

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АРГОНА В ВОДОРОДО-МЕТАНОВУЮ СМЕСЬ НА СИНТЕЗ АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ, СТАБИЛИЗИРОВАННОМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

В.К.Пашнев, В.Е.Стрельницкий, О.А.Опалев, В.И.Грицина, И.И.Выровец, Ю.А.Бизюков, П.Г.Крышталъ

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков, Украина

З.И.Колупаева

Харьковский государственный политехнический университет, г.Харьков, Украина

У роботі приводяться результати дослідження параметрів тліючого розряду, стабілізованого магнітним полем, призначеного для синтезу алмазних покриттів з газової фази при використанні різних робочих газів. Показано, що в таких розрядах катодне падіння потенціалу досягає 700 В, що помітно перевищує характерні катодні падіння потенціалів у розрядах без магнітного поля. Додавання аргону в робочу газову суміш знижує катодне падіння потенціалу до 100 В. Показано так само, що алмазні покриття, одержувані в суміші робочого газу $H_2+Ar+CH_4$, мають розмір алмазного зерна 40...50 нм, а в суміші робочого газу H_2+CH_4 розмір зерна досягає 20 мкм за інших рівних умов синтезу алмазного покриття.

В работе приводятся результаты исследования параметров тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, предназначенного для синтеза алмазных покрытий из газовой фазы при использовании различных рабочих газов. Показано, что в таких разрядах катодное падение потенциала достигает 700 В, что заметно превышает характерные катодные падения потенциалов в разрядах без магнитного поля. Добавление аргона в рабочую газовую смесь снижает катодное падение потенциала до 100 В. Показано так же, что алмазные покрытия, получаемые в смеси рабочего газа $H_2+Ar+CH_4$, имеют размер алмазного зерна 40...50 нм, а в смеси рабочего газа H_2+CH_4 размер зерна достигает 20 мкм при прочих равных условиях синтеза алмазного покрытия.

Investigation of parameters of the glow discharge stabilized by magnetic field in different gas mixtures under conditions of diamond films synthesis was performed. It was shown that in such discharges the cathode voltage drop reaches 700 V, that significantly exceeds the typical cathode voltage drop in the glow discharge without magnetic field. Addition of argon into the working gas mixture reduces the cathode voltage drop up to 100 V. Moreover it was shown that the grain size in diamond coatings synthesized in $H_2+Ar+CH_4$ gas mixture is about 40...50 nm, while for H_2+CH_4 working gas mixture the grain size achieves 20 μm at the same coating deposition conditions.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами был выполнен большой цикл исследований, посвященный синтезу поликристаллических алмазных покрытий (ПАП) в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, в атмосфере H_2+CH_4 [1-3]. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного метода активации рабочего газа при нанесении покрытий на большие площади. Известно, что добавки инертных газов воздействуют на протекание химических реакций при синтезе алмаза методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод). В частности, добавка в рабочую смесь H_2+CH_4 инертного газа аргона приводит к повышению степени диссоциации молекулярного водорода. В этой связи представляет интерес проведение исследований влияния добавки аргона на параметры тлеющего разряда и свойства получаемых ПАП.

Настоящая работа посвящена исследованию параметров газового разряда, стабилизированного магнитным полем, при использовании различных смесей рабочего газа. Проведено сравнение ПАП, полу-

чаемых в смеси рабочих газов H_2+CH_4 и $H_2+Ar+CH_4$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты проводились на установке, описанной в работе [1]. Тлеющий разряд зажигается между катодом и кольцевым анодом в поперечном магнитном поле. Токовый канал в такой конфигурации вращается относительно оси катод-анод и активирует рабочий газ над подложкой, расположенной внутри кольцевого анода. Такая конфигурация разряда позволяет наносить алмазные покрытия на большие плоские поверхности. Вводимая в разряд мощность изменялась в интервале 4,5...7 кВт.

В процессе исследований проводились измерения скорости вращения токового канала и основных параметров разряда. Эти эксперименты были направлены на определение величины катодного и анодного падений потенциала. Как известно, выражение для падения напряжения в разрядном промежутке газового разряда постоянного тока может быть записано следующим образом [4]:

$$U = E_{cp} \ell + U_{ka}. \quad (1)$$

Здесь E_{cp} – среднее электрическое поле в положительном столбе газового разряда, U_{ka} – сумма анодного и катодного падения потенциалов, ℓ – расстояние между анодом и катодом. Изменяя длину разрядного промежутка и падение напряжения на нем, можно рассчитать величину E_{cp} и U_{ka} . Очевидно, что точность определения величины E_{cp} и U_{ka} будет тем выше, чем на меньшую величину будет изменяться длина ℓ .

В процессе экспериментов измерялись средние значения разрядного напряжения U и разрядного тока I , регистрировались их флуктуации \tilde{U} и \tilde{I} и изучался спектр этих флуктуаций. Кроме того, с помощью светодиода изучался спектр флуктуаций свечения газового разряда и света, принимаемого из локализованного объема. Характерные осциллограммы измеряемых параметров приведены на рис.1, из которого видно, что спектр колебаний тока имеет характерную частоту ($f=300$ Гц); наблюдается также более низкая частота ($f=50$ Гц). Колебания тока имеют не синусоидальный характер и, по-видимому, связаны с работой трехфазного выпрямителя источника питания. Величина \tilde{I}/I изменялась в диапазоне 0,25...0,7 и возрастала с уменьшением тока. В процессе исследований ток изменялся от 3,8 А до 8 А в зависимости от давления, состава рабочего газа и уровня вводимой мощности. При этом разрядное напряжение изменялось в интервале 700 В...1250 В, изменение давления рабочего газа происходило в диапазоне 70...200 Торр. В качестве рабочего газа использовались различные газовые смеси: водород; водород и 10% аргона; водород и 0,5% метана; водород, 10% аргона и 0,5% метана; водород, 10% аргона и 0,5% углекислого газа. Колебания общего света из разряда в основном повторяют колебания тока с $f=300$ Гц, в то же время более низкие гармоники колебаний света выражены более явно по сравнению с колебаниями тока. Спектр колебаний напряжения обычно не коррелирует с флуктуациями тока (см. рис.1). Однако практически для всех рабочих газов при увеличении давления на осциллограммах напряжения появляются флуктуации, связанные с колебаниями тока. Такой переход в поведении разряда наблюдается при значениях $\tilde{U}/U \geq 0,08$. Максимальные значения \tilde{U}/U достигают 19%.

В разрядах с уровнем пульсаций $\tilde{U}/U \leq 0,08$ наблюдается устойчивая корреляция между сигналом светодиода, принимающего свет из локализованного объема разряда, и \tilde{U} . Ранее проведенные исследования [1] показали, что сигнал светодиода, принимающего свет из локализованного объема разряда, связан с вращением токового канала. Поэтому можно предположить, согласно выражению (1), что колебания напряжения определяются изменением длины токового канала при его вращении из-за асимметрии системы катод-анод. Величина колебания напряжения также может быть использована для расчета

среднего электрического поля в токовом канале и падения напряжения на катоде и аноде. Расчеты можно произвести, пользуясь выражением (2), которое легко получается из (1):

$$\delta U = E_{cp} \delta \ell + \ell \delta E_{cp} + \delta U_{ka}. \quad (2)$$

Очевидно, что в случае отсутствия на сигнале разрядного напряжения флуктуаций, связанных с изменением разрядного тока, (такая ситуация наблюдается при $\tilde{U}/U \leq 0,08$), можно записать:

$$\ell \delta E_{cp} + \delta U_{ka} = 0. \quad (3)$$

Условие (3) показывает, что с изменением разрядного тока электрическое поле в положительном столбе разряда, а также анодное и катодное падения потенциала в нем не изменяются, т. е.

$$E_{cp} = \frac{j}{\sigma} = \text{const}, \quad (4)$$

где j – плотность тока и σ – электропроводность

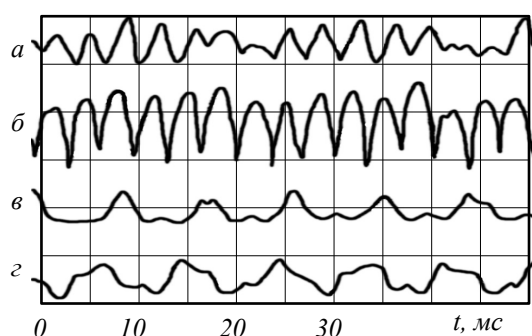


Рис.1. Временные флуктуации основных параметров разряда ($P=158$ торр, $I=5,9$ А, $U=1068$ В, рабочий газ водород): а) общего света; б) тока; в) света, принимаемого из локализованного объема разряда; г) напряжения

плазмы. Условие (4) соответствует одному из свойств «нормального» тлеющего разряда.

Были получены значения E_{cp} и U_{ka} , рассчитанные как из экспериментов при различных значениях расстояния катод-анод, так и из пульсаций напряжения. Ниже приведены данные, полученные в разрядах с водородом и со смесью водород-аргон, как представляющие наибольший интерес.

Изменения характерного периода вращения токового канала T от давления рабочего газа приведены на рис.2. Здесь же показано изменение разрядного тока. Видно, что при одной и той же вынуждающей силе Ампера $F = [I \times B]$ (B – индукция магнитного поля) скорость вращения токового канала существенно зависит от состава рабочего газа.

На рис.3 приведена зависимость величины $T \cdot I$ – произведения периода вращения токового канала T на значение разрядного тока I от давления рабочего газа. «Усами» обозначен интервал изменения значения $T \cdot I$ при изменении тока в разряде. Видно, что величина $T \cdot I$ слабо изменяется при изменении тока, и увеличение тока приводит к уменьшению периода

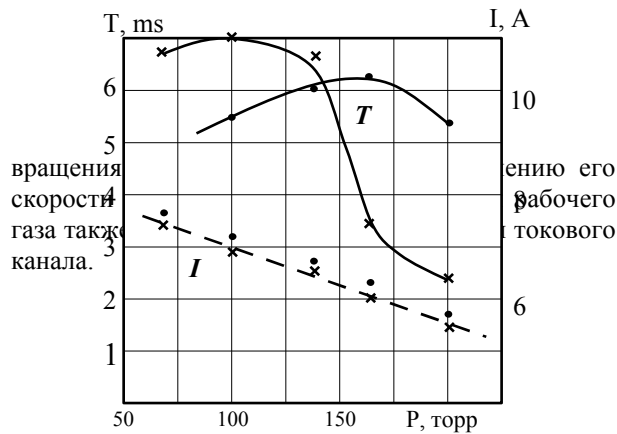


Рис.2. Период вращения токового канала T (сплошные линии) и разрядный ток (пунктир) в зависимости от давления для водородного () и водородо-аргонового () разрядов

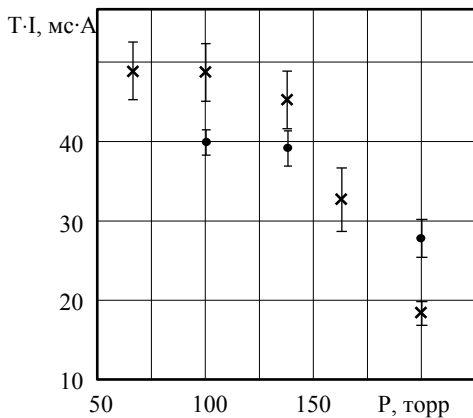


Рис.3. Зависимость произведения периода вращения токового канала и разрядного тока $T \cdot I$ от давления разряда в водороде – , и в водородно-аргоновой смеси –

Расчетные значения среднего электрического поля в положительном столбе газового разряда для водорода и смеси водорода с аргоном приведены на рис.4. Наблюдается хорошее соответствие значений E_{cp} , полученных при изменении расстояния катод-анод и по пульсациям напряжения.

На этом рисунке приведены также значения разрядного напряжения в зависимости от давления в реакционном объеме.

Видно, что добавление аргона в водород ведет к увеличению электрического поля в положительном столбе, в то же время общее разрядное напряжение снижается. Это свидетельствует об уменьшении катодного и анодного падений потенциала в разряде водорода с аргоном.

Зависимость катодного и анодного падений потенциала от давления водорода и смеси водорода с аргоном приведена на рис.5. Видно, что добавление аргона заметно снижает катодное падение потенциала.

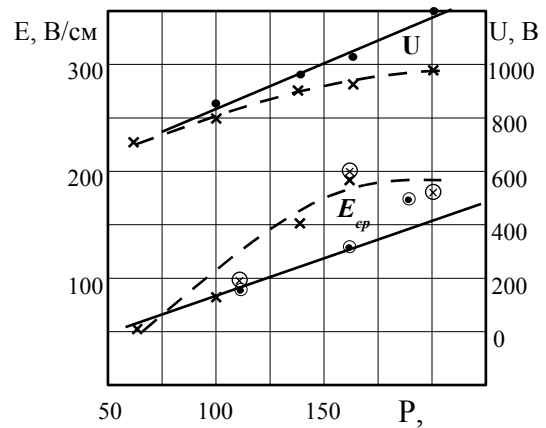


Рис.4. Зависимость разрядного напряжения U и среднего электрического поля E_{cp} в положительном столбе газового разряда от давления: – рабочий газ водород; – рабочий газ водород и аргон. Значения электрического поля и получены из расчета пульсаций напряжения, значения и получены из расчетов при изменении расстояния катод-анод

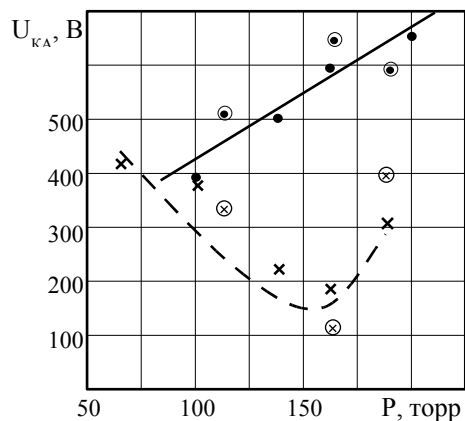


Рис.5. Сумма катодного и анодного падений потенциала: – рабочий газ водород; – рабочий газ водород и аргон; и – расчетные данные по пульсациям напряжения, и – расчетные данные, полученные при изменении расстояния катод-анод

Следует отметить, что зависимость катодного и анодного падений потенциала от давления газа для рабочих смесей H_2+CH_4 ; $H_2+Ar+CH_4$ и $H_2+Ar+CO_2$ аналогична разряду в водороде, и величина $U_{ка}$ изменяется в интервале 400 В...700 В. Так как обычно анодное падение потенциала существенно меньше катодного в тлеющем разряде [4], то можно считать, что рассчитанное напряжение $U_{ка}$, в основном, связано с катодным падением потенциала. Известно, что газовый разряд является дуговым, если катодное падение потенциала близко к энергии ионизации (≥ 20 В), т.е. наблюдаемый в наших экспериментах разряд по этому признаку является тлеющим разрядом. В классических тлеющих разрядах без поперечного магнитного поля катодное падение потенциала составляет 200...300 В и плотность тока $j \ll 1$ А/см². В наших разрядах повышенную плотность тока $j \approx 1$ А/см² [1], по-видимому, обеспечивает вращение токового канала и более высокое значение катодного

падения потенциала. В «нормальных» тлеющих разрядах $j = \text{const}$, т. е. напряжение на разрядном промежутке не зависит от разрядного тока. Это соответствует условиям (3) и (4), то есть при $\tilde{v}/U \leq 0,08$ исследуемый нами разряд соответствует «нормальному» тлеющему разряду. При увеличении $\tilde{v}/U > 0,08$ исследуемый нами разряд, по-видимому, переходит в «аномальный», в котором условия (3) и (4) не выполняются, и на сигнале напряжения наблюдаются пульсации, связанные с колебаниями разрядного тока.

Используя данные спектральных исследований излучения из газового разряда, стабилизированного магнитным полем, проведенных ранее [2], была рассчитана температура T_{Γ} водородо-метановой смеси в токовом канале. Она составила $T_{\Gamma} \approx 3400$ °С. Температура газа T_{Γ} определялась из анализа относительных интенсивностей линий вращательной структуры электронно-колебательной полосы системы Фулфера ($d^3\Pi_u, v \rightarrow a^3\Sigma_g, v''; v' = v'' = 0$) молекулы водорода. Измеряемой величиной является вращательная температура. В условиях данного эксперимента время между столкновениями оказалось много меньше радиационного времени жизни молекулы водорода в состоянии $H_2(d^3\Pi_u)$. В этой ситуации распределение молекул по вращательным уровням электронно-колебательного состояния является Больцмановским, а соответствующая ему вращательная температура совпадает с газовой температурой [5].

Проведены осаждения поликристаллических алмазных покрытий из водородо-метановой смеси в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, на молибденовую и вольфрамовую подложки. Скорость синтеза ПАП составляла более 3 мкм/час.

Фотография поверхности ПАП на молибденовой подложке приведена на рис.6. Как видно из рисунка, на поверхности покрытия видны ограниченные кристаллы алмаза размером до 20 мкм. Коэффициент использования подаваемого в камеру углерода в режиме синтеза алмазного покрытия достигал 30%. Следует отметить, что это достаточно высокий результат. Например, в работе [6] коэффициент использования углерода составил 10 %.

Добавление аргона в рабочую смесь заметно изменило структуру ПАП, наносимую на молибденовую подложку (см. рис.7).

По данным рентгеноструктурного анализа размер алмазного зерна составил 400...500 ангстрем; толщина промежуточного карбидного слоя из Mo_2C уменьшилась с 8 для разряда в водородо-метановой смеси до 4 мкм для разряда в водородо-аргоново-метановой смеси. Уменьшение толщины карбидного слоя при росте ПАП из водородо-аргоново-метановой смеси можно объяснить значительно более высокой плотностью зародышей алмаза и, следовательно, меньшим временем образования сплошного слоя ПАП на металлической подложке, что блокирует дальнейший рост карбидного слоя.

Добавление аргона в рабочую смесь приводит также к изменению характера свечения плазменного разряда.

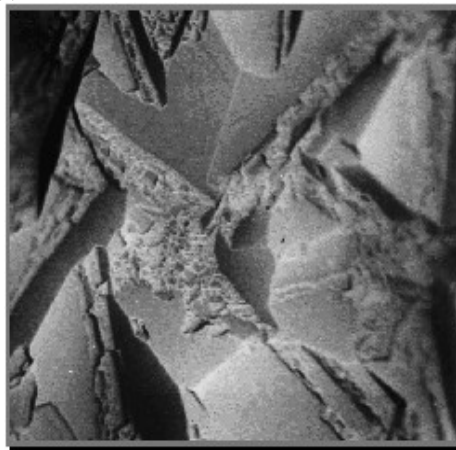


Рис. 6. Структура поверхности алмазной пленки, полученная в смеси рабочего газа $H_2 + CH_4$. Толщина ПАП 40 мкм, увеличение 4000 раз

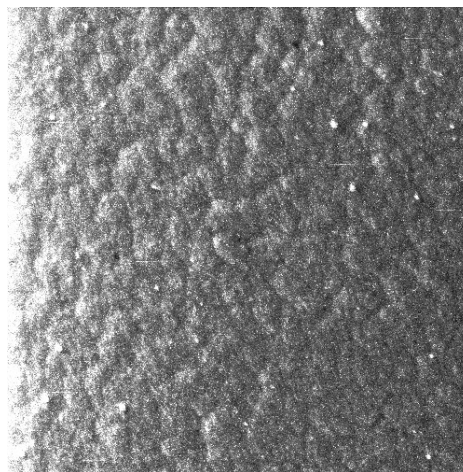


Рис. 7. Структура поверхности алмазной пленки, полученной в смеси рабочего газа $H_2 + Ar + CH_4$. Толщина ПАП 20 мкм, увеличение 3000 раз

В отличие от разряда без добавки аргона свечение зеленой линии «Swan band» радикала C_2 наблюдается до давления $P \leq 120$ Торр; при этом скорость роста ПАП достигает 3 мкм/ч. При более высоких давлениях зеленая линия свечения радикала C_2 исчезает, а скорость роста ПАП уменьшается до 1 мкм/ч. Это могло бы свидетельствовать о существенном влиянии радикала C_2 на механизм синтеза алмаза. Однако следует заметить, что в водородо-метановых разрядах увеличение свечения зеленой линии C_2 не всегда сопровождалось ростом скорости синтеза ПАП. Как видно, влияние аргона на синтез ПАП является неоднозначным и требует проведения дальнейших исследований.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования позволяют сделать следующие выводы:

– получены значения среднего электрического поля в положительном столбе газового разряда, ста-

билизованного магнитным полем, и сумма анодного и катодного падений потенциала для смеси водорода с различными газами, используемыми для синтеза ПАП;

– показано, что для большинства газовых смесей катодное падение потенциала составляет 400...700 В, что обеспечивает высокую плотность тока до 1 А/см² в данном разряде;

– добавление в водород аргона заметно уменьшает катодное падение потенциала до 100 В (при сохранении плотности тока до 1 А/см²). Это определяет регистрируемые низкие значения разрядного напряжения в водородо-аргоновых смесях;

– предложена классификация исследованного тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, в зависимости от величины флуктуации разрядного напряжения \tilde{U}/U . При $\tilde{U}/U < 0,08$ разряд по своим характеристикам является «нормальным». При $\tilde{U}/U > 0,08$ разряд можно считать «аномальным»;

– из анализа относительных интенсивностей линий вращательной структуры системы Фулфера молекулы водорода определена температура газа T_{Γ} в токовом канале, которая составила $T_{\Gamma} \approx 3400^{\circ}\text{C}$;

– добавление аргона в рабочий газ приводит к заметному уменьшению размеров кристаллов алмаза до нескольких сотен ангстрем по сравнению с синтезом ПАП из водородо-метановой смеси при всех прочих равных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.K.Pashnev, O.A.Opalev, V.E.Strelnitskiy, V.A.-Belous. Some features of direct current glow discharge in a transversal magnetic field for diamond film deposition. // *Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials*. Kharkov, Ukraine, 1999, September 20-22, p. 18–22.
2. В.К.Пашнев, О.А.Опалев, И.И.Выровец, В.И.-Грицына, В.А.Белоус, В.Г.Коновалов, А.Н.Шаповал, Ю.Ф.Шмалько, А.И.Ивановский. Спектральные исследования тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем // *Сборник докладов 12-го международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. 2001, 23-27 апреля, Харьков, с.87–90.
3. V.K.Pashnev, V.E.Strelnitskiy, O.A.Opalev, I.I.Vyrovets, V.A.Belous, Z.I.Kolupaeva, Yu.F.Smalko. A highly effective set up for the diamond coating deposition // *Proceedings of the Sixth Applied Diamond conference /Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*. Auburn, Alabama, USA, 2001, p.327–332.
4. Ю.П.Райзер. «Физика газового разряда». М.: «Наука», 1987.
5. Б.П.Лавров. Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы /Сб. «Химия плазмы», под ред. Б.М.Смирнова. 1987, вып.11, с.45–92.
6. Y.Yokota, Y.Ando, T.Tachibana, A.Watanaba et al. Morphological control of diamond films in a 60 kW microwave plasma CVD reactor // *Proceedings of the Sixth Applied Diamond conference /Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*. Auburn, Alabama, USA, 2001, p.322–327.