

# Лазерный плазмotron для бескамерного осаждения алмазных пленок

А.П.Большаков, В.Г.Востриков, В.Ю.Дубровский, В.И.Конов,  
Ф.К.Косырев, В.Г.Наумов, В.Г.Ральченко

*Разработан лазерно-плазменный метод синтеза алмаза на воздухе, без использования вакуумных или реакционных камер. Представлена конструкция лазерного плазмотрона на базе непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера с мощностью излучения до 3 кВт, позволяющая осуществить синтез алмазных пленок на подложках, размеры которых в 3–4 раза превышают поперечные размеры плазменной струи. Рассмотрены различные режимы работы плазмотрона при сканировании подложки относительно лазерной плазмы. Обсуждаются возможные направления дальнейших исследований синтеза алмаза из лазерной плазмы на большой площади.*

**Ключевые слова:** лазерный плазмotron, стационарный оптический разряд, поликристаллические алмазные пленки.

## 1. Введение

Разработка новых высокопродуктивных технологий синтеза перспективных материалов – одно из наиболее быстроразвивающихся направлений современной науки и техники. К этим материалам безусловно относится синтетический алмаз, обладающий комбинацией уникальных физико-химических свойств. Такие характеристики алмаза, как сверхвысокая твердость, низкие коэффициенты расширения и трения, высокая теплопроводность (в 5 раз выше, чем у меди и серебра при комнатной температуре), прозрачность в широком спектральном диапазоне электромагнитного излучения (от рентгеновского до инфракрасного, за исключением области ультрафиолетовой части спектра), высокая подвижность носителей, широкая запрещенная зона, высокий порог электрического пробоя, стойкость к большим экспозициям ядерной радиации и потокам высокоэнергетических частиц, химическая инертность, биологическая совместимость с живыми тканями организма и т. д., открывают широкие возможности его промышленных и научных применений.

За почти 50 лет с момента получения первых синтетических алмазов методом высоких температур и давлений были разработаны различные технологии получения этого материала в виде как порошков и поликристаллических пленок, так и отдельных кристаллов и свободных от подложки слоев и пластин.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов получения алмаза в виде поликристаллических пленок является химическое газофазное осаждение. Суть его заключается в нагреве углеводородной газовой сме-

си, например метан-водородной, до температур, при которых образуются необходимые для роста частицы (радикалы, ионы, кластеры), которые затем участвуют в химических реакциях на поверхности подложки с образованием алмаза.

Хорошо изученные и успешно применяемые методы плазмохимического осаждения (ПХО) алмаза, например такие, в основе которых лежит использование электродугового плазмотрона, СВЧ и ВЧ разрядов и другие [1], недавно пополнились новой технологией синтеза материалов из лазерной плазмы с помощью лазерного плазмотрона [2–5]. Этот метод основан на использовании лазерного излучения в качестве источника энергии для поддержания непрерывного оптического разряда (лазерной плазмы) в струе газов-реагентов, истекающих через сопло плазмотрона на подложку.

Основным отличием метода с использованием лазерного плазмотрона от других методов ПХО является отсутствие необходимости в вакуумных или реакционных камерах, поскольку плазму оптического разряда можно поддерживать непрерывным лазерным излучением при атмосферном (и выше) давлении. Таким образом, в принципе, открывается перспектива существенного увеличения спектра изделий, на которые в целях упрочнения или антикоррозионной защиты наносится алмазная пленка, т. к. появляется возможность перемещения относительно плазменной струи деталей практически неограниченных размеров и сложной конфигурации. Другой особенностью метода лазерного ПХО является высокая температура плазмы ((15–20) × 10<sup>3</sup> К), что в сочетании с высоким давлением газов, т. е. с большой плотностью активных молекул, позволяет надеяться на реализацию рекордных скоростей роста алмазной пленки (вплоть до 10<sup>3</sup> мкм/ч [6]). В настоящее время максимальная скорость осаждения алмаза, достигнутая на лазерном плазмотроне, составляет ~120 мкм/ч [5], что сравнимо с наибольшими скоростями роста, достигнутыми с использованием нелазерных методов ПХО.

Данная работа направлена на развитие лазерно-плазменного метода синтеза алмаза. Исследуется принципиальная возможность реализации высокоскоростного син-

А.П.Большаков В.И.Конов, В.Г.Ральченко. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38;  
e-mail: bolshak@ran.gpi.ru, vik@nsc.gpi.ru, ralchenko@nsc.gpi.ru  
В.Г.Востриков, В.Ю.Дубровский, Ф.К.Косырев, В.Г.Наумов. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142092 Троицк, Московская обл.  
e-mail: kosyrev@triniti.ru, vostr.@triniti.ru

теза алмазных пленок на больших площадях. Рассматриваются различные режимы работы лазерного плазмотрона в открытой атмосфере при перемещении (сканировании) подложки относительно лазерной плазмы.

## 2. Экспериментальная установка

Все эксперименты проводились на лазерном плазмотроне атмосферного давления, принципиальная схема которого представлена на рис.1. Плазмотрон состоит из трех основных частей: фокусирующей системы, соплового блока и подложкодержателя. Излучение непрерывно  $\text{CO}_2$ -лазера с выходной мощностью до 3 кВт фокусируется линзой из  $\text{K}(\text{Na})\text{Cl}$  ( $F \sim 120$  мм) внутрь водоохлаждаемого сопла, через которое прокачивается смесь газов-реагентов. В области перетяжки каустики лазерного излучения возникает плазма оптического пробы, в которой происходят процессы нагрева и ионизации газа. Сформированная таким образом плазменная струя попадает затем на обрабатываемую поверхность. При этом часть лазерного излучения ( $\sim 40\%$ ) не поглощается плазмой, а попадает на подложку, участвуя в ее нагреве. Используемый лазер представляет собой быстропроточный электроразрядный  $\text{CO}_2$ -лазер непрерывного действия с замкнутым газодинамическим контуром. Излучение выводится с помощью неустойчивого резонатора, поэтому форма выводимого пучка является кольцевой; при этом большая часть мощности в поперечном сечении пучка, прошедшего через лазерную плазму, сосредоточена в двух серповидных полукольцах.

Конструкция соплового блока позволяет подавать активные газы как вместе с плазмообразующим  $\text{Ar}$ , так и отдельно в зону плазменного ядра, выше или ниже фокуса лазерного излучения. Выходное сопло плазмотрона – сменное, а фокусирующая система позволяет перемещать фокус лазерного излучения вдоль оптической оси плазмотрона, выше (ниже) минимального сечения сопла, что дает возможность эффективно управлять плазменной струей и воздействовать на пороги поддержания лазерной плазмы.

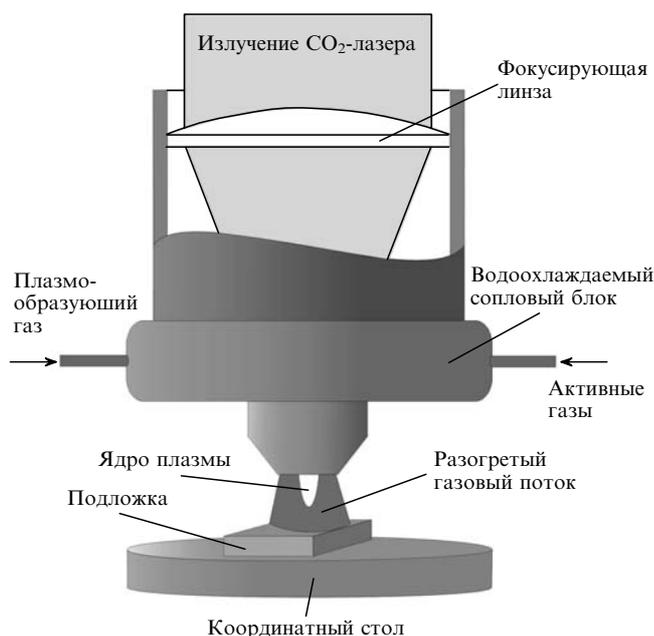


Рис.1. Схема лазерного плазмотрона атмосферного давления.

В отличие от конструкции лазерно-плазменного реактора, представленной в пионерской работе [1], где отрабатывавшие газы вытесняли окружающий воздух через небольшие щели между стенками подложкодержателя и реакционной камеры, в рассматриваемой конструкции плазменная струя свободно вытекает из сопла плазмотрона на подложку. Такой подход представляется более технологичным, поскольку позволяет свободно перемещать подложку относительно лазерной плазмы и осуществлять синтез алмазной пленки на больших площадях. Следует отметить, однако, что при этом возникают проблемы, связанные с защитой зоны осаждения алмазной пленки от окружающего воздуха, а точнее азота, при атомной концентрации которого  $\sim 0.1\%$  полностью подавляется рост алмазной фазы углерода. Чтобы избежать конвективного подмешивания воздуха, применялись специальные насадки (на схеме не показаны), защищающие подложку с помощью коаксиального обдува аргоном и создающие эффективную экранировку растущей пленки от окружающей атмосферы.

Лазерную плазму инициировали с помощью кратковременного введения вольфрамовой проволоки в область каустики лазерного пучка. В качестве подложек использовались вольфрамовые и молибденовые пластины, которые прикреплялись к водоохлаждаемому подложкодержателю, перемещающемуся по трем координатам. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар, привариваемых к торцу подложки в двух-трех различных точках. Полученные образцы исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также оптической, интерференционной и атомно-силовой микроскопии.

## 3. Результаты экспериментов

### 3.1. Осаждение алмазных пленок в открытой атмосфере

Прежде чем перейти к исследованиям синтеза алмазных пленок в режиме сканирования подложки, были проведены параметрические эксперименты по осаждению алмаза в стационарном случае (в течение эксперимента подложка оставалась неподвижной). Изучались различные режимы работы лазерного плазмотрона при варьировании температуры подложки, расстояния между обрабатываемой поверхностью и соплом плазмотрона, скорости газового потока, времени воздействия. Во всех экспериментах использовалась смесь  $\text{Ar}-\text{H}_2-\text{CH}_4$ , успешно применяемая в лазерно-плазменной технологии [2–5]. На рис.2 представлена фотография типичного образца (вольфрамовая пластина с размерами  $22 \times 5 \times 3$  мм) после обработки на лазерном плазмотроне. Перед осаждением для создания центров зародышеобразования подложка была засеяна механическим способом (размер частиц алмазного порошка не превышал 1 мкм). Соотношение компонентов газовой смеси  $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 0.03$  и  $\text{H}_2:\text{Ar} = 0.07$ , ее расход составлял  $\sim 9$  л/мин при минимальном сечении сопла 7 мм. Температура на краю подложки  $T \approx 940^\circ\text{C}$ . Расстояние от поверхности подложки до ядра плазмы (до фокуса лазерного луча) составляло около 13 мм, время синтеза – 25 мин.

На фотографии видно, что пленка, образовавшаяся на площади около  $4\text{ см}^2$ , имеет кольцеобразную структуру. В центре видны два серповидных пятна (зона мак-

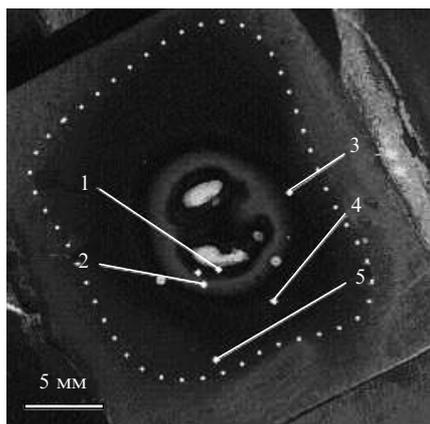


Рис.2. Фотография типичного образца после обработки на лазерном плазматроне в неподвижном режиме. Пунктиром отмечены границы алмазной пленки, цифрами – точки, в которых проводился анализ пленки методом спектроскопии КРС (см. соответствующие спектры на рис.3).

симальной температуры) от двух максимумов распределения мощности излучения в лазерном пятне на подложке. На рис.3 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для осажденной пленки в различных точках, отмеченных на рис.2 (снизу вверх расположены спектры от центральной перегретой зоны до периферийной зоны сплошного алмазного кольца). В зависимости от температуры на поверхности реализуются различные фазовые модификации углерода: от графита в центре с характерным пиком в спектре вблизи  $1580\text{ см}^{-1}$  (точка 1) до алмаза, определяемого по пику на частоте  $1335\text{ см}^{-1}$  (точки 4, 5). В точке 3 зарегистрирован стеклоуглерод с примесью алмазной фазы.

Морфология поверхности исследовалась с помощью оптической микроскопии и атомно-силовой микроско-

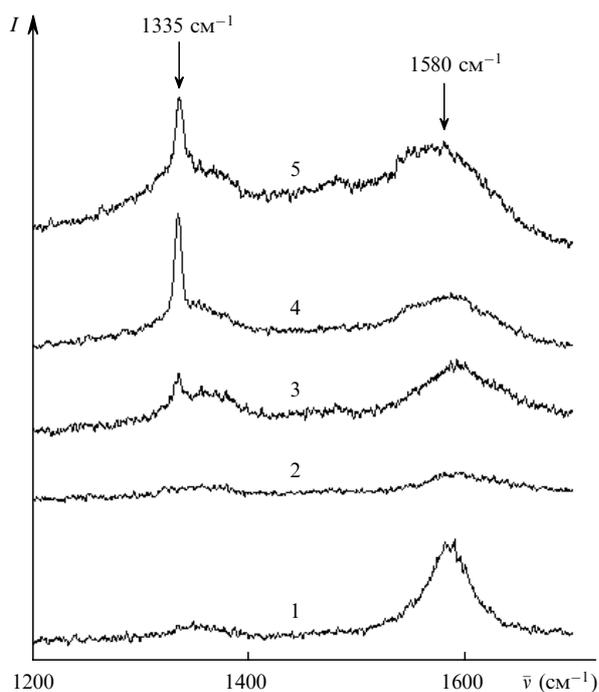


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния алмазной пленки, полученной в неподвижном режиме работы плазматрона, в различных точках поверхности (см. рис.2).

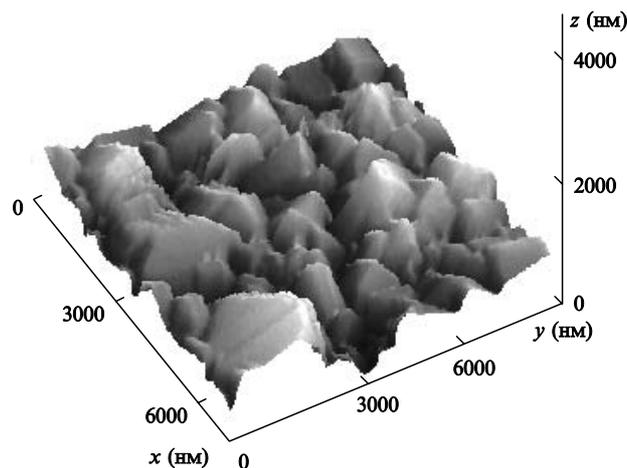


Рис.4. АСМ-изображение (размер кадра  $7 \times 7\text{ мкм}$ ) сплошной поликристаллической алмазной пленки (точка 4 на рис.2). Размер ограниченных алмазных кристаллитов  $1-3\text{ мкм}$ , средняя шероховатость пленки  $R_a = 149\text{ нм}$ .

пии на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Carl Zeiss UltraObjective. На рис.4 показано полученное с помощью АСМ изображение сплошной поликристаллической алмазной пленки (точка 4 на рис.2). Хорошо ограниченные кристаллиты размером  $1-3\text{ мкм}$  образуют типичный для поликристаллической пленки рельеф. Средняя шероховатость пленки  $R_a \approx 150\text{ нм}$ . Зная размер кристаллитов, можно сделать нижнюю оценку скорости роста сплошной пленки ( $2-6\text{ мкм/ч}$ ).

Лазерное излучение, проходящее через оптический разряд, создает неоднородность температурного поля на подложке – центральная зона сильно перегрета. Вследствие этого синтезируемая алмазная пленка имеет вид кольца, что с точки зрения технологии является нежелательным. По-видимому, существуют два основных пути решения данной проблемы. Первый путь – это модернизация фокусирующей системы, осуществляемая таким образом, чтобы на выходную фокусирующую линзу (а следовательно, и на подложку) падал пучок с равномерным распределением интенсивности в поперечном сечении [5]. Необходимо также использовать для фокусировки лазерного излучения более короткофокусную оптику. Это позволит в несколько раз снизить интенсивность лазерного пучка, падающего на подложку после прохождения плазмы, за счет увеличения площади лазерного пятна. Однако такой подход сопряжен с техническими сложностями, связанными с быстрым выходом из строя фокусирующей линзы, т.к. в этом случае она расположена довольно близко к оптическому разряду. Второй путь – возможность перемещения образца относительно плазменной струи. Это, с одной стороны, при больших скоростях сканирования позволяет избегать локального перегрева обрабатываемой поверхности и выравнивать температурное поле, что необходимо для получения сплошной однородной пленки. С другой – сканирование подложки, в принципе, открывает возможность нанесения алмазного покрытия на крупногабаритные детали.

### 3.2. Осаждение алмазных пленок при сканировании подложки относительно плазменной струи

В экспериментах по осаждению алмазных покрытий при сканировании образца относительно плазменной струи использовались вольфрамовые подложки разме-

ром  $22 \times 35 \times 3$  мм и смесь газов  $\text{Ar} - \text{H}_2 - \text{CH}_4$  при соотношении  $\text{H}_2 : \text{Ar} = 0.07$  и  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 0.03$  с расходом 7–9 л/мин. Расстояние от нижнего среза сопла до подложки варьировалось от 15 до 3 мм, а обрабатываемая поверхность (вдоль оси перемещения) располагалась под углом к горизонтали  $5^\circ - 10^\circ$ , что позволяло избежать воздействия отраженного от подложки излучения на выходное окно лазера. Время работы плазмотрона составляло 5–35 мин.

Сканирование проводилось с помощью горизонтального перемещения подложкодержателя в нескольких (2–5) фиксированных положениях или непрерывно, вдоль линии длиной 6–17 мм; при этом в зависимости от условий эксперимента время нахождения образца в каждом положении составляло от 1–3 секунд до 12 минут.

На рис.5 представлены фотографии характерных зон воздействия плазменного факела на поверхность подложки при перемещении (сканировании) образца относительно плазменной струи (стрелки указывают направление сканирования, пунктиром отмечены границы алмазной пленки), а на рис.6 – соответствующие им спектры КРС в точках, отмеченных на рис.5.

Образец, полученный на рис.5а, получен при осаждении в режиме непрерывного сканирования со средней скоростью 40 мм/с в течение 25 мин. Площадь алмазной пленки составляла  $\sim 7.5 \text{ см}^2$ , что приблизительно в 4 раза больше площади алмазного кольца ( $\sim 2 \text{ см}^2$ ), возникающего в стационарном режиме. Две параллельные полосы, расположенные вдоль направления сканирования, являются следом лазерного пучка с двумя максимумами распределения мощности (см. рис.2).

Представленный на рис.6,а спектр комбинационного рассеяния показывает наличие поликристаллической алмазной пленки (пик в районе  $1335 \text{ см}^{-1}$ ). Интересно, что и между полосами сильного перегрева наблюдается осаждение алмазной пленки (точка 1 на рис.5,а); таким образом, при равномерном распределении интенсивности можно рассчитывать на получение весьма однородных покрытий.

Как указывалось выше, алмазные пленки, полученные методами ПХО, обладают всеми уникальными свойствами природного алмаза. Однако благодаря своей поликристаллической структуре они, как правило, имеют сильную шероховатость поверхности и требуют после осаждения дальнейшей обработки (полировки). Шероховатость пленки можно уменьшить либо контролируя ориентацию кристаллитов (выстраивая плоскости (100) параллельно поверхности пленки [7]), либо уменьшая

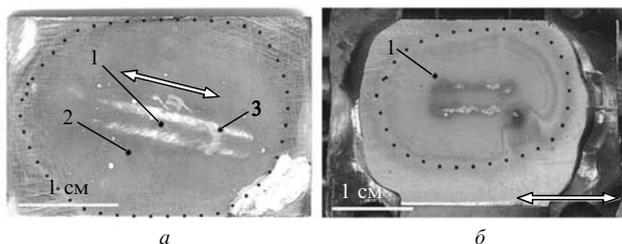


Рис.5. Фотографии характерных зон воздействия плазменного факела на поверхность подложки при перемещении (сканировании) образца относительно плазменной струи – осаждение в течение 25 мин в режиме непрерывного сканирования со средней скоростью 40 мм/с (а) и осаждение в течение 30 мин при дискретном перемещении подложки и экспозиции 30 с в каждом из трех положений (б). Пунктиром обозначены границы области осаждения.

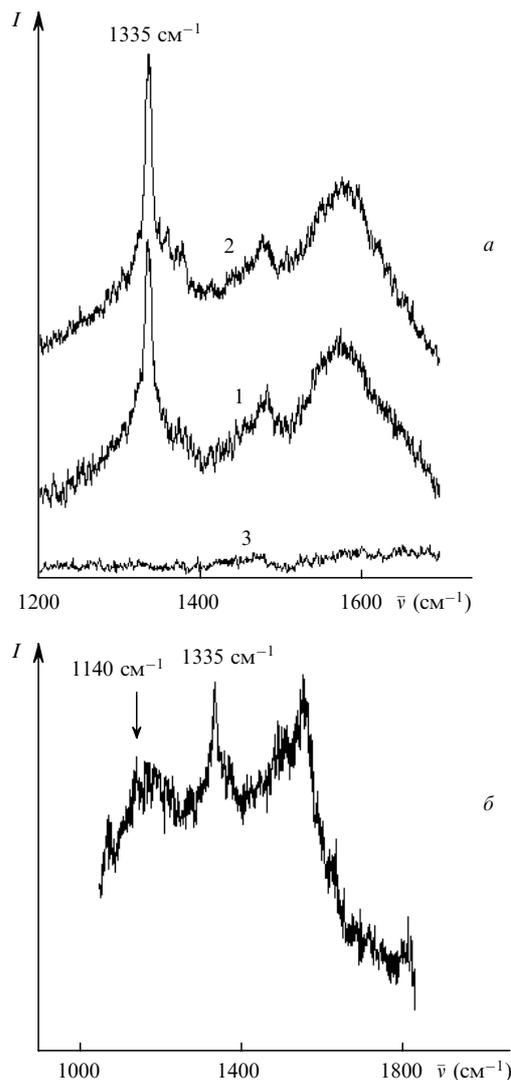


Рис.6. Спектры КРС алмазной (а) и нанокристаллической алмазной (б) пленок, показанных на рис.5,а и б соответственно.

размер зерен [8]. Гладкие, хорошо ограненные алмазные пленки с размером кристаллитов от нескольких единиц до десятков нанометров хорошо пропускают инфракрасное излучение [9, 10], а также обладают высокой твердостью [11] и низкими коэффициентами трения и истирания [12, 13].

На рис.5,б показана фотография нанокристаллической алмазной пленки, полученной в режиме, когда осаждение производится последовательно в трех различных положениях подложки при экспозиции  $\sim 30$  с в каждом. Рельеф поверхности этой пленки, полученный на АСМ, приведен на рис.7. О наличии наноалмаза (размер зерна порядка единиц и десятков нанометров) можно судить [14] по пику в районе  $1140 \text{ см}^{-1}$  на спектре КРС (рис.6,б). Пик на  $1335 \text{ см}^{-1}$  соответствует микрокристаллическому алмазу (типичный размер зерна около 200 нм, данные АСМ), его смещение в сторону больших частот по сравнению с положением пика для ненапряженного монокристалла ( $1332.5 \text{ см}^{-1}$ ) вызвано сжимающими напряжениями (около 1.5 ГПа) в пленке из-за различия в коэффициентах температурного расширения пленки и подложки. Пики на  $1580$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии разупорядоченного графита. Таким образом, пленка имеет сложную композиционную структуру, в кото-

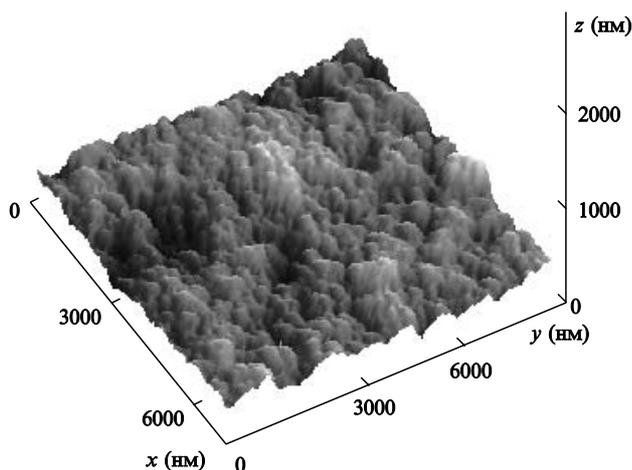


Рис.7. АСМ-изображение (размер кадра  $7 \times 7$  мкм) нанокристаллической алмазной пленки. Размер алмазных кристаллов  $\sim 200$  нм, средняя шероховатость пленки  $R_a = 50$  нм.

рой наноалмазная и графитовая фазы локализованы, по-видимому, на границах более крупных алмазных зерен.

Независимо от условий сканирования наблюдается неоднородность роста алмазной пленки в направлении, перпендикулярном оси перемещения; в то же время вдоль оси перемещения воздействие плазмы на подложку является достаточно равномерным.

#### 4. Заключение

Новая бескамерная лазерно-плазменная технология синтеза алмаза выглядит весьма привлекательной, в особенности в тех приложениях, где не предъявляется жестких требований к оптическому качеству материала, а необходимо нанести покрытие на крупногабаритные детали или детали сложной формы. Представленная в работе конструкция лазерного плазматрона атмосферного давления позволила успешно провести предварительные эксперименты по осаждению алмазных пленок в смесях  $\text{Ar}-\text{H}_2-\text{CH}_4$  на подложку, перемещающуюся относительно плазменной струи.

Дальнейшее усовершенствование технологии должно быть направлено, прежде всего, на устранение сильного воздействия лазерного излучения, проходящего через плазму, на растущую пленку, в том числе и за счет двухкоординатного сканирования.

Авторы выражают признательность И.И.Власову и С.В.Терехову за получение спектров КРС, а также Е.В.Заведееву за анализ образцов на атомно-силовом микроскопе.

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Министерством науки и технологий РФ № 40.030.11.1124, а также по программе ведущих научных школ НШ-1788.02.2002.

1. Dischler D., Wild C. *Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications* (Heidelberg: Springer, 1998).
2. Конов В.И., Углов С.А. *Квантовая электроника*, **25** (4), 291 (1998).
3. Konov V.I., Prokhorov A.M., Uglov S.A., Bolshakov A.P., Leontiev I.A., Dausinger F., Hugel H., Angstenberger B., Sepold G., Metev S. *Appl. Phys. A*, **66**, 575 (1998).
4. Bolshakov A.P., Konov V.I., Prokhorov A.M., Uglov S.A., Dausinger F. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1559 (2001).
5. Metev S., Brecht H., Schwarz J., Sepold G. *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 472 (2002).
6. Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H. *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 1 (1991).
7. Wild C., Koidl P., Muller-Sebert W., Walcher H., Kohl R., Herres R., Locher R., Smalemski R., Brenner R. *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 158 (1993).
8. Ong T.P., Chang R.P.H. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2063 (1989).
9. Konov V.I., Obratsova E.D., Pimenov S.M., Ralchenko V.G., Smolin A.A., Khomich A.V., Polyakov V.I., Rukovishnikov A.I., Perov P.I., Loubnin E.N. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2428**, 612 (1994).
10. Erz R., Dotter W., Jung K., Eharhard H. *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 449 (1993).
11. Konov V.I., Smolin A.A., Ralchenko V.G., Pimenov S.M., Obratsova E.D., Loubnin E.N., Metev S.M., Sepold G. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 1073 (1995).
12. Wu R.L.C., Rai A.K., Garscadden A., Kee P., Desai H.D., Miyoshi K. *J. Appl. Phys.*, **72**, 110 (1992).
13. Bachmann P.K., Lade H., Leers D., Wiechert D.U., Theunissen G.S.A. *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 799 (1994).
14. Nistor L.C Van Landuyt, J., Ralchenko V.G., Obratsova E.D., Smolin A.A. *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 159 (1997).