



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012158032/05, 28.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2012

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 1610949 C, 15.10.1994. EA 6092 B1, 25.08.2005. WO 1995020253 A2, 27.07.1995. O. OLEA-CARDOSO et al, a-C thin film deposition by laser ablation, "Thin Solid Films", 2003, 433, 27-33

Адрес для переписки:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС, для Шупенёва  
А. (каф. МТ-12)

(51) МПК  
 C30B 23/02 (2006.01)  
 C30B 30/00 (2006.01)  
 C30B 29/04 (2006.01)  
 C23C 14/28 (2006.01)  
 B82B 3/00 (2006.01)  
 B82Y 40/00 (2011.01)

(72) Автор(ы):

Григорьянц Александр Григорьевич (RU),  
Мисюров Александр Иванович (RU),  
Шупенёв Александр Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ  
им. Н.Э. Баумана) (RU)

RU 2516632 С1

RU 2516632 С1

удельной энергией  $5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, в результате чего осуществляется абляция и образуется газоплазменная фаза материала мишени. Последующее воздействие на газоплазменное облако во время разлета облака от мишени к подложке осуществляют длинноволновым (более 1 мкм) лазерным излучением. В качестве источника длинноволнового лазерного излучения используют газовый CO<sub>2</sub>-лазер или твердотельный волоконный лазерный излучатель. Технический результат изобретения заключается в увеличении алмазной фазы в получаемом покрытии и увеличении энергетического спектра плазмы на стадии ее разлета. 2 з.п. ф-лы, 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 516 632<sup>(13)</sup> C1

(51) Int. Cl.  
*C30B 23/02 (2006.01)*  
*C30B 30/00 (2006.01)*  
*C30B 29/04 (2006.01)*  
*C23C 14/28 (2006.01)*  
*B82B 3/00 (2006.01)*  
*B82Y 40/00 (2011.01)*

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012158032/05, 28.12.2012

(24) Effective date for property rights:  
28.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: 28.12.2012

(45) Date of publication: 20.05.2014 Bull. № 14

Mail address:

105005, Moskva, 2-ja Baumanskaja ul., 5, str. 1,  
MGTU im. N.Eh. Baumana, TsZIS, dlja Shupeneva  
A. (kaf. MT-12)

(72) Inventor(s):

Grigor'jants Aleksandr Grigor'evich (RU),  
Misjurov Aleksandr Ivanovich (RU),  
Shupenev Aleksandr Evgen'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij  
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni  
N.Eh. Baumana" (MGTU im. N.Eh. Baumana)  
(RU)

## (54) METHOD TO PRODUCE DIAMOND-LIKE COATINGS BY COMBINED LASER ACTION

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: diamond-like coatings are produced in vacuum by spraying of target material with an impulse laser. The target material made of graphite of high degree of purity (more than 99.9%) is exposed to combined laser radiation: first short-wave (less than 300 nm) pulse radiation, the source of which is a KrF-laser with wavelength of 248 nm and specific energy of 5·10<sup>7</sup> W/cm<sup>2</sup>, as a result of which ablation is carried out,

and gas-plasma phase of target material is generated. Subsequent exposure of a gas-plasma cloud during cloud flight from a target to a substrate is carried out by long-wave (more than 1 mcm) laser radiation. The source of long-wave laser radiation is a gas CO<sub>2</sub>-laser or a solid-state fibrous laser radiator.

EFFECT: increased diamond phase in a produced coating and increased energy spectrum of plasma at stage of its flight.

3 cl, 1 dwg

R U 2 5 1 6 6 3 2 C 1

R U 2 5 1 6 6 3 2 C 1

## Область техники

Изобретение относится к технологиям повышения износостойких, прочностных и антифрикционных свойств изделий и нанотехнологиям. Например, металлорежущего инструмента, внешних поверхностей обшивки авиационных и космических летательных аппаратов, оптических приборов и т.п.

## Уровень техники

Известно большое количество способов получения алмазоподобных покрытий (англоязычная аббревиатура DLC) способом электрического разряда. В частности, «Способ получения алмазоподобных фаз углерода» (патент РФ №2038294, опубл. 10.02.1995), «Способ получения алмазоподобной пленки» (патент РФ №2254397, опубл. 10.02.2005), «Способ получения алмазоподобного покрытия» (патент РФ №2094528, опубл. 27.10.1997) и др.

Недостатками использования электроразрядного способа являются низкий процент выхода алмазной фазы, высокая токсичность процесса и сложное технологическое исполнение ввиду необходимости размещения в высоковакуумной камере электроразрядного оборудования для реализации способа.

Известен способ лазерного распыления в вакууме материала мишени импульсным лазером с целью получения алмазоподобных покрытий «Способ получения алмазоподобных пленок» (патент РФ №1610949, опубл. 15.10.1994). Данное изобретение можно считать наиболее близким аналогом.

Недостатками способа являются низкое содержание алмазной фазы в получаемом покрытии и затухание энергетического спектра плазмы на стадии ее разлета.

## Раскрытие изобретения

Задачами изобретения являются увеличение алмазной фазы в получаемом покрытии и увеличение энергетического спектра плазмы на стадии ее разлета.

Поставленные задачи решаются тем, что в предлагаемом способе получение алмазоподобных покрытий в вакууме происходит путем распыления материала мишени импульсным лазером. Причем на материал мишени, выполненной из графита высокой степени чистоты (>99.9%), воздействуют комбинированным лазерным излучением. При этом абляция и образование газоплазменной фазы материала мишени происходит с использованием коротковолнового (<300 нм) импульсного излучения. В качестве источника коротковолнового импульсного лазерного излучения используют, например, KrF-лазер с длиной волны 248 нм и удельной энергией  $5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Последующее воздействие на газоплазменное облако во время разлета облака от мишени к подложке осуществляют длинноволновым (>1 мкм) лазерным излучением. В качестве источника длинноволнового лазерного излучения используют газовый С<sub>2</sub>O-лазер или твердотельный волоконный лазерный излучатель. Для дополнительного увеличения процентного содержания алмазной фазы в получаемом покрытии используют прием отклонения лазерного излучения длинноволнового лазера при помощи сканатора (не показан) таким образом, что фокус излучения находится внутри газоплазменного облака продуктов абляции, при этом воздействие лазерного излучения на разлетающееся газоплазменное облако происходит на всем пути разлета.

## Перечень фигур

На фиг.1 изображена схема процесса получения алмазоподобных пленок комбинированным лазерным воздействием.

## Осуществление изобретения

Известно, что качество алмазоподобного покрытия повышается с увеличением плотности мощности и уменьшением длины волны лазерного излучения, испаряющего

мишень из графита (см. Pulsedlaserdepositionofthinfilms: applications-ledgrowthoffunctional-materials, RobertEason, N.J., Wiley, 2007, pp.335-337). В связи с этим аблацией источника графита целесообразно проводить лазером с наименьшей длиной волны излучения.

Принципиальным недостатком лазерного способа в сравнении с традиционным

5 электроразрядным является затухание энергетического спектра плазмы на стадии ее разлета. Устранению этого недостатка служит использование дополнительного лазера, сфокусированного на газоплазменный продукт аблации углерода с целью увеличения энергетического спектра образованной плазмы. Эффект заключается в следующем.

10 Известно, что наличие линейных  $sp^1$ , тригональных  $sp^2$  и тетраэдрических  $sp^3$  связей у атомов углерода позволяет углероду формировать фазы алмаза, графита, фуллерена, нанотрубок, алмазоподобные и др. (Kroto, H.W., Heath, J. R., O'Brien, S. C, Curl, R.F, and Smalley, R.E. (1985) Nature 318, 162-163). Способы получения алмазоподобных

структур заключаются в нарушении  $sp^2$  связей графита, используемого в качестве

15 источника углерода и последующем образовании  $sp^3$  связей, характерных для алмазной фазы при конденсации испаренного объема графита на упрочняемую поверхность. Способ электрического разряда разрывает связи и поддерживает высокую степень ионизации частиц продуктов разлета на всем промежутке разлета от источника углерода

20 к поверхности подложки. Способ лазерной аблации разрывает  $sp^2$  связи с образованием плазменного состояния только в момент взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени. На стадии разлета энергетический спектр плазменного облака падает ввиду естественной рекомбинации носителей зарядов, снижая качество

25 алмазоподобного покрытия. Воздействие дополнительным источником лазерного излучения на облако плазмы в момент его разлета делает возможным поддержание и увеличение энергетического спектра плазменного облака. Таким образом обеспечивают

высокое содержание алмазной фазы получаемого покрытия без использования токсичных газов и высокомощного лазерного оборудования, а также повышают

30 контроль качества параметров получаемого покрытия. Воздействие лазерных излучений последовательно: сначала используют коротковолновое с целью аблации материала, потом длинноволновое для разогрева плазмы. Переход от одного вида воздействия к другому осуществляется с задержкой порядка 1 мкс, необходимой для образования газоплазменных продуктов аблации у поверхности мишени.

На фиг.1 вакуумная камера 3 содержит патрубки подачи защитных газов в камеру 11 и откачки камеры 14, подложкодержатель 1 с мишенью из графита 2, 35 подложкодержатель 7 с нагревателем 8 для закрепления подложки 9, входное окно эксимерного лазера 5, входное окно дополнительного длинноволнового лазерного излучения 13, включает излучение 6 эксимерного KrF-лазера (не показан), излучение 12 дополнительного лазера (не показан), газоплазменное облако 4 и осажденный слой алмазоподобного покрытия 10.

40 Предлагаемый способ получения алмазоподобных покрытий комбинированным лазерным воздействием осуществляют следующим образом.

В вакуумной камере 3 после откачки воздуха через патрубок 14 и подачи защитных газов через патрубок 11, мишень из графита 2 высокой чистоты (не хуже 99.9%) закрепляют на подложкодержателе 1. Затем импульсное излучение 6 KrF-лазера с 45 длиной волны 248 нм и удельной энергией  $5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> направляют через входное окно 5 на мишень 2, где способом лазерной аблации образуют газоплазменное облако 4, которое осаждается алмазоподобным покрытием 10 на подложку 9. Воздействие через входное окно 13 вспомогательным лазерным излучением 12 от дополнительного

длинноволнового лазерного источника, например газового CO<sub>2</sub> лазера с длиной волны 10.6 мкм, на облако плазмы в момент его разлета позволяет поддержать и увеличить энергетический спектр газоплазменного облака 4, что приводит к высокому содержанию алмазной фазы в получаемом покрытии 10 и улучшению его качества. Для 5 дополнительного увеличения процентного содержания алмазной фазы в получаемом покрытии используют прием отклонения лазерного излучения длинноволнового лазера при помощи сканатора таким образом, что фокус излучения находится внутри газоплазменного облака продуктов аблации, при этом воздействие лазерного излучения на разлетающееся газоплазменное облако происходит на всем пути разлета.

10

#### Формула изобретения

1. Способ получения алмазоподобных покрытий путем распыления в вакууме материала мишени импульсным лазером, отличающийся тем, что на материал мишени, выполненной из графита высокой степени чистоты (>99.9%), воздействуют 15 комбинированным лазерным излучением, при котором аблация и образование газоплазменной фазы материала мишени происходит с использованием коротковолнового (<300 нм) импульсного лазерного излучения с последующим воздействием длинноволнового (>1 мкм) лазерного излучения на газоплазменное облако во время разлета облака от мишени к подложке.

20

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источника коротковолнового импульсного лазерного излучения используют KrF-лазер с длиной волны 248 нм и удельной энергией  $5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, а в качестве источника длинноволнового лазерного излучения - газовый CO<sub>2</sub>-лазер с длиной волны 10.6 мкм или твердотельный волоконный лазерный излучатель.

25

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для дополнительного увеличения процентного содержания алмазной фазы в получаемом покрытии используют прием отклонения лазерного излучения длинноволнового лазера при помощи сканатора таким образом, что фокус излучения находится внутри газоплазменного облака 30 продуктов аблации, при этом воздействие лазерного излучения на разлетающееся газоплазменное облако происходит на всем пути разлета.

35

40

45

