

## Нанесение алмазоподобного покрытия импульсно-периодическим CO<sub>2</sub> лазером

© А.А. Воскобоев, А.Н. Кириченко, В.С. Межевов, С.П. Яцков

Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,

108840 Троицк, Московская обл., Россия

e-mail: voskoboev.a@triniti.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2023 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2023 г.

Принято к публикации 5 сентября 2023 г.

Представлены результаты экспериментов по исследованию возможности получения алмазоподобных структур на поверхности различных материалов методом лазерного напыления с применением мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub> лазера (пиковая мощность импульса около 1.5 MW). Показана возможность нанесения алмазоподобного слоя на поверхности с высокими скоростями напыления.

**Ключевые слова:** импульсное лазерное напыление (PLD), алмазоподобные покрытия (DLC), спектры плазмы, рамановская спектроскопия, импульсно-периодический CO<sub>2</sub> лазер.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56501.196-23

### Введение

В настоящее время проявляется большой научный и технологический интерес к применению углеродных наноструктур в различных областях техники. Это связано с уникальными их физическими характеристиками (твердостью, проводимостью, прочностью и др.). Активно проводятся исследования по применению этих структур (углеродных нанотрубок-УНТ, алмазоподобных покрытий для улучшения свойств и поверхностных характеристик различных материалов).

Одним из физических методов, который применяется для получения углеродных наноструктур, является испарение графита лазерным излучением [1,2]. Этот метод обеспечивает высокую чистоту процесса и не требует нагрева углеродного источника до высоких температур, однако производительность невысока, так как импульсные лазеры, применяемые для этих процессов (эксимерные и YAG) обладают небольшими средними мощностями и энергиями в импульсе.

Импульсные CO<sub>2</sub> лазеры обеспечивают большие энергии в импульсе излучения и могут работать с частотами повторения импульсов до 1000 Hz. Импульсно-периодический лазер (ИПЛ) ЛАЭРТ с импульсом излучения длительностью в несколько сотен микросекунд и пиковой мощностью несколько киловатт применялся для получения нанопорошков сложных соединений [3,4].

Хорошо развитым технологическим процессом в углеродной нанотехнологии является процесс нанесения алмазоподобных покрытий на металлы и оптические элементы. Для этого процесса применяются различные типы плазмотронов. Разработаны промышленные установки для нанесения алмазоподобных (DLC — Diamond Like Carbon) слоев [5].

Для качественного нанесения DLC-покрытий используется сложный по технологии и длительный по времени процесс с применением высоковакуумных установок, в которых производится очистка поверхности ионными пучками и напыление газоразрядными (магнетронным или ВЧ) источниками. Длительность процесса составляет более часа.

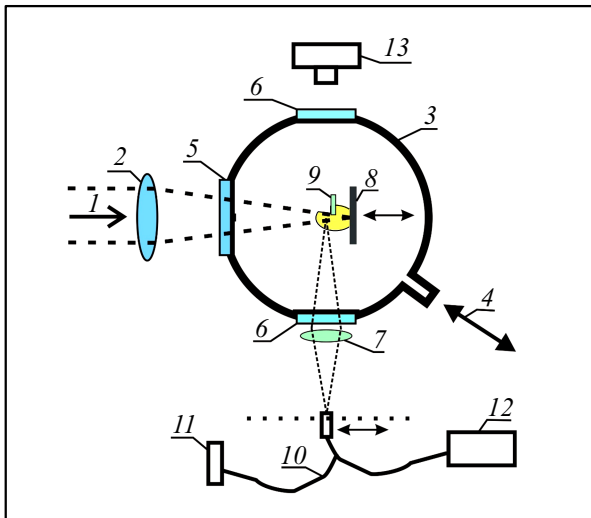
В АО ГНЦ РФ ТРИНИТИ разработаны и используются для разделения изотопов углерода высоконадежные импульсно-периодические CO<sub>2</sub> лазеры с высокими пиковыми мощностями, энергиями в импульсе в несколько джоулей и частотой повторения более 400 Hz, которые могут работать в круглосуточном режиме непрерывно в течение нескольких недель. Эти лазеры применялись с 2000 по 2005 г. на заводе по разделению изотопов углерода в г. Калининграде [6].

Значительные пиковые мощности импульсных CO<sub>2</sub> лазеров могут обеспечить высокие скорости испарения углерода (графита) без его дополнительного нагрева и большую температуру паров (плазмы) из-за поглощения ею длинноволнового излучения и соответственно высокие скорости охлаждения. Средняя мощность этих лазеров — более 1500 W — может обеспечить высокие скорости процессов напыления.

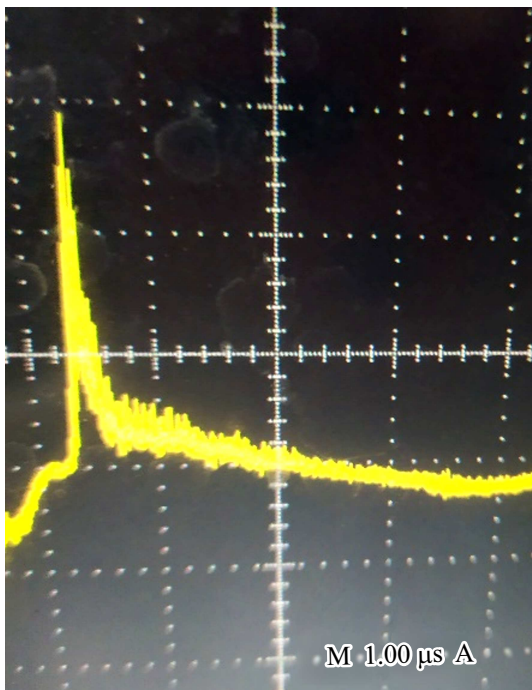
С целью исследования возможности применения таких лазеров для напыления алмазоподобных покрытий были проведены эксперименты с использованием ИПЛ такого типа.

### 1. Описание экспериментальной установки

Схема эксперимента представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 — лазерный луч, 2 — линза из KCl, 3 — вакуумная камера, 4 — вакуумный насос, 5 — окно из KCl, 6 — диагностические окна, 7 — линза, 8 — мишень, 9 — образец, 10 — оптоволокно, 11 — фотодиод, 12 — спектрограф, 13 — фотокамера.



**Рис. 2.** Оциллограмма импульса излучения.

Многомодовое излучение импульсно-периодического  $\text{CO}_2$  лазера с энергией 1.2 J, сечением луча  $3 \times 3$  см фокусировалось линзой из KCl с фокусным расстоянием 26 см и направлялось через окно из того же материала в камеру объемом около 11. Камера откачивалась форвакуумным безмасляным насосом до 50 Па и могла заполняться инертным газом.

Максимальная частота повторения импульсов лазера составляла 200 Hz, но, поскольку мишень не перемещалась во время экспериментов, работы проводились в диапазоне частот 1–20 Hz. В экспериментах использовалась плоская мишень из пирографита, которая могла устанавливаться на разных расстояниях от фокуса линзы. В качестве образцов для напыления использовались полированный поликор, молибденовая и никелевая фольга. Эти образцы предварительно очищались этиловым спиртом. Образцы размером  $2 \times 3$  см устанавливались параллельно мишени на расстояниях 3–13 мм.

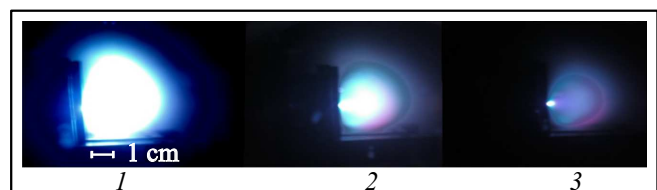
Форма импульса излучения представлена на рис. 2. Импульс, типичный для импульсных ТЕА  $\text{CO}_2$  лазеров, состоит из короткого интенсивного пика и длинного хвоста.

Длительность пика составляет  $0.3 \mu\text{s}$  по основанию, полная длительность импульса — около  $3 \mu\text{s}$ . Пиковая мощность излучения составляла 1.5 MW. Максимальная плотность мощности излучения на мишени в фокусе линзы (по измерениям отпечатка на пластике) составляла  $6 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ .

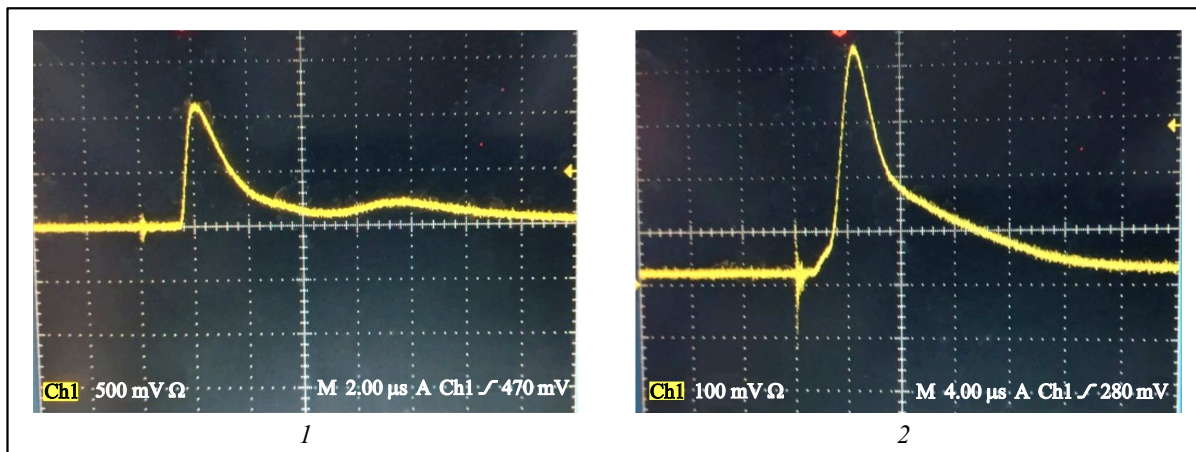
В экспериментах производилась интегральная фотография плазменного облака. Для спектральной пространственной диагностики плазмы ее изображение проецировалось с помощью линзы на торец кварцевого оптоволокна диаметром  $200 \mu\text{m}$ , который мог перемещаться в плоскости изображения. Оптоволокно имело два выходных конца, один из которых соединялся с компактным спектрометром CCS100 фирмы THORLABS, диапазон длин волн которого — от 300 до 700 nm. Спектральное разрешение этого прибора по длинам волн составляет 1.5 nm. Прибор подключался к компьютеру для обработки сигнала и запоминания. Второй выходной конец оптоволокна соединялся с диодным фотоприемником типа PDA36A-EC фирмы THORLABS, подключенным к осциллографу для регистрации свечения плазмы.

## 2. Характеристики плазмы

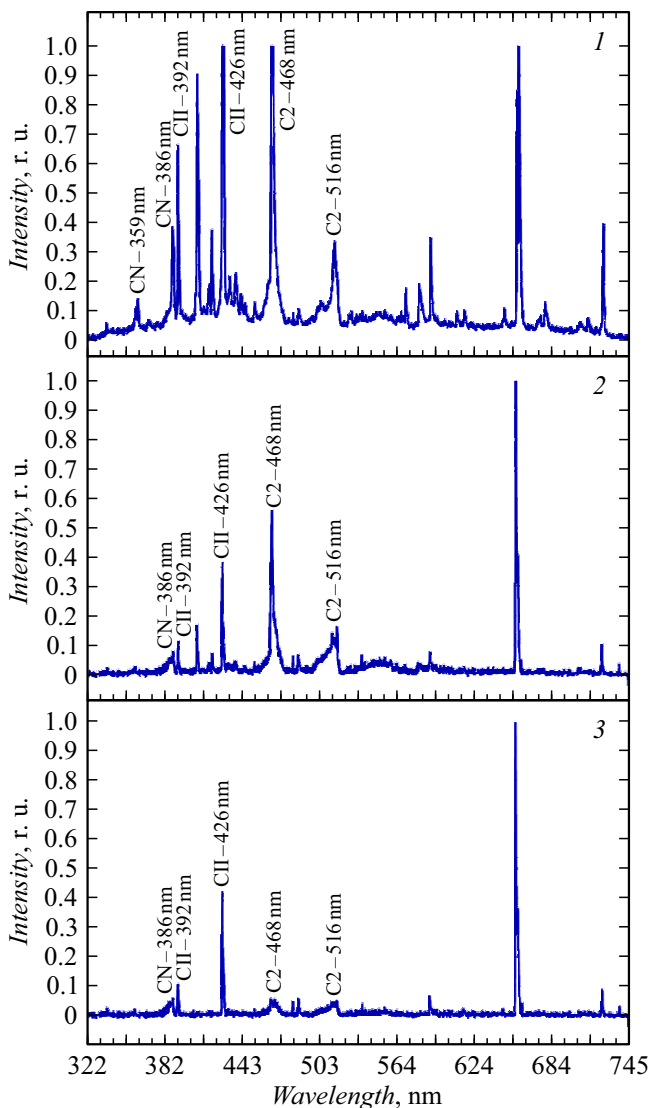
Эксперименты проводились при облучении мишени в вакууме при давлении около 50 Па. На рис. 3 представлены интегральные фотографии углеродной плазмы в вакууме при помещении мишени вблизи фокуса, полученные с различной степенью ослабления нейтральными фильтрами.



**Рис. 3.** Фотографии углеродной плазмы: 1 — без ослабления нейтральным фильтром (500 nm), 2 — ослабление 2.5 раза, 3 — ослабление 3.4 раза.



**Рис. 4.** Осциллограммы сигналов интенсивности с фотоприемника: 1 — вблизи поверхности мишени, 2 — на расстоянии 4 см от мишени.



**Рис. 5.** Спектры углеродной плазмы на нескольких расстояниях от поверхности мишени: 1 — 3, 2 — 15, 3 — 18 мм.

Эти фотографии показывают, что основной нагрев испаренного углерода происходит вблизи поверхности мишени на расстоянии около 3–5 мм, далее происходит сферический разлет плазмы. При применении для напыления импульсных лазеров с длительностью импульса меньше десятков наносекунд и длинами волн короче 1 μm (твердотельных или эксимерных) углеродная плазма распространяется в виде расширяющегося конуса, что указывает на чисто испарительный процесс [7]. В нашем случае происходит значительный нагрев образующейся плазмы вблизи поверхности из-за сильного поглощения 10 μm излучения.

На рис. 4 показаны осциллограммы сигнала с фотоприемника из зоны вблизи поверхности мишени (1) и на расстоянии 4 см (2) от нее.

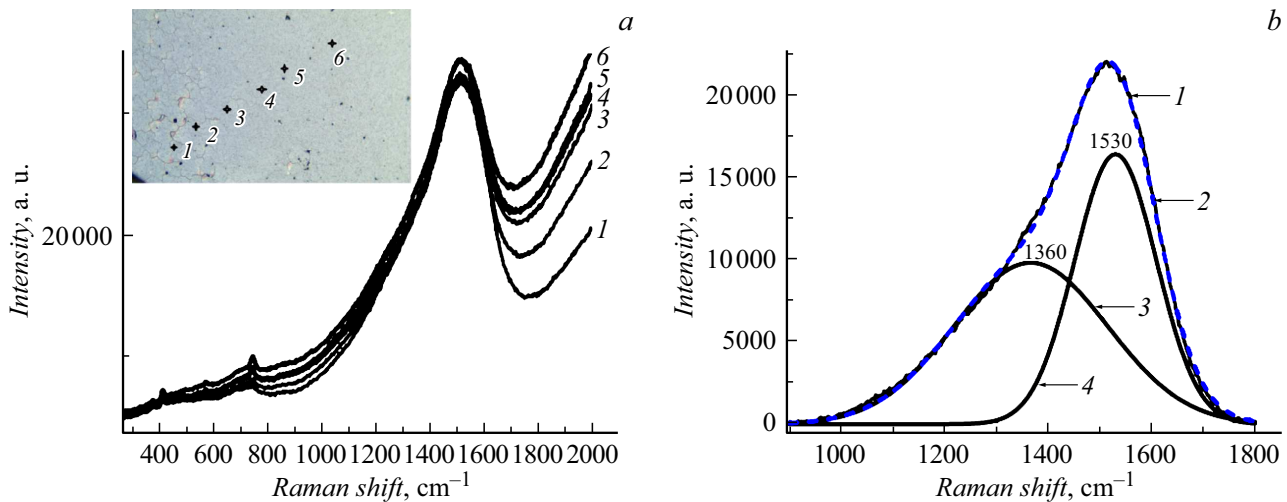
По оценке, сделанной по этим осциллограммам (сравнение задержек пика интенсивности относительно импульса срабатывания разряда в лазере), скорость разлета плазмы составляет около 15 км/с.

На рис. 5 представлены интегральные по времени спектрограммы плазмы в вакууме в трех точках плазменного облака.

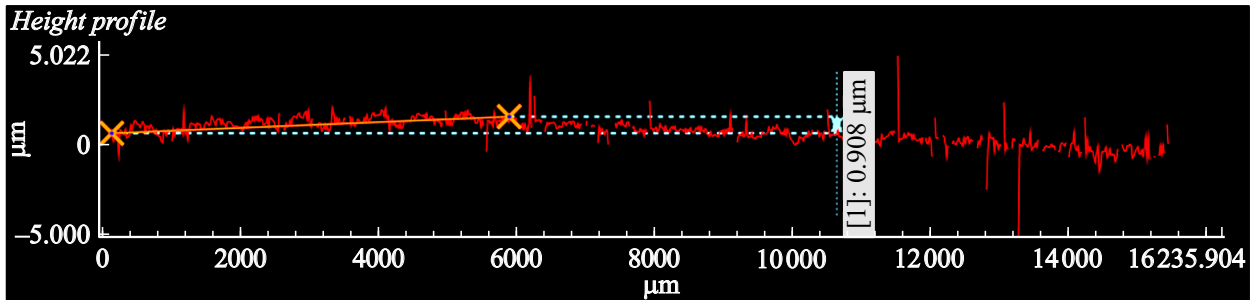
По мере удаления от мишени, в этой спектральной области преобладает полосы соединения C<sub>2</sub> (516 nm). Кроме того, в спектре вблизи мишени присутствует линия соединения CN (388.3 nm), образуемого, по-видимому, в результате присутствия остаточного воздуха в камере.

Температура плазмы оценивалась по линии CN по методике, представленной в работе [8]; она составляет около 6000 К.

По результатам наблюдения спектров излучения плазмы можно предположить, что для оптимальных условий получения алмазоподобных слоев поверхность образцов следует располагать в зоне образования димеров углерода C<sub>2</sub>.



**Рис. 6.** Рамановский спектр поверхностного слоя, напыленного на подложку из поликора в вакууме: *a* — спектры, снятые в разных точках поверхности; *b* — результат после математической обработки (деконволюции) спектра.



**Рис. 7.** Сечение профиля поверхности исследуемого участка образца, полученное с использованием оптического конфокального профилометра

### 3. Анализ полученных покрытий

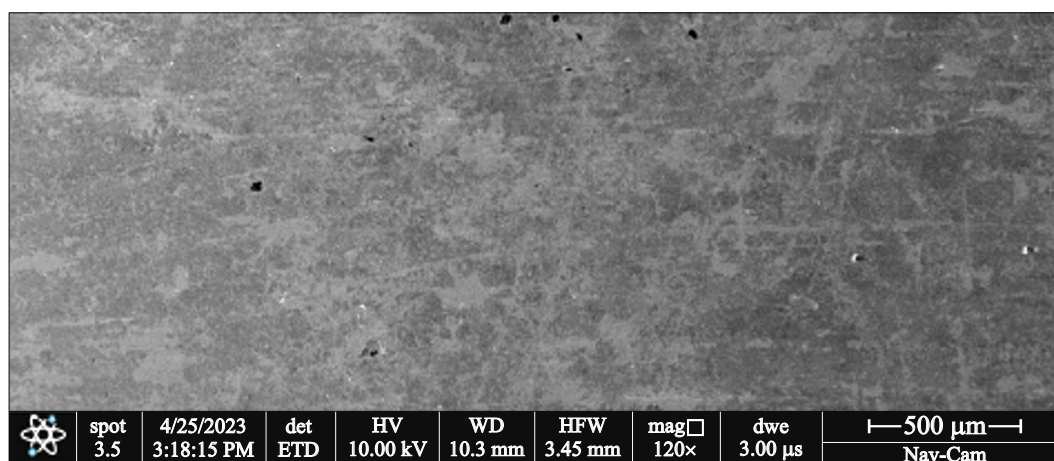
В качестве подложек использовался поликор и молибден. Напыление проводилось в вакууме при остаточном давлении в районе 50 Па. Подложка устанавливалась напротив пирографитовой мишени в 12 мм от нее.

Состав покрытия анализировался методом Рамановской спектроскопии проводимой на спектрометре Solar, Республика Беларусь. Для возбуждения спектров использовалось лазерное излучение с длиной волны 532 нм. На рис. 6, *a* представлен Рамановский спектр напыленного слоя в вакууме, в котором доминирует интенсивная и широкая несимметричная полоса в области 1100–1700  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом в области 1530  $\text{cm}^{-1}$ . Этот спектр сходен со спектром алмазоподобного углерода (в иностранной литературе — DLC или таграфит) —  $\text{sp}^2$ - и  $\text{sp}^3$ -связанный углерод с большой долей  $\text{sp}^3$ -связей. Математическая обработка (деконволюция) спектра (рис. 6, *b*) позволяет выявить две полосы: 1360  $\text{cm}^{-1}$  (D-полоса графита) и 1530  $\text{cm}^{-1}$  (G-полоса графита). Сдвиг G-полосы в область 1530  $\text{cm}^{-1}$  вместо характерного для графита 1580  $\text{cm}^{-1}$  может объяс-

няться наличием большой доли  $\text{sp}^3$ -связанного углерода [9].

Профилометрический анализ образца поликора, представленный на рис. 7, показывает, что толщина нанесенного слоя в вакууме в среднем составляет 0.9  $\mu\text{m}$ . Данный результат был получен при 20 импульсах, произведенных в пирографитовую мишень. Для сравнения: средняя скорость нанесения покрытия методом IPCVD — 7.4  $\text{nm}/\text{min}$  [10], методом PVD — 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$  [11]. В нашем случае, при частоте следования 100 Hz, время напыления слоя толщиной около 1  $\mu\text{m}$  будет составлять 0.2 s. Оценка значения скорости „выбивания“ углеродного материала из мишени, путем взвешивания мишени до и после облучения составила 1.28  $\mu\text{g}/\text{impulse}$ .

Качество поверхности напыленного материала визуально оценено при помощи сканирующего электронного микроскопа Axia ChemiSEM (Thermo Scientific). На рис. 8 представлена микрофотография образца с напылением углеродного материала. Как видно, большая часть покрытия равномерно и без дефектов распределена по поверхности подложки.



**Рис. 8.** Микрофотография образца „молибден с напылением в вакууме“ с увеличением на сканирующем электронном микроскопе  $\times 120$ .

## Заключение

Таким образом, показана возможность напыления алмазоподобных слоев с высокой скоростью при применении импульсно-периодических CO<sub>2</sub> лазеров с высокой пиковой мощностью. Высокая пиковая мощность излучения позволяет нагреть плазму вблизи поверхности мишени до высоких температур, что обеспечивает интенсивное испарение графита. Так как для промышленного применения необходимо обеспечение хорошей адгезии этих слоев с материалом подложки, в дальнейшем будут проводиться исследования в этом направлении. Возможна разработка технологических процессов с использованием таких лазеров.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Г.Н. Макаров. УФН, **183** (7), 673 (2013). [G.N. Makarov. Phys. Usp., **56** (7), 643 (2013). DOI: 10.3367/ufne.0183.201307a.0673]
- [2] J. Chrzanowska, J. Hoffman, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, T.A. Kowalewski, Z. Szymanski, L. Stobinski. Phys. Status Solidi B, **252** (8), 1860 (2015). DOI: 10.1002/pssb.201451614
- [3] В.В. Осипов, М.Г. Иванов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов. Квант. электрон., **32** (3), 253 (2002). [V.V. Osipov, M.G. Ivanov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov. Quant. Electron., **32** (3), 253 (2002). DOI: 10.1070/QE2002v032n03ABEH002175]
- [4] С.Н. Багаев, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, В.И. Соломонов, В.В. Платонов, А.Н. Орлов, А.В. Расулева, В.В. Иванов, А.С. Кайгородов, В.Р. Хрустов, С.М. Ватник, И.А. Ведин, А.П. Майоров, Е.В. Пестряков, А.В. Шестаков, А.В. Салков. Квант. электрон., **38** (9), 840 (2008). [S.N. Bagaev, V.V. Osipov, M.G. Ivanov, V.I. Solomonov, V.V. Platonov, A.N. Orlov, A.V. Rasuleva, V.V. Ivanov, A.S. Kaigorodov, V.R. Khrustov, S.M. Vatnik, I.A. Vedin, A.P. Maiorov, E.V. Pestryakov, A.V. Shestakov, A.V. Salkov. Quant. Electron., **38** (9), 840 (2008). DOI: 10.1070/QE2008v038n09ABEH013637]
- [5] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://coatings.by/vacuum-systems>
- [6] В.Ю. Баранов, А.П. Дядькин. *Лазерное разделение изотопов углерода. Изотопы: свойства, получение и применение* (ИздАТ, М., 2000)
- [7] А.А. Voevodin, M.S. Donley. Surf. Coatings Technol., **82**, 199 (1996). DOI: 10.1016/0257-8972(95)02734-3
- [8] Д.В. Петров, Е.В. Карловец. *Спектральная диагностика плазмы. Лабораторный практикум* (Томский гос. ун-т, физ. фак., Томск, 2008)
- [9] А.С. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B, **61**, 14095 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095
- [10] А.И. Охапкин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Королев, С.А. Краев, Е.А. Архипова, Е.В. Скороходов, П.А. Бушуйкин, В.И. Шашкин. ФТП, **53** (9), 1229 (2019). [A.I. Okhapkin, P.A. Yunin, M.N. Drozdov, S.A. Korolyov, S.A. Kraev, E.A. Arkhipova, E.V. Skorokhodov, P.A. Bushuykin, V.I. Shashkin. Semiconductors, **53** (9), 1203 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619090136]
- [11] С.М. Боровиков, Р.В. Пигаль, О.И. Терещук, М.А. Коротченя, Д.И. Сивак, Ю.В. Фролов, М.В. Делендик. Молодой ученый, **43** (385), 16 (2021). URL: <https://moluch.ru/archive/385/84798/> (дата обращения: 22.06.2023).