

Исследование плазмы оптического разряда в многокомпонентных смесях молекулярных газов

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

На базе непрерывного CO₂-лазера мощностью до 5 кВт создан плазмотрон атмосферного давления для газофазного синтеза алмазных пленок. Определены условия существования лазерной плазмы в молекулярных газовых смесях. Измерены минимальные значения мощности излучения, необходимой для поддержания непрерывного оптического разряда (НОР) при различных концентрациях компонентов газовых смесей Ar–CH₄–H₂ и скоростях потока. Исследованы спектры излучения плазмы НОР в чистом Ar и в рабочей смеси Ar–H₂–CH₄ вдоль и поперек направления распространения плазменной струи. В спектре периферийной области плазмы, отличающейся характерным свечением зеленого цвета, обнаружены интенсивные линии радикала C₂, ответственного, по нашему мнению, за формирование поликристаллических алмазных пленок.

Ключевые слова: лазерный плазмотрон, стационарный оптический разряд, поликристаллические алмазные пленки, оптическая эмиссионная спектроскопия.

1. Введение

Непрерывный оптический разряд (НОР), поддерживаемый лазерным излучением в потоке смеси молекулярных газов при атмосферном давлении, относится к эффективным средствам синтеза алмазных покрытий [1]. При получении алмазных пленок высокого качества необходимым условием является устойчивость горения НОР и стабильность параметров плазмы в течение длительного времени. Не менее важны также состав плазмы и распределение активных частиц по ее объему. Настоящая работа посвящена нахождению и реализации оптимальных условий синтеза алмазных пленок. Значительную часть работы составляют исследования спектра излучения плазмы с целью определения продуктов плазмохимических реакций в разных зонах разряда.

2. Экспериментальное оборудование

Для поддержания НОР в плазмохимическом реакторе атмосферного давления необходимо излучение мощностью в несколько киловатт, при этом для нанесения пленки, толщина которой будет достаточна для определения ее свойств, требуется не менее 10 мин. Для этой цели использовался быстропотоочный электроразрядный CO₂-лазер непрерывного действия с замкнутым газодинамическим контуром ЛТ-1. Основные характеристики установки ЛТ-1 приведены ниже.

Длина волны лазерного излучения (мкм)	10.6
Мощность лазерного излучения (кВт)	0.5–5
Относительная нестабильность мощности лазерного излучения (%)	5
Диаметр пучка лазерного излучения на выходе из излучателя (мм)	45
Расходимость лазерного излучения (рад)	1.5×10^{-3}
Нестабильность оси диаграммы направленности излучения (рад)	5×10^{-4}

Исследования оптического разряда при атмосферном давлении и эксперименты по синтезу алмазных пленок проводились с использованием специально спроектированного плазмохимического реактора [1], состоящего из камеры смешения рабочих газов, охлаждаемого сопла со сменными насадками различной формы с разными диаметрами выходного отверстия, а также юстировочных узлов, позволяющих совмещать оси плазмотрона и лазерного луча и изменять положение фокуса линзы относительно нижнего края сопла. Конструкция плазмохимического реактора позволяла осуществлять исследования плазмы НОР в смесях различных газов, истекающих как непосредственно в атмосферу, так и в камеру с давлением выше атмосферного.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Оптический разряд

На первом этапе исследований рассматривалось поведение плазмы НОР в чистом аргоне и в углеводородных смесях, истекающих в атмосферу. Были получены зависимости порогов поддержания НОР от скорости газового потока и концентрации активных газов CH₄ и H₂ в смесях с аргонном, а также изучено влияние различных параметров конструкции реактора (диаметр и форма выходного сопла, фокусное расстояние линзы и т. д.) на устойчивость плазмы НОР. Зависимости пороговых зна-

А.П.Большаков, В.И.Конов. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: bolshak@ran.gpi.ru
В.Г.Востриков, В.Ю.Дубровский, Ф.К.Косырев, В.Г.Наумов, Л.В.Шачкин. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Троицк, Московская обл.

Поступила в редакцию 20 апреля 2007 г., после доработки – 8 августа 2007 г.

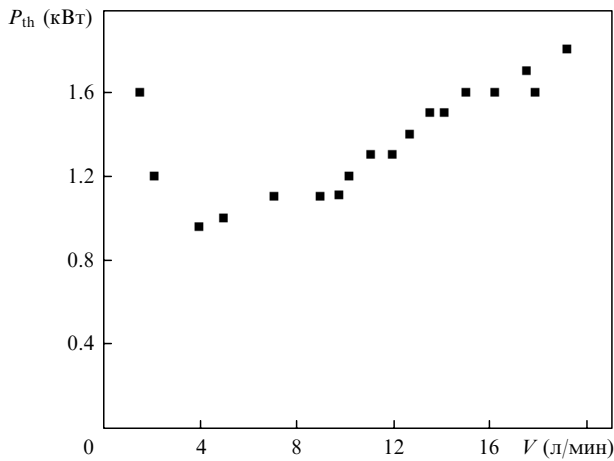


Рис.1. Зависимость пороговой мощности P_{th} поддержания плазмы НОР в струе Ar атмосферного давления от скорости прокачки V газа. Фокусное расстояние линзы $F = 120$ мм, диаметр минимального сечения газового сопла $d = 7$ мм.

чений мощности излучения P_{th} от скорости газового потока определялись двумя способами: снижением мощности лазерного излучения при постоянном потоке и варьированием скорости газового потока при постоянной мощности излучения. Пороговые значения P_{th} , полученные обоими способами, совпадали в пределах 5 %. Результаты исследований зависимости P_{th} в чистом аргоне от скорости прокачки представлены на рис.1. Расход Ar варьировался в диапазоне 2–20 л/мин при диаметре отверстия сопла 4–8 мм. Порог поджигания оптического разряда зафиксирован при мощности лазерного излучения ~ 2 кВт. Устойчивое горение оптического разряда сохранялось при уменьшении мощности лазерного излучения до 1.2–1.4 кВт. Из рис.1 видно, что зависимость P_{th} от скорости потока имеет минимум. Этот факт подтверждают более ранние исследования [2, 3, 4], в которых дано подробное объяснение такого поведения пороговых зависимостей.

При исследовании влияния концентрации активных газов в смеси с аргонем на порог поддержания НОР использовалась камера высокого давления [5]; результаты этих экспериментов показаны на рис.2. Видно, что при фиксированной скорости газового потока пороговые мощ-

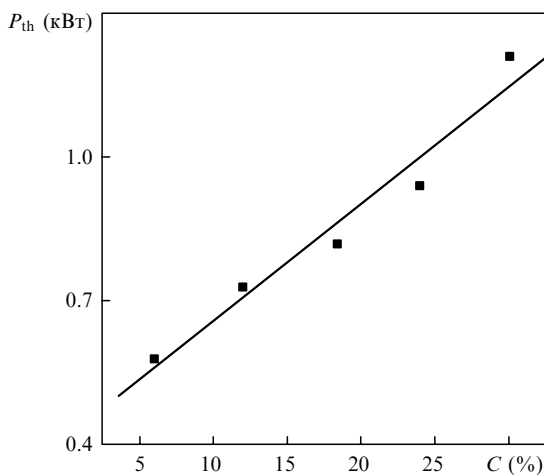


Рис.2. Влияние концентрации C молекулярных газов на величину пороговой мощности P_{th} поддержания плазмы НОР в смеси Ar:H₂:CH₄ = 1:0.07:0.0021 при давлении 2 атм.

ности растут с увеличением содержания молекулярных газов. Представленная на рис.2 зависимость получена при давлении в камере ~ 2 атм, расходе газа ~ 1.5 л/мин и диаметре минимального сечения сопла 7 мм. При таких условиях концентрацию водорода в аргоне удалось поднять до 30 %.

Были проведены измерения доли η лазерного излучения, прошедшего через плазму НОР. Для смеси Ar:H₂:CH₄ = 1:0.07:0.0021 значение η уменьшалось от 52 % до 35 % при увеличении мощности лазера от 1.2 до 2.2 кВт.

3.2. Спектр излучения плазмы

Процессы нуклеации и последующего роста алмазной пленки определяются типом и энергиями активных частиц (возбужденных ионов, кластеров, радикалов, атомов: C₂⁺, C₃⁺, CH₃⁺, C₂H₂⁺, H и т. д.), поступающих из плазмы оптического разряда на поверхность подложки. Анализ работ, посвященных механизмам роста алмазной пленки из газовой фазы, показывает, что, по мнению большинства авторов, основная роль в образовании алмаза принадлежит углеводородным радикалам типа C₂H₂, CH₃ [6]. И лишь в работе [7] предложен механизм роста поликристаллической алмазной пленки, получаемой на СВЧ установке в смеси газов Ar–H₂–CH₄, за счет радикала C₂. Авторы [7] обнаружили, что с ростом интенсивности эмиссионных полос C₂ скорости роста пленки существенно увеличиваются. Эти полосы возникали при добавлении к стандартной H₂–CH₄-смеси аргона, а их интенсивность возрастала с увеличением его содержания вплоть до 90 %. Предварительные вычисления показали, что встраивание димера C₂ в связи C–C и C–N на поверхности алмаза с ориентацией (100) энергетически выгодно. Это позволило предположить, что каждый следующий слой алмаза растет в результате бомбардировки поверхности молекулами C₂. При этом другие механизмы роста, например за счет радикалов C₂H₂, CH₃, полностью не отвергались, однако отмечалось, что судить о количественном соотношении между CH₃, C₂H₂ и C₂ в плазме по данным оптической эмиссионной спектроскопии затруднительно, поскольку благодаря процессам безызлучательной релаксации линии CH₃ и C₂H₂ в спектрах не наблюдаются.

В некоторых других работах, посвященных синтезу нанокристаллических и ультрананокристаллических алмазных пленок из микроволновой плазмы, также рассматривается возможность роста пленок в основном за счет C₂ (см., напр., работу [8] и ссылки в ней).

Связь между наличием в спектрах эмиссии молекул C₂ и ростом алмазной пленки была установлена и в работе [9], в которой алмазная пленка формировалась в плазменной струе электродугового плазмотрона. Авторами [9] было высказано предположение, что механизм образования алмаза в дуговом плазмотроне имеет определенную специфику по сравнению с другими способами газофазного осаждения, связанную: а) с высокой температурой плазмы электродугового разряда, б) с присутствием аргона в газовой смеси, который не принимает участия в химической реакции, зато существенно увеличивает количество свободных электронов в плазме, и в) с высокой скоростью течения плазменной струи и ее направленностью в сторону подложки. Все эти три особенности плазмохимического метода синтеза характерны и для лазерного плазмотрона, поэтому основное внимание в наших исследованиях было сфокусировано на линии C₂.

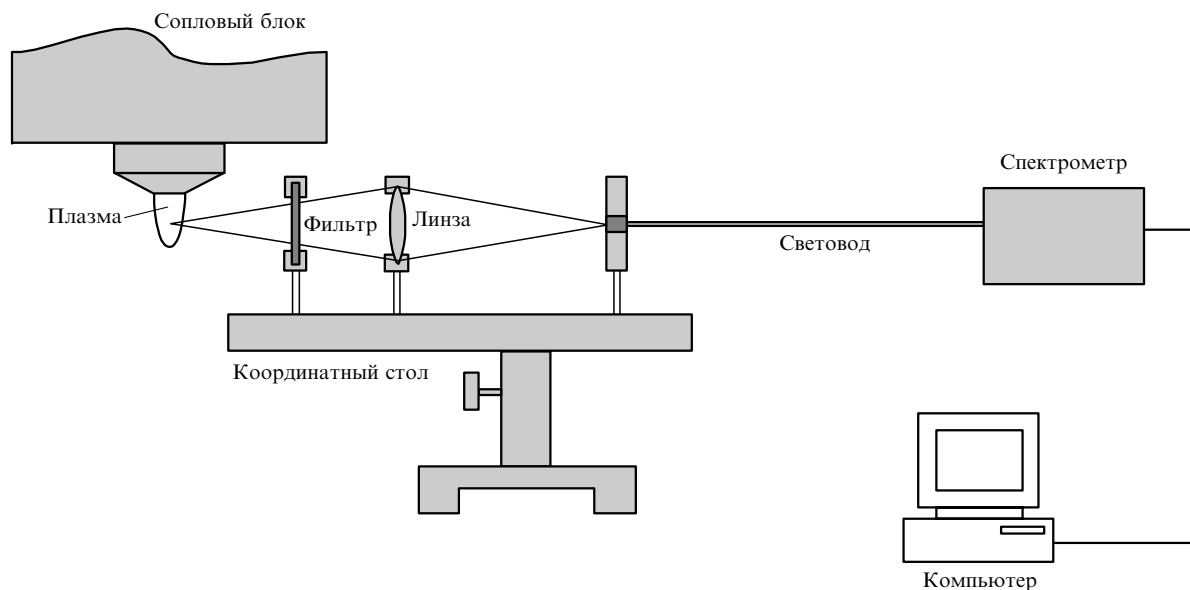


Рис.3. Схема экспериментальной установки для регистрации спектра излучения из различных областей плазмы НОР.

Одним из наиболее быстрых и относительно простых способов диагностики плазмы НОР является метод оптической эмиссионной спектроскопии. В литературе имеется ряд работ по спектроскопии стационарной лазерной плазмы, однако исследования проводились только в области каустики сфокусированного лазерного пучка (вблизи плазменного ядра) и только для чистых газов – аргона, ксенона, азота, водорода, углекислоты и т.п. (см., напр., [2]). Подобные исследования для сложных газовых смесей, используемых для синтеза алмазов в стационарной лазерной плазме, насколько нам известно, отсутствуют.

На рис.3 представлена схема экспериментальной установки для регистрации спектра излучения из различных областей плазмы НОР. Действительное изображение исследуемого участка плазмы формировалось линзой на входном окне световода. Пространственное разрешение оптической системы было не хуже 1.0 мм. По световоду излучение поступало в спектрофотометр ЛЭСА, где преобразовывалось в цифровой сигнал для последующей обработки. Калибровка спектрофотометра осуществлялась по линиям свечения ртути [10] $\lambda = 546.07, 435.83$ и 404.65 нм.

Регистрация спектров излучения плазмы НОР атмосферного давления в смеси $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{CH}_4 = 1:0.07:0.0021$ (чистота газов: $\text{Ar} \geq 99.998$ об.%, $\text{H}_2 \geq 99.99999$ об.%, $\text{CH}_4 \geq 99.99$ об.%), проводилась в диапазоне длин волн 380–570 нм с разрешением 0.7 нм. Выбор такой углеводородной смеси обусловлен ее успешным применением в наших экспериментах по синтезу алмазных пленок. Поли- и нанокристаллические алмазные пленки были выращены в широком диапазоне экспериментальных параметров. Визуально метан-водородная плазменная струя, вытекающая из сопла плазматрона, состоит из нескольких ярко выраженных областей, имеющих, по-видимому, разную температуру и состав. Так, ядро плазмы ярко-белого цвета окружено несколькими ореолами: бесцветным, зеленым и оранжево-желтым. Эксперименты показывают, что синтез алмаза происходит в той области подложки, которая соприкасается с «зеленой» частью плазменной струи. Спектр излучения из зоны зеленого свечения плазмы представлен на рис.4.

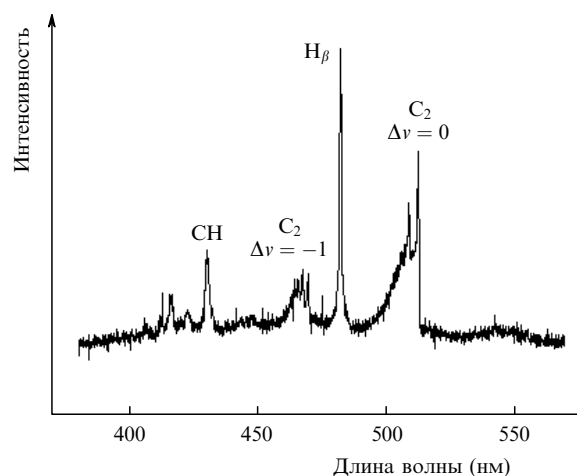


Рис.4. Спектр излучения плазмы из области зеленого свечения (смесь $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{CH}_4 = 1:0.07:0.0021$).

Анализ спектра позволил идентифицировать некоторые колебательно-вращательные полосы и линии, приведенные в табл.1 (точные значения длин волн максимумов (λ_0) взяты из [10] и [11]). Видно, что в спектре присутствуют сильные линии C_2 .

Для детального исследования распределения концентрации радикала C_2 вдоль и поперек плазмы НОР были проведены измерения в более узком (500–530 нм) диапазоне спектра, где расположена наиболее интенсивная по-

Табл.1.

Радикал	Переход	Δv	$V' - V''$	λ_0 (нм)
H	$2p^2P^0 \rightarrow 4d^2D$	–	–	486.13
CH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	0	$0 \rightarrow 0$	431.42
			$2 \rightarrow 2$	432.4
			$0 \rightarrow 0$	516.52
C_2	$A^2\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$	0	$1 \rightarrow 1$	512.93
			$2 \rightarrow 2$	509.77
			$1 \rightarrow 0$	473.7
			$2 \rightarrow 1$	471.52
			$3 \rightarrow 2$	469.76

Примечание: $\Delta v = V'' - V'$; V', V'' – колебательные квантовые числа перехода.

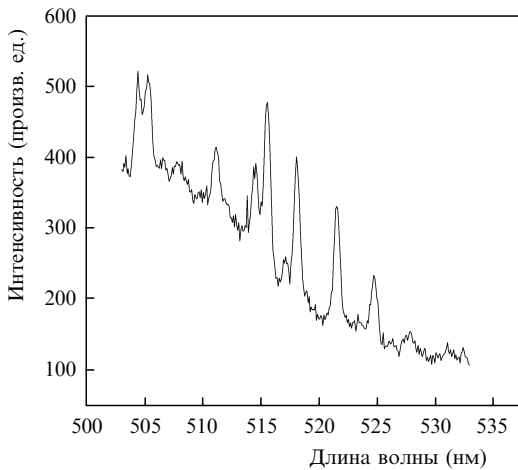


Рис.5. Спектр излучения плазмы НОР в струе Ag, полученный из области плазменного ядра вдоль вертикальной оси плазмотрона.

лоса C_2 . В этом спектральном диапазоне спектр излучения плазмы НОР в смеси $Ag:H_2:CH_4 = 1:0.07:0.0021$ при перемещении оси оптической схемы спектрографа вдоль вертикальной оси ядра плазмы аналогичен спектру в чистом Ag (рис.5).

При перемещении оси оптической схемы спектрографа в поперечном направлении, от ядра плазмы в зону зеленого свечения, появляются спектральные полосы испускания радикала C_2 (переход Сванна $A^2\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$, $\Delta v = 0$, см. табл.1), а интенсивность линий Ag резко падает (рис.6).

При введении охлаждаемой вольфрамовой подложки в область НОР в смеси $Ag - H_2 - CH_4$ (режим синтеза алмазного покрытия) зона зеленого свечения уширяется, а спектр области над подложкой выглядит аналогично спектру излучения плазмы в периферийной зоне (рис.6).

4. Заключение

Установлено, что синтез поли- и нанокристаллических алмазных пленок с помощью лазерного плазмотрона атмосферного давления осуществляется в тех областях плазмы НОР, спектр эмиссии которых содержит интенсивные полосы C_2 .

Экспериментальная установка, созданная для регистрации спектра излучения, позволила провести эмиссионно-спектроскопические исследования плазмы НОР в чистом Ag и в рабочей смеси $Ag - H_2 - CH_4$ как вдоль, так и поперек плазменной струи. Наличие в спектрах НОР в смеси $Ag - H_2 - CH_4$ в области над подложкой интенсивных линий радикала C_2 , схожесть многих параметров процесса синтеза в электродуговом и лазерном плазмотронах, а также большое содержание Ag в смеси позволяют, вслед за авторами [7, 9], предположить, что и при использовании лазерного метода плазмохимическо-

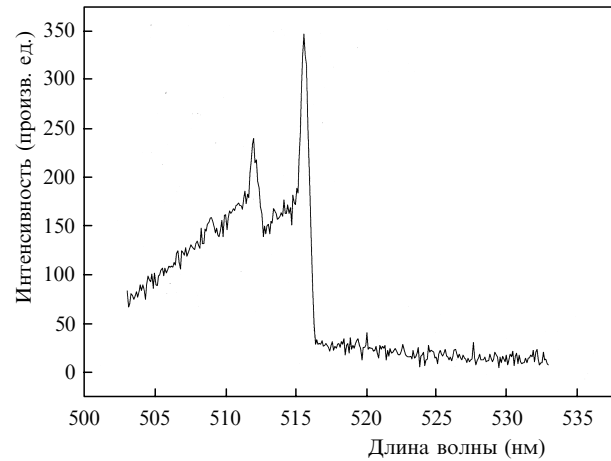


Рис.6. Спектр излучения из области зеленого свечения плазмы в диапазоне 500–535 нм (смесь $Ag:H_2:CH_4 = 1:0.07:0.0021$).

го осаждения формирование кристаллитов происходит благодаря присутствию этого радикала. Однако следует отметить, что сделанный вывод безусловно является качественным и требует более детальных исследований.

В будущем предполагается провести исследования по установлению корреляций между концентрацией радикала C_2 в различных зонах плазменного факела и скоростями роста алмазной пленки, а также осуществить поиск режимов, обеспечивающих создание высоких концентраций C_2 по всему объему плазмы НОР.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 05-02-16682 и 07-02-12091-офи).

1. Большаков А.П., Востриков В.Г., Дубровский В.Ю., Конов В.И., Косырев Ф.К., Наумов В.Г., Ральченко В.Г. *Квантовая электроника*, **35** (4), 385 (2005).
2. Райзер Ю.П. *УФН*, **132**, 549 (1980).
3. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску И. *Взаимодействие лазерного излучения с металлами* (М.: Наука, 1988).
4. Герасименко М.В., Козлов Г.И., Кузнецов В.А. *Квантовая электроника*, **10**, 709 (1983).
5. Bolshakov A.P., Konov V.I., Prokhorov A.M., Uglov S.A., Dausinger F. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1559 (2001).
6. Prelas M.A., Popovici G., Bigelow L.K. (Eds.) *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (New York: Marcel Dekker, 1998).
7. Gruen D.M., Zuiker C.D., Krauss A.R., Pan X.J. *Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1628 (1995).
8. Williams O.A., Daenen M., D'Haen J., Haenen K., Maes J., Moshchalkov V.V., Nesladek M., Gruen D.M. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 654 (2006).
9. Переверзев В.Г., Конов В.И., Пожаров А.С., Ральченко В.Г., Стратонников А.А., Меерович Г.А., Лощенов В.Б. *Докл. 12-го Междунар. симп. «Тонкие пленки в электронике»* (Харьков, Украина, 2001, с. 84).
10. Зайдель А.Н. и др. *Таблицы спектральных линий* (М.: Наука, 1977).
11. Glennon B., Wiese W.L. *Bibliography on Atomic Transition Probabilities* (Washington: NBS, 1962, Monograph 50).