких покрытий. Представлены снимки разных участков покрытия. Кристаллическая структура хорошо видна, размеры кристаллов около 10 мкм. Такие покрытия предполагается использовать для теплоотвода от микроэлектронных устройств. Опытные образцы таких устройств в настоящее время находятся в стадии изготовления совместно с Институтом полупроводников СО РАН.

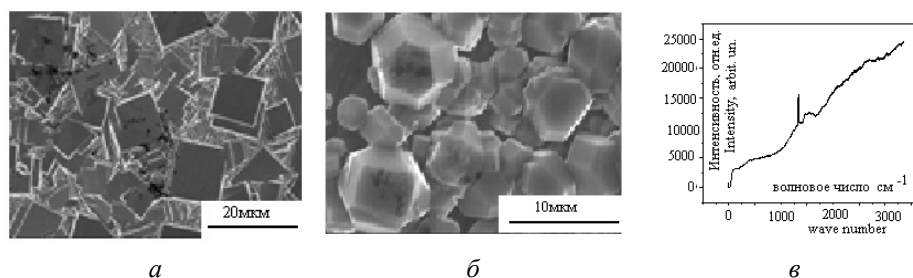


Рис. 3 – Алмаз на молибдене:  
а, б – СЭМ фотографии; в – КРС спектр покрытия

Fig. 3 – Diamond on molybdenum:  
а, б – SEM photo; в – Raman spectrum of coverage

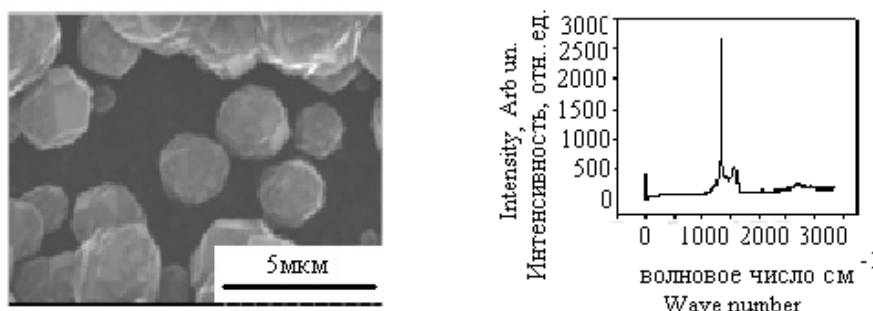


Рис. 4 – Алмаз на кремниевой подложке (СЭМ фотография и КРС спектр)  
Fig. 4 – Diamond on a silicon substrate (SEM photo and Raman spectrum)

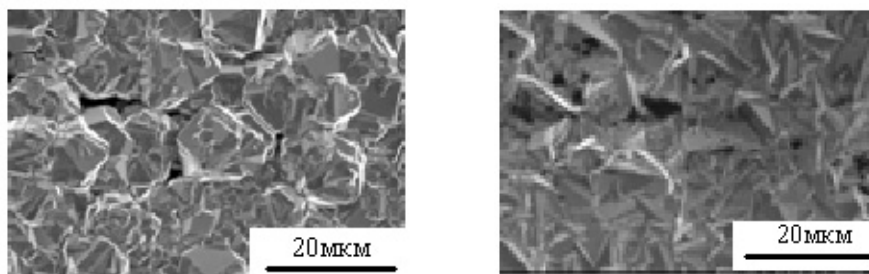


Рис. 5 – Алмаз на карбиде кремния  
Fig. 5 – Diamond on silicon carbide

На рис. 6 представлено СЭМ изображение алмазного покрытия, полученного на кремниевой карбидизированной поверхности из метановодородной смеси с добавкой около 12 % аргона. Благодаря добавке аргона температура активации в разрядной камере повысилась примерно на 500 °С, что привело к большей диссоциации водорода и соответственно интенсифицировало процесс синтеза алмаза. На рис. 6 видны мелкие зарождающиеся кристаллы алмаза на уже образовавшихся кристаллах, благодаря чему образуется ветвистая кристаллическая структура.

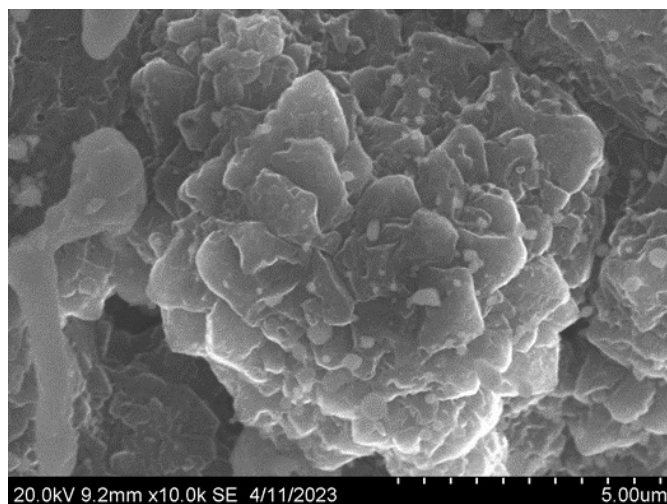


Рис. 6 – СЭМ фотография покрытия на карбидизированной поверхности кремния с добавлением аргона в смесь газов

Fig. 6 – A SEM photo of a coating on a carbided silicon surface with the addition of argon to a mixture of gases

На рис. 7 представлено СЭМ изображение алмазного покрытия на подложке из карбида вольфрама, зерна которого «склеены» кобальтом. Этот материал выбран для разработки возможности улучшения износостойкости изделий, которые используются на практике. Известно, что наличие кобальта не способствует образованию кристаллов алмаза [28, 29]. Поэтому на данную подложку был осажден TiN толщиной несколько сот нанометров. Процесс осаждения алмазного покрытия был интенсифицирован добавлением в метановодородную смесь аргона. Благодаря этим мерам на подложке WC с содержанием Co получено сплошное алмазное покрытие с размером кристаллов в несколько мкм. Полученные образцы проходят испытания в условиях предполагаемой эксплуатации.

Получение алмазного покрытия на материалах с низкой теплопроводностью затруднено вследствие перегрева и разрушения подложки. Плавленный кварц (коэффициент теплопроводности 1,38 Вт/м · К) стоит в ряду таких материалов. Необходимость нанесения алмазных покрытий на плавленный кварц обусловлено приложениями, в частности задачами увеличения теплоотвода от различных конструкций на пластинах из кварца, улучшением износостойкости кварцевой оптики и др. На рис. 8 представлен КРС спектр поверхности алмазного покрытия на таком материале. Линия алмаза ярко выражена, излучение примесных компонент невелико.

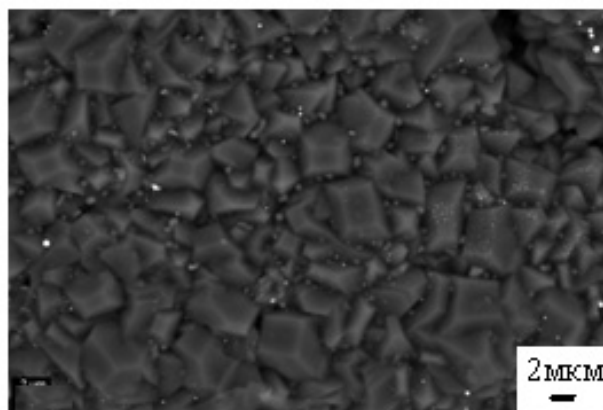


Рис. 7 – СЭМ изображение алмазного покрытия на подложке из карбида вольфрама

Fig. 7 – A SEM image of a diamond coating on a tungsten carbide substrate

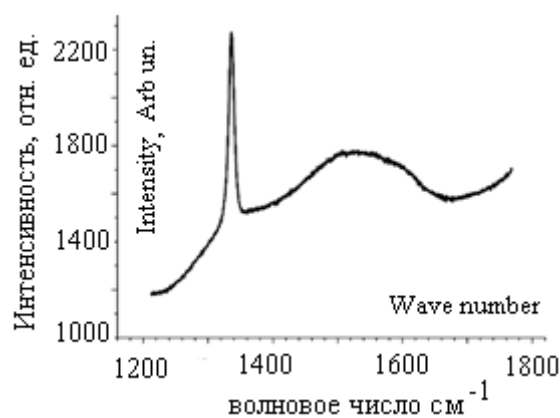


Рис. 8 – КРС спектр алмазного покрытия на плавленом кварце

Fig. 8 – Raman spectrum of a diamond coating on the fused quartz

### Закключение

В работе показано, что газоструйный метод с использованием для активации газов-предшественников СВЧ-разряда позволяет наносить алмазные покрытия на подложки из различных материалов, востребованных для различных приложений. Показана возможность получения алмазных покрытий различной структуры. При переходе от центра покрытия к краям происходит изменение условий роста, что проявляется в нарушении сплошности покрытия и изменению преобладающих ростовых граней алмазов. Наиболее однородное покрытие получено на молибденовой подложке, поскольку образующийся на поверхности карбид молибдена способствует синтезу алмаза, а высокая теплопроводность металла – однородности температуры поверхности. Полученные алмазные покрытия на карбидизиро-

ванном кремнии, нитриде титана и карбиде вольфрама с включениями кобальта в настоящее время проходят испытания в условиях предполагаемой эксплуатации.

Авторы выражают благодарность коллегам из центров коллективного пользования ИНХ СО РАН и ИФП СО РАН за снимки на электронном микроскопе и спектры комбинационного рассеяния полученных образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu H., Dandy D.S.** Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments // *Diamond and Related Materials*. – 1995. – Vol. 4, iss. 10. – P. 1173–1188. – DOI: 10.1016/0925-9635(96)00297-2.
2. Synthesis of polycrystalline diamond films in microwave plasma at ultrahigh concentrations of methane / A. Martyanov, I. Tiazhelov, S. Savin, V. Voronov, V. Konov, V. Sedov // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13 (4). – P. 751. – DOI: 10.3390/coatings13040751.
3. **Ребров А.К.** Возможности газофазного синтеза алмазных структур // *Успехи физических наук*. – 2017. – Т. 187, № 2. – С. 193–200. – DOI: 10.3367/UFNr.2016.04.037794.
4. Hierarchically structured diamond composite with exceptional toughness / Y. Yue, Y. Gao, W. Hu et al. // *Nature*. – 2020. – Vol. 582. – P. 370–374. – DOI: 10.1038/s41586-020-2361-2.
5. Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds / A.V. Inyushkin, A.N. Taldenkov, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, A.V. Koliadin, A.N. Katrusha // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97. – P. 144305. – DOI: 10.1103/PhysRevB.97.144305.
6. GaN-based heterostructures with CVD diamond heat sinks: A new fabrication approach towards efficient electronic devices / M. Chernykh, A. Andreev, I. Ezubchenko, I. Chernykh, I. Mayboroda, E. Kolobkova, Yu.V. Khrapovitskaya, J. Grishchenko, P. Perminov, V. Sedov, A.K. Martyanov, A.S. Altakhov, M.S. Komlenok, V.P. Pashinin, A.G. Sinogeykin, V.I. Konov, M.L. Zanaevskin // *Applied Materials Today*. – 2022. – Vol. 26. – P. 101338. – DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101338.
7. Effect of substrate holder design on stress and uniformity of large-area polycrystalline diamond films grown by microwave plasma-assisted CVD / V. Sedov, A. Martyanov, A. Altakhov, A. Popovich, M. Shevchenko, S. Savin, E. Zavedeev, M. Zanaevskin, A. Sinogeykin, V. Ralchenko, V. Konov // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10. – P. 939. – DOI: 10.3390/coatings10100939.
8. Plateholder design for deposition of uniform diamond coatings on WC-Co substrates by microwave plasma CVD for efficient turning application / E. Ashkihazi, V. Sedov, D. Sovyk, A. Khomich, A. Bolshakov, S. Ryzhkov, D. Vinogradov, V. Ralchenko, V. Konov // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – Vol. 75. – P. 169–175. – DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.011.
9. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications / E.M.A. Fuentes-Fernandez, J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, B. Smith, T. Nguyen, S. Sahoo, F. Ruiz-Zepeda, M.J. Arellano-Jimenez, P. Gurman, C.A. Martinez-Perez, M.J. Yacaman, R.S. Katiyar, O. Auciello // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 603. – P. 62–68. – DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.088.
10. Thick, adherent diamond films on AlN with low thermal barrier resistance / S. Mandal, C. Yuan, F. Massabau, J.W. Pomeroy, J. Cuenca, H. Bland, E. Thomas, D. Wallis, T. Batten, D. Morgan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – P. 40826–40834. – DOI: 10.1021/acsami.9b13869.
11. A comparative study of the growth dynamics and tribological properties of nanocrystalline diamond films deposited on the <110> single crystal diamond and Si <100> substrates / V. Podgursky, A. Bogatov, M. Yashin, M. Viljus, A. Bolshakov, V. Sedov, O. Volobujeva, A. Mere, T. Raadik, V. Ralchenko // *Diamond and Related Materials*. – 2019. – Vol. 92. – P. 159–167. – DOI: 10.1016/j.diamond.2018.12.024.
12. Load sensitive super-hardness of nanocrystalline diamond coatings / G. Cicala, V. Magaletti, G. Carbone, G.S. Senesi // *Diamond and Related Materials*. – 2020. – Vol. 101. – P. 107653. – DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107653.



13. A biocompatible ultrananocrystalline diamond (UNCD) coating for a new generation of dental implants / O. Auciello, S. Renou, K. Kang, D. Tasat, D. Olmedo // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 782. – DOI: 10.3390/nano12050782.
14. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties / V. Ralchenko, S. Pimenov, V. Konov, A. Khomich, A. Saveliev, A. Popovich, I. Vlasov, E. Zavedeev, A. Bozhko, E. Loubnin, R. Khmel'nitskii // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 2067–2073. – DOI: 10.1016/j.diamond.2007.05.005.
15. Growth of diamond structures using high speed gas jet deposition activated in heated tungsten channels / A.K. Rebrov, M.N. Andreev, T.T. Bieiadovskii, K.V. Kubrak // *Surface & Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 325. – P. 210–218. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.060.
16. Синтез алмазных структур из струи смеси  $H_2 + CH_4$  в спутном осесимметричном потоке водорода / А.К. Ребров, А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, И.Б. Юдин // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2017. – Т. 58, №5 (345). – С. 142–150.
17. Gas-jet HFCVD synthesis of diamonds from mixtures of hydrogen with ethylene and methane / M.Yu. Plotnikov, Yu.E. Gorbachev, A.A. Emelyanov, D.V. Leshchev, A.K. Rebrov, N.I. Timoshenko, I.B. Yudin // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Vol. 130. – P. 109505. – DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109505.
18. Синтез алмазов из микроволновой плазмы с использованием сверхзвуковых потоков газа / А.К. Ребров, М.В. Исупов, А.Ю. Литвинцев, В.Ф. Буров // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2018. – Т. 59, № 5 (351). – С. 5–12.
19. Experience in the synthesis of diamond from a supersonic microwave plasma jet / A.K. Rebrov, M.S. Bobrov, A.A. Emelyanov, N.I. Timoshenko, M.Yu. Hrebtov, I.B. Yudin // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. – 2019. – Vol. 7 (2). – P. 131–137. – DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019031315.
20. Синтез алмаза из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы / А.К. Ребров, А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин. // *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки*. – 2020. – Т. 490, № 1. – С. 48–51. – DOI: 10.31857/S2686740020010198.
21. Effect of methane flow rate on gas-jet MPCVD diamond synthesis / A.A. Emelyanov, V.A. Pinaev, M.Yu. Plotnikov, A.K. Rebrov, N.I. Timoshenko, I.B. Yudin // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2022. – Vol. 55 (20). – P. 205202. – DOI: 10.1088/1361-6463/ac526e.
22. Газоструйный синтез алмазных покрытий из смеси  $H_2 + CH_4 + Ar$ , активированной в СВЧ-разряде / А.К. Ребров, А.А. Емельянов, В.А. Пинаев, М.Ю. Плотников, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин // *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки*. – 2022. – Т. 505, № 1. – С. 45–49.
23. Квантовые сенсоры физических полей на ансамблях  $nV$  центров в алмазных наноструктурах / С.Н. Подлесный, И.А. Карташов, С.М. Тарков, В.А. Володин, В.П. Попов, И.Н. Куприянов, Ю.Н. Пальянов, А.А. Емельянов, Н.И. Тимошенко, А.К. Ребров // *Фотоника 2021: тезисы докладов, 4–8 октября 2021 г.* – Новосибирск, 2021. – С. 35. – DOI: 10.34077/RCSP2021-35.
24. Applicability of gas-jet MPCVD polycrystalline diamond films on silicon with NV centers in quantum magnetometry / S.M. Tarkov, V.A. Antonov, S.N. Podlesny, A.A. Emelyanov, A.K. Rebrov, V.P. Popov, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, N.I. Timoshenko, I.B. Yudin, V.A. Nadolinny // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2119. – P. 012120. – DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012120.
25. Structure of a diamond deposited from microwave plasma by a new gas-jet method / A.P. Yeliseyev, A.A. Emelyanov, A.K. Rebrov, N.I. Timoshenko, I.B. Yudin, S.A. Gromilov, A.T. Titov, M.Yu. Plotnikov // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2021. – Vol. 94. – P. 105386.
26. Влияние температуры молибденовых подложек на строение алмазных покрытий, полученных методом газофазного осаждения из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы / Ю.В. Федосеева, Д.В. Городецкий, А.А. Макарова, И.Б. Юдин, Н.И. Тимошенко, М.Ю. Плотников, А.А. Емельянов, А.К. Ребров, А.В. Окотруб // *Журнал структурной химии*. – 2021. – Т. 62, № 1. – С. 157–166.

27. Effective cooling of substrates with low thermal conductivity under conditions of gas-jet MPCVD diamond synthesis / A.A. Emelyanov, M.Yu. Plotnikov, N.I. Timoshenko, I.B. Yudin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2119. – P. 012119. – DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012119.
28. Growth and mechanical properties of diamond films on cemented carbide with buffer layers / M.N. Liu, Y.B. Bian, S.J. Zheng, T. Zhu, Y.G. Chen, Y.L. Chen, J.S. Wang // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 584. – P. 165–169. – DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.021.
29. Газоструйное осаждение алмаза на стальной поверхности, покрытой слоем WC-CO или Mo / А.К. Ребров, И.С. Батраев, Т.Т. Бьядовский, Е.В. Гладких, А.С. Усеинов, М.Н. Хомяков // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2019. – Т. 60, № 6. – С. 118–129.

## GAS-JET MPCVD SYNTHESIS OF DIAMOND COATINGS ON SUBSTRATES OF VARIOUS MATERIALS

**Emelyanov A.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B.**

*Institute of Thermophysics of the SB RAS, Novosibirsk, Russia*

The results of an experimental study of the possibility of applying diamond coatings to substrates made of various materials by a new gas-jet method with microwave activation of precursor gases are presented. The developed experimental setup for applying diamond coatings is described. Diamond coatings are deposited on substrates of molybdenum, silicon with an oxide film or silicon carbide on the surface, tungsten carbide, titanium nitride, fused quartz, and on a diamond crystal. Under conditions of high temperatures and high heat fluxes to the substrate, it was possible to ensure its integrity due to the use of a specially developed substrate holder design. The resulting samples of diamond coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy (RS) and are currently being tested under the conditions required for various applications.

*Keywords:* gas-jet deposition, diamond coatings, microwave activation, crystal structure, Raman spectra.

DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-7-19

### REFERENCES

1. Liu H., Dandy D.S. Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments. *Diamond and Related Materials*, 1995, vol. 4, iss. 10, pp. 1173–1188. DOI: 10.1016/0925-9635(96)00297-2.
2. Martyanov A., Tiazhelov I., Savin S., Voronov V., Konov V., Sedov V. Synthesis of polycrystalline diamond films in microwave plasma at ultrahigh concentrations of methane. *Coatings*, 2023, vol. 13 (4), p. 751. DOI: 10.3390/coatings13040751.
3. Rebrov A.K. Possibilities of gas-phase synthesis of diamond structures from mixtures of hydrogen and hydrocarbons. *Physics-uspekhi*, 2017, vol. 60 (2), pp. 179–186. DOI: 10.3367/UFNe.2016.04.037794. Translated from *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2017, vol. 187 (2), pp. 193–200. DOI: 10.3367/UFNr.2016.04.037794.
4. Yue Y., Gao Y., Hu W., et al. Hierarchically structured diamond composite with exceptional toughness. *Nature*, 2020, vol. 582, pp. 370–374. DOI: 10.1038/s41586-020-2361-2.
5. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Koliadin A.V., Katarusha A.N. Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds. *Physical Review B*, 2018, vol. 97, p. 144305. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.144305.
6. Chernykh M., Andreev A., Ezubchenko I., Chernykh I., Mayboroda I., Kolobkova E., Khrapovitskaya Yu.V., Grishchenko J., Perminov P., Sedov V., Martyanov A.K., Altaikhov A.S., Komlenok M.S., Pashinin V.P., Sinogeykin A.G., Konov V.I., Zhanavskiy M.L. GaN-based heterostructures with CVD diamond heat sinks: A new fabrication approach towards efficient electronic devices. *Applied Materials Today*, 2022, vol. 26, p. 101338. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101338.

7. Sedov V., Martyanov A., Altakhov A., Popovich A., Shevchenko M., Savin S., Zavedeev E., Zhanaveskin M., Sinogeykin A., Ralchenko V., Konov V. Effect of substrate holder design on stress and uniformity of large-area polycrystalline diamond films grown by microwave plasma-assisted CVD. *Coatings*, 2020, vol. 10, p. 939. DOI: 10.3390/coatings10100939.
8. Ashkhihaz E., Sedov V., Sovyk D., Khomich A., Bolshakov A., Ryzhkov S., Vinogradov D., Ralchenko V., Konov V. Placeholder design for deposition of uniform diamond coatings on WC-Co substrates by microwave plasma CVD for efficient turning application. *Diamond and Related Materials*, 2017, vol. 75, pp. 169–175. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.04.011.
9. Fuentes-Fernandez E., Alcantar-Peña J., Lee G., Boulom A., Phan H., Smith B., Nguyen T., Sahoo S., Ruiz-Zepeda F., Arellano-Jimenez M., Gurman P., Martinez-Perez C.A., Yacaman M.J., Katiyar R.S., Auciello O. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 603, pp. 62–68. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.088.
10. Mandal S., Yuan C., Massabuau F., Pomeroy J.W., Cuenca J., Bland H., Thomas E., Wallis D., Batten T., Morgan D. Thick, adherent diamond films on AlN with low thermal barrier resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 40826–40834. DOI: 10.1021/acsami.9b13869.
11. Podgursky V., Bogatov A., Yashin M., Viljus M., Bolshakov A., Sedov V., Volobujeva O., Mere A., Raadik T., Ralchenko V. A comparative study of the growth dynamics and tribological properties of nanocrystalline diamond films deposited on the <110> single crystal diamond and Si <100> substrates. *Diamond and Related Materials*, 2019, vol. 92, pp. 159–167. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.12.024.
12. Cicala G., Magaletti V., Carbone G., Senesi G.S. Load sensitive super-hardness of nanocrystalline diamond coatings. *Diamond and Related Materials*, 2020, vol. 101, p. 107653. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107653.
13. Auciello O., Renou S., Kang K., Tasat D., Olmedo D. A biocompatible ultrananocrystalline diamond (UNCD) coating for a new generation of dental implants. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, p. 782. DOI: 10.3390/nano12050782.
14. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmel'nitskii R. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties. *Diamond and Related Materials*, 2007, vol. 16, pp. 2067–2073. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.05.005.
15. Rebrov A.K., Andreev M.N., Bieiadovskii T.T., Kubrak K.V. Growth of diamond structures using high speed gas jet deposition activated in heated tungsten channels. *Surface & Coatings Technology*, 2017, vol. 325, pp. 210–218. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.060.
16. Rebrov A.K., Emel'yanov A.A., Plotnikov M.Yu., Yudin I.B. Synthesis of diamond structure from the jet of the H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> mixture in a concurrent axisymmetric hydrogen flow. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics volume*, 2017, vol. 58 (5), pp. 881–888. DOI: 10.1134/S0021894417050145. Translated from *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2017, vol. 58, no. 5 (345), pp. 142–150.
17. Plotnikov M.Yu., Gorbachev Yu.E., Emelyanov A.A., Leshchev D.V., Rebrov A.K., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Gas-jet HFCVD synthesis of diamonds from mixtures of hydrogen with ethylene and methane. *Diamond and Related Materials*, 2022, vol. 130, p. 109505. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109505.
18. Rebrov A.K., Isupov M.V., Litvintsev A.Y., Burov V.F. Synthesis of diamonds from the microwave plasma with the use of supersonic gas flows. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics volume*, 2018, vol. 59 (5), pp. 771–777. DOI: 10.1134/S0021894418050012. Translated from *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2018, vol. 59, no. 5 (351), pp. 5–12.
19. Rebrov A.K., Bobrov M.S., Emelyanov A.A., Timoshenko N.I., Hrebtov M.Yu., Yudin I.B. Experience in the synthesis of diamond from a supersonic microwave plasma jet. *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 2019, vol. 7 (2), pp. 131–137. DOI: 10.1615/InterfacPhenomHeatTransfer.2019031315.
20. Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Synthesis of diamond from a high-velocity microwave plasma flow. *Doklady Physics*, 2020, vol. 65 (1), pp. 23–25. DOI: 10.1134/S1028335820010127. Translated from *Doklady Rossiiskoi akade-*

- mii nauk. Fizika, tekhnicheskie nauki*, 2020, vol. 490, no. 1, pp. 48–51. DOI: 10.31857/S2686740020010198.
21. Emelyanov A.A., Pinaev V.A., Plotnikov M.Yu., Rebrov A.K., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Effect of methane flow rate on gas-jet MPCVD diamond synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, vol. 55 (20), p. 205202. DOI: 10.1088/1361-6463/ac526e.
  22. Rebrov A.K., Emel'yanov A.A., Pinaev V.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Gas-jet synthesis of diamond coatings from a  $H_2+CH_4+Ar$  mixture activated in a microwave discharge. *Doklady Physics*, 2022, vol. 67, pp. 197–200. DOI: 10.1134/S1028335822070047. Translated from *Doklady Rossiiskoi akademii nauk. Fizika, tekhnicheskie nauki*, 2022, vol. 505, no. 1, pp. 45–49.
  23. Podlesnyi S.N., Kartashov I.A., Tarkov S.M., Volodin V.A., Popov V.P., Kupriyanov I.N., Pal'yanov Yu.N., Emel'yanov A.A., Timoshenko N.I., Rebrov A.K. [Quantum sensors of physical fields on ensembles of NV centers in diamond nanostructures]. *Fotonika 2021* [Photonika 2021]. Abstracts, October 4–8, 2021, Novosibirsk, p. 35. DOI: 10.34077/RCSP2021-35. (In Russian).
  24. Tarkov S.M., Antonov V.A., Podlesny S.N., Yemelyanov A.A., Rebrov A.K., Popov V.P., Volodin V.A., Vdovin V.I., Timoshenko N.I., Yudin I.B., Nadolinny V.A. Applicability of gas-jet MPCVD polycrystalline diamond films on silicon with NV centers in quantum magnetometry. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2119, p. 012120. DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012120.
  25. Yelisseyev A.P., Emelyanov A.A., Rebrov A.K., Timoshenko N.I., Yudin I.B., Gromilov S.A., Titov A.T., Plotnikov M.Yu. Structure of a diamond deposited from microwave plasma by a new gas-jet method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 94, p. 105386.
  26. Fedoseeva Yr.V., Gorodetskiy D.V., Makarova A.A., Yudin I.B., Timoshenko N.I., Plotnikov M.Yu., Emelyanov A.A., Rebrov A.K., Okotrub A.V. Influence of the temperature of molybdenum substrates on the structure of diamond coatings obtained by chemical vapor deposition from a high-speed microwave plasma jet. *Journal of Structural Chemistry*, 2021, vol. 62, pp. 153–162. DOI: 10.1134/S0022476621010182. Translated from *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2021, vol. 62, no. 1, pp. 157–166.
  27. Emelyanov A.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Effective cooling of substrates with low thermal conductivity under conditions of gas-jet MPCVD diamond synthesis. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2119, p. 012119. DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012119.
  28. Liu M.N., Bian Y.B., Zheng S.J., Zhu T., Chen Y.G., Chen Y.L., Wang J.S. Growth and mechanical properties of diamond films on cemented carbide with buffer layers. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 584, pp. 165–169. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.021.
  29. Rebrov A.K., Batraev I.S., B'yadovskii T.T., Gladkikh E.V., Useinov A.S., Khomyakov M.N. gas jet deposition of diamond onto a steel surface covered by a tungsten carbide or molybdenum layer. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2019, vol. 60, pp. 1077–1087. DOI: 10.1134/S0021894419060130. Translated from *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2019, vol. 60, no. 6, pp. 118–129.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



**Емельянов Алексей Алексеевич** – родился в 1942 году, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория разреженных газов, ИТ СО РАН. Область научных интересов: газоструйный синтез алмазов, экспериментальные исследования свойств алмазных покрытий. Опубликовано 95 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: alemelyanov@gmail.com).

**Emelyanov Alexey Alexeevich** (b. 1942), Candidate of Sciences (Eng.), lead researcher, laboratory of rarefied gases, IT SB RAS. His research interests are currently focused on gas-jet synthesis of diamonds and experimental studies of the properties of diamond coatings. He is the author of 95 scientific papers. (Address: 1, Ac. Lavrentiev Av., Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: alemelyanov@gmail.com).



**Плотников Михаил Юрьевич** – родился в 1965 году, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, лаборатория разреженных газов, ИТ СО РАН. Область научных интересов: газоструйный синтез алмазов, численное моделирование, динамика разреженного газа. Опубликовано 90 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: plotnikov@itp.nsc.ru).

**Plotnikov Mikhail Yur'evich** (b. 1965), Candidate of Sciences (Phys. & Math.), lead researcher, laboratory of rarefied gases, IT SB RAS. His research interests are currently focused on gas-jet synthesis of diamonds, numerical modeling and dynamics of a rarefied gas. He is the author of 90 scientific papers. (Address: 1, Ac. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia. Email: plotnikov@itp.nsc.ru).



**Тимошенко Николай Иванович** – род. в 1947 году, канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории разреженных газов ИТ СО РАН. Область научных интересов: динамика разреженных газов, CVD-покрытия, газоструйный синтез алмазов. Опубликовано более 100 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: vika@itp.nsc.ru).

**Timoshenko Nikolay Ivanovich** (b. 1947) – Candidate of Sciences (Phys. & Math.), Associate Professor, Senior Researcher from the Rarefied Gas Laboratory of IT SB RAS. Research interests: rarefied gas dynamics, CVD-coatings, gas-jet synthesis of diamonds (Address: 1, Ac. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: vika@itp.nsc.ru).



**Юдин Иван Борисович** – родился в 1979 году, младший научный сотрудник Института теплофизики СО РАН, лаборатория разреженных газов. Область научных интересов – численное моделирование, динамика разреженного газа, осаждение алмазных покрытий из газовой фазы. Опубликовано более 30 научных работ. (Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: yudinib@gmail.com).

**Yudin Ivan Borisovich** (b. 1979), junior researcher, Institute of Thermophysics of the SB RAS in the Laboratory of rarefied gas dynamics. The area of his scientific interests is numerical simulation, rarefied gas dynamics, and the growth of diamond films from the gas phase. More than 30 scientific papers have been published. (Address: 1, Ac. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: yudinib@gmail.com).

Статья поступила 17 мая 2023 г.  
Received May 17, 2023

#### To Reference:

Emelyanov A.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Gas-jet MPCVD synthesis of diamond coatings on substrates of various materials. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii = Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2023, no. 3 (60), pp. 7–19. DOI: 10.17212/1727-2769-2023-3-7-19.