

УДК 533.9.07

ИСТОЧНИК ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЭФФЕКТОМ ПОЛОГО КАТОДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

С.А. Линник, А.В. Гайдайчук, И.В. Шаманин

Томский политехнический университет

E-mail: stepan_lin@mail.ru

Представлена конструкция источника плазмы тлеющего разряда с эффектом полого катода, работающего в диапазоне давлений от 10^{-2} до 10^{-4} Па. Проведены экспериментальные исследования процесса азотирования титана и осаждения из газовой фазы с плазменным ассистированием покрытия из пиролитического углерода на поверхность кремния. Представлены данные по составу, толщине и микротвердости полученных образцов. Экспериментально доказана возможность использования разработанного источника как в режиме азотирования, так и в режиме нанесения покрытий.

Ключевые слова:

Тлеющий разряд, полый катод, плазмохимические реакции, осаждение из газовой фазы, азотирование, модификация поверхности.

Key words:

Glow discharge, hollow cathode, plasma chemical reaction, chemical vapour deposition, nitriding, surface modification.

В настоящее время во всех отраслях промышленности широко применяют плазменную активацию химических реакций. Плазмохимические процессы используют при получении различных упрочняющих (TiN, TiN-Al, TiC) и просветляющих покрытий (C:H-пленки), порошков и нанопорошков (TiO_2), алмазных и алмазоподобных пленок, нанотрубок. Относительно недавно начаты работы по созданию плазменных источников для организации процесса нанесения функциональных покрытий на ядерные топливные материалы. Для плазменной активации рабочих газов используют: микроволновую плазму, высокочастотный, дуговой и тлеющий разряды, мощные ионные пучки. Из всех разновидностей газового разряда стабильные параметры, высокая плотность тока и простота технической реализации делают тлеющий разряд наиболее привлекательным при создании плазменных источников [1].

Авторами предложена конструкция плазменного источника тлеющего разряда с эффектом полого катода, работающего в широком диапазоне давлений и обеспечивающего плотность плазмы $10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-3}$, для решения двух задач – модификации свойств приповерхностных слоев конструкционных материалов и нанесения углеродных покрытий на поверхность керамических материалов.

На рис. 1 схематично представлена схема разрядной системы. Между цилиндрическим полым катодом – 1 (длиной 25 см, диаметром 6 см) и плоским анодом – 2 (площадью 140 см^2) зажигается тлеющий разряд. Рабочие газы подаются в разрядную систему через отверстие в крышке плазмогенератора – 5. Полый катод – 1 разделен переборкой с отверстием – 6 (диаметром 5 мм), что позволяет создавать избыточное давление в области, ограниченной переборкой и, соответственно, зажигать вспомогательный разряд уже при давлении 10^{-2} Па. Благодаря горению вспомогательного разряда, часть электронов через отверстие – 6 инжектируется в катодную полость, что инициирует за-

жигание основного разряда. Для стабилизации разряда внешняя сторона катода закрыта экраном – 7 с плавающим потенциалом. Длина разрядного промежутка регулируется за счет изменения расстояния между анодом и катодом. Электрическое питание обеспечивается источником постоянного напряжения до 1000 В при токе до 5 А.

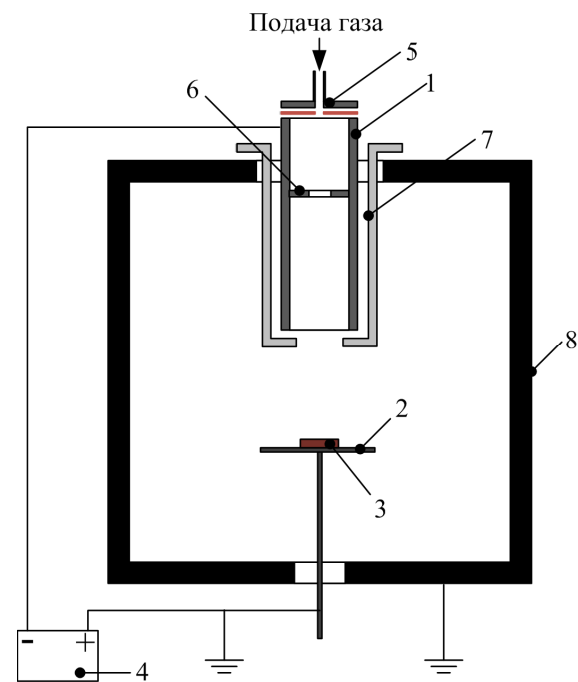


Рис. 1. Схема разрядной системы: 1) полый катод; 2) анод; 3) образец; 4) источник напряжения; 5) крышка с отверстием для подачи газа; 6) разделительная переборка с отверстием; 7) защитный экран; 8) вакуумная камера

Работоспособность плазмогенератора была проверена при реализации процессов азотирования приповерхностного слоя титана и осаждения из газовой фазы покрытий на поверхность кремния – процессов с плазменным ассистированием.

На верхнем фланце вакуумной камеры закреплен плазмогенератор с защитным экраном. На держателе (аноде) — 2 установлен электрически изолированный образец-подложка — 3. Источник напряжения — 4 обеспечивает отрицательный потенциал на плазмогенераторе относительно анода. Чистый N_2 вводится через систему напуска и регулирования давления плазмогенератора. В качестве материала подложки использована пластина титана размером 10×10 мм. Процесс азотирования проводился в следующей последовательности. В вакуумной камере создавалось остаточное давление ~ 10 Па. Затем в систему через плазмогенератор напускался N_2 до момента достижения значения давления в вакуумной камере 500 Па. Отрицательное смещение плазмогенератора составило 400 В при токе разряда 3 А. Процесс азотирования осуществлялся в течение 20 мин при температуре образца 600°C . Исследование механических свойств, фазового состава и элементного состава осуществляли с использованием микротвердомера HV-1000, дифрактометра SHIMADZU 6000, оже-спектрометра, и калотестера.

В ходе исследований установлено, что процесс азотирования протекает равномерно по всей поверхности образца, поскольку даже область образца, закрытая от воздействия плазмы, азотировалась с той же скоростью. Из этого можно сделать вывод, что азотирование, в большей степени, происходит за счет атомарного азота, источником которого является плазмогенератор. Насыщение азотом с обратной по отношению к стороне облучения стороны наблюдалось и в [2]. Значения микротвердости по всей поверхности образца практически одинаковы и составляют около 25 ГПа (исходная микротвердость образца 3 ГПа). Толщина азотированного слоя была определена при помощи калотеста. Данные по толщине азотированного слоя были подтверждены результатами анализа элементного состава приповерхностного слоя образца (рис. 2).

Из диаграммы видно, что толщина азотированного слоя составляет 3,5...4 мкм. Содержание N_2 в модифицированном слое образца достигает 38 %. Наряду с TiN в образце обнаружены оксиды (TiO , TiO_2) и карбид (TiC), что указывает на параллельно идущие реакции окисления и карбидизации. Наличие значимых количеств атомов кислорода и углерода в модифицированном слое объясняется тем, что для создания остаточных давлений на уровне 10 Па в экспериментах использовался только форвакуумный насос. Соответственно помимо азота, в газовой смеси присутствовал и кислород, и углекислый газ, и пары масла насоса. Такие условия эксперимента выбирались специально, чтобы убедиться, что в наработке большого количества атомарного азота, ни кислород, ни углерод даже в существенных количествах не блокируют процесс азотирования. Известно, что при азотировании классическими методами присутствие хотя бы 1 % кислорода в смеси полностью блоки-

ровало процесс азотирования из-за соединения азота с кислородом [7].

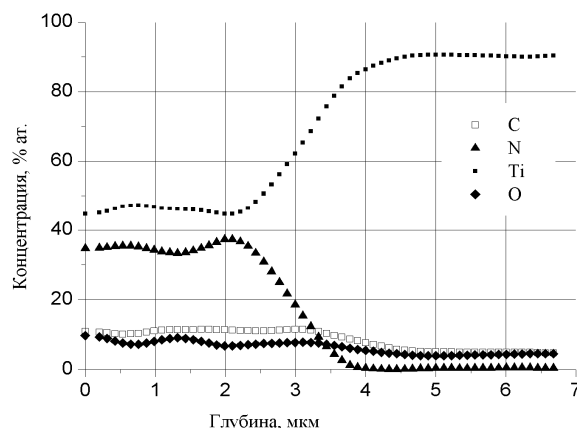


Рис. 2. Распределение элементов модифицированного слоя по глубине образца

В экспериментах по исследованию возможности использования плазменного источника для реализации метода осаждения материалов из газовой фазы с плазменным ассистированием плазмогенератор был установлен на торцевом фланце вакуумной камеры. В защитный экран плазмогенератора размещен дополнительный плазмохимический реактор, выполненный из кварцевой трубки диаметром 20 мм (рис. 3). Такая конфигурация была разработана для изучения возможностей нанесения покрытий на поверхность таблетированного или микрокапсулированного ядерного топлива, размещенного в дополнительном (встроенном) плазмохимическом реакторе.

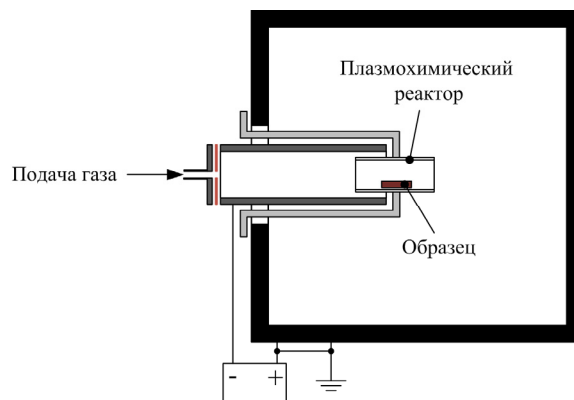


Рис. 3. Принципиальная схема метода осаждения материалов из газовой фазы с плазменным ассистированием

В качестве материала подложки была использована пластина $Si(100)$ размером 10×10 мм, в качестве реакционного газа — смесь технического чистого метана и аргона высокой чистоты $CH_4:Ar$ (3:7), что позволяло формировать углеродное покрытие. Процесс осаждения покрытия выполнялся в следующей последовательности. В вакуумной камере создавалось остаточное давление 10 Па. Затем в систему через плазмогенератор напускалась газовая смесь $CH_4:Ar$ до момента достижения значения

остаточного давления в вакуумной камере 10^3 Па. Отрицательное смещение на плазмогенераторе составило 500 В при токе разряда 3,5 А. Длительность процесса составляла 1 ч. При проведении эксперимента температура образца не регулировалась. Анализ структуры покрытия выполнялся методом дифракционной спектроскопии. На рис. 4 представлена рентгенограмма полученного покрытия.

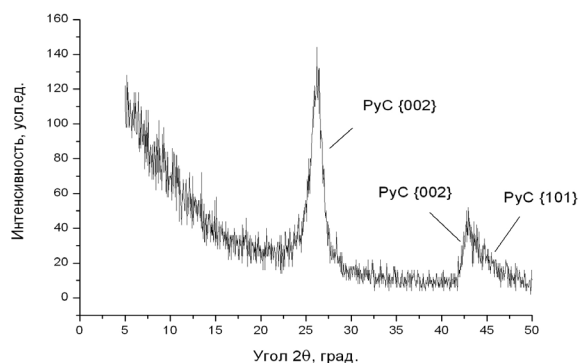


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия на основе пиролитического графита (PyC)

В результате исследования образца установлено, что материалом покрытия является пиролитический графит. Скорость роста пленки составила ~ 5 мкм/ч. При проведении экспериментов с целью определения критических значений давления, при которых возможна работа данного плазменного источника, показано, что устойчивая работа плазмогенератора обеспечивается в интервале давлений $10^{-2} \dots 10^4$ Па.

Выводы

1. Разработан плазменный источник тлеющего разряда с эффектом полого катода, работающий в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 10^4$ Па.
2. Доказана возможность использования источника разряда как в режиме азотирования, так и нанесения покрытий. Исследован процесс азотирования титана и осаждения из газовой фазы покрытия из пиролитического углерода на поверхность кремния.
3. Получены данные по составу, толщине и микротвердости покрытий: микротвердость титана при азотировании увеличивается в 7 раз, скорость осаждения пиролитического графита из газовой фазы с плазменным ассистированием составила ~ 5 мкм/ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Визирь А.В., Окс Е.М., Шанин П.М., Юшков Г.Ю. Несамоостоятельный тлеющий разряд с полым катодом для широкопертурных источников // Журнал технической физики. — 1997. — Т. 67. — № 6. — С. 27–31.
2. Ахмадеев Ю.С., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Шанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31. — № 13. — С. 24–30.
3. Москалев Б.И. Разряд с полым катодом. — М.: Энергия, 1969. — 184 с.
4. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1992. — 536 с.
5. Anders A. Plasma and ion sources in large area coating: a review // Surf. Coat. Technol. — 2005. — V. 200. — № 6. — P. 1893–1906.
6. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения. — Томск: Изд-во НТЛ, 2005. — 216 с.
7. Чаттерджи-Фишер Р., Эйзел Ф.-В., Хоффман Р., Лидтке Д. Азотирование и карбо-нитрирование. — М.: Металлургия, 1990. — 278 с.

Поступила 13.12.2010 г.