

УДК 533.9.07

## СИНТЕЗ АЛМАЗОВ ИЗ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХЗВУКОВЫХ ПОТОКОВ ГАЗА

А. К. Ребров, М. В. Исупов, А. Ю. Литвинцев, В. Ф. Буров\*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\* ООО "ЗиО-КОТЭС", 630049 Новосибирск, Россия

E-mails: rebrov@itp.nsc.ru, isupovmikhail@yandex.ru, artemlitvincev@yandex.ru,  
burov.46@mail.ru

Впервые реализован новый способ осаждения алмазных пленок с использованием сверхзвуковых потоков газов, активированных сверхвысокочастотным разрядом. Принцип работы предложенного газоразрядного устройства аналогичен принципу работы микроволнового электротермического ракетного движителя. В качестве плазмообразующего газа используется смесь углеводородов и водорода. Показано, что предлагаемый способ позволяет использовать плазмообразующий газ при давлениях, существенно превышающих верхний предел рабочих давлений современных газоразрядных устройств осаждения пленок в плазме сверхвысокочастотного разряда (приблизительно 40 000 Па).

Ключевые слова: синтез алмазов, микроволновая плазма, резонансная камера, сопло, смесь водорода и метана, высокоскоростной поток, вакуум.

DOI: 10.15372/PMTF20180501

Свойства алмаза: твердость, теплопроводность, термическое расширение, оптическая инертность, электропроводность, оптическая прозрачность, фрикционность — существенно превосходят свойства других материалов. В последнее время широко используются искусственные алмазы, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition). Одним из наиболее перспективных методов осаждения из газовой фазы является метод плазмохимического газофазного осаждения алмазных пленок и синтеза монокристаллов алмаза с использованием безэлектродных микроволновых разрядов в газовых смесях, содержащих углеводороды. Интерес к данному методу обусловлен прежде всего возможностью достижения больших скоростей роста алмазных структур, в частности при выращивании монокристаллов алмаза. При этом безэлектродный принцип генерации разряда обеспечивает высокую чистоту получаемых алмазов.

Существуют различные варианты применения микроволнового излучения. Во всех этих вариантах микроволновый разряд создает плазмоид над подложкой, в направлении которой диффундируют компоненты активированной газовой смеси. Часть этих компонентов оказываются активными при формировании кристаллической структуры алмаза. С использованием данного метода в Институте общей физики РАН (Москва) разработана технология синтеза алмаза на установке ARDIS-100. На рис. 1 приведена схема плазмохимического реактора ARDIS-100.

---

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного гранта СО РАН № 47.

© Ребров А. К., Исупов М. В., Литвинцев А. Ю., Буров В. Ф., 2018

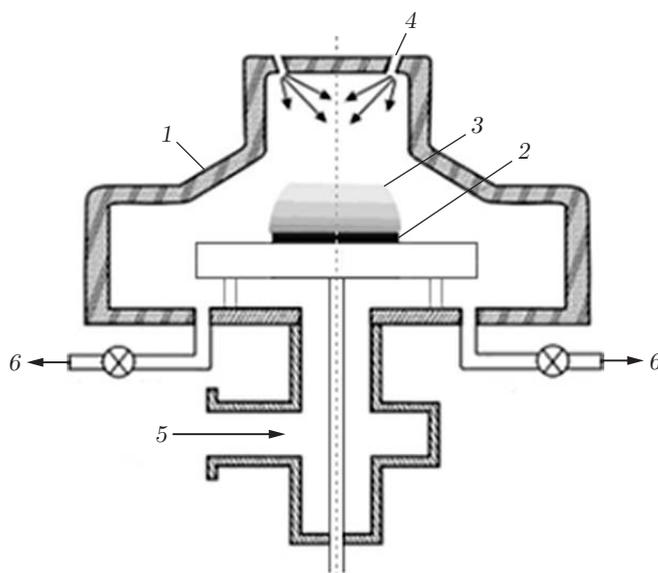


Рис. 1. Схема реактора установки ARDIS-100:

1 — СВЧ-резонатор, 2 — подложка, 3 — СВЧ-разряд, 4 — плазмообразующий газ, 5 — микроволновая энергия, 6 — откачиваемый газ

Основным элементом установки является сверхвысокочастотный (СВЧ) резонатор. Конструкция резонатора проектируется таким образом, чтобы максимум напряженности электрического поля (и энерговыведения в СВЧ-разряде) достигался в непосредственной близости от подложки для увеличения интенсивности диффузионных потоков атомарного водорода и радикалов  $C_xH_y$  и получения максимальной скорости роста алмазов. На установке ARDIS-100 достигнута рекордная скорость роста монокристаллического алмаза, равная 105 мкм/ч, при мощности СВЧ-разряда 3 кВт, давлении плазмообразующего газа (20 % Ar, 15 %  $CH_4$ , 65 %  $H_2$ ) 13 000 ÷ 27 000 Па и его расходе 500 ÷ 600 н.см<sup>3</sup>/мин [1].

Аналогичный способ генерации СВЧ-разряда для осаждения алмазных пленок и выращивания монокристаллических алмазов представлен в ряде других работ для различных вариантов конструкции СВЧ-резонатора. Так, в работе [2] описана установка с коническим отражателем, фокусирующим потоки СВЧ-излучения в плазмоиде, формирующемся непосредственно над подложкой. Получена скорость роста алмазной пленки 12 мкм/ч при мощности разряда 8 кВт, давлении плазмообразующего газа ( $CH_4/H_2$ ) 23 600 Па и концентрации метана, приближенно равной 1,7 %.

В работе [3] описана аналогичная установка для выращивания монокристаллов алмаза. Получена скорость роста алмазов, приближенно равная 7 мкм/ч, при мощности разряда 3 кВт, концентрации метана 3 %, давлении плазмообразующего газа ( $CH_4/H_2$ ) 40 000 Па и расходе плазмообразующего газа 300 н.см<sup>3</sup>/мин. Область СВЧ-разряда находится в непосредственной близости от подложки.

Во всех экспериментах, описанных в указанных выше и ряде других работ (см., например, [4–6]), несмотря на различия конструкции СВЧ-резонатора и плазмохимического реактора, параметров процесса (мощность разряда, давление плазмообразующего газа, его состав и расход, температура подложки), генерация СВЧ-разряда осуществляется в непосредственной близости от подложки, активные частицы (атомарный водород и радикалы) попадают на поверхность за счет процессов диффузии при достаточно небольшой скорости движения плазмообразующего газа относительно подложки. При этом скорость роста алмазной пленки ограничена концентрациями атомарного водорода и радикалов СН в зоне

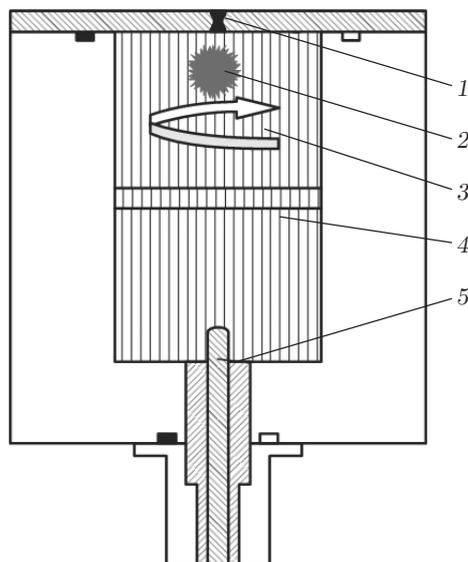


Рис. 2. Схема генерации высокоскоростной плазменной струи с помощью СВЧ-разряда в цилиндрическом резонаторе [8]:

1 — сопло, 2 — СВЧ-плазмоид, 3 — поток плазмообразующего газа, 4 — перегородка из диэлектрика, 5 — антенна

СВЧ-разряда, увеличение которых требует увеличения давления плазмообразующего газа. В то же время рост давления приводит к контракции и нестабильности СВЧ-плазмоида, что затрудняет работу установок при давлениях более 40 000 Па [6] и соответственно не позволяет проводить процесс при атмосферном давлении плазмообразующего газа.

Электродуговой способ осаждения алмазных покрытий лишен данного недостатка. При использовании этого способа генерируются высокоскоростные плазменные струи при атмосферном давлении плазмообразующего газа ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ ) и большом энергокладе в плазменную струю (десятки киловатт), что позволяет достигать высоких концентраций атомарного водорода и радикалов  $\text{C}_x\text{H}_y$  на поверхности подложки и соответственно рекордных скоростей осаждения алмазных пленок (сотни микрометров в час). Однако вследствие загрязнения потока газа продуктами эрозии электродов электродуговой способ не нашел широкого применения при плазмохимическом осаждении алмазных покрытий.

Альтернативный способ осаждения алмазных покрытий предложен в работе [7], в которой отмечается, что факельный СВЧ-разряд атмосферного давления обладает большой удельной мощностью, а значит, также может быть использован для ускорения роста алмазных пленок при атмосферном давлении плазмообразующего газа. Однако в этом случае для обеспечения безэлектродного режима горения разряда необходимо создать условия для отрыва СВЧ-факела от внутреннего электрода коаксиального волновода.

Широкую известность получил способ генерации высокоскоростных плазменных струй с помощью СВЧ-разрядов, аналогичный способу генерации в маневровом движителе космических аппаратов. Схема реактора показана на рис. 2 [8]. СВЧ-разряд генерируется в полном цилиндрическом резонаторе, разделенном диэлектрической перегородкой. Генерация СВЧ-излучения осуществляется с помощью антенны, расположенной вблизи одного из торцов резонатора. При соответствующем выборе геометрических размеров резонансной полости вблизи противоположного торца резонатора возникает максимум напряженности электрического поля, что приводит к пробое плазмообразующего газа и формированию СВЧ-плазмоида. Плазма истекает из сопла, образуя высокоскоростную струю нагретого газа.

Исследованию данного способа получения СВЧ-разряда и формирования высокоскоростных струй нагретого газа посвящен ряд работ (см., например, [9–11]). Изучены характеристики СВЧ-разряда в широких диапазонах давлений различных инертных и молекулярных газов ( $10^4 \div 2 \cdot 10^5$  Па) и мощностей разряда (100 ÷ 2000 Вт). Показано, что среднемаховая (с учетом наличия холодного газа на периферии СВЧ-разряда) температура в плазменной камере может достигать 2000 ÷ 3000 К. Следует отметить, что большой диапазон рабочих давлений (до  $2 \cdot 10^5$  Па) достигается за счет возможности применения вихревой стабилизации СВЧ-плазмоида путем тангенциальной подачи плазмообразующего газа в газоразрядную камеру (см. рис. 2).

До настоящего времени генерация СВЧ-разряда в потоке газа в резонансной полости с соплом исследовалась исключительно с точки зрения возможности получения реактивной тяги для космических аппаратов. Вследствие больших удельных мощностей в СВЧ-разряде с использованием данного способа можно получать высокоскоростные плазменные потоки с большой концентрацией радикалов, что позволяет применять его в технологиях плазмохимического газофазного осаждения, в частности для синтеза алмазов.

Следует отметить, что возможности реакторов, в которых используются высокие, включая сверхзвуковые, скорости активного газа, изучались ранее в Институте теплофизики СО РАН [12–16]. При этом исследовалась осуществимость термической активации на поверхностях большой протяженности, обладающих каталитической активностью (вольфрам). Изучение осаждения алмазов из высокоскоростного потока микроволновой плазмы ранее не проводилось. В соответствии с предлагаемым в данной работе способом синтеза алмаза на пути плазмы из резонансной камеры (см. рис. 2) на определенном расстоянии от сопла устанавливается подложка, на которую осаждаются алмазы. Истечение плазмы может происходить как в камеру с атмосферным давлением, так и в вакуумируемую камеру.

Работа указанного реактора наиболее эффективна при использовании сверхзвукового потока, истекающего из сопла. При неизотермическом состоянии газа в резонансной камере давление в ней является изотропным вплоть до области истечения из сопла. Тогда, в случае если заданы расход газа и площадь критического сечения и известен состав газа в критическом сечении, выполнив газодинамический расчет, можно найти температуру торможения — эффективную температуру, определяющую расход. Этот важный параметр в данном случае определяется без измерения температуры газовой смеси и плазмы как в отдельных точках, так и во всем поле температур.

Для проведения экспериментальных исследований процессов роста алмазных структур с использованием высокоскоростных потоков газов, активированных СВЧ-разрядом, создана установка, схема которой представлена на рис. 3. Параметры цилиндрического СВЧ-резонатора рассчитаны по методике, изложенной в работе [17], с учетом диэлектрической проницаемости перегородки, разделяющей резонатор. Несмотря на то что расчеты проводились без учета влияния плазмы, они позволяют оптимизировать процесс пробоя плазмообразующего газа и инициации СВЧ-разряда. Влияние плазмы может быть очень значительным и существенно различаться в зависимости от давления газа и подводимой мощности.

Внутренний диаметр латунного СВЧ-резонатора равен 100 мм, высота — 137 мм. Резонатор разделен перегородкой из кварцевого стекла на верхнюю, негерметичную часть и нижнюю, газоразрядную часть, помещенную в вакуумную камеру. В нижней части резонатора имеются тангенциальные каналы подачи плазмообразующего газа. Внутри каналов могут быть установлены сопла различного диаметра для изменения скорости подачи плазмообразующего газа. Плазменная струя истекает из сопла во внешнюю форвакуумную камеру (возможность установки различных выходных сопел также предусмотрена) и

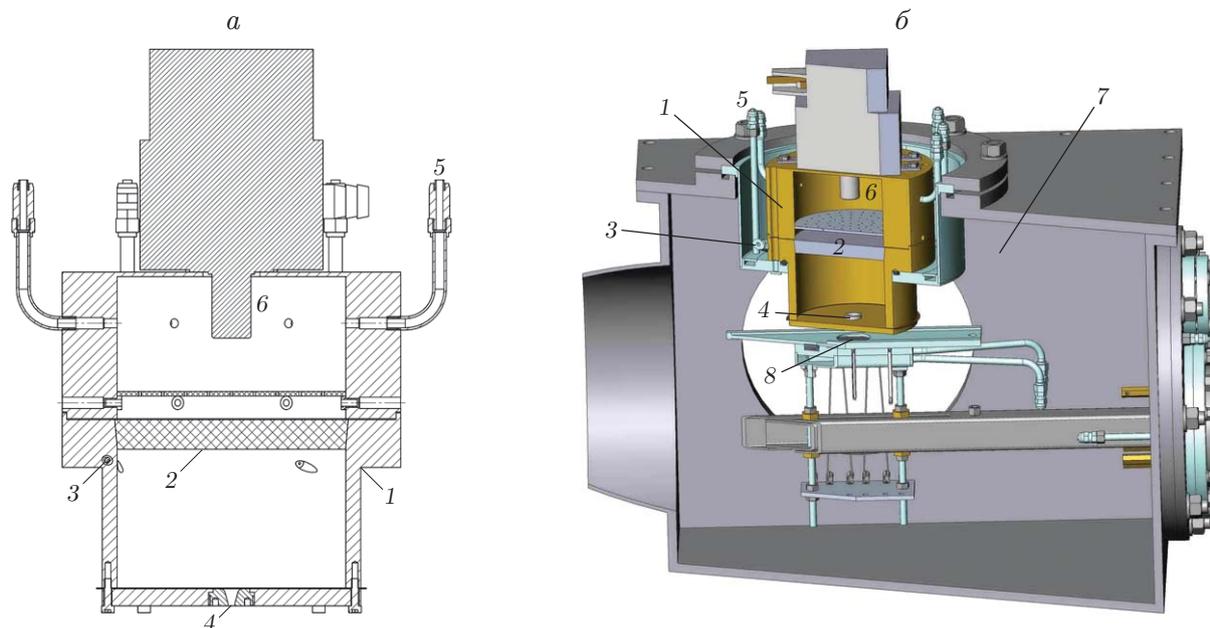


Рис. 3. Схема СВЧ-резонатора (а) и общий вид установки (б):

1 — латунный корпус, 2 — кварцевая перегородка, 3 — канал подачи газа, 4 — сопло, 5 — канал подачи охлаждающего сжатого воздуха, 6 — антенна СВЧ-магнетрона, 7 — форвакуумная камера, 8 — подложка

обтекает подложку. В верхней части СВЧ-резонатора также имеются каналы подачи сжатого воздуха. Сжатый воздух, попадая в верхнюю часть резонатора, охлаждает антенну магнетрона и, проходя через перфорированную фторопластовую перегородку, охлаждает кварцевую перегородку.

Для генерации разряда применяется СВЧ-магнетрон LG 2M246 с водяным охлаждением. Для питания СВЧ-магнетрона используется высоковольтный источник [18], позволяющий регулировать мощность магнетрона и поддерживать непрерывный режим его работы для стабильной генерации СВЧ-разряда. Мощность используемого СВЧ-генератора, работающего на частоте 2,45 ГГц, регулируется в диапазоне 1,5 ÷ 2,5 кВт. Конструкция вакуумной камеры позволяет размещать СВЧ-резонатор как на верхнем, так и на нижнем фланце (в перевернутом положении). Откачка вакуумной камеры осуществляется форвакуумным насосом НВЗ-20. В вакуумной камере имеются кварцевые смотровые окна, что позволяет проводить спектральные измерения и измерения температуры подложки оптическим пирометром. Также в вакуумной камере имеется вакуумно-плотный разъем для подключения термопар к подложкам.

На рис. 4 показана сверхзвуковая плазменная струя смеси аргона и водорода, истекающей из сопла диаметром 3 мм и взаимодействующей с подложкой, расположенной на расстоянии от него, равном 10 мм. Давление в СВЧ-резонаторе равно 21 000 Па, давление в форвакуумной камере — 600 Па. Расход аргона составляет 2,7 н.л./мин, расход водорода — 1 н.л./мин. На рис. 4 хорошо виден типичный замыкающий диск Маха. Расстояние от сопла до диска Маха определяется соотношением  $L/d = 0,67(P_0/P)^{1/2}$ , где  $P_0$  — давление в камере торможения (газоразрядной камере);  $P$  — давление в камере осаждения;  $d$  — диаметр сопла в критическом сечении.

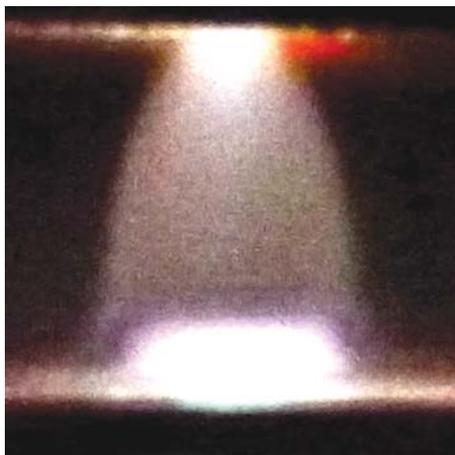


Рис. 4. Сверхзвуковая плазменная струя, истекающая из сопла диаметром 3 мм в форвакуумную камеру

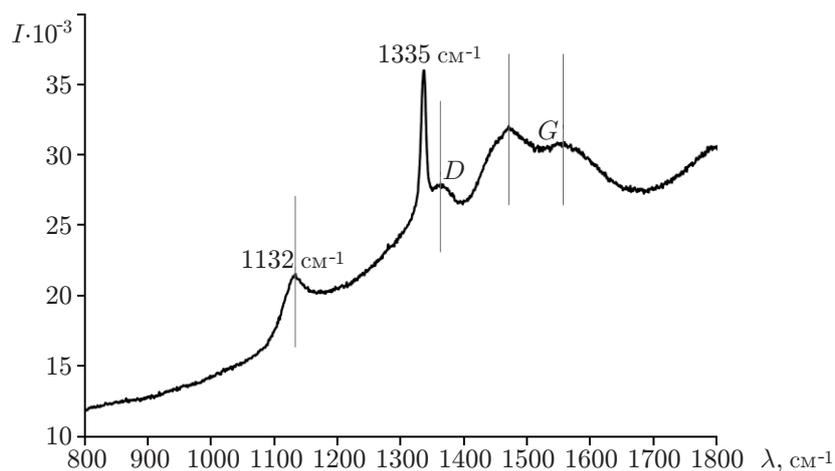


Рис. 5. Рамановский спектр покрытия

Осаждение алмазной пленки осуществлено при использовании цилиндрического сопла диаметром 4,3 мм. В качестве подложки использовались молибденовые шайбы диаметром 30 мм. Расстояние от сопла до подложки равно 10 мм; в газоразрядную камеру подавалась смесь газов  $\text{H}_2$  (2 н.л/мин),  $\text{Ar}$  (2,7 н.л/мин) и  $\text{CH}_4$  (0,02 н.л/мин), мощность магнетрона составляла 1,5 кВт, температура подложки — 830 °С, время осаждения — 2 ч. При этом в СВЧ-резонаторе устанавливалось давление, равное 16 000 Па, в камере осаждения — 650 Па.

В результате осаждения получено непроводящее покрытие. В рамановском спектре (рис. 5) имеется четко выраженный пик, соответствующий волновому числу  $\lambda = 1335 \text{ см}^{-1}$ . Также в полученных спектрах выделяется ряд пиков ( $\lambda \approx 1132, 1362, 1470, 1560 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующих неалмазным формам углерода. Пики при  $\lambda = 1362, 1560 \text{ см}^{-1}$  (так называемые *D*- и *G*-пики) свидетельствуют о наличии графитовой фазы. По мнению ряда исследователей, небольшой пик при  $\lambda = 1132 \text{ см}^{-1}$  соответствует рассеянию на молекулах трансполиацетилена.

На рис. 6 представлена электронная фотография полученного покрытия. Характерный размер отдельных алмазов составляет приблизительно 3 мкм.

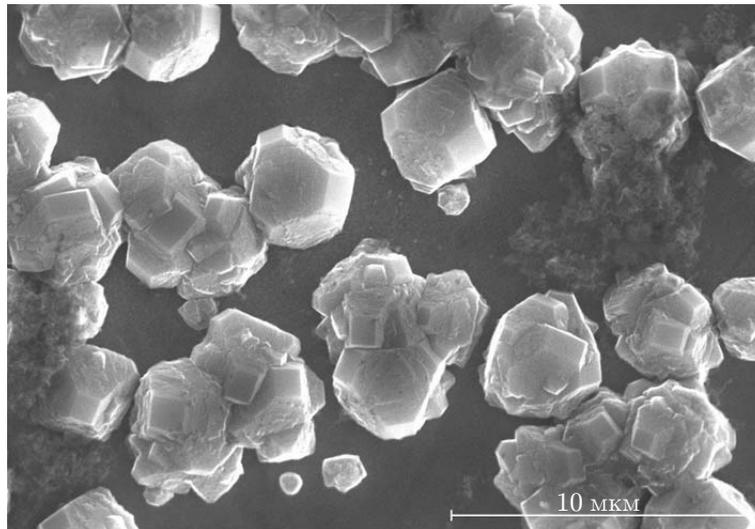


Рис. 6. Электронная фотография покрытия

Таким образом, методика расчета параметров резонансной камеры [17] и результаты осаждения алмазных покрытий, полученные с ее использованием, являются удовлетворительными. Для оптимизации режимов синтеза алмазного покрытия необходимо провести исследование влияния на его характеристики большого числа параметров: подводимой мощности, расходов газов, давлений в СВЧ-резонаторе и камере осаждения, геометрии сопла, расстояния от сопла до подложки, температуры подложки, материала подложки. Также представляет интерес исследование динамики течения плазмообразующего газа внутри СВЧ-резонатора для стабилизации СВЧ-плазмоида и достижения максимальной эффективности передачи энергии в плазменную струю.

Впервые реализован новый способ осаждения алмазных пленок с использованием сверхзвуковых потоков газов, активированных СВЧ-разрядом. Принцип работы предложенного газоразрядного устройства аналогичен принципу работы микроволнового электротермического ракетного двигателя, за исключением того, что в рассматриваемом случае в качестве плазмообразующего газа используется смесь углеводородов и водорода. Важным преимуществом предлагаемого способа является возможность работы при давлениях плазмообразующего газа, существенно превышающих верхний предел рабочих давлений современных газоразрядных устройств осаждения пленок в плазме СВЧ-разряда (приблизительно 40 000 Па). Это позволяет существенно увеличить концентрацию атомарного водорода и радикалов  $C_xH_y$  в плазменной струе, приблизив таким образом скорости осаждения алмазных пленок к скоростям, достигаемым в дуговых разрядах, при сохранении высокой степени чистоты осаждаемого материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Bolshakov A. P., Ralchenko V. G., Yurov V. Y., et al.** High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in  $CH_4/H_2$  and  $CH_4/H_2/Ar$  gas mixtures in presence of intensive soot formation // *Diamond Related Materials*. 2016. V. 62. P. 49–57.
2. **An K., Yu S. W., Li X. J., et al.** Microwave plasma reactor with conical-reflector for diamond deposition // *Vacuum*. 2015. V. 117. P. 112–120.
3. **Widmann C. J., Müller-Sebert W., Lang N., Nebel C. E.** Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond // *Diamond Related Materials*. 2016. V. 64. P. 1–7.

4. **Yajun Gu, Lu J., Grotjohn T., et al.** Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis // *Diamond Related Materials*. 2012. V. 24. P. 210–214.
5. **Weng J., Liu F., Xiong L. W., et al.** Deposition of large area uniform diamond films by microwave plasma CVD // *Vacuum*. 2018. V. 147. P. 134–142.
6. **Muehle M., Asmussen J., et al.** Extending microwave plasma assisted CVD SCD growth to pressures of 400 Torr // *Diamond Related Materials*. 2017. V. 79. P. 150–163.
7. **Сергейчев К. Ф., Душик В. В., Иванов В. А. и др.** Газофазный плазмохимический синтез поликристаллического алмазного покрытия рабочей поверхности твердосплавных режущих инструментов в плазме факельного СВЧ-разряда // *Успехи прикл. физики*. 2014. Т. 2, № 5. С. 453–475.
8. **Micci M. M., Bilen S. G., Clemens D. E.** History and current status of the microwave thruster // *Progress Propuls. Phys.* 2009. V. 1. P. 425–438.
9. **Sullivan D. J., Micci M. M.** Development of a microwave resonant cavity electrothermal thruster prototype // *Proc. of the 23rd Intern. electric propulsion conf., Seattle (USA), Sept. 13–16, 1993. Columbus: Ohio State Univ., 1993. P. 337–354.*
10. **Yildiz M. S., Celik M.** Global energy transfer model of microwave induced plasma in a microwave electrothermal thruster resonant cavity // *Proc. of the 34th Intern. electric propulsion conf., Kobe (Japan), July 7–10, 2015. S. 1., 2015. P. 266.1–266.10.*
11. **Clemens D. E.** Performance evaluation of the microwave electrothermal thruster using nitrogen, simulated hydrazine and ammonia: Diss. ... aerospace engng. University Park, 2008.
12. **Rebrov A. K., Andreev M. N., V'yadovskiy T. T., et al.** The reactor-activator for gas-jet deposition of diamond structures // *Rev. Sci. Instrum.* 2016. V. 87. 103902.
13. **Емельянов А. А., Ребров А. К., Юдин И. Б.** Осаждение алмазных структур из взаимодействующих газовых струй // *Журн. техн. физики*. 2016. Т. 86, № 12. С. 56–59.
14. **Rebrov A., Plotnikov M., Mankelevich Yu., Yudin I.** Analysis of flows by deposition of diamond-like structures // *Phys. Fluids*. 2018. V. 30. 016106.
15. **Ребров А. К., Емельянов А. А., Плотников М. Ю., Юдин И. Б.** Синтез алмазных структур из струи смеси  $H_2 + CH_4$  в спутном осесимметричном потоке водорода // *ПМТФ*. 2017. Т. 58, № 5. С. 142–150.
16. **Plotnikov M. Yu., Shkarupa E. V.** Heterogeneous activation of rarefied hydrogen in thin tubes // *Vacuum*. 2016. V. 129. P. 31–37.
17. **Буров В. Ф.** Цилиндрический резонатор с диэлектрической перегородкой для СВЧ-плазмотрона со свободно парящим плазмодом // *Энергетика и теплотехника: Сб. науч. тр. Новосибирск: Новосиб. гос. техн. ун-т, 2008. Вып. 12. С. 279–291.*
18. **Пат. 2480890 РФ, МКИ Н 03 В 1/02.** Микроволновый генератор / В. Н. Тихонов, Д. В. Пугашкин, Я. А. Четокин. Заявл. 09.12.2011; Оpubл. 27.04.2013.

*Поступила в редакцию 3/VII 2018 г.*