

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

NEW MATERIALS AND SURFACE MODIFICATION

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ВЫПУСК

Под редакцией д.т.н. **Н.Н. КОВАЛЯ** и к.ф.-м.н. **А.Б. МАРКОВА**

СОДЕРЖАНИЕ

Королев Ю.Д., Касьянов В.С., Шемякин И.А., Болотов А.В., Франц О.Б., Ландль Н.В., Гейман В.Г. Формирование газовых полостей и развитие незавершенного пробоя в электролите	3
Королев Ю.Д., Нехорошев В.О., О Франц.Б., Гейман В.Г., Болотов А.В., Шемякин И.А., Аргунов Г.А. Разработка и исследование источника питания плазмотрона для получения плазменных струй	8
Савкин К.П., Николаев А.Г., Визирь А.В., Окс Е.М., Юшков Г.Ю., Шандриков М.В., Фролова В.П., Васенина И.В. Источник плазмы на основе разряда при атмосферном давлении для обработки биосовместимых полимеров	13
Бурдовицин В.А., Казаков А.В., Медовник А.В., Окс Е.М. Генерация низкоэнергетичного квазинепрерывного электронного пучка большого радиуса форвакуумным плазменным источником на основе дугового разряда	18
Аньшаков А.С., Домаров П.В., Бауэр В.Р., Чердниченко М.В. Исследование электродуговых плазмотронов для обработки материалов	23
Бугаев А.С., Гончаров А.А., Гушенец В.И., Окс Е.М. Плазмогенератор на основе плазменного ускорителя с анодным слоем для технологических применений	27
Королев Ю.Д., Нехорошев В.О., Франц О.Б., Гейман В.Г., Болотов А.В., Ландль Н.В., Шемякин И.А., Касьянов В.С. Методика диагностики низкотемпературных плазменных струй	32
Бурдовицин В.А., Золотухин Д.Б., Панченко Н.А., Алексеевский П.В. Параметры пучковой плазмы вблизи изолированного коллектора	36
Николаев А.Г., Окс Е.М., Савкин К.П., Фролова В.П., Юшков Г.Ю. Угловые и энергетические распределения ионов, генерируемых в вакуумном дуговом источнике с катодом, насыщенным дейтерием	40
Земсков Ю.А., Уйманов И.В. Измерение среднего заряда ионов меди в плазме слаботочной вакуумной дуги при различных значениях тока разряда	45
Земсков Ю.А., Уйманов И.В. Исследование масс-зарядового состава потока ионов вакуумной дуги на катоде из CuCr	49
Семенов В.А., Осирко В.О., Соловьев А.А., Работкин С.В., Ионов И.В. Исследование параметров плазмы и оптического излучения в режимах магнетронного распыления DC, HIPIMS и гибридном режиме DC+HIPIMS	53
Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю., Фролова В.П. Генерация многозарядных пучков ионов тяжелых металлов на основе плазмы вакуумной дуги короткой длительности	59
Иванов И.А., Кислицин С.Б., Александренко В.В., Здоровец М.В., Колобердин М.В., Козин С.Г., Самбаев Е.К., Курахмедов А.Е., Мустафин Д.А., Логинов В.Н., Богомолов С.Л. Получение пучков ионов металлов методами нагрева на ЭЦР-источнике циклотрона ДЦ-60	64
Кислицин С.Б., Иванов И.Д., Диков А.С., Ганеев Г.З. Блистеринг и накопление гелия в нержавеющей стали 12X18H10T, чистых металлах вольфраме и молибдене, индуцированные облучением низкоэнергетическими альфа-частицами	68
Gorobchuk A.G. Simulation of surface processes on silicon in $CF_4/O_2/H_2$ plasmas	73
Вершинин Г.А. Волновой механизм теплопереноса в конечных образцах при воздействии импульсного лазерного излучения	77
Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н. Формирование боридов железа из реакционных обмазок под воздействием электронного пучка	82
Милонов А.С., Смирнягина Н.Н., Данжеев Б.А. Модификация боридами ванадия поверхности легированной инструментальной стали ХВГ мощными электронными пучками в вакууме	88

Федоров С.В., Мин Хтет Со. Влияние комплексной поверхностной обработки на изнашивание фрезерных твердосплавных пластин при резании никелевого сплава	93
Черенда Н.Н., Углов В.В., Малашевич А.А., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Стойкость к атмосферной коррозии поверхностного слоя стали У9, легированного хромом под действием компрессионных плазменных потоков.....	98
Панин А.В., Казаченок М.С., Евтушенко О.В., Мартынов С.А. Повышение механических и трибологических характеристик 3D-напечатанных образцов титанового сплава Ti-6Al-4V	103
Быценко О.А., Шулов В.А., Стешенко И.Г., Теряев Д.А. Влияние облучения сильноточными импульсными электронными пучками на жаростойкость компрессорных лопаток газотурбинного двигателя из жаропрочной стали ЭП866-Ш	108
Пак А.Я., Тукеева М.С., Цуприяничик А.А., Болотникова О.А. Получение металломатричного композита Al/SiC на основе кубического карбида кремния, синтезированного в атмосферной электроразрядной плазме.....	113
Морозов П.А., Яковлев В.Ю., Куликов В.Д., Шитов В.А. Поглощение света лазерной кермкой на основе нанодисперсных порошков АИГ:ND при импульсном электронном облучении.....	118
Поплавский В.В., Дорожко А.В. Состав каталитических слоев, сформированных в процессе ионно-ассистированного осаждения платины и иттербия на углеродные носители.....	123
Савиных Ю.В., Орловский В.М., Коботаева Н.С., Рипенко В.С. Воздействие электронного излучения на полимерные материалы в космосе.....	128
Войцеховский А.В., Григорьев Д.В., Ермаченков П.А., Тарасенко В.Ф., Шулепов М.А., Ерофеев М.В., Рипенко В.С., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н. Релаксация электрофизических параметров эпитаксиальных пленок КРТ при воздействии высокочастотного наносекундного объемного разряда в воздухе атмосферного давления	132
Парфенова Е.С., Князева А.Г. Начальная стадия взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью мишени.....	137
Чепак-Гизбрехт М.В. Моделирование диффузии в объеме и по границам в условиях электронно-лучевого нагрева.....	141
Гущина Н.В., Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Кайгородова Л.И., Распоиенко Д.Ю. Влияние мегапластической деформации и последующего ионного облучения на структуру сплава Al-Li-Cu-Mg.....	146
Zhubaev A.K., Suleimanov B.Zh. Experimental and modelling studies of Sn-Fe layered system.....	151
Снитовский Ю.П. Формирование омических контактов молибден/кремний при ионной имплантации в область границы раздела	155
Жидков М.В., Лигачев А.Е., Потемкин Г.В., Манохин С.С., Ремнев Г. Е., Колобов Ю.Р. Структура дефектов, образовавшихся в приповерхностном слое стали 12X18H10T в результате воздействия мощного импульсного ионного пучка.....	160
Алонцева Д.Л., Русакова А.В., Прохоренкова Н.В. Разработка роботизированной технологии микроплазменного напыления биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты	163
Меньшаков А.И., Емлин Д.Р., Гаврилов Н.В., Сурков Ю.С., Чолах С.О. Осаждение покрытий на основе карбонитрида кремния в плазме сильноточного разряда с самонакаливаемым полым катодом.....	168
Оскирко В.О., Павлов А.П., Семенов В.А., Работкин С.В., Захаров А.Н. Минимизация энергии дуги в процессе HIPIMS.....	173
Сунь Ч., Евдокимов К.Е., Конищев М.Е. Исследование влияния реактивной атмосферы на характеристики пленок азотосодержащего диоксида титана, осажденных методом магнетронного распыления	178
Кулешов А.К., Углов В.В., Анищик В.М., Русальский Д.П. Структура, состав, твердость ионно-плазменных покрытий на основе NbC на твердом сплаве	183
Гренадёр А.С., Захаров А.Н., Оскирко О.В., Осомов К.В., Соловьёв А.А. Свойства тонких плёнок тантала, нанесённых методом сильноточного импульсного магнетронного распыления.....	188
Прокопенко Н.А., Крысина О.В., Шугуров В.В. Синтез многослойных покрытий системы металл/керамика вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.....	193
Volkov N.V., Kargin N.I., Timoshenkov S.P., Oleynikov I.V., Polyansky A.A., Safonov D.A., Yashin S.A., Sysoeva N.V. Application of an ion-electron technology of modifying the near-surface layers of a silicon substrate to create elements of micro mechanical systems.....	198
Кайнарбай А.Ж., Абдраман Б., Нурахметов Т.Н., Дауренбеков Д.Х., Салиходжа Ж.М., Жунусбеков А.А., Юсупбекова Б.Н., Балабеков К.Н. Полупроводниковые квантовые точки CdSe/CdS как «luminescent down-converters» для кремниевых солнечных ячеек.....	203

УДК 537.523, 538.971, 67.017

Ю.Д. КОРОЛЕВ^{1,2,3}, В.С. КАСЬЯНОВ¹, И.А. ШЕМЯКИН^{1,2}, А.В. БОЛОТОВ¹,
О.Б. ФРАНЦ¹, Н.В. ЛАНДЛЬ¹, В.Г. ГЕЙМАН¹

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПОЛОСТЕЙ И РАЗВИТИЕ НЕЗАВЕРШЕННОГО ПРОБОЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ *

Рассматриваются разряды микро- и миллисекундной длительности при высокой концентрации соли в воде. Амплитуда напряжения, приложенного к промежутку, лежит в диапазоне 700–2000 В при максимальном значении тока 200 А. Исследуется случай незавершенного пробоя. Анализируется влияние процесса формирования газовых полостей на поведение тока разряда.

Ключевые слова: незавершенный пробой, завершённый пробой, разряд в электролите.

Введение

В последнее время проявляется интерес к импульсным разрядам в электролитах, в частности в растворах соли в воде [1–12]. Интерес стимулируется использованием разрядов в медицине в качестве так называемых плазменных скальпелей [3, 4] и для обеззараживания жидкостей [5–8]. Значительное внимание уделяется приложениям, связанным с формированием ударных волн для обработки деталей и нанесении на них покрытий, а также решения задач гидроакустики [1, 11, 12].

Как правило, инициирование пробоя и появление плазмы в жидкости связывают с возникновением в последней газовых полостей и зажиганием разряда в них. Полости возникают в результате нагрева и испарения жидкости токами проводимости либо вносятся искусственно и имеют форму микро- и макропузырей [7, 9, 13–20]. Характерные размеры последних составляют сотни микрон и единицы миллиметров соответственно. Плазмонаполненные полости могут не перемыкать разрядный промежуток. В этом случае целесообразно говорить о незавершенном пробое [8, 13–17]. В случае завершённого пробоя полости перемыкают промежуток и в них возникает высокопроводящий канал с сопротивлением равным или менее импеданса электрического контура [1, 8, 10, 13–14, 20].

В электролите газовые полости и плазма в них возникают при относительно низких напряжениях, приложенных к промежутку. Для того чтобы характеризовать величину напряжения, при котором в полостях возникала плазма, в [13, 14] было введено понятие порогового напряжения V_{cr} . Для импульсно-периодических разрядов микросекундной длительности с токами до одного ампера эта величина составляла сотни вольт.

Газовые полости и плазма, возникающая в них, могут оказывать существенное влияние на величину разрядного тока. Действительно, если полости покрывают большую часть поверхности активного электрода и (или) занимают значительную часть области вблизи него, происходит экранировка электрода [13, 14, 20]. Сопротивление промежутка по сравнению с исходным возрастает, и ток падает. В случае возникновения плазмы в полостях эффект экранировки частично или полностью подавляется. При этом эффективный межэлектродный зазор или слой электролита уменьшается, что ведет к росту тока.

Разряд внутри газовых полостей может поддерживаться в самых различных режимах, например может гореть в форме тлеющего, искрового, незавершенного искрового разрядов, а также в специфическом виде сильноточного диффузного разряда [1, 2, 8, 10, 14, 16, 20, 21]. Условия протекания тока оказываются существенно нестационарными. Интерпретация подобных разрядных явлений, как правило, довольно затруднительна, и многие детали развития полостей и разряда в них не выяснены до конца. Процессы формирования газовых полостей в условиях, когда приложенное к промежутку напряжение меньше V_{cr} , детально исследовалось в [22]. В настоящей работе изучаются процессы формирования газовых полостей и плазмы в них при напряжениях выше пороговых и близких к ним, т.е. в случае незавершенного пробоя. Исследуется влияние данных про-

* Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 16-08-00652а.

цессов на ток разряда. Рассматриваются разряды микро- и миллисекундной длительности при высокой исходной концентрации соли в воде и максимальных токах до 200 А.

Экспериментальная установка и методы измерений

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной в [22]. Система электродов состояла из активного и обратного электродов.

Активный электрод имел диаметр 0.8 мм. Он представлял собой медную внутреннюю жилу коаксиального кабеля, с которого удалена полиэтиленовая изоляция. Длина части с удаленной изоляцией, т.е. длина электрода $h = 7\text{--}10$ мм. Обратный электрод был изготовлен в виде латунного диска диаметром 35 мм. Длина межэлектродного промежутка (расстояние между кончиком активного электрода и противоположным электродом) составляла 10 мм.

Электродная система погружалась в контейнер, заполненный солевым раствором воды (концентрация $\text{NaCl} = 3\%$, удельная проводимость $\sigma \approx 30$ мСм/см, сопротивление промежутка в исходном состоянии $R_0 \approx 15\text{--}16$ Ом). Контейнер был оборудован кварцевыми окнами, что позволяло снимать разрядный промежуток на CCD-камеру и регистрировать поведение свечения во времени с помощью фотоэлектронного умножителя δ .

К промежутку прикладывались одиночные импульсы напряжения положительной полярности, которые формировались в результате коммутации конденсатора $C_0 = 40$ мкФ искровым разрядником на коаксиальный кабель. Длина кабеля равнялась 1.5 м, а волновое сопротивление контура $\rho \approx 0.7$ Ом. Напряжение на конденсаторе C_0 составляло величину $V_0 \approx 700\text{--}2000$ В. В этих условиях максимальный ток через промежуток не превышал 200 А.

Результаты экспериментов и обсуждение

В отличие от дистиллированной воды, особенность протекания тока в электролите состоит в том, что возникновение газовых полостей происходит здесь при довольно низких напряжениях, приложенных к промежутку. Когда напряжение достигает порогового значения $V_{\text{кр}}$, внутри некоторых полостей может загораться газовый разряд. Для рассматриваемых условий пороговое напряжение составляло $V_{\text{кр}} \approx 750\text{--}800$ В.

На рис. 1 представлены осциллограммы напряжения на разрядном промежутке, токов разряда и фотоэлектронного умножителя, а также фотографии промежутка в случае, когда начальное напряжение, приложенное к межэлектродному зазору, составляет величину меньше порогового и находится близко к нему (730 В). Видно, что на осциллограммах можно выделить три характерные стадии. В стадии I напряжение на промежутке и ток резко падают, а сопротивление растет. Фотографии показывают, что, в области активного электрода формируется облако газовых полостей, что ведет к экранировке электрода.

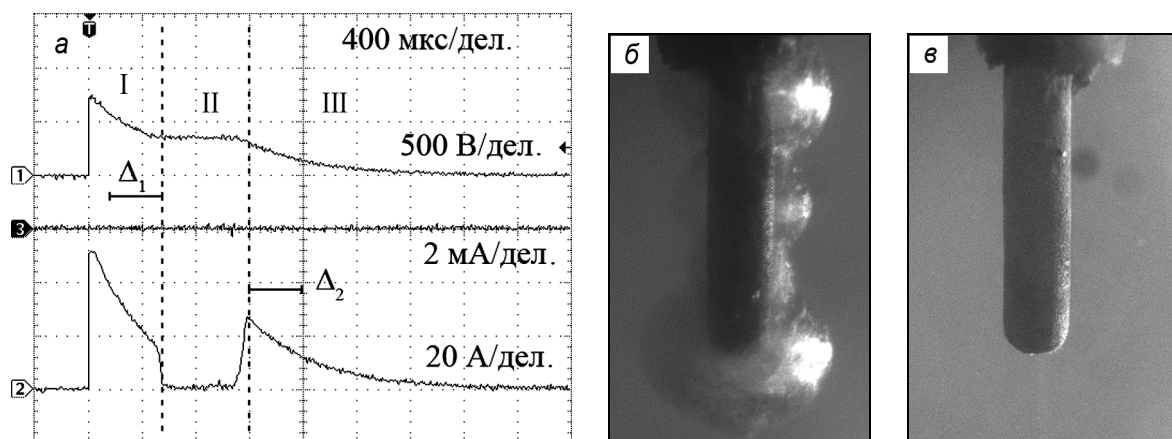


Рис. 1. Осциллограммы напряжения (луч 1), тока разряда (луч 2) и фотоумножителя (луч 3), а также фотографии промежутка, снятые в различные интервалы времени. Напряжение $V_0 = 730$ В. Стадии протекания разряда обозначены I–III. Времена экспозиций Δ_1 и Δ_2 соответствуют фотографиям (б) и (в) соответственно

В стадии II ток составляет величины единицы ампер, а напряжение около 350 В. Сопротивление достигает величины сотни Ом и существенно превышает начальное. В данной стадии происходит практически полная экранировка активного электрода, при этом почти все напряжение в межэлектродном промежутке приложено к области газовых полостей. Из осциллограммы видно, что в газовых полостях не загорается разряд, т.е. фотоэлектронный умножитель не детектирует свечения. Это связано с тем, что приложенное к полостям напряжение ниже напряжения в минимуме кривой Пашена ($V \approx 350$ В). В стадии III ток возрастает и определяется проводимостью электролита, что связано с деградацией газовых полостей (рис. 2, в).

Повышение приложенного напряжения до величины $V_0 = V_{cr}$ (рис. 2) приводит к тому, что в течение второй стадии в газовых полостях загорается разряд, что обусловлено ростом напряжения до величины выше минимума кривой Пашена ($V \approx 450$ В).

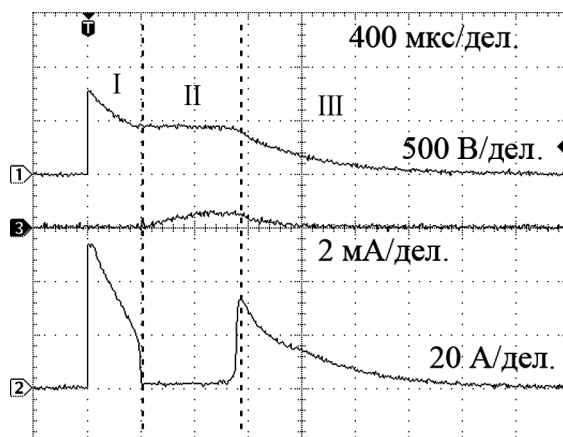


Рис. 2. Осциллограммы напряжения и токов для случая $V_0 = V_{cr} = 800$ В

Дальнейшее увеличение приложенного напряжения ведет к росту длительности второй стадии Δt_{II} (таблица). С нашей точки зрения для объяснения данного эффекта можно предложить следующую гипотезу.

Зависимость длительности второй стадии Δt_{II} и средней мощности, вложенной в первую стадию P_I и вторую стадию P_{II} , от приложенного к промежутку напряжения

V_0 , В	730	800	1100	2000
Δt_{II} , мкс	640	740	3500	5000
P_I , кВт	20.6	27.5	60	170
P_{II} , кВт	0.7	0.9	1.25	1.5

Рост Δt_{II} связан с увеличением эффекта блокировки или ростом размера и(или) плотности облака газовых полостей в окрестности активного электрода. В соответствии с [22], рождение полостей обусловлено разогревом и испарением электролита в результате вложенной в него мощности. В таблице представлены зависимости средней мощности, вложенной в электролит в стадиях I и II для различных значений приложенного напряжения. Видно, что основная мощность вкладывается в I стадию, при этом с ростом V_0 мощность резко возрастает. Это говорит, что с ростом V_0 увеличивается количество газовых полостей, возрастет эффект блокировки и длительность Δt_{II} .

Заключение

В настоящей работе представлены данные о развитии газовых полостей, зажигании разрядов в них и влиянии данных процессов на ток разряда в условиях незавершенного пробоя в электролите. Рассматривались разряды микро- и миллисекундной длительности при высокой концентрации соли в воде в конфигурации электродов штырь – плоскость.

Показано, что газовые полости возникают на поверхности и вблизи активного электрода, что ведет к падению разрядного тока и соответственно к росту сопротивления промежутка В случае, если экранировка достигает существенной величины, практически все напряжение прикладывается к газовым полостям. Если величина напряжения превышает его значение в минимуме кривой Пашена, в полостях возможно зажигание разрядов. Сделан вывод, что увеличение начального напряжения, приложенного к промежутку, ведет к росту длительности стадии экранировки. Представлена гипотеза, которая объясняет данный эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruggeman P. and Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – No. 5. – P. 053001.
2. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2016. – V. 25. – P. 053002.
3. Schaper L., Graham W.G., and Stalder K.R. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034003.
4. Schaper L., Stalder K.R., and Graham W.G. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034004.
5. Tachibana K., Takekata Y., Mizumoto Y., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034005.
6. Hosseini S.H.R., Mavtari K., Nejad S.M. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2014. – V. 42. – No. 10. – P. 3209–3214.
7. Akishev Y.S., Grushin M.E., Karal'nik V.B. и др. // Plasma Phys. Rep. – 2006. – V. 32. – No. 12. – P. 1052–1061.
8. Baroch P., Potocky S., and Saito N. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034017.
9. Maeharal T., Hondal S., Inokuchil C., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034016.
10. Нагульных К.Н., Рой Н.А. Электрические разряды в воде / под ред. Ю.П. Райзера. – М.: Наука, 1971.
11. Slovetskii D.I. and Terent'ev S.D. // High Energy Chem. – 2003. – V. 37. – No. 5. – P. 310–316.
12. Sun Y.H., Zhou Y.X., Jin M.J., et al. // J. Electrostat. – 2005. – V. 63. – P. 969–975.
13. Ивашов Р.В., Гейман В.Г., Королев Ю.Д. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 9. Приложение. – С. 368–371.
14. Korolev Y.D., Shemyakin I.A., Ivashov R.V. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2014. – V. 552. – P. 012005.
15. Hung-wen Chang H. and Cheng-che Hsu C. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 045001.
16. Ивашов Р.В., Гейман В.Г., Королев Ю.Д., Шемякин И.А. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 9. Приложение. – С. 245–248.
17. Tachibana K., Takekata Y., Mizumoto Y., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034005.
18. Коробейников С.М. // ТВТ. – 1998. – Т. 36. – № 4. – С. 541–547.
19. Коробейников С.М., Аникеева М.А. // ТВТ. – 2016. – Т. 54. – № 1. – С. 108–113.
20. Шемякин И.А., Королев Ю.Д., Касьянов В.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/2. – С. 268–272.
21. Nikiforov A.Y., Leys C., Li L., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V. 20. – P. 034008.
22. Korolev Yu.D., Shemyakin I.A., Kasyanov V.S., et al. // Plasma Phys. Rep. – 2018. – V. 44. – No. 6. – P. 573–579.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Королев Юрий Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией;

Касьянов Владимир Сергеевич, аспирант;

Шемякин Илья Александрович, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: shemyakin@lnp.hcei.tsc.ru;

Болотов Александр Владимирович, ведущ. электроник;

Франц Олег Борисович, науч. сотр.;

Ланльд Николай Владимирович, науч. сотр.;

Гейман Владимир Гарьевич, науч. сотр.

Y.D. KOROLEV^{1,2,3}, V.S. KASYANOV¹, I.A. SHEMYAKIN², A.V. BOLOTOV¹, O.B. FRANTS¹, N.V. LANDL¹, V.G. GEYMAN¹

GAS CAVITIES FORMATION AND EVOLUTION OF INCOMPLETE BREAKDOWN IN AN ELECTOLYTE

Discharges of micro and millisecond duration are considered at a high concentration of salt in water. The amplitude of the voltage applied to the gap lies in the range 700–2000 V at a maximum current of 200 A. The case of incomplete breakdown is under investigation. The influence of the formation of gas cavities on the behavior of the discharge current is analyzed.

Keywords: *complete breakdown, incomplete breakdown, electrolyte discharge.*

УДК 537.523

Ю.Д. КОРОЛЕВ, В.О. НЕХОРОШЕВ, О.Б. ФРАНЦ, В.Г. ГЕЙМАН, А.В. БОЛОТОВ, И.А. ШЕМЯКИН, Г.А. АРГУНОВ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ ПЛАЗМОТРОНА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЙ***

Приведены результаты испытания источника питания плазмотрона в составе системы для получения низкотемпературных плазменных струй на основе слаботоочного тлеющего разряда при атмосферном давлении. Источник питания обеспечивает различные режимы работы нестационарного слаботоочного плазмотрона на основе тлеющего разряда в потоке воздуха при средних токах разряда до 120 мА и расходах воздуха до 1 г/с.

Ключевые слова: неравновесная плазма, тлеющий разряд в потоке газа, плазменная струя, плазменный факел, плазмотрон, генерация плазмы при атмосферном давлении.

Введение

Разряды атмосферного давления в потоке газа и плазменные струи, получаемые на основе этих разрядов, привлекают все большее внимание исследователей. Рост интереса обусловлен перспективами применения плазменных струй в технике, биологии, медицине, плазмохимии и т.д. В частности, значимые результаты получены при использовании плазменных струй и факелов в установках для нанесения пленок и покрытий, обработке и модификации поверхностей [1–7].

Устройство для генерации плазменной струи на основе разряда в потоке газа получило название плазмотрон. В общем случае, плазмотрон представляет собой газоразрядную систему с электродной конфигурацией, позволяющей потоку газа проходить через область разряда. Наиболее часто в плазмотроне поддерживается дуговой, СВЧ-барьерный разряд, либо разряд типа тлеющего. Во многих современных работах генераторы плазменных струй построены на основе плазмотрона с коаксиальной конфигурацией электродной системы [2, 3, 7]. При атмосферном давлении и постоянном токе на уровне долей ампера разряд в плазмотроне поддерживается в режиме тлеющего, положительный столб контрагирован. Горение разряда в плазмотроне сопровождается различными нестационарными процессами, такими, как возникновение и погасание катодных пятен или спонтанные переходы в искровой или незавершенный искровой режимы [5, 6].

Зажигание и поддержание разряда в потоке газа обеспечивает специализированный источник питания. Требования, предъявляемые к источнику питания плазмотрона, в общем, схожи с базовыми для всех источников питания: эффективность, надежность и простота при сохранении качества и функционала, повторяемость, стабильность выходных параметров, устойчивость в аварийных режимах и т.д. Однако ввиду того, что мы имеем дело с нелинейной газоразрядной нагрузкой, необходимо учитывать свойства разряда и особенности нестационарных процессов в газоразрядной системе.

Целью работы является разработка и исследование источника питания плазмотрона для системы генерации плазменных струй (факелов), получаемых на основе тлеющего разряда атмосферного давления в нестационарном плазмотроне.

Экспериментальная установка и методы измерений

Для физических исследований удобно использовать источник постоянного напряжения с ограничением тока балластным сопротивлением [3–6]. Данная схема является не только вполне приемлемой при исследованиях, но и достаточно простой и удобной при интерпретации результатов. Однако, по ряду причин, для практических применений в системах питания плазмотронов такой принцип построения источника питания не является привлекательным. Во-первых, при типичных параметрах разряда основная мощность, потребляемая от сети, рассеивается на балластном сопротивлении. В некоторых случаях на практике коэффициент полезного действия источника питания плазмотрона с резистивным балластом может быть ниже 15 %. Во-вторых, наличие высоковольт-

* Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 17-08-00636.

ного балластного сопротивления существенно снижает не только эффективность, но и массогабаритные показатели устройства. Кроме того, необходимо достаточно эффективное охлаждение балластного сопротивления. Тем не менее такое решение вполне отвечает ряду требований к источникам питания, изложенным выше, а потому заслуживает внимания. Таким образом, развитие этой концепции заключается в использовании активно-индуктивного балласта для ограничения тока разряда и мощности в нагрузке.

Упрощенная схема экспериментальной установки для исследования источника питания приведена на рис. 1. При включении источника переменное напряжение сети V_{BX} подается на первичную обмотку повышающего трансформатора Tr через индуктивно-резистивный балласт $R1$ и $L1$, обеспечивающий ограничение пускового тока и задающий режим работы источника питания. Повышенное переменное напряжение с вторичной обмотки трансформатора поступает на блок выпрямителя. Емкости фильтра выпрямителя $C1$ и $C2$ подобраны так, что при номинальной нагрузке коэффициент пульсаций выходного тока составляет не менее 30 %.

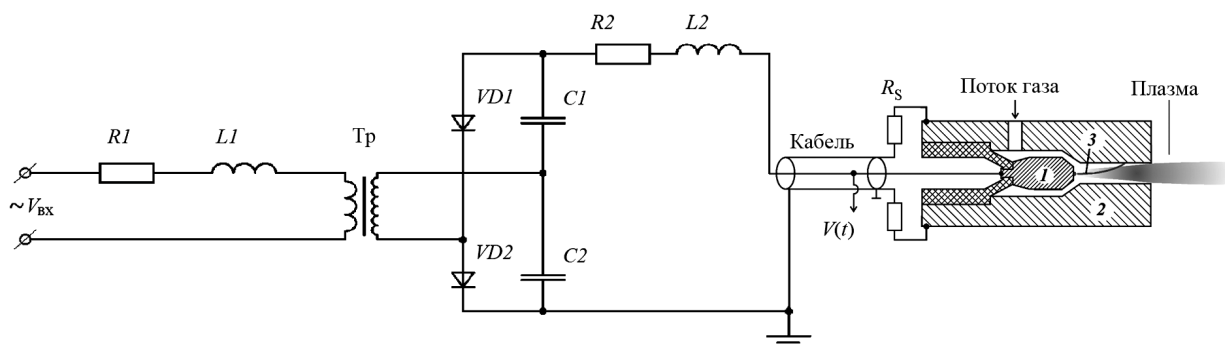


Рис. 1. Упрощенная схема силовой части источника питания с подключенным плазмотроном: 1 – внутренний потенциальный электрод (катод), 2 – сопло плазмотрона (анод), 3 – положительный столб тлеющего разряда. Длина сопла плазмотрона $l_n = 5$ мм, диаметр выходного отверстия сопла $D_n = 5.5$ мм, расход воздуха $G \leq 1$ г/с. Коэффициент трансформации повышающего трансформатора $\text{Tr} = 10$, $R1 = 5$ Ом, $L1 = 135$ мГн, $C1 = C2 = 235$ нФ, $R2 = 35$ кОм, $L2 \approx 10$ мГн, емкость кабеля 200 пФ. Низкоиндуктивный шунт $R_s = 1$ Ом и осциллограф TDS-1012B используются для регистрации тока $i(t)$ и напряжения горения разряда $V(t)$

Напряжение от выпрямителя подается на электроды плазмотрона через коаксиальный кабель и высоковольтный индуктивно-резистивный балласт $L2$ и $R2$, который является эффективным помехоподавляющим фильтром, ограничивает ток импульсных разрядов в газоразрядном промежутке и, совместно с балластом в первичной цепи, определяет максимальный выходной ток и режим работы устройства. При зарядке емкости кабеля до определенного напряжения, происходит первый пробой промежутка по кратчайшему расстоянию ($d \approx 0.5$ мм) между электродами плазмотрона и формируется канал искрового разряда. Но ввиду того, что ток разряда ограничен, искровой разряд трансформируется в разряд типа тлеющего, причем плазменный столб при атмосферном давлении поддерживается в контрагированном режиме. Далее источник питания самосогласованно поддерживает разряд в различных режимах работы плазмотрона.

Важная особенность схемы с индуктивно-активным балластом такова, что ограничение тока короткого замыкания, ограничение максимальной выходной мощности и практически нулевое потребление электроэнергии в режиме холостого хода реализуются без применения специальных цепей автоматики и обратных связей.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Разработанный макет источника питания работает от сети переменного тока 220 В, 50 Гц и предназначен для использования в составе системы для генерации плазменных струй, получаемых на основе слаботочных разрядов высокого давления. Схема оптимизирована для поддержания тлеющего разряда в потоке воздуха при среднем токе до 120 мА. На рис. 2, б приведена фотография плазменного факела, на рис. 2, а показаны соответствующие осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения горения разряда $V(t)$ при расходе воздуха $G = 0.15$ г/с.

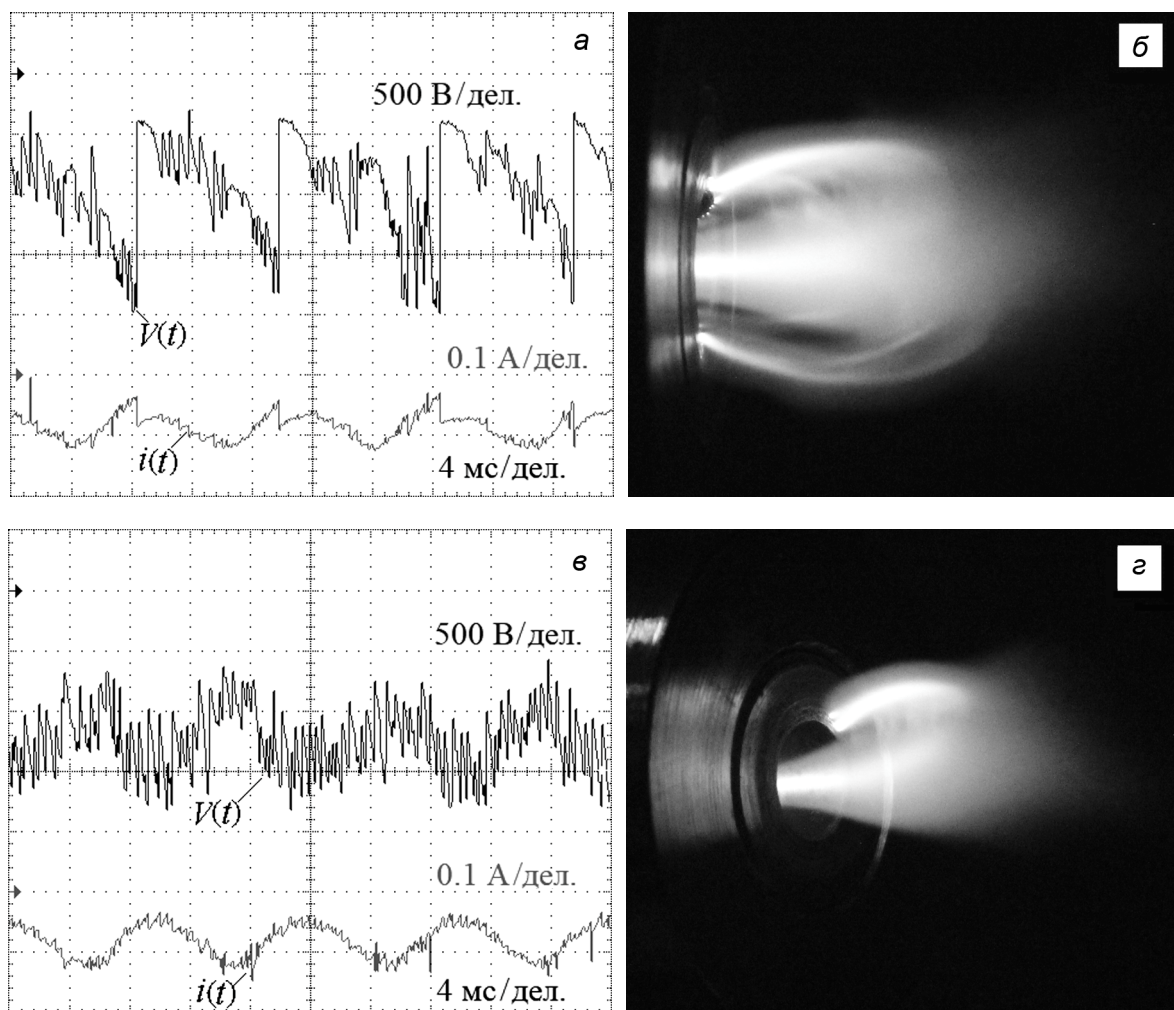


Рис. 2. Осциллограммы тока и напряжения горения разряда совместно с фотографиями плазменного факела на выходе из сопла плазмотрона при $G = 0.15$ г/с (а, б) и $G = 0.25$ г/с (в, г)

В данной конфигурации электродов область отрицательного свечения разряда располагается на торцевой части катода I и практически не меняет своего положения, в то время как место анодной привязки разряда смещается по поверхности сопла плазмотрона под действием потока газа. При этом длина положительного столба 3 увеличивается, что приводит к увеличению суммарного сопротивления в разрядном контуре и спаду тока.

Свойства разряда таковы, что при повышении отвода тепла или снижении тока напряженность поля в положительном столбе возрастает, компенсируя отток мощности и обеспечивая самоподдержание разряда. Таким образом, при спаде тока разряда возникает тенденция, приводящая к все более резкому увеличению напряжения горения $V(t)$, до тех пор, пока не произойдет новый пробой между электродами плазмотрона. При таком способе питания увеличение длины разрядного канала приводит к снижению удельного энерговклада в положительный столб разряда (Вт/см) за счет уменьшения тока разряда и, одновременно, к повышению эффективности отвода мощности от положительного столба ввиду увеличения его площади поверхности.

Как уже говорилось, одной из особенностей режима работы источника питания является пульсирующий характер тока в разрядном контуре. При каждом спаде тока наблюдается рост напряжения горения, который заканчивается новым пробоем или процессом формирования нового разрядного канала. Поскольку новый канал имеет меньшую длину, суммарное сопротивление в разрядном контуре уменьшается, что сопровождается скачком тока и резким спадом напряжения на газоразрядном промежутке (рис. 2, а). На фотографии, приведенной на рис. 2, б, видно, что за время экспозиции в кадр попадают картины свечения нескольких каналов разряда, которые занимали различное расположение в пространстве. При изменении длины положительного столба самосогласованно изменяются ток и напряжение в разрядном контуре, параметры разряда и, следо-

вательно, плазмы струи. Плазмотрон работает в режиме с самоустанавливающейся длиной положительного столба.

При повышении величины расхода газа режим работы системы изменяется. На рис. 2, в и г приведены осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения горения разряда $V(t)$ совместно с фотографией плазменного факела при расходе воздуха $G = 0.25$ г/с. В этом случае завихренный поток газа обеспечивает не только стабилизацию положения разрядного канала в сопле, но и более эффективное охлаждение анода плазмотрона. Под действием потока газа место анодной привязки разряда перемещается на более прогретый участок на торце сопла плазмотрона, и, далее, положительный столб занимает устойчивое положение, отличное от показанного схематично на рис. 1. При горении разряда наблюдаются лишь небольшие флуктуации положения разрядного канала и соответственно изменения длины положительного столба (рис. 2, г). Из осциллограмм (рис. 2, в) видно, что спаду тока разряда также соответствует повышение напряжения горения, но переходов в искровую стадию и скачков тока практически не наблюдается.

Испытания макета источника питания показали, что он обеспечивает максимальное выходное напряжение до 6.2 кВ, развивая среднюю мощность в нагрузке до 170 Вт, при этом максимальный ток разряда ограничен на уровне около 140 мА. Коэффициент полезного действия в оптимальном режиме, при мощности, вводимой в газоразрядный промежуток порядка 150 Вт, достигает величины $\eta \geq 70\%$.

За счет небольшого количества узлов и блоков, а также применения серийно выпускаемых трансформаторов и дросселей схема оказалась существенно проще и дешевле, чем разработанные нами ранее схемы на основе высокочастотного инвертора. Результаты исследований показывают, что для получения оптимальных выходных характеристик источника питания плазмотрона необходимо его согласование с газоразрядной нагрузкой. Можно заключить, что наиболее рациональна разработка источника питания, взаимосвязанная с проектированием конструкции самого плазмотрона и детальным анализом необходимого режима работы всей системы для получения плазменных струй.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fridman G., Friedman G., Gutsol A., et al. // Plasma Processes Polym. – 2008. – V. 5. – P. 503–533.
2. Vogelsang A., Ohl A., Foest R., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – P. 485201.
3. Korolev Y.D., Frants O.B., Landl N.V., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 2. – P. 535–542.
4. Korolev Y.D., Frants O.B., Landl N.V., Suslov A. I. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 11. – P. 2837–2842.
5. Korolev Y.D., Landl N.V., Suslov A.I., Frants O.B. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 11 – P. 2837–2842.
6. Korolev Y.D., Frants O.B., Landl N.V., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2014. – V. 23. – No. 5. – P. 054016.
7. Korolev Y. D. // Russ. J. Gen. Chem. – 2015. – V. 85. – No. 5. – P. 1311–1325.

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Королев Юрий Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией;

Нехорошев Виталий Олегович, мл. науч. сотр.;

Франц Олег Борисович, науч. сотр.;

Гейман Владимир Гарьевич, науч. сотр.;

Болотов Александр Владимирович, ведущ. электроник;

Шемякин Илья Александрович, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: shemyakin@lnp.hcei.tsc.ru;

Аргунов Григорий Александрович, студент.

Y.D. KOROLEV, V.O. NEKHOROSHEV, O.B. FRANTS, V.G. GEYMAN, A.V. BOLOTOV, I.A. SHEMYAKIN, G.A. ARGUNOV

POWER SUPPLY FOR LOW-TEMPERATURE PLASMA JET (DESIGN AND RESULTS OF TESTING)

The paper describes the results of the design and testing of the high-voltage DC power supply with reactive ballast for low-temperature plasma jet applications. In the proposed system, plasma jets are generated by the non-steady-state plasmatron at average glow discharge currents less than 200 mA, air flow rate up to 1 gm/s, and average power consumed by discharge about 100W. One of the significant advantages of the inductive-resistive current limiting method is the system has the properties of short-circuit current limiting and maximum output power limiting without the use of special automation circuits. This is important when supplying a gliding glow discharge which is an essentially non-linear load [2]. Another important feature is the practically zero idling consumption power. Due to a small number of elements, as well as the use of general-purpose components, the circuit proved to be simpler and cheaper than the previously high frequency inverter based circuits. Testing of the power supply prototype shows that it provides a maximum output voltage up to 6 kV, maximum output power approximately 170 W and maximum discharge current of up to 120 mA. In the optimal operational mode, the power conversion efficiency can reach $\eta \geq 70\%$ at electrical power consumed by discharge of about 100 W. The ripple of the discharge current contributes to increasing the degree of non-stationarity of the powered discharge.

Keywords: *low-temperature plasma, glow discharge, plasmatron, gliding discharge, plasma jet, plasma torch, atmospheric pressure plasma, high voltage power supply.*

УДК 537.527.9

К.П. САВКИН^{1,2}, А.Г. НИКОЛАЕВ^{1,2}, А.В. ВИЗИРЬ¹, Е.М. ОКС^{1,3}, Г.Ю. ЮШКОВ¹, М.В. ШАНДРИКОВ¹,
В.Л. ФРОЛОВА^{1,3}, И.В. ВАСЕНИНА^{1,2}

ИСТОЧНИК ПЛАЗМЫ НА ОСНОВЕ РАЗРЯДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ*

Исследованы параметры источника плазмы разряда атмосферного давления для модификации биосовместимых полимеров с низкой температурной стойкостью. Оптимальные условия работы были следующими: расход аргона – около 1 л/мин; амплитуда разрядного напряжения – около 300 В; амплитуда тока разряда – около 40 мА; длительность импульса 1–5 мкс; частота повторения импульсов – 100 кГц; электронная температура – около 0.3 эВ; плотность плазмы – около $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. В этих условиях исследованы спектры оптического излучения разрядной плазмы. Интенсивность линий возбужденных атомов аргона на три порядка больше, чем интенсивность линий, соответствующих второй положительной азотной группе. Линии атомов меди и алюминия – материалов электродов разрядной системы, не наблюдались. Также исследованы зависимости температуры газовой струи от скорости потока аргона, прошедшего через разряд. Определено пороговое значение температуры (до 80 °С), при котором воздействие газоразрядной плазмы не приводит к разрушению полимеров. Показано, что струя аргона, нагретая до той же температуры без применения разряда, не изменяет условий смачивания полимеров.

Ключевые слова: тлеющий разряд атмосферного давления, положительный столб, концентрация электронов, температура электронов, оптические спектры, температура газа, биосовместимые полимеры.

Введение

Плазма разрядов атмосферного давления применяется для обработки поверхностей различных материалов перед склеиванием, смачиванием, нанесением покрытий для увеличения прочности соединения [1]. В качестве источников плазмы могут применяться устройства на основе плазменных струй, а также коаксиальные слаботочные плазмотроны, генерирующие протяженный положительный столб разряда снаружи выходного сопла [2]. С одной стороны, эти источники дают пятно контакта плазмы диаметром менее 10 мм, с другой стороны, характеристики разряда и, следовательно, условия плазменной обработки в таких источниках отличаются большей стабильностью по сравнению с устройствами на основе барьерного разряда [3]. Также, при реализации механического сканирования потока плазмы по поверхности, возможно достижение равномерного распределения получаемых свойств на необходимой площади или вдоль требуемой траектории.

В основе плазменной обработки находятся процессы взаимодействия с поверхностью заряженных частиц, молекул газа, нагретых в разряде, оптического излучения разрядной плазмы. Способом определения уровня воздействия перечисленных факторов может являться энергия, передаваемая из газоразрядной плазмы единице площади обрабатываемой поверхности. В конечном итоге, эта энергия переходит в температуру обрабатываемого изделия, и результат плазменного воздействия является совокупностью конкурирующих процессов накопления ожидаемого эффекта и температурной деструкции материала. В связи с этим, определение оптимальной удельной энергии и качественное сравнение температурного и комбинированного плазменного воздействия является первоочередной задачей при создании и эксплуатации плазменных источников, применительно к модификации поверхностных свойств органических биосовместимых полимеров, как известно, обладающих низкой температурной стойкостью.

Схема эксперимента

В работе применялся источник плазмы на основе коаксиальной двухэлектродной разрядной системы (рис. 1), которая состоит из изолятора 1, отверстия для напуска газа 2, анода 3 и катода 4. Стержневой электрод 4 изготовлен из меди и имеет диаметр 2.5 мм. Анод 3 изготовлен из алюминия. В центре его полусферической части имеется выходная апертура в виде отверстия диаметром 2.8 мм. Кратчайшее расстояние между острием катода 4 и кромкой отверстия в электроде 3 не

* Работа выполняется при поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках проекта № 16-48-700654 п_а.

превышало 3 мм. В качестве плазмообразующей среды применялся аргон. Разряд стабильно функционировал при достаточно малом расходе газа – до 1 л/мин. Независимо от расхода положительный столб разряда имел форму вытянутой петли протяженностью не более 8 мм, в диапазоне разрядных токов от 10 до 100 мА. Для исследования эффектов от температурного воздействия газа на модификацию поверхностных свойств полимеров применялось устройство для нагрева аргона без применения разряда (рис. 1, б). Внутри сопла (рис. 1, б, поз. 3) аналогичного тому, что является анодом разряда атмосферного давления (рис. 1, а, поз. 3), размещался нагреватель на основе нихромовой проволоки б. Пропусканием тока через этот нагреватель, в совокупности с регулировкой расхода аргона, устанавливалась температура газовой струи.

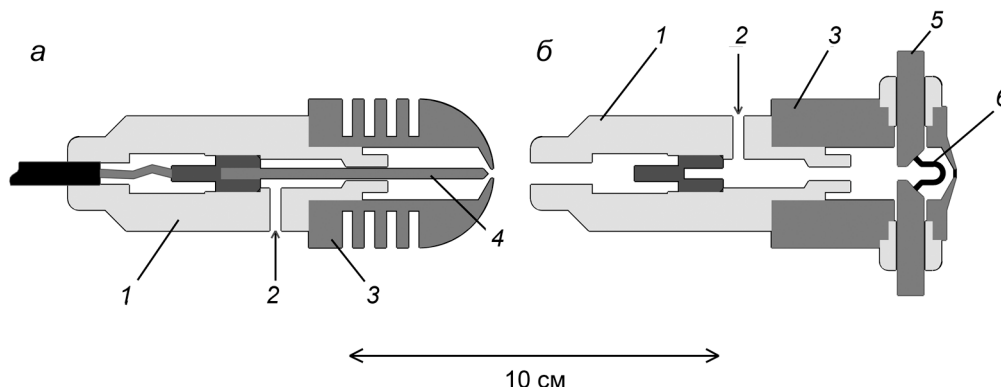


Рис. 1. Устройство источника плазмы (а) и приспособления для нагрева струи аргона (б): 1 – изолятор, 2 – отверстие для напуска аргона, 3 – анод, 4 – катод, 5 – контакты нагревателя, б – проволоочный нагреватель

Для электропитания разряда в режиме обработки полимеров применялся источник импульсного напряжения, амплитудой до 2000 В с регулировкой частоты (1–100 кГц) и скважности (10–90 %) импульсов. В режиме зондовых измерений для питания разряда применялся источник постоянного напряжения. Для ограничения тока использовался балластный резистор 10 кОм. Измерение напряжения разряда производилось при помощи высоковольтного делителя напряжения «Tektronix» Р6015А с коэффициентом 1:1000, измерение тока производилось при помощи низкоиндуктивного шунта 50 Ом. Сигналы с делителя напряжения и шунта подавались на вход осциллографа TDS 3014В. Анализ свечения газоразрядной плазмы производился с применением оптического спектрометра USB2000 Ocean Optics. Для фиксации изображений разряда применялась цифровая камера Canon EOS 550D.

Плазменная обработка поверхности полилактида

Температурное воздействие источника плазмы на экспериментальные образцы, вплоть до разрушения материала, исследовалось на примере полилактида – материала с низкой устойчивостью к нагреву. Образцы экспонировались перед выходной апертурой источника в непосредственном контакте с разрядной плазмой. Разряд функционировал с частотой 100 кГц, скважность изменялась от 70 до 20 %, при амплитудных значениях напряжения горения на уровне 300 В и тока 40 мА. Время экспозиции составляло 200 с. Результат плазменного воздействия оценивался по внешнему виду экспериментальных образцов. Фотографии «автографов» на обработанных поверхностях представлены на рис. 2. Увеличение средней мощности разряда повышает степень видимых следов разрушения. При средней мощности более 5 Вт, что соответствует температуре в области контакта плазмы с образцом на уровне 90 °С, происходит сквозное проплавление образца толщиной 1 мм. При помещении капли этиленгликоля на уцелевшие участки полилактида, расположенные на расстоянии 3–4 мм от получившихся отверстий, наблюдалось заметное невооруженным глазом уменьшение краевого угла смачивания. Таким образом, поддержание мощности менее эмпирически определенного уровня 5 Вт обеспечивает достижение положительного эффекта, при отсутствии видимых следов разрушений.

Для того чтобы исключить вопрос об одностороннем влиянии температурного воздействия газа, нагретого в разряде, на повышение гидрофильности полилактида, был произведен специаль-

ный эксперимент. С применением устройства, представленного на рис. 1, б, получены зависимости температуры струи аргона вблизи выходной апертуры анода (рис. 3), в той же точке, где газоразрядная плазма контактировала с поверхностью полимера. Увеличение температуры объясняется тем, что при малых расходах энергия нагретой проволоки эффективно передается молекулам газа. Наличие максимума соответствует балансу между нагревом проволоки и отбором энергии, в результате взаимодействия с потоком аргона. Снижение температуры обусловлено преобладанием непосредственного отбора энергии от нагретой проволоки потоком проходящего газа над омическим нагревом. Таким образом, моделировался тот же температурный режим (60–80 °С), что и в случае генерации плазмы. Воздействие струей нагретого аргона производилось на идентичные образцы полилактида как в течение 200 с, так и значительно большего времени (до получаса). Эффект уменьшения краевого угла смачивания в этом случае не наблюдался. На основании этого экспериментального факта можно сделать вывод, что именно воздействие комплексное воздействие газоразрядной плазмы является причиной модификации поверхности тестовых образцов полилактида.

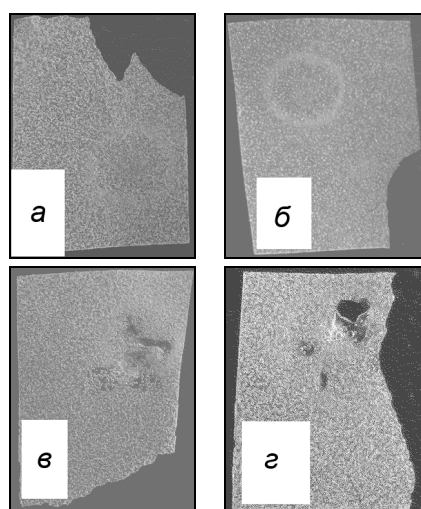


Рис. 2. Разрушение полилактида, после плазменной обработки в течение 200 с, при разной средней мощности: а – 3 Вт, б – 5 Вт, в – 7 Вт, г – 8.5 Вт

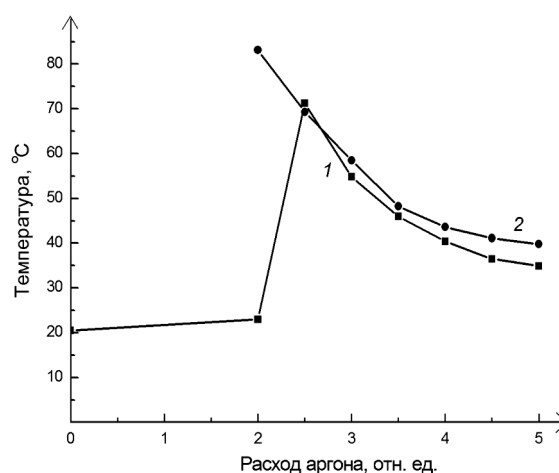


Рис. 3. Зависимости температуры струи аргона вблизи выходной апертуры анода от расхода аргона (1 – нагреватель, 2 – разряд)

Концентрация и температура плазменных электронов являются важной характеристикой генератора плазмы как инструмента для обработки поверхностей полимерных материалов. Для их определения применялся метод зондовой диагностики. Зонд – отрезок медного провода, очищенного от эмалевой изоляции, диаметром 0.5 мм, длиной 1 мм, погружался непосредственно в плазму положительного столба разряда в крайней точке его перегиба. Опорным электродом являлся заземленный анод. Для того чтобы избежать влияния электромагнитных помех на измерительную схему, разряд в этом эксперименте функционировал в непрерывном режиме, с напряжением 300 В и током 40 мА. Электрическое смещение на зонд подавалось от источника постоянного напряжения до 100 В через резистор $R_n = 150$ кОм, который одновременно выполнял функции сопротивления нагрузки и ограничивал ток в цепи зонда. Электронная ветвь получалась практически линейно растущей. Если зонд находился под плавающим потенциалом, то заряжался относительно заземленного анода до потенциала около -28 В (рис. 4). Для определения температуры электронов, часть ВАХ зонда, наиболее близкая к потенциалу плазмы, когда ток на зонд $I_3 = 0$, представлялась в виде зависимости $\ln(I_3) = f(U_3)$. Из углового коэффициента асимптоты, восстановленной к точке перегиба, при помощи простого соотношения $\Delta U_3 / \Delta I_3 = kT_e / e$, где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, было определено, что температура плазменных электронов $T_e = 3500$ К или 0.3 эВ. Определение концентрации электронов производилось с применением выражения для определения боровского тока: $I_b = 0.4en \cdot (2kTe/M)^{1/2}S$, где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, M – масса иона аргона, S – площадь поверхности зонда. Таким образом, $n = 5 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$.

Анализ оптического излучения разрядной плазмы показал, что в спектре (рис. 5) присутствуют линии второй положительной группы азота и значительно превосходящие их по интенсивности

линии электронно-возбужденных атомов аргона. Линии металлов не регистрируются. В совокупности с тем фактом, что напряжение горения в момент получения данного спектра составляло не менее 300 В, что является характерным для тлеющего разряда, на выходе из разрядной системы присутствует достаточно «чистая» газоразрядная плазма.

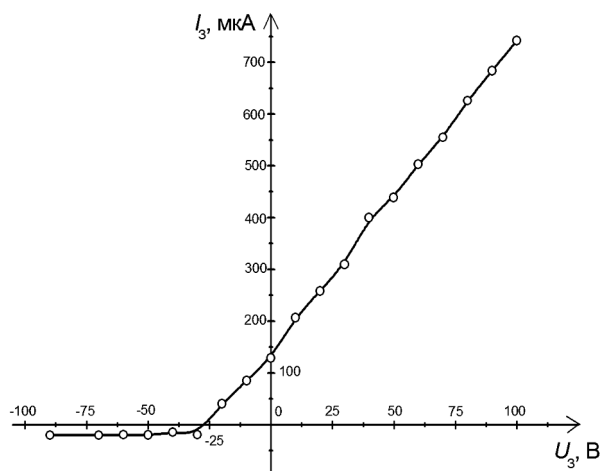


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика зонда, погруженного в плазму положительного столба тлеющего разряда атмосферного давления.

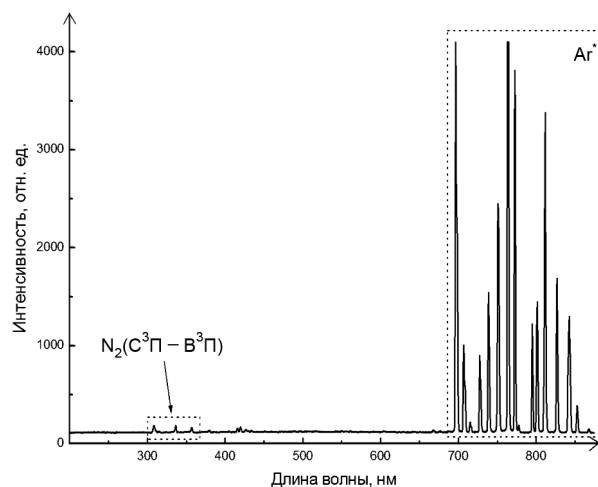


Рис. 5. Оптический спектр излучения разрядной плазмы

Заключение

Исследованы температурные режимы при обработке поверхности полилактида – биосовместимого полимера с низкой температурной стойкостью с применением источника плазмы на основе слаботоочного (до 100 мА) разряда атмосферного давления в потоке аргона. Показано, что эффект повышения гидрофильности достигается в результате комплексного воздействия плазмы положительного столба, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolter M., Bornholdt S., Häckel M., Kersten H. // J. Achiev. Mater. Manufactur. Eng. – December 2009. – V. 37. – Iss. 2 – P. 730–734.
2. Савкин К.П., Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю., Шандриков М.В. // Успехи прикладной физики. – Декабрь 2018. – Т. 5. – № 6. – С. 549–558.
3. Kogelschatz U. // Plasma Chem. Plasma Proc. – March 2003. – V. 23. – No. 1. – P. 1–46.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

³ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

Савкин Константин Петрович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: savkin@opee.hcei.tsc.ru;

Николаев Алексей Геннадьевич, к.т.н., ст. науч. сотр., e-mail: nik@opee.hcei.tsc.ru;

Визирь Алексей Вадимович, д.т.н., ст. науч. сотр., e-mail: vizir@opee.hcei.tsc.ru;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., зав. лабораторией, e-mail: oks@opee.hcei.tsc.ru;

Юшков Георгий Юрьевич, д.т.н., ведущ. науч. сотр., e-mail: gyushkov@mail.ru;

Шандриков Максим Валентинович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: shandrikov@opee.hcei.tsc.ru;

Фролова Валерия Петровна, мл. науч. сотр., e-mail: Frolova_Valeria_90@mail.ru;

Васенина Ирина Владимировна, аспирантка, e-mail: ivpuhova@mail.ru.

K.P. SAVKIN^{1,2}, A.G. NIKOLAEV^{1,2}, A.V. VIZIR¹, E.M. OKS^{1,3}, G.Yu. YUSHKOV¹, M.V. SHANDRIKOV¹,
V.P. FROLOVA^{1,3}, I.V. VASENINA^{1,2}

ATMOSPHERIC PRESSURE DISCHARGE PLASMA SOURCE FOR BIOCOMPATIBLE POLYMERS TREATMENT

The parameters of the plasma source of the atmospheric pressure discharge for the modification of biocompatible polymers with a low threshold of resistance to temperature are investigated. The optimal operating conditions were as follows: argon flow rate of – about 1 l/min; discharge voltage magnitude – about 300 V; discharge current magnitude – about 40 mA; pulse duration – 1–5 μ s; pulse repetition rate – 100 kHz; plasma electron temperature – about 0.3 eV; plasma density – about $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. In these conditions, the optical emission spectra of discharge plasma were investigated. The intensity of the lines of excited argon atoms is three orders of magnitude greater than the intensity of the lines corresponding to the second positive nitrogen group. Lines of excited atoms of copper or aluminum – the materials of the electrodes of the discharge system, were not observed. The dependencies of the temperature vs the flow rate of the argon jet passed through the discharge was also investigated. The temperature range was determined (up to 80 °C) at which the surface treatment of polymer samples was carried out without their thermal destruction. Special attention should be paid to the result showing that only argon jet heated to the same temperature as in the discharge, does not change wetting conditions of the polymers.

Keywords: atmospheric pressure glow discharge, positive column, electron density, electron temperature, optical spectra, gas temperature, biocompatible polymers.

УДК 621.3.032.269

В.А. БУРДОВИЦИН¹, А.В. КАЗАКОВ¹, А.В. МЕДОВНИК¹, Е.М. ОКС^{1,2}**ГЕНЕРАЦИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНОГО КВАЗИНЕПРЕРЫВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА БОЛЬШОГО РАДИУСА ФОРВАКУУМНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ НА ОСНОВЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА***

Представлены результаты исследования возможности генерации низкоэнергетичного квазинепрерывного электронного пучка большого радиуса (до 3.5 см) плазменным источником на основе дугового разряда в форвакуумном диапазоне давлений (3–20 Па). Использование перераспределяющего электрода и экспандера (полый части анода) обеспечивают формирование электронного пучка с неоднородностью распределения плотности энергии пучка не более 15 % на расстояниях до 130 мм от экстрактора, однако на больших расстояниях распределение плотности энергии стремится к Гауссовому распределению. Показано, что уменьшение рабочей поверхности анода (ограничение тока на полую часть анода) обеспечивает увеличение эффективности извлечения электронов из плазмы дугового разряда, при этом сохраняется влияние вида рабочего газа и его давления на эмиссию электронов, но уменьшается степень этого влияния. Увеличение давления и/или использование рабочего газа с большим сечением ионизации обеспечивают рост тока эмиссии и соответственно тока пучка при неизменном токе разряда. Получен низкоэнергетичный (до 10–11 кэВ) электронный пучок с током до 19 А (током эмиссии до 24.5 А), длительностью импульса до 10 мс, энергией в импульсе до 1900 Дж.

Ключевые слова: эмиссия электронов, квазинепрерывный электронный пучок, дуговой разряд, форвакуумный диапазон давлений.

Введение

Импульсные плазменные источники широкоапертурных низкоэнергетичных (до 20 кэВ) электронных пучков успешно применяются для обработки различных металлов [1, 2]. В то же время широкое применение импульсных электронных пучков для обработки диэлектрических материалов сдерживалось, поскольку в традиционном для электронных источников диапазоне давлений (10^{-3} – 10^{-1} Па [3]) поверхность диэлектрика заряжается до потенциала, сравнимого с величиной ускоряющего напряжения [4]. Поэтому для обработки электронным пучком диэлектриков необходимо создавать специальные условия, обеспечивающие компенсацию отрицательного поверхностного заряда. Форвакуумные источники электронов, генерирующие непрерывные и импульсные электронные пучки в области давлений от единиц до 100 Па [5, 6], позволяют осуществлять обработку диэлектрических материалов без использования вспомогательного оборудования [7, 8], что обеспечивается компенсацией отрицательного поверхностного заряда пучковой плазмой и несамостоятельным разрядом, формируемым между заряженной поверхностью диэлектрика и стенками вакуумной камеры [7].

Поверхностная модификация материалов в основном осуществляется многократным воздействием импульсного электронного пучка [1, 2, 8]. В то же время для ряда применений необходимость многократного воздействия импульсного пучка является недостатком, обусловленным нагревом объема всего обрабатываемого образца, что особенно важно для обработки полимеров, которые имеют относительно низкую температуру деструкции [9]. Решением данной проблемы может стать переход к малоимпульсной (1–10 импульсов) обработке материалов электронным пучком. При сохранении низкой энергии электронов (не более 20 кэВ) одним из способов достижения необходимой энергии (плотности энергии) электронного пучка в импульсе является переход в миллисекундный диапазон длительностей импульса, т.е. реализация квазинепрерывного режима генерации пучка. Цель настоящей работы заключается в исследовании возможности генерации низкоэнергетичного сильноточного электронного пучка большого радиуса с длительностью импульса до 10 мс в форвакуумном диапазоне давлений.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-48-700487 p_a и гранта Президента Российской Федерации, проект МК-2703.2017.8. Казаков А.В. является участником программы Министерства образования и науки РФ для научно-технических сотрудников на постоянной основе, проект № 3.8705.2017/7.8. Окс Е.М. является участником исследовательской программы для ведущих ученых, проект № 3.6441.2017/6.7.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

В экспериментах использовалась электродная система импульсного форвакуумного плазменного источника на основе дугового разряда [6], в конструкцию которого были внесены изменения (рис. 1). Конструкция катодного узла, состоящего из медного катода 1 диаметром 5 мм, керамического изолятора 2 и поджигающего электрода 3, осталась неизменной. Анод был разделен на две части: полый медный цилиндр 4 диаметром 100 мм и высотой 90 мм (полая часть анода) и плоская часть анода 5 из нержавеющей стали. Электрическое разделение частей анода осуществлялось изолятором 6. Полая часть анода подключалась через сопротивление $R_a = 30$ Ом. В плоской части анода 5 было выполнено эмиссионное окно диаметром 90 мм, перекрытое мелкоструктурной сеткой (эмиссионный электрод) 7 из нержавеющей стали с размером ячейки 0.3×0.3 мм и геометрической прозрачностью 60 %. Для формирования однородной эмиссионной плазмы 8, так же как и в [10], в разрядном промежутке был установлен перераспределяющий электрод 9. Данный электрод был выполнен в виде металлической сферы диаметром 12 мм, которая располагалась на расстоянии 10 мм от катода и находилась под плавающим потенциалом, что обеспечивало формирование эмиссионной плазмы с неоднородностью не более 10–15 %. Ускоряющий промежуток протяженностью 10 мм был образован эмиссионным электродом 7 и плоским сеточным экстрактором 10 из нержавеющей стали с размером ячеек 2.4×2.4 мм. Электроды ускоряющего промежутка электрически разделялись высоковольтным изолятором 11.

Источник электронов размещался на фланце вакуумной камеры 12, которая откачивалась механическим насосом. Давление $p = 3\text{--}20$ Па регулировалось подачей рабочего газа (воздух, аргон, гелий) в вакуумную камеру. Блок питания дугового разряда 13 обеспечивал ток I_d разряда до 40 А, длительность τ_d импульса до 10 мс (квазинепрерывный режим) и частоту следования импульсов $\nu = 0.02\text{--}2$ Гц. Постоянное напряжение U_a до 11 кВ на ускоряющем промежутке обеспечивалось высоковольтным источником 14 и конденсаторной батареей (150 мкФ).

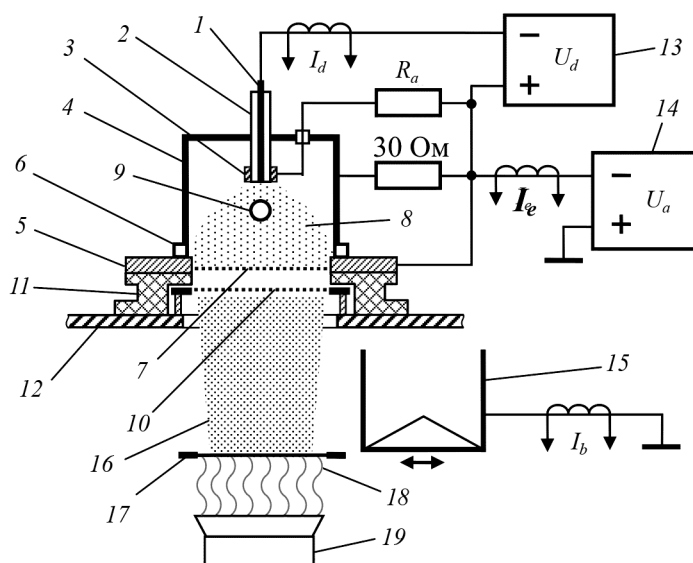


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Токи I_d разряда и I_e эмиссии измерялись с помощью трансформаторов тока с чувствительностью 20 А/В, установленных в соответствующих цепях. Измерение тока I_b пучка осуществлялось с помощью цилиндра Фарадея 15 и трансформатора тока (20 А/В). Измерение напряжения U_a на ускоряющем промежутке осуществлялось резистивным делителем напряжения TESTEC HVP-15HF. Регистрация распределения плотности энергии J по сечению электронного пучка 16 осуществлялась с помощью тепловизионной методики [11], которая заключается в регистрации распределения температуры на мишени (коллекторе), облучаемой пучком. В качестве мишени 17 использовалась пластина из нержавеющей стали толщиной 1 мм. Тыльная сторона пластины (не облучаемая пучком) была покрытой черной матовой высокотемпературной краской. Регистрация теплового излучения 18 осуществлялась тепловизором (Fluke 200Ti) 19. Распределения температурного поля,

создаваемого электронным пучком на мишени, получались путем вычитания из термограммы после воздействия пучка термограммы фона (до воздействия).

Результаты экспериментов и их анализ

Осциллограммы токов I_d разряда, I_e эмиссии и I_b пучка имеют форму, близкую к прямоугольной (рис. 2), что свидетельствует о стабильной эмиссии электронов из плазмы дугового разряда при миллисекундной длительности импульса в форвакууме. Далее представлены усредненные по импульсу значения I_d , I_e , I_b и U_a . На рис. 3 показана зависимость тока I_b пучка от ускоряющего напряжения U_a (ВАХ источника) при различной конфигурации разрядного промежутка. При использовании перераспределяющего электрода, как и при $p < 1$ Па [3], в форвакуумном диапазоне давлений снижается ток I_e эмиссии и соответственно ток I_b пучка (рис. 3, кривая 2). Снижение тока обусловлено рассеянием плазмы катодного факела на перераспределяющем электроде, что приводит к росту доли заряженных частиц, перехватываемых полую частью анода, т.е. к уменьшению плотности плазмы в области отбора электронов. Ограничение тока, протекающего через полую часть анода ($R_a = 30$ Ом), приводит к росту плотности эмиссионной плазмы в области отбора электронов, что обеспечивает увеличение тока I_e эмиссии и соответственно тока I_b пучка (рис. 3, кривая 3) при неизменном токе разряда. В исследованном диапазоне ($\tau_d = 1\text{--}10$ мс) длительность импульса не оказывает существенного влияния на ВАХ источника электронов на основе дугового разряда.

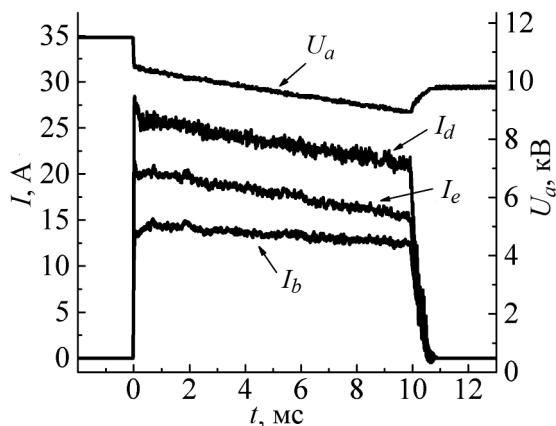


Рис. 2. Осциллограммы токов I_d разряда, I_e эмиссии, I_b пучка и напряжения U_a на ускоряющем промежутке

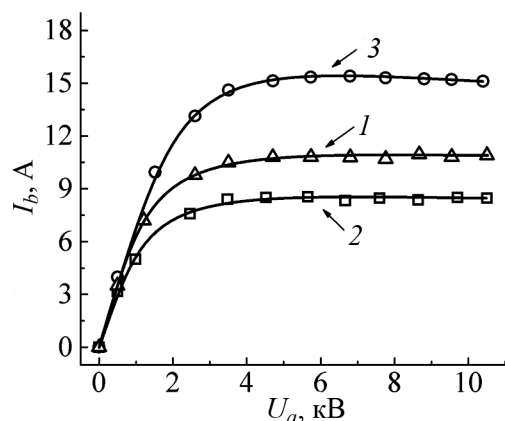


Рис. 3. Зависимость тока I_b от напряжения U_a ($I_d = 25$ А, $p = 4$ Па): кр. 1 – базовая конфигурация; кр. 2 – с перераспределяющим электродом; кр. 3 – с перераспределяющим электродом и $R_a = 30$ Ом

Увеличение давления p и/или использование рабочего газа с большим сечением ионизации приводят к росту тока I_e эмиссии и соответственно тока I_b пучка при неизменном токе разряда (рис. 4). Данное влияние давления обусловлено эффектом «переключения» разрядного тока в эмиссию [12], который в форвакуумном диапазоне давлений вызывается обратным ионным потоком из области ускорения и транспортировки электронного пучка [13]. В то же время, при ограничении тока на полую часть анода ($R_a = 30$ Ом) влияние давления на эмиссию электронов выражено слабее, чем для базовой конфигурации источника, что обусловлено «переключением» тока разряда только с плоской части анода. Рост тока эмиссии при увеличении давления органичен пробоем ускоряющего промежутка. Пробой развивается как за счет процессов, происходящих непосредственно в ускоряющем промежутке, так и вследствие существенного возмущения эмиссионной плазмы, возникающего при $I_e/I_d \approx 1$.

Установка в разрядном промежутке источника перераспределяющего электрода обеспечивает формирование достаточно однородной эмиссионной плазмы, что существенно улучшает однородность распределения плотности энергии J пучка (рис. 5). На расстояниях L от экстрактора до 130 мм обеспечивается формирование электронного пучка с неоднородностью плотности энергии J по сечению пучка не более 15 % (рис. 5, кривая 2). Однако при L более 130 мм, как и в работе [14], наблюдается сжатие электронного пучка (рис. 5, кривая 3), что обусловлено действием собст-

венного магнитного поля пучка, а также взаимодействием с пучковой плазмой. Поэтому распределение J по сечению пучка по мере увеличения расстояния L приобретает форму, близкую к распределению Гаусса.

Достигнутые параметры низкоэнергетического (до 10–11 кэВ) электронного пучка – ток I_b пучка до 19 А (I_e – до 24.5 А), τ_d длительность импульса до 10 мс, энергия в импульсе до 1900 Дж – позволили использовать его для малоимпульсной (1–10 имп.) обработки диэлектрических материалов в форвакуумном диапазоне давлений.

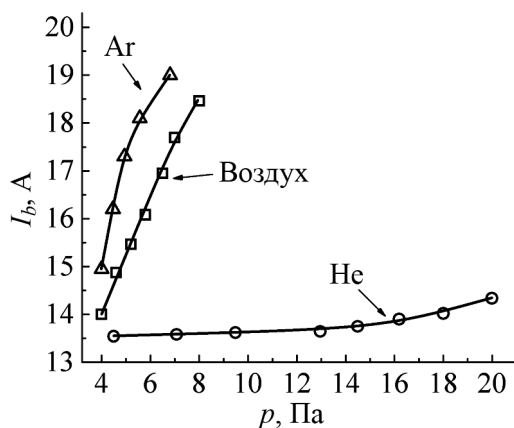


Рис. 4. Зависимость тока I_b пучка от давления p при использовании различных рабочих газов ($I_d = 25$ А, $U_a = 9$ кВ)

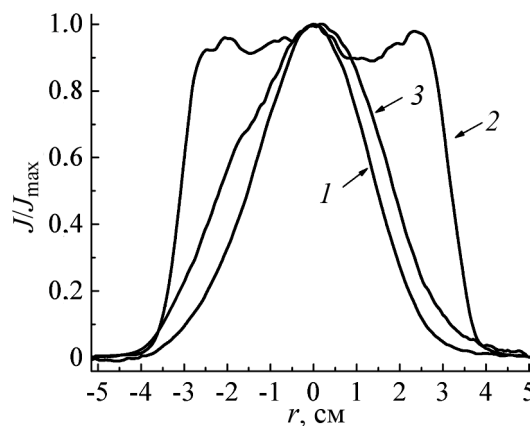


Рис. 5. Нормированное распределение плотности энергии пучка (J/J_{\max}) без перераспределяющего электрода (кр. 1) и при его наличии (кр. 2, 3): кр. 1, 2 – $L = 130$ мм; кр. 3 – $L = 250$ мм ($U_a = 9$ кВ)

Заключение

Представлены результаты исследования возможности генерации широкоапертурного низкоэнергетического электронного пучка с длительностью импульса до 10 мс (квазинепрерывный режим) в форвакуумном диапазоне давлений (3–20 Па). Показано, что ограничение тока на полую часть анода обеспечивает увеличение эффективности извлечения электронов из плазмы квазинепрерывного дугового разряда, при этом сохраняется влияние вида газа и его давления на эмиссию электронов. В результате проведенных исследований получен широкоапертурный низкоэнергетический (до 10–11 кэВ) электронный пучок с током пучка до 19 А (током эмиссии до 24.5 А), длительностью импульса до 10 мс и энергией в импульсе до 1900 Дж.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proskurovsky D.I. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. – February 1998. – V. 16. – P. 2480–2488.
2. Zhang X.D. et al. // Appl. Surf. Sci. – April 2011. – V. 257. – P. 5899–5902.
3. Oks E.M. // Plasma Cathode Electron Sources. – N.Y., NY: Wiley-VCH, 2006.
4. Evstaf'eva E.N. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. – February 2011. – V. 2. – P. 106–113.
5. Zenin A.A. et al. // Tech. Phys. Lett. – May 2013. – V. 39. – P. 454–456.
6. Kazakov A.V., Burdovitsin V.A., Medovnik A.V., and Oks E.M. // Instrum. Experim. Techn. – November 2013. – V. 56. – P. 680–683.
7. Burdovitsin V.A. et al. // Plasma Sour. Sci. Technol. – October 2010. – V. 19. – P. 055003.
8. Burdovitsin V.A. et al. // Tech. Phys. – January 2013. – V. 58. – P. 111–113.
9. Mark J.E. // Physical properties of polymers handbook. – N.Y.: Springer, 2007.
10. Kazmin G.S., Koval N.N., Kreindel Yu.E., and Schanin P.M. Plasma Electron Source // Patent 746769 USSR. Bulletin Izobretenii No. 25. – 1980. – P. 334.
11. Pushkarev A.I., Kholodnaya G.E., Sazonov R.V., and Ponomarev D.V. // Rev. Sci. Instrum. – October 2012. – V. 83. – P. 103301.
12. Zharinov A.V. et al. // Sov. Phys. Tech. Phys. – April 1986. – V. 31. – P. 413–417.
13. Burdovitsin V.A. et al. // Phys. Plasmas. – September 2017. – V. 24. – P. 093109.
14. Burdovitsin V., Kazakov A., Medovnik A., and Oks E. // AIP Conf. Proc. – April 2016. – V. 1772. – P. 040001.

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

² Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Бурдовицин Виктор Алексеевич, д.т.н., профессор каф. физики;

Казаков Андрей Викторович, к.т.н., инженер-исследователь каф. физики;

Медовник Александр Владимирович, к.т.н., доцент каф. физики;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., профессор, зав. каф. физики ТУСУР, зав. лаб. плазменных источников ИСЭ СО РАН, e-mail: oks@opee.hcei.tsc.ru.

V.A. BURDOVITSIN¹, A.V. KAZAKOV¹, A.V. MEDOVNIK¹, E.M. OKS^{1,2}

GENERATION OF THE LOW-ENERGY LARGE-RADIUS QUASI-CONTINUOUS ELECTRON BEAM BY THE FOREVACUUM PLASMA-CATHODE SOURCE BASED ON THE CATHODIC ARC

The paper describes research of the possibility of generation of a low-energy quasi-continuous large-radius (up to 3.5 cm) electron beam by the plasma source based on an arc discharge in the forevacuum pressure range (3–20 Pa). The use of a redistribution electrode and an expander (the hollow part of the anode) provides the formation of an electron beam with an inhomogeneity of the beam energy density distribution of no more than 15% at distances up to 130 mm from the extractor, but at larger distances, the energy density distribution tends to a Gaussian distribution. Decrease of the anode working area (limited current to the hollow part of the anode) ensures an increase in the efficiency of electron extraction from the arc discharge plasma, while the influence of the type of working gas and its pressure on the electron emission remains, but the degree of this effect is less pronounced. The increase of pressure and/or the use of a working gas with a larger ionization cross section result in increase of the emission current and, correspondingly, the beam current with unchanged discharge current. The low-energy (up to 10–11 keV) electron beam with current of up to 19 A (emission current of up to 24.5 A), pulse duration of up to 10 ms, and pulse energy up to 1900 J was obtained.

Keywords: *electron emission, quasi-continuous electron beam, arc discharge, forevacuum pressure range.*

УДК 533.9.04.14

А.С. АНЬШАКОВ¹, П.В. ДОМАРОВ¹, В.Р. БАУЭР², М.В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО²

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены схемы электродуговых плазмотронов для обработки различных материалов. Приведены электрические, тепловые и ресурсные характеристики дуговых плазмогенераторов мощностью до 100 кВт, которые используются в технологических процессах плазменного напыления, обработки порошковых материалов и поверхностей металла.

Ключевые слова: дуговой разряд, энергетические характеристики, ресурс электродов, плазменная струя, плавильный плазмотрон.

Конструктивные схемы электродуговых генераторов низкотемпературной плазмы (плазмотронов) для обработки материалов различного назначения включают как струйные, так и плавильные аппараты. При этом нагрев обрабатываемого материала осуществляется за счет энергии, выделяющейся в дуговом разряде. Здесь следует различать два характерных варианта: нагрев материала плазменной струей или в самом разряде. В первом случае нагрев обусловлен теплопроводностью, конвекцией, излучением плазмы и динамическим напором струи. Во втором – основной составляющей в теплообмене становится передача энергии веществу заряженными частицами, движущимися в электрическом поле.

Типичными примерами обработки материала в отсутствие электрического поля, т.е. в плазменной струе, являются нагрев порошка с целью придания ему особых свойств и получения различных покрытий, прямое восстановление металлов из окислов, резка неэлектропроводных материалов, обработка материалов в плазменных реакторах и другие процессы.

Наибольшее распространение электроплазменная технология обработки порошковых материалов получила при нанесении функциональных покрытий. Для этих целей успешно применяются плазмотроны с секционированной межэлектродной вставкой (МЭВ) мощностью 30–50 кВт [1]. Преимущества такого плазмотрона перед предыдущими конструкциями для напыления видны на рис. 1 [2].

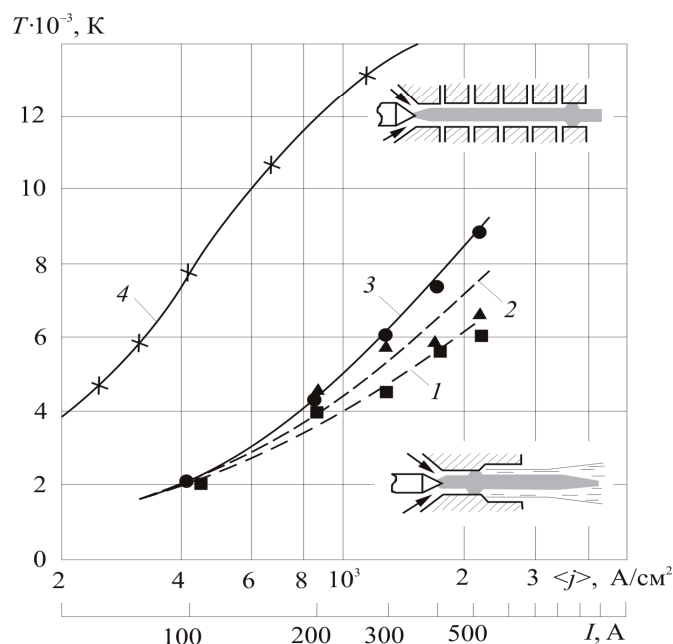


Рис. 1. Среднемассовая температура плазменной струи аргона для плазмотронов с МЭВ и ГН-5Р при расходах газа, г/с: 1 – 0.39; 2 – 0.67; 3 – 1.23; 4 – 0.67

Здесь приведены экспериментальные данные по температуре плазменных струй плазмотронов ГН-5Р (кривые 1–3) серийной установки УПУ-3Д и плазмотрона с МЭВ (кривая 4). Видно, что плазмотрон с выходным трубчатым электродом обеспечивает получение среднемассовой температуры струи 6000 К при токах 300–500 А, а плазмотрон с МЭВ – при токе дуги 80 А. Поэтому необходимая мощность (энтальпия) плазмотрона с МЭВ достигается при меньших значениях тока разряда, а это обстоятельство благоприятно сказывается на длительности работы электродов генератора плазмы.

Для термической подготовки угля к сжиганию и систем плазменного воспламенения твердых топлив также необходимы плазмотроны единичной мощности в диапазоне 20–100 кВт при токах дугового разряда от 50 до 300 А. Для ряда конструктивных схем таких плазмотронов на рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики дуги (плазмообразующий газ – воздух).

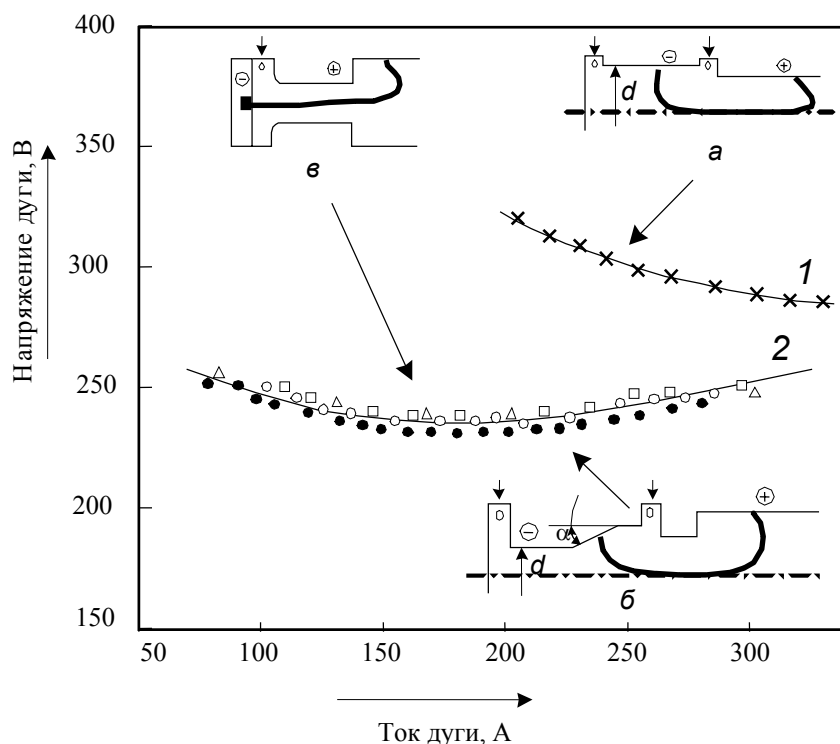


Рис. 2. Схемы плазмотронов и вольт-амперные характеристики дуги

Кривая 1 получена на двухкамерном плазмотроне схемы *a*. Во всем диапазоне изменения тока ВАХ дуги падающая и при токе менее 200 А дуга гаснет (при работе от источника питания $U_{xx} = 510$ В). Для расширения диапазона тока в устойчивом режиме горения дуги при малых его значениях разработаны и исследованы конструкции плазмотронов схем (*б*) и (*в*). Изменена геометрия внутреннего электрода в двухкамерном плазмотроне (*б*) и применены выходные электроды ступенчатой формы (*б*, *в*). Кривая 2 на графике отражает существенное увеличение диапазона устойчивого горения дуги при токах от 80 до 350 А и расходах воздуха от 20 до 35 $\text{м}^3/\text{ч}$. При указанных параметрах мощность однокамерного (*в*) и модифицированного двухкамерного (*б*) плазмотронов составляет от 20 до 80 кВт.

Для обработки материалов в плазмохимическом реакторе и плазменной электропечи разработан двухкамерный плазмотрон с выходным ступенчатым электродом (рис. 3).

Реализованная мощность плазмотрона при исследовании вольт-амперных характеристик дуги составила от 40 до 100 кВт (см. пунктирные линии на рис. 3). Анализ ВАХ дуги показывает, что за счет квазификсации реального участка дуги за уступом при токе более 150 А напряжение практически не зависит от тока.

Экспериментальные исследования тепловых потоков в электроды калориметрическим методом позволили получить тепловой КПД плазмотрона. Конструктивная схема плазмогенератора оказалась более эффективной в тепловом отношении по сравнению с двухкамерным плазмотроном с гладкими трубчатыми электродами (рис. 4).

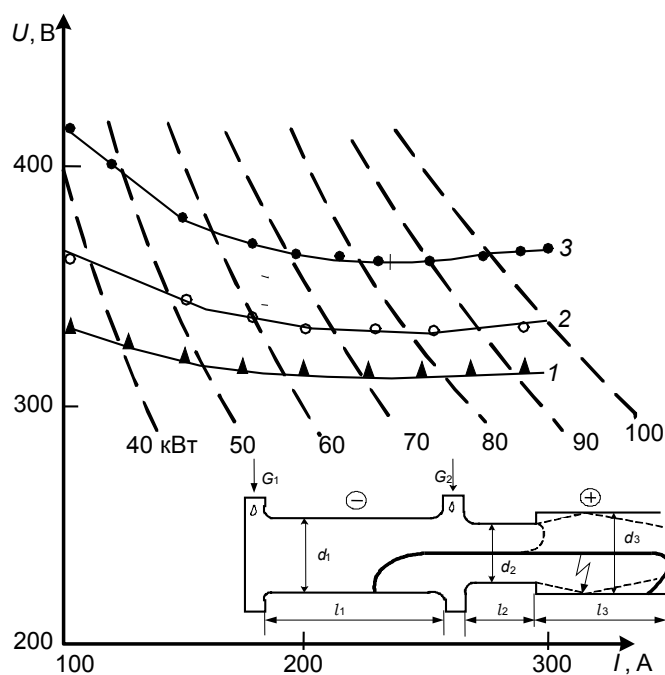


Рис. 3. Схема плазмотрона и вольт-амперные характеристики дуги, $d_1 = 40 \cdot 10^{-3}$, $d_2 = 28 \cdot 10^{-3}$, $d_3 = 45 \cdot 10^{-3}$ м: кр. 1 – $G_1 + G_2 = 8 \cdot 10^{-3}$, кр. 2 – $10 \cdot 10^{-3}$, кр. 3 – $12 \cdot 10^{-3}$ кг/с

Из рис. 4 видно существенное превышение теплового КПД новой схемы плазмотрона над классической схемой.

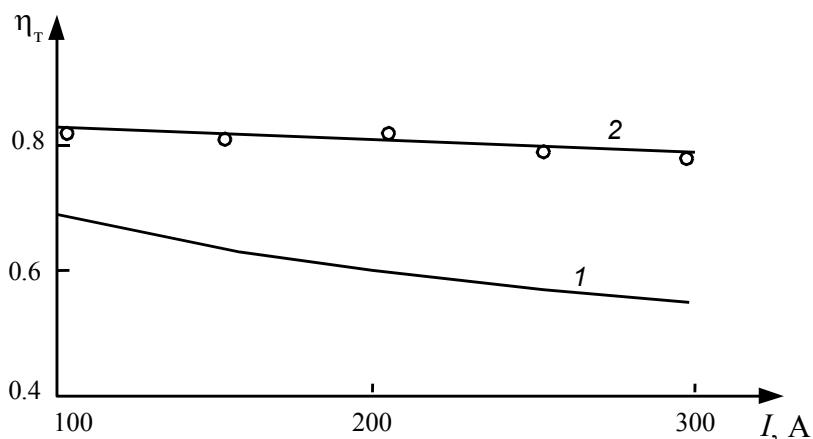


Рис. 4. Тепловой КПД двухкамерных плазмотронов, $d_1 = 40 \cdot 10^{-3}$ м, $d_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ м, $G_1 + G_2 = 12 \cdot 10^{-3}$ кг/с: кр. 1 – гладкий выходной электрод (расчет [1]); кр. 2 – ступенчатый выходной электрод (эксперимент)

Что касается плавления поверхности и резки металла, то эти процессы протекают непосредственно с учетом дугового разряда. С этой целью применяются специализированные плазмотроны для резки и строжки металла [1], двухструйные и плавильные плазмотроны [3]. Экспериментально показано, что двухструйный плазмотрон весьма эффективен при обработке порошковых материалов с целью получения новых продуктов с уникальными свойствами, которые невозможно получить известными способами.

Заключение

1. Анализ конструктивных схем электродуговых плазмотронов показывает многофакторность их параметров (температура, уровень энерговклада, ресурс электродов, струйно-плавильные методы обработки материалов и т.д.), которые обеспечивают требуемые значения физико-химических свойств полученных продуктов.

2. Электрические и энергетические характеристики плазмогенераторов являются основой их технологического применения с максимальной эколого-экономической эффективностью.

3. Показано, что необходимые энергетические параметры для различных технологий возможно получить с помощью многообразных конструкций имеющихся плазмотронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чередниченко В.С., Аньшаков А.С., Кузьмин М.Г. Плазменные электротехнологические установки. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. – 602 с.
2. Донской А.В., Клубникин В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. – Л: Машиностроение, 1979. – 221 с.
3. Жуков М.Ф., Засыпкин И.М., Тимошевский А.Н. и др. Электродуговые генераторы термической плазмы – Новосибирск: Наука. 1999. – 712 с.

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, Россия

Аньшаков Анатолий Степанович, д.т.н., профессор, гл. науч. сотр., e-mail: anshakov@itp.nsc.ru;

Домаров Павел Вадимович, к.т.н., ведущ. инженер;

Бауэр Владислав Романович, магистрант;

Чередниченко Марина Владимировна, к.т.н., доцент.

A.S. ANSHAKOV¹, P.V. DOMAROV¹, V.R. BAUER², M.V. CHEREDNICHENKO²

RESEARCH OF ARC PLASMATRONS FOR PROCESSING OF MATERIALS

Schemes of arc plasmatrons for processing of various materials are considered. Electric, thermal and resource characteristics of arc plazmogenerator with power up to 100 kW which are used in technological processes of plasma dusting, processing of powder materials and the surfaces of metal are provided in work.

Keywords: arc category, power characteristics, resource of electrodes, plasma stream, melting plasmatron.

УДК 621.3.032.269.1

А.С. БУГАЕВ¹, А.А. ГОНЧАРОВ², В.И. ГУШЕНЕЦ¹, Е.М. ОКС³**ПЛАЗМОГЕНЕРАТОР НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ С АНОДНЫМ СЛОЕМ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ***

Приводятся результаты исследования импульсного плазменного и ионного источника для использования в технологии модификации материалов. Компоновка источника включает два модифицированных кольцевых плазменных ускорителя с анодным слоем, разработанных на основе геометрии цилиндрической плазменной линзы, предложенной в Институте физики НАН Украины. Плазменные линзы – хорошо изученный инструмент, используемый для формирования и фокусировки сильнооточных широких пучков ионов тяжелых элементов. Исследованы временные характеристики зажигания разряда и получены вольт-амперные характеристики разряда ионно-плазменного источника в сильнооточном режиме горения разряда. Измерены концентрация плазмы и температура электронов, а также их распределение в радиальной плоскости. Экспериментально установлено, что при синхронном инициировании разряда в обеих разрядных ячейках напряжение горения увеличивается приблизительно на 20 %. Использование дополнительного миниатюрного искрового плазмогенератора позволило решить проблему запаздывания зажигания разряда.

Ключевые слова: электронный пучок, плазменный эмиттер, плазмооптическая система, плазменный ускоритель, анодная плазма.

Введение

Плазменные ускорители с замкнутым дрейфом электронов и короткой протяженностью зоны ускорения широко применяются в качестве бессточных источников широкоапертурных ионных пучков [1, 4]. Уникальные характеристики ионного источника с анодным слоем (тонкий слой у анода и дал название этому типу источников ионов) позволяют применять его во многих технологических операциях, таких, как очистка и активация поверхностей подложек, ионное ассистирование PVD-процессам и даже непосредственно в нанесении покрытий.

Известно, что в ионных источниках с анодным слоем разряд существует в двух режимах: высоковольтном с коллимированным пучком и низковольтном с рассеянным пучком. Относительно слаботочный режим с коллимированным пучком существует при низких давлениях рабочего газа и является основным режимом, используемым в ионных источниках. В режиме с рассеянным пучком ионный ток не ограничен пространственным зарядом и поэтому может значительно превышать ионный ток в коллимированном режиме. Благодаря тому, что для разряда с замкнутым дрейфом электронов характерна высокая степень ионизации газового потока [2], режим с рассеянным пучком (его еще называют «плазменным») может оказаться перспективным для создания высокоэффективного плазмодинамического устройства. При соответствующей компоновке отдельных элементов такое устройство может использоваться в качестве генератора плотной плазмы, плазменной линзы или источника ионов различных веществ, включая активные газы. Ранее нами были разработаны несколько вариантов компоновки кольцевого газоразрядного устройства, основанного на электродной системе плазменного ускорителя с анодным слоем [3]. В настоящей статье приводятся результаты исследования одного варианта устройства с двумя разрядными ячейками, предназначенного первоначально для биполярной электронно-оптической системы в технологических электронных пушках. Это устройство может также использоваться в качестве автономного источника плотной плазмы и ионного пучка для модификации поверхностных свойств различных материалов.

Экспериментальный стенд и результаты исследований

Эксперименты проводились на источнике плазмы, электродная схема которого приведена на рис. 1. Физической основой принципа действия этого источника с данной компоновкой являются – разряд с замкнутым дрейфом электронов и пеннинговский разряд с осцилляцией электронов вдоль силовых линий магнитного поля. Устройство содержит два практически одинаковых модифицированных плазменных ускорителя (разрядные ячейки I и II). Плазменный ускоритель состоит из

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00133).

кольцевого анода 2 и катодов 3, которые являются одновременно магнитопроводами. Магнитное поле создается постоянными магнитами 1 из сплава неодим – бор – железо. Направление магнитного поля при переходе от одной ячейки к другой меняется на противоположное, а его величина задается количеством используемых постоянных магнитов.

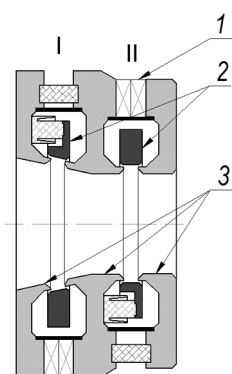


Рис. 1. Схема кольцевого плазменного источника с анодным слоем

Анод выполнен из немагнитного материала (меди или латуни) и фиксируется внутри тороидальной полости с помощью керамических изоляторов. Этот электрод не имеет охлаждения, и поэтому испытания газоразрядного источника плазмы проводились в основном в импульсном режиме с регулируемой длительностью и частотой повторения импульсов. Катоды 3 изготовлены из малоуглеродистой магнитомягкой стали. Напуск рабочего газа осуществлялся с использованием газораспределительной магистрали во внутреннюю полость, где располагается анод, в каждую разрядную ячейку через отдельный контроллер.

В исследуемой разрядной системе, как и в случае ионных источников торцевого типа, при низких давлениях разряд горит в слаботочном режиме с коллимированным, сходящимся к оси ионным пучком, а при давлении выше $5 \cdot 10^{-4}$ разряд скачкообразно переходит в сильноточный плазменный режим. Максимальное значение разрядного тока в последнем ограничено переходом в дуговую форму горения с катодными пятнами на поверхности электродов 3 и обычно не превышало 7–8 А на каждую разрядную ячейку. Несмотря на практически неограниченную эмиссионную способность катодного пятна, нестационарный характер его поведения приводит к нестабильности всех параметров плазмы. Именно поэтому дуговой режим горения разряда является малоприменимым для использования в разрабатываемом источнике плазмы. Тогда как высокая стабильность горения разряда в сильноточном плазменном режиме делает его привлекательным для нашего проекта. После зажигания сильноточного разряда внутренняя цилиндрическая полость плазмогенератора заполняется плотной оптически непрозрачной плазмой, имеющей три различающиеся как цветом, так и интенсивностью свечения области. Зажигание газового разряда, как и во многих газоразрядных устройствах, происходит с некоторой задержкой относительно момента подачи импульса напряжения на анод (рис. 2, а). Длительность задержки или запаздывания уменьшается с ростом величины приложенного напряжения, с увеличением давления или расхода плазмообразующего газа. При небольших приложенных напряжениях, а точнее, при малой разнице между напряжением источника питания и напряжением горения разряда или при малых расходах рабочего газа запаздывание зажигания разряда может сравниться с длительностью импульса приложенного напряжения и тогда разряд либо не зажигается, либо длительность его горения слишком мала. При низких рабочих давлениях время запаздывания зажигания разряда может иметь значительный разброс (несколько десятков микросекунд) от импульса к импульсу.

Для уменьшения времени запаздывания зажигания разряда использовались два подхода. В первом случае зажигали непрерывный разряд с небольшим током (несколько миллиампер). Благодаря наличию плазмы перед подачей импульса напряжения зажигание сильноточного разряда улучшилось, практически исчез разброс в моменте зажигания разряда. Задержка зажигания при этом уменьшилась, но незначительно. В принципе такой подход может быть применен, если имеется достаточно большая разница в напряжении источника питания и напряжении горения, но при этом следует иметь в виду, что и величина балластного резистора и потери энергии могут быть велики. Подход этот реализуется просто, в схему импульсного источника питания добавляется только резистор необходимого номинала и мощности параллельно транзисторному коммутатору.

Другой подход основан на использовании импульсного миниатюрного искрового генератора плазмы. Место установки генератора не имеет значения, за исключением того, что анод этого плазмогенератора должен быть под потенциалом катода плазменного ускорителя. Последнее требование связано с тем, что потенциал плазмы, генерируемый этим источником, должен быть невысоким, близким к потенциалу земли. Параметры разряда генератора плазмы – длительность импульса 10–40 мкс, ток 5–10 А. В результате использования дополнительного автономного внешнего плазмогенератора полностью отсутствует запаздывание зажигания разряда (рис. 2, б). Высокочастотный шум на рис. 2, б – это наводка, создаваемая искровым генератором. Изменение напря-

жения на накопителе источника питания не приводит к изменению длительности импульса разрядного тока, а только меняется его амплитуда. Решение проблемы задержки инициирования разряда позволило провести достаточно корректные измерения вольт-амперных характеристик разряда (ВАХ), а также снять зондовые характеристики плазмы. При этом исключается влияние изменения длительности разрядного тока на характеристики разряда – напряжение горения, плавающий потенциал плазмы, анодное падение потенциала и др.

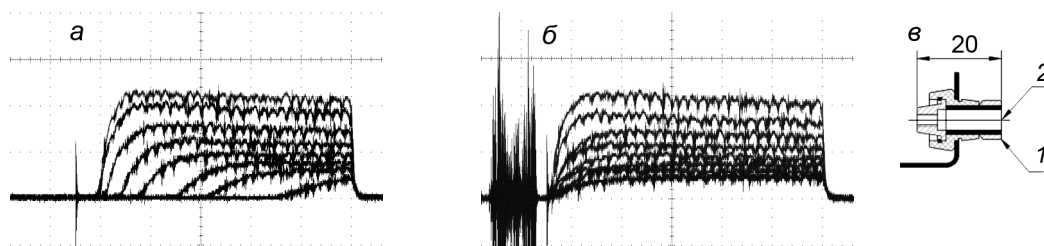


Рис. 2. Осциллограммы тока разряда плазменного ускорителя без инъекции дополнительной плазмы (а) и с инъекцией (б). Чувствительность по вертикали – 2.5 А/дел. Развертка – 40 мкс/дел. Справа приведен искровой плазмогенератор (в): 1 – анод, 2 – катод. Размер дан в миллиметрах

Вольт-амперные характеристики разряда являются одними из основных характеристик разрядной системы плазменного источника. Они необходимы для определения рабочего режима источника, границ устойчивого горения разряда, а также для корректного расчета выходных параметров источника электропитания. Поэтому нас в основном интересовало не поведение ВАХ, а их абсолютные величины. Измерения ВАХ разряда проводились как для отдельно функционирующих разрядных ячеек, так и для варианта, когда разряд горел в двух одновременно. В последнем случае оказалось, что при одновременном горении разряда в двух ячейках напряжение на электродах увеличивается приблизительно на 25–30 %, а ток снижается на треть (рис. 3). ВАХ разрядов в автономно работающих ячейках являются почти горизонтальными с небольшим положительным наклоном (рис. 4). При этом напряжение горения в первой ячейке в одинаковых газовых условиях на 20–40 В выше напряжения горения во второй ячейке.

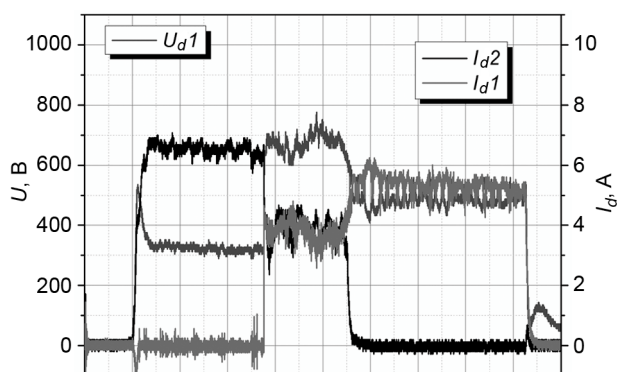


Рис. 3. Осциллограммы разрядных токов (I_{d1} , I_{d2}) в ячейках и напряжения на электродах первой (U_{d1}). Развертка – 100 мкс/дел.

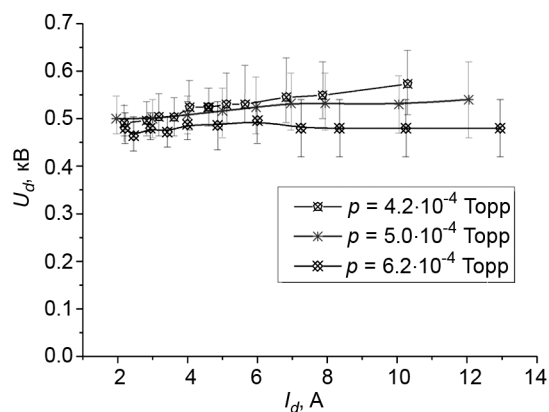


Рис. 4. Вольтамперные характеристики разряда в первой ячейке. Рабочий газ аргон

Зондовые измерения были выполнены двойным ленгмюровским зондом. Использование такой методики связано с двумя факторами – высоким потенциалом плазмы (несколько сот вольт) и наличием магнитного поля. Зонд представляет собой два вольфрамовых электрода диаметром 1.0 мм с регулируемой длиной регистрируемой части от 10 до 16 мм. Electrodes зонда устанавливались на расстоянии 5 мм один от другого. Зонд можно было перемещать как вдоль оси источника плазмы, так и в перпендикулярной оси радиальной плоскости. Измерения тока в цепи электродов зонда и напряжения между ними проводились с использованием дифференциальных осциллографических пробников. Полученные в результате обработки экспериментальных ВАХ зондов (рис. 5) типичные радиальные распределение концентрации плазмы и температуры электронов приведены на рис. 6. Измерения выполнены в двух радиальных плоскостях: одна располагалась в

точке максимальной концентрации напротив анода 2 (рис. 1), вторая – на расстоянии приблизительно 80 мм правее первой.

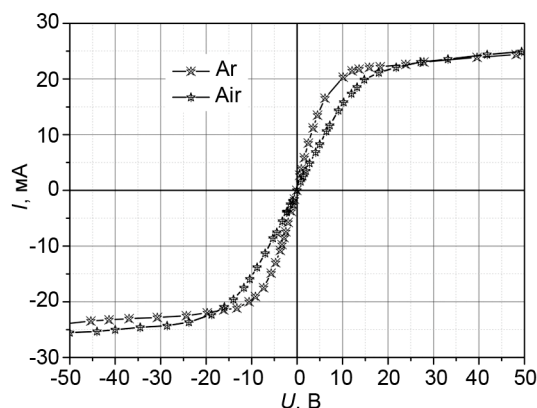


Рис. 5. ВАХ двойного зонда. Экспериментальные условия – амплитуда разрядного тока 5 А, натекание газа 12 sccm (Ar), 17 sccm (Air)

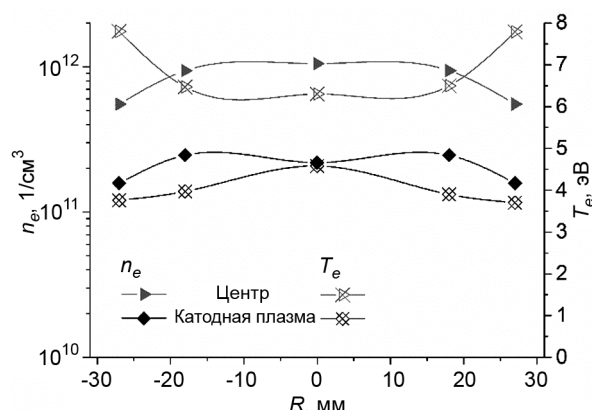


Рис. 6. Распределение концентрации плазмы n_e и температуры T_e электронов в центре и на выходе источника плазмы. Рабочий газ – воздух

Радиальные распределения плазмы, как генерируемой во внутренней области плазмогенератора, так и истекающей в осевом направлении отличаются высокой однородностью. Максимальное значение ионного тока в потоке плазмы в области выходной апертуры составляет 500 мА при сумме разрядных токов в ячейках до 10 А. Что касается температуры электронов, то она увеличивается в направлении как к центру источника, так и к аноду. Увеличение температуры наблюдается и торцевых ионных источниках с анодным слоем [4].

Заключение

Представлены временные и вольтамперные характеристики плазмогенератора с двумя кольцевыми разрядными ячейками, разработанного на основе плазменного ускорителя с анодным слоем. Использование более одной разрядной ячейки связано с желанием обойти ограничение по величине тока разряда из-за перехода газоразрядного режима горения в дуговой с катодным пятном. В ходе исследований установлено, что при синхронном горении разряда в ячейках происходит увеличение напряжения горения. Экспериментально показано, что использование дополнительного миниатюрного искрового плазмогенератора позволило практически свести до нуля запаздывание зажигания разряда, которое является отличительной характеристикой разрядов в скрещенных электрическом и магнитном полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ide-Ektessabi A., Yasui N., and Okuyama D. // Rev. Sci. Instrum. – 2002. – V. 73. – P. 873–876.
2. Vlasov M.A., Zharinov A.V., Kovalenko Yu.A. // Tech. Phys. – 2001. – V. 46. – P. 1522–1529.
3. Gushenets V., Goncharov A., Dobrovolskiy A., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2013. – V. 41. – P. 2171–2174.
4. Zhurin V.V., Kaufman H.R., and Ribinson R.S. // Plasma Sources Sci. Technol. – 1991 – V. 8. – P. R1–R20.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

² Институт физики НАНУ, г. Киев, Украина

³ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Бугаев Алексей Сергеевич, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: bugaev@opee.hcei.tsc.ru;

Гончаров Алексей Антонович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр., e-mail: gonchar@iop.kiev.ua;

Гушенец Василий Иванович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: gvi@opee.hcei.tsc.ru;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., профессор, зав. лабораторией ИСЭ СО РАН, зав. каф. физики ТУСУР, e-mail: oks@opee.hcei.tsc.ru.

A.S. BUGAEV¹, A.A. GONCHAROV², V.I. GUSHENETS¹, E.M. OKS³

AN ANODE-LAYER PLASMA THRUSTER FOR MATERIALS MODIFICATION

We report a new plasma and ion sources development for materials modification. The plasma sources are adaptation of an ion thruster technology and are based on an Institute of Physics (NAS of Ukraine) toroidal plasma optic device. The plasma optic devices or (in other words) plasma lens is a well-explored tool for focusing high-current, large area, energetic, heavy ion beams. It provides a convenient, affordable and quick way of carrying out particularly high-dose ion implantation. The anode layer thruster was used in a wide-aperture plasma optical system for producing and transporting intense electron beams. An important advantage of anode-layer thruster is a high probability of ionization, which makes it possible to create plasma with a high concentration at relatively low flow rates of the working gas, and that makes the thruster attractive to use in high-efficiency plasma generators and ion sources. The volt-ampere characteristics of the anode-layer thruster in plasma mode have been studied in detail as well as the plasma density, floating potential, and plasma electron temperature.

Keywords: *electron beam, plasma emitter, plasma optic, plasma thruster, anode plasma.*

УДК 537.523

Ю.Д. КОРОЛЕВ^{1,2,3}, В.О. НЕХОРОШЕВ¹, О.Б. ФРАНЦ¹, В.Г. ГЕЙМАН¹, А.В. БОЛОТОВ¹, Н.В. ЛАНДЛЬ¹,
И.А. ШЕМЯКИН^{1,2}, В.С. КАСЬЯНОВ¹

МЕТОДИКА ДИАГНОСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЙ*

Рассматривается методика диагностики плазменных струй, получаемых на основе тлеющего разряда атмосферного давления при среднем токе до 250 мА и расходе воздуха до 1 г/с. Разряд в потоке воздуха поддерживается в электродной системе, соответствующей коаксиальному плазмотрону. Методика для оценки параметров плазменной струи, совместно с регистрацией тока и напряжения горения разряда, подразумевает получение вольт-амперной характеристики сегмента струи, то есть регистрацию напряжений и токов через плазменную струю в системе дополнительных диагностических электродов. С использованием данных, полученных в ходе интерпретации осциллограмм и вольт-амперных характеристик, оценены плотность потока и концентрация заряженных частиц в области плазменной струи.

Ключевые слова: газоразрядная плазма, разряд в потоке газа, плазменная струя, плазменный факел, плазмотрон.

Введение

В настоящее время разряды в потоке газа и плазменные струи, получаемые на основе этих разрядов, привлекают все большее внимание исследователей. В особенности, растет интерес к низкотемпературным плазменным струям, получаемым при атмосферном давлении, ввиду возможности их широкого применения в технике, медицине, экологии, для плазменного инициирования и поддержания химических реакций и т.д. [1–6].

Для получения низкотемпературной плазменной струи довольно широко применяется слаботорочный разряд, поддерживаемый в системе электродов коаксиального плазмотрона. При атмосферном давлении и постоянном токе более нескольких миллиампер характеристики прикатодных областей такого разряда соответствуют нормальному тлеющему, однако плазменный столб контрагирован [3, 4]. При горении разряда в потоке газа, помимо его «скольжения» по поверхности электродов, наблюдаются различные кратковременные нестационарные процессы: возникновение катодных пятен, спонтанные переходы в искровой или незавершенный искровой режимы и т.д. [7, 8].

Одна из особенностей поддержания разряда в потоке газа состоит в том, что зоны тепловыделения и токопереноса расширяются и смещаются в направлении потока. Газ, проходящий через зону разряда, нагревается и увлекает за собой нейтральные и заряженные частицы, покидающие зону разрядного канала вследствие диффузии и конвекции. Таким образом, вблизи разрядного канала образуется слабоионизованный газ, и некоторая доля тока разряда замыкается на анод через область слабоионизованного газа. По мере увеличения расхода газа эта область расширяется в направлении вниз по потоку и представляет собой образование, которое часто называют плазменной струей. В работе предложена методика диагностики параметров плазменной струи по вольт-амперным характеристикам тока в системе дополнительных диагностических электродов.

Экспериментальная установка и методы измерений

Упрощенная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Разряд поддерживается в электродной системе, соответствующей коаксиальному плазмотрону, включающему в себя потенциальный электрод 1 и сопло плазмотрона 2. Электрод 1 (катод) изготовлен из меди, сопло плазмотрона (анод) выполнено из нержавеющей стали. Дополнительные электроды 4 и 5 представляют собой сетки из стальной проволоки диаметром 0.4 мм и размером ячейки порядка 1 мм. Сеточные электроды располагаются параллельно, на расстоянии до 5 мм друг от друга и образуют систему диагностических электродов, которая размещается на расстоянии до 30 мм от выходного отверстия сопла плазмотрона.

* Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 17-08-00636.

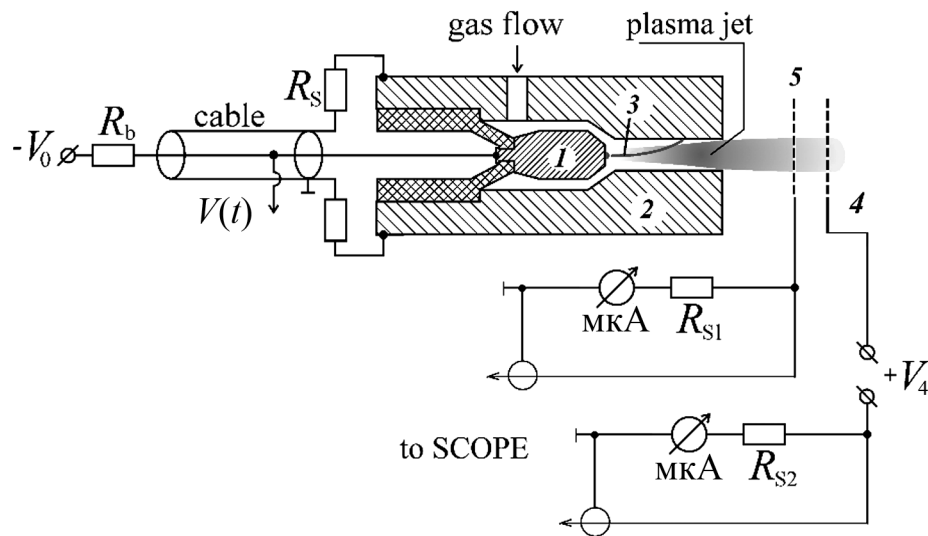


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с системой дополнительных электродов для регистрации тока через плазменную струю. Длина сопла плазмотрона $l_n = 20$ мм, диаметр выходного отверстия сопла $D_n = 5.5$ мм. Напряжение источника питания $V_0 = (3-5)$ кВ, напряжение $V_4 \leq 3$ кВ варьируется в ходе эксперимента, $R_b = 42$ кОм, емкость коаксиального кабеля $C = 260$ пФ. Расход воздуха $G = (0.1-0.8)$ г/с. Низкоиндуктивный шунт для измерения тока разряда $R_S = 1$ Ом; шунты для измерения тока через плазму струи $R_{S2} = 1$ кОм и $R_{S1} = 10$ кОм

Постоянное напряжение отрицательной полярности $V_0 \leq 5$ кВ от источника питания подается на электроды плазмотрона через коаксиальный кабель и балластный резистор R_b . При повышении напряжения на газоразрядном промежутке происходит первый пробой по кратчайшему расстоянию ($d \approx 0.5$ мм) между электродами плазмотрона. В результате пробоя формируется канал искрового разряда, далее, поскольку ток разряда ограничен, искровой разряд трансформируется в разряд типа тлеющего и занимает наиболее устойчивые положения в области, схематично показанной на рисунке как позиция 3. Плазменная струя после выхода из сопла плазмотрона проходит через систему диагностических электродов 4 и 5.

С помощью осциллографа TDS-1012B регистрируются ток $i(t)$ и напряжение горения разряда $V(t)$, а также токи заряженных частиц $i_4(t)$ и $i_5(t)$, протекающие через объем плазменной струи на диагностические электроды 4 и 5, соответственно. Температура нейтрального газа на выходе из сопла плазмотрона измеряется с помощью термопары.

Результаты экспериментов и обсуждение

На первом этапе были проведены измерения тока $i_4(t)$ при отсутствии потенциала источника V_4 , когда электрод 4 был напрямую соединен с шунтом R_{S2} . Оказалось, что слабый сигнал наблюдается лишь при расстоянии между соплом и электродом 5 около 2 мм и менее. При увеличении расстояния ток практически не регистрируется. Это значит, что заземленный электрод 5 выступает в роли экранирующей сетки для потока ионов, но некоторая малая доля ионов все же проникает через сетку вместе с потоком газа.

При подаче напряжения на электрод 4 ток $i_4(t)$ регистрировался и при больших расстояниях между соплом плазмотрона и системой диагностических электродов. Типичные осциллограммы токов через диагностические электроды приведены на рис. 2, а. Фактически, это токи отрицательных ионов, которые извлекаются через сетку 5 за счет действия потенциала источника V_4 . Из схемы измерений видно, что через воображаемое сечение в плоскости сетки 5 проходит некоторая доля потока ионов из плазменной струи. Часть ионов собирается электродом 5, а другая часть уходит на диагностический электрод 4, причем полный ток ионов в струе представляет собой сумму токов $i_5(t)$ и $i_4(t)$. Такая интерпретация подтверждается тем, что в соответствии с осциллограммами, приведенными на рис. 2, а, токи $i_5(t)$ и $i_4(t)$ по форме практически повторяют друг друга.

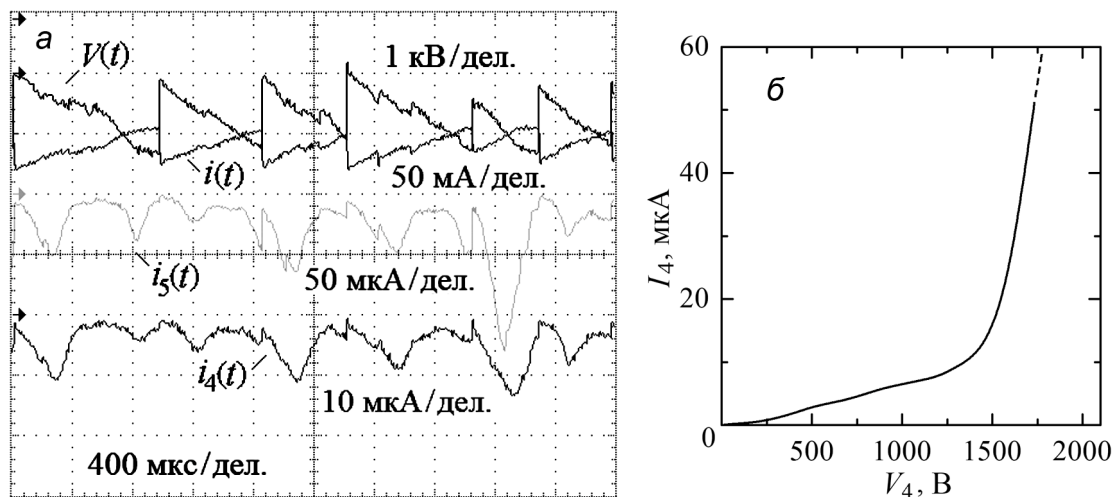


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика плазменной струи (б) и осциллограммы разрядного тока $i(t)$, напряжения горения разряда $V(t)$ и токов $i_5(t)$ и $i_4(t)$ на электродах 5 и 4 соответственно (а). Нулевые линии показаны на осциллограммах горизонтальными стрелками. Напряжение на электроде 4 равно 800 В. Расстояние от электрода 5 до торца сопла плазмотрона 4 мм. Расстояние между диагностическими электродами 4 мм. Расход воздуха $G = 0.15$ г/с

Таким образом, промежуток между электродами 5 и 4 следует рассматривать как некоторую ионизационную камеру, предназначенную для регистрации потока ионов, который инжектируется в нее со стороны катода. Часть зарядов, поступающих в диагностическую систему, нейтрализуется вследствие объемной рекомбинации, другая часть в результате дрейфа уходит на диагностический электрод 4, обеспечивая несамостоятельный ток через плазму струи. В рамках рассматриваемой методики, интерпретируя процессы токопереноса через плазму струи, можно оценить средние величины плотности потока и концентрации заряженных частиц в области струи.

В ходе эксперимента, по мере медленного изменения напряжения источника V_4 , измеряется усредненная величина тока I_4 , протекающего через плазменную струю на электрод 4. На рис. 2, б приведена зависимость усредненного тока I_4 от напряжения источника V_4 . Видно, что при увеличении напряжения V_4 до 1000 В величина среднего тока I_4 растёт практически линейно. Это объясняется тем, что за счёт дрейфа под действием внешнего электрического поля все большая часть ионов достигает электрода 4. Однако в данных условиях напряженности поля недостаточно для полного разделения заряженных частиц, поступающих из объема плазменной струи в ионизационную камеру, и перехода в режим насыщения. Иными словами, мы регистрируем несамостоятельный ток в ионизационной камере в случае слабого электрического поля, когда уход заряженных частиц на диагностические электроды мал в сравнении с объемной рекомбинацией. Можно сделать вывод, что при данной концентрации частиц, для разделения зарядов и достижения режима насыщения необходимо увеличивать электрическое поле в системе диагностических электродов.

Однако дальнейшее увеличение напряжения V_4 до значений более 1200 В приводит к резкому росту тока $i_4(t)$, что объясняется действием эффекта ионизационного размножения. Характерно, что эффект ионизационного размножения начинает сказываться при довольно слабых внешних электрических полях менее 5 кВ/см. Причина в том, что температура газа в струе на выходе из плазмотрона существенно превышает 300 К. Тогда концентрация нейтральных частиц в потоке оказывается значительно меньше, чем та, которая соответствует нормальным условиям при атмосферном давлении. Кроме того, значительное влияние имеет внешняя объемная ионизация, которая поддерживается частицами, поступающими в систему диагностических электродов из объема плазменной струи.

Для упрощения можно предположить, что при данной концентрации ионов в этом потоке создаваемое пространственным зарядом поле мало в сравнении с полем в системе диагностических электродов. Тогда плотность ионов в струе в промежутке между электродами 5 и 4 можно оценить из следующих соображений. Максимальный усредненный ток на электрод 4 до перехода к режиму ионизационного размножения составляет около 10 мкА. Считая, что площадь поперечного сечения струи, участвующая в токопереносе, приблизительно соответствует площади поперечного

сечения сопла плазматрона, можно оценить минимальную плотность потока отрицательно заряженных частиц на электрод 4 как $n\nu \approx 10^{14} \text{ 1/(см}^2\cdot\text{с)}$, где n – концентрация ионов в струе, ν – дрейфовая скорость ионов.

Поскольку в условиях, соответствующих области плазменной струи, эффективны процессы двухчастичного и трехчастичного прилипания электронов к молекулам O_2 , при оценке концентрации заряженных частиц, для упрощения, задаемся величиной средней подвижности ионов $\mu = 2 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Тогда, скорость дрейфа ионов оцениваем как $\nu \approx 10^4 \text{ см/с}$ и их концентрацию вблизи электрода 4 на уровне $n \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Отметим, что данная оценка относится к концентрации ионов за сеткой 5. Ясно, что концентрация заряженных частиц перед сеткой, т.е. в струе, сформированной на основе разряда в потоке газа, превышает это значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fridman G., Friedman G., Gutsol A., et al. // Plasma Process. Polym. – 2008. – V. 5. – P. 503–533.
2. Vogelsang A., Ohl A., Foest R., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – No. 485201.
3. Korolev Y. D. // Russ. J. Gen. Chem. – 2015. – V. 85. – No. 5. – P. 1311–1325.
4. Korolev Y. D., Frants O. B., Landl N. V., and Suslov A. I. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 11. – P. 2837–2842.
5. Korolev Y. D., Frants O. B., Landl N. V., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 2. – P. 535–542.
6. Korolev Y. D., Frants O. B., Landl N. V., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2013. – V. 41. – No. 8. – P. 2087–2096.
7. Korolev Y. D., Frants O. B., Geyman V. G., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2012. – V. 40. – No. 11. – P. 2951–2960.
8. Korolev Y. D., Frants O. B., Landl N. V., et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2014. – V. 23. – No. 5. – P. 054016.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Королев Юрий Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией, e-mail: korolev@lnp.hcei.tsc.ru;

Нехорошев Виталий Олегович, мл. науч. сотр.;

Франц Олег Борисович, науч. сотр.;

Гейман Владимир Гарьевич, науч. сотр.;

Болотов Александр Владимирович, ведущ. электроник;

Ландль Николай Владимирович, науч. сотр.;

Шемякин Илья Александрович, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: shemyakin@lnp.hcei.tsc.ru;

Касьянов Владимир Сергеевич, аспирант.

*Y.D. KOROLEV^{1,2,3}, V.O. NEKHOROSHEV¹, O.B. FRANTS¹, V.G. GEYMAN¹, A.V. BOLOTOV¹, N.V. LANDL¹,
I.A. SHEMYAKIN^{1,2}, V.S. KASYANOV¹*

METHOD OF DIAGNOSTICS FOR THE LOW-TEMPERATURE PLASMA JET

The goal of the paper is to estimate the parameters of the plasma jet generated by the low-current non-steady state plasmatron. In the experiments, the discharge in air powered from DC power supply with ballast resistor current limiting. In the above conditions, an average discharge current can be varied up to 0.1 A, and the discharge burns in a glow form with the occasional transitions from glow to spark. The proposed electrodes configuration of system for plasma jet diagnostics contain of specially configured electrodes allowing the plasma jet to flow through the gap. When an external electric field was applied to the diagnostic system gap, non-self-sustained currents of negative charged particles flowing through the plasma jet volume and diagnostic electrodes 4 and 5 are measured. The main idea of the proposed method is that, based on experimental data, it is possible to calculate the electric field strength, current density and the charged particles flux density in the volume of a plasma jet. The density of charged particles and ion drift velocity has been estimated using of suggestion for average negative ions mobility $\mu = 2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ and electrical field in diagnostic system $E \approx 2 \text{ кВ/см}$. In this case, the charged particles density in plasma jet volume has been estimated a level of $n \approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Keywords: low-temperature plasma, glow discharge, plasma jet, plasma torch, ions flow, atmospheric pressure discharge.

УДК 537.533.9

*В.А. БУРДОВИЦИН, Д.Б. ЗОЛОТУХИН, Н.А. ПАНЧЕНКО, П.В. АЛЕКСЕЕВСКИЙ***ПАРАМЕТРЫ ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ВБЛИЗИ ИЗОЛИРОВАННОГО КОЛЛЕКТОРА***

Представлены результаты измерения концентрации плазмы, создаваемой в форвакууме электронным пучком, падающим на изолированный металлический коллектор, а также потенциала коллектора. Показано, что с увеличением энергии электронного пучка, определяемой ускоряющим напряжением электронного источника, концентрация плазмы проходит через максимум для коллектора, изготовленного из нержавеющей стали. Для алюминиевого коллектора аналогичная зависимость содержит минимум. Одновременно с указанным поведением концентрации плазмы происходит монотонное возрастание потенциала коллектора. Причем для коллектора из нержавеющей стали потенциал достигает значений до 1000 В, в то время как для алюминия потенциал не превышает 25 В. Приведенные закономерности объясняются вкладом в ионизацию вторичных электронов, эмитируемых коллектором, а также различием коэффициентов вторичной электронной эмиссии рассмотренных металлов и их зависимостью от энергии электронов.

Ключевые слова: форвакуум, электронный пучок, потенциал изолированного коллектора, пучковая плазма.

Введение

Вопрос о взаимодействии электронного пучка с изолированным коллектором периодически становится предметом внимания исследователей в связи с рассмотрением задач поведения изолированного тела в расширителе электронного источника [1, 2], а также электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов [3, 4]. Основные результаты сводятся к утверждению о наличии зависимости потенциала коллектора от коэффициента вторичной электронной эмиссии материала, из которого коллектор изготовлен, энергии электронов пучка, давления газа. Вместе с тем, в работах, использующих электронные пучки средних энергий (единицы и десятки килоэлектрон-вольт), эксперименты проведены в условиях высокого вакуума, и по этой причине наличие плазмы не принимается во внимание. Наоборот, в работах, где плазма играет существенную роль, энергии электронов не превышают нескольких сотен электрон-вольт. Как показано в наших предыдущих работах [5, 6], плазма, создаваемая электронным пучком с энергией 3–10 кэВ, оказывает решающее влияние на установление потенциала диэлектрического или изолированного металлического коллектора. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального определения взаимосвязи потенциала изолированного коллектора, вида металла, из которого коллектор изготовлен, параметров электронного пучка и создаваемой пучком плазмы.

Описание экспериментальной установки и методики измерений

Эксперименты проводились на установке, схематически изображенной на рис. 1. На верхнем фланце изготовленной из нержавеющей стали рабочей камеры 1 размещен плазменный электронный источник 2 с фокусирующей системой 3. Эмиссионная плазма создается разрядом с полым катодом. Коллекторы 4 электронного пучка 5 размещены на диэлектрических держателях, установленных на вращающейся платформе 6. Электропривод позволял подводить разные мишени под пучок без развакуумирования камеры. Одиночный зонд 7, защищенный экраном от попадания пучка, предназначен для измерения параметров пучковой плазмы. Высокоомный вольтметр и миллиамперметр, включаемые в цепь коллектора, служат для измерения потенциала коллектора и тока пучка, причем коллекторы подключались к измерительным приборам по отдельности. Рабочий газ (аргон) напускался в полый катод электронного источника. Коллекторы были изготовлены из нержавеющей стали и алюминия. Визуальные наблюдения показали, что пучковая плазма отделена от коллектора хорошо различимым слоем (рис. 2). Во всех экспериментах зонд размещался за пределами слоя.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00183).

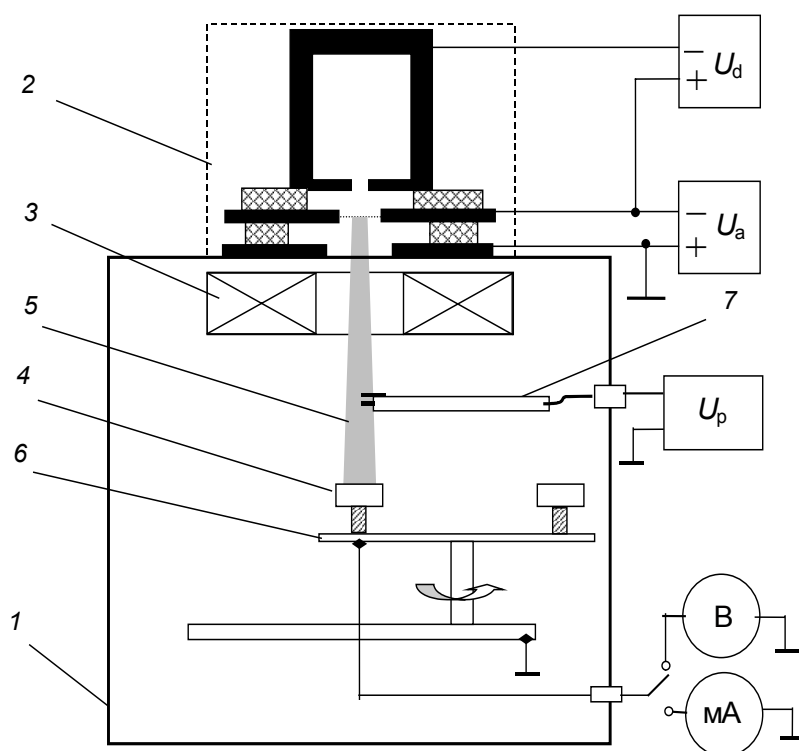


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

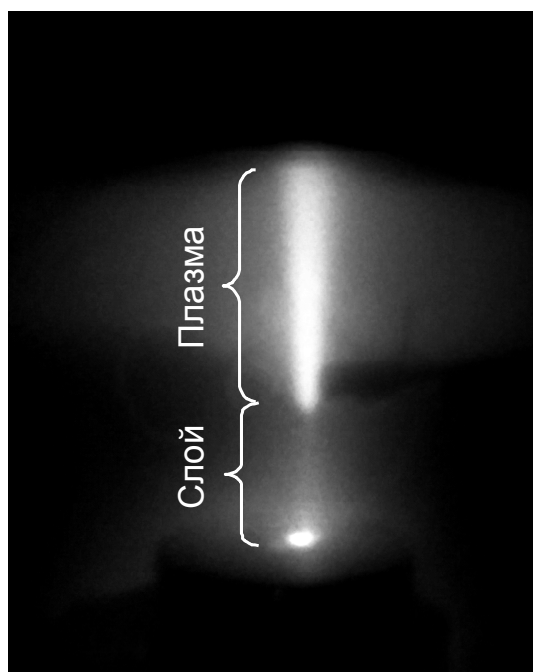


Рис. 2. Свечение плазмы

Результаты экспериментов и их обсуждение

Следует отметить, что в отличие от сведений, сообщаемых в [1, 2], во всех использованных в настоящей работе режимах потенциал изолированного коллектора – отрицательный. Приведенные на рис. 3 кривые свидетельствуют о существенном различии в поведении зависимости потенциала ϕ коллектора от ускоряющего напряжения U_a для разных металлов. Для нержавеющей стали ϕ

монотонно растет с повышением U_a , достигая значений до 1 кВ (рис. 3, а). При тех же условиях (ток пучка, давление газа) потенциал коллектора из алюминия слабо реагирует на возрастание U_a и не превышает нескольких десятков вольт (рис. 3, б). Поведение концентрации плазмы также различается. В случае коллектора из нержавеющей стали зависимость концентрации плазмы от ускоряющего напряжения имеет максимум (рис. 3, а), в то время как аналогичные зависимости для алюминия содержат минимум (рис. 3, б). Наконец абсолютные значения концентрации плазмы вблизи алюминиевого коллектора заметно ниже аналогичных значений для коллектора из нержавеющей стали при тех же параметрах электронного пучка.

Приведенные зависимости находят объяснение в рамках представлений о вкладе в ионизацию газа вторичных электронов, эмитируемых коллектором. Как можно заметить, сопоставляя кривые (рис. 3, а), максимум концентрации плазмы приходится на потенциал коллектора в диапазоне 150–300 В. Вторичные электроны, ускоренные такой разностью потенциалов, обладают наивысшей способностью к ионизации [7], что и обеспечивает отмеченный максимум. Низкие потенциалы алюминиевого коллектора вызваны высоким коэффициентом вторичной эмиссии, что, в свою очередь, обусловлено наличием оксидной пленки на поверхности металла [8]. Следует признать, что указанный коэффициент не превышает единицы, поскольку в противном случае потенциал не смог бы оставаться отрицательным. Повышение интенсивности потока вторичных электронов, однако, не приводит к возрастанию концентрации плазмы, так как при энергиях электронов 5–20 эВ вероятность ионизации газа мала.

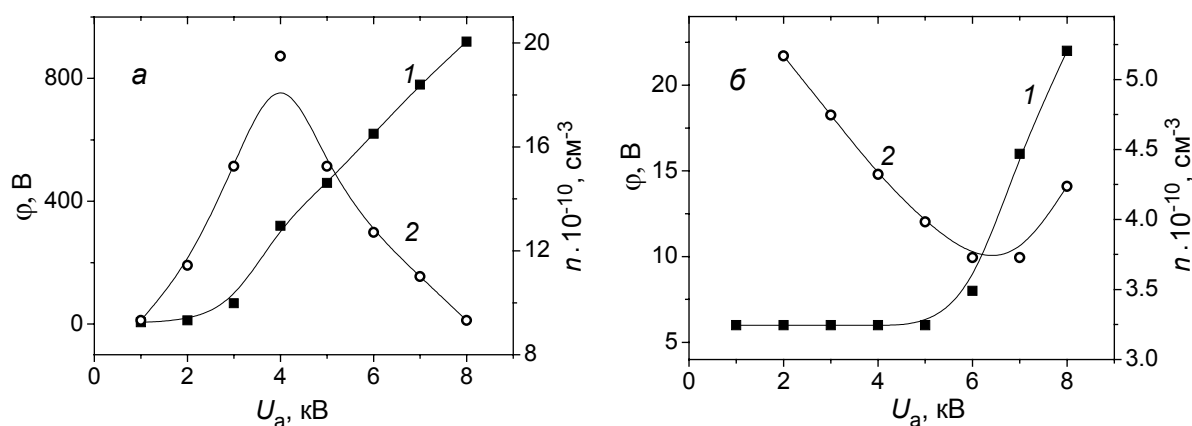


Рис. 3. Потенциал ϕ (кр. 1) коллектора и концентрация плазмы n (кр. 2) как функция ускоряющего напряжения U_a . Материал коллектора: нержавеющая сталь (а), алюминий (б), газ аргон, давление 1.5 Па, ток пучка 5 мА

Полученные результаты могут быть оценены с двух точек зрения. Во-первых, при электронно-лучевой обработке диэлектрического либо изолированного металлического объекта этот объект может приобретать заметный отрицательный потенциал, что снижает энергию электронов и, кроме того, вызывает бомбардировку объекта ионами, ускоренными в слое, отделяющем пучковую плазму от поверхности объекта. Во-вторых, эффективность генерации плазмы электронным пучком может быть заметно повышена использованием изолированного коллектора, потенциал которого тем или иным образом контролируется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартенс В. Я. // ЖТФ. – 1996. – Т. 66. – Вып. 6. – С. 70–76.
2. Гаврилов Н. В., Меньшаков А. И., Каменецких А. С. // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – Вып. 1. – С. 74–79.
3. Wei-Qin Li, Kun Mu, and Rong-Hou Xia // Micron. – 2011. – V. 42. – P. 443–448.
4. Бурдовицин В. А., Золотухин Д. Б., Зенин А. А. и др. // Доклады ТУСУРа. – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 65–70.
5. Burdovitsin V. A., Klimov A. S., Medovnik A. V., and Oks E. M. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2010. – V. 19. – P. 055003.

6. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., and Oks E.M. // Phys. Plasmas. – 2017. – V. 24. – P. 093502.
7. Kim Y.-K., Irikura K.K., Rudd M.E., et al. Electron-Impact Ionization Cross Section for Ionization and Excitation Database. – Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2004.
8. Baglin V., Bojko J., Gröbner O., et al. // Proc. EPAC 2000, Vienna, Austria. – 2000. – P. 217–221.

Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Бурдовицин Виктор Алексеевич, д.т.н., профессор каф. физики, ст. науч. сотр. лаб. плазменной электроники, e-mail: burdov@fet.tusur.ru;

Золотухин Денис Борисович, науч. сотр. лаб. плазменной электроники, e-mail: zolotukhinden@gmail.com;

Панченко Николай Алексеевич, науч. сотр. лаб. плазменной электроники, e-mail: panchenkona@vtomske.ru;

Алексеевский Павел Владимирович, мл. науч. сотр. лаб. плазменной электроники, e-mail: alekseevcki@gmail.com.

V.A. BURDOVITSIN, D.B. ZOLOTUKHIN, N.A. PANCHENKO, P.V. ALEKSEEVSKY

BEAM PLASMA PARAMETERS NEAR ISOLATED COLLECTOR

The article presents our results on the measurement of density of plasma produced in a fore-vacuum by an electron beam incident on an isolated metal collector, as well as collector potential data. It is shown that with increasing electron beam energy, determined by the accelerating voltage of the electron source, the plasma density vs. beam energy trend passes through a maximum for collector made of stainless steel. For aluminum, similar dependence has a minimum. Simultaneously with such behavior of plasma density, a monotonic increase of collector potential occurs. For the collector made of stainless steel, potential reaches value up to 1000 V, while for aluminum collector the potential does not exceed 25 V. We assume that observing trends occur due to the following factors: additional ionization of gas by secondary electrons emitted from collector, the difference in secondary electron emission coefficients of the considered metals, and due to dependences of these coefficients on the electron energy.

Keywords: *for vacuum, electron beam, potential of an isolated collector, beam plasma.*

УДК 621.384

*А.Г. НИКОЛАЕВ¹, Е.М. ОКС^{1,2}, К.П. САВКИН¹, В.П. ФРОЛОВА^{1,2}, Г.Ю. ЮШКОВ¹***УГЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ВАКУУМНОМ ДУГОВОМ ИСТОЧНИКЕ С КАТОДОМ, НАСЫЩЕННЫМ ДЕЙТЕРИЕМ***

Генерация пучков ионов изотопов водорода находит применение в ускорительной технике и такие пучки могут использоваться для воздействия на поверхность с целью её модификации. Одним из методов генерации таких пучков является использование вакуумного дугового разряда с металлическим катодом, насыщенным водородом или его изотопами. При формировании таких ионных пучков важно знать энергетические и угловые распределения ионов плазмы, и настоящая работа посвящена таким исследованиям на примере вакуумной дуги с катодом из циркония, насыщенным дейтерием. Показано, что угловое распределение ионов дейтерия значительно шире, чем распределение ионов циркония. Выявлено, что энергии ионов циркония всех зарядовых состояний примерно одинаковы и составляют около 90 эВ, а энергия ионов дейтерия – ниже и равна единицам электрон-вольт.

Ключевые слова: вакуумный дуговой разряд, плазма, газонасыщенный катод, дейтерий, ионный пучок.

Введение

В последнее время достаточно большое количество исследований посвящено вопросам получения многокомпонентных ионных пучков, содержащих ионы различных материалов. Такой подход к генерации ионных пучков расширяет технологические возможности ионных источников и позволяет осуществлять ионную модификацию поверхности одновременно несколькими типами ионов. Одним из методов получения многокомпонентных ионных пучков является использование вакуумного дугового разряда с многоэлементными катодами [1–3]. Исследования генерации ионных пучков на основе вакуумной дуги были проведены для случаев использования в качестве катода сплавов двух или более металлов [3, 4], для катодов, имеющих в своем составе неметаллические элементы, например катод из гексаборида лантана или карбида бора [5, 6], а также для газонасыщенных катодов, например выполненных из циркония, насыщенного дейтерием [7–9]. Для последнего типа катодов было показано что использование газонасыщенного катода позволяет генерировать ионный пучок, в котором доля ионов изотопов водорода равна или даже может превышать их относительную долю, содержащуюся в материале катода [10]. В этих работах отмечалось, что в случае газонасыщенных катодов параметры дугового разряда отличаются от параметров разряда с чистым металлическим катодом. Детальным исследованиям свойств катодной плазмы в случае дейтерированного катода посвящена настоящая статья.

Методика и техника эксперимента

Для исследования угловых распределений была разработана специальная конструкция ионного источника (рис. 1), основанная на разрядной системе вакуумного дугового источника ионов MeV α -V.Ru [11, 12]. Инициирование вакуумной дуги осуществлялось пробоем по поверхности диэлектрика при подаче высоковольтного импульса между катодом и поджигающим электродом. Катод представляет собой диск из дейтерированного циркония диаметром 14 мм, в центре которого имеется отверстие для размещения поджигающего электрода, расположенного внутри керамической трубки. Вакуумный дуговой разряд с током уровня 100–300 А при длительности импульса 250 мкс функционирует между катодом и полусферическим анодом, выполненным из сетки с прозрачностью 64 %. Плазма, проходящая через сеточный анод, расширяется и достигает эмиссионного электрода, расположенного на расстоянии 37 см от торца катода. Эмиссионный электрод вырезает часть плазменного потока с телесным углом 15°, далее, с использованием многоапертурной ионной оптической системы диаметром 10 см при ускоряющем напряжении 30 кВ, происходит формирование ионного пучка для измерений токов и масс-зарядового состава, которые осуществляются цилиндрами Фарадея и времяпролетным масс-спектрометром, принцип работы которого и

* Работа поддержана РФФИ в рамках проекта № 18-08-00182-а.

конструкция подробно рассмотрены в [13]. Экспериментальная система откачивалась криогенным насосом до давления ниже $3 \cdot 10^{-7}$ Торр, что необходимо, чтобы исключить влияние остаточной атмосферы вакуумной камеры на результаты спектроскопических измерений.

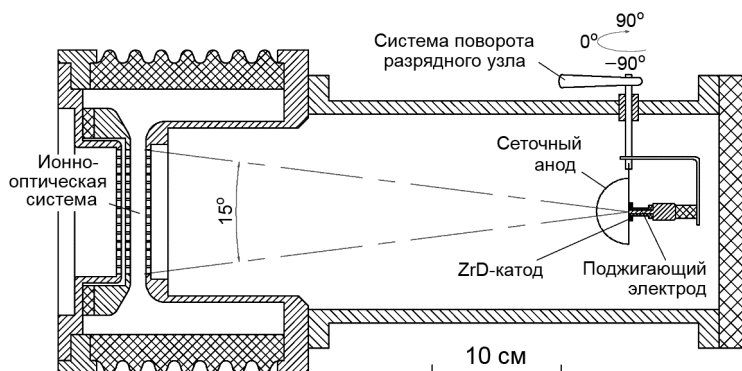


Рис. 1. Схема экспериментального ионного источника для измерения угловых распределений ионов в плазме вакуумной дуги с циркониевым катодом, насыщенным дейтерием

Главной конструктивной особенностью устройства является то, что катод и сеточный анод объединены в единый разрядный узел и остаются неподвижными относительно друг друга, хотя весь разрядный узел может свободно поворачиваться относительно оси источника на угол $0-360^\circ$ вращением системы поворота разрядного узла. Это позволяет исключить влияние конфигурации разрядного промежутка на функционирование разряда при повороте разрядной системы. Подобный метод использовался для измерения угловых распределений ионов в плазме дугового разряда с одноэлементными [14] и многокомпонентными металлическими катодами [4, 15], которые показали, что распределения ионов различных металлов, входящих в состав многоэлементного катода, разительно отличаются от распределений этих же материалов в случае одноэлементных катодов [4], однако газонасыщенные катоды таким методом ранее не исследовались.

Энергетические распределения ионов дейтерия и циркония в плазме вакуумной дуги измерялись методом «обрыва» тока дуги, подробно рассмотренным в [16]. Вакуумная дуга шунтируется высокоскоростным игнитронным разрядником, при этом ток дуги уменьшается с величины более 100 А до значений, недостаточных для дальнейшего функционирования дуги, за время в несколько микросекунд. Типичный импульс тока дуги с «обрывом» тока после 100 мкс горения разряда показан на рис. 2. Реакция тока эмиссии ионов на «обрыв» дуги наблюдалась с некоторой задержкой, которая определялась временем прохождения ионами расстояния от катода до эмиссионного электрода. По измерениям времени задержки реакции на «обрыв» различных фракций плазмы и определялись их направленные скорости и энергии.

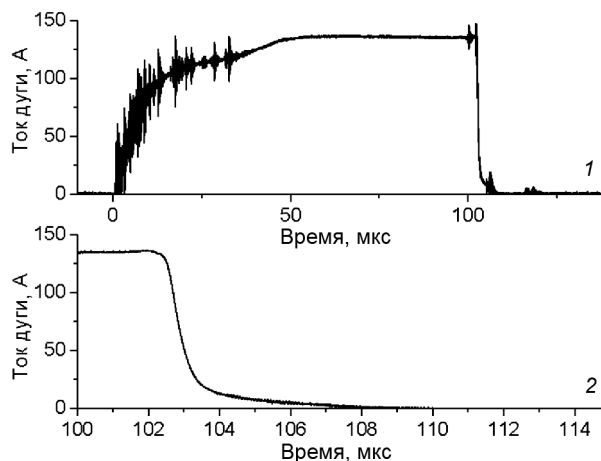


Рис. 2. Единичный импульс тока дугового разряда с «обрывом» после 100 мкс горения дуги (1) и момент обрыва, показанный с большим временным разрешением и усредненный по 150 импульсам (2)

Угловые распределений ионов

На рис. 3 представлены угловые распределения различных масс-зарядовых фракций в потоке ионов, генерируемом плазмой вакуумного дугового разряда в случае циркониевого катода, насыщенного дейтерием. Как для циркония, так и для дейтерия максимум распределения приходится на 0° , что соответствует положению катода вдоль оси разрядной системы в направлении эмиссионного электрода, однако формы распределений этих материалов существенно различаются. Распределение циркония близко к распределению для чистого циркониевого катода и с достаточной точностью аппроксимируется косинусоидаль-

ной функцией. Поток ионов циркония, идущих под углом 90° , составляет менее 20 % от значений для нулевого угла. Распределение потока ионов дейтерия существенно шире, чем для циркония.

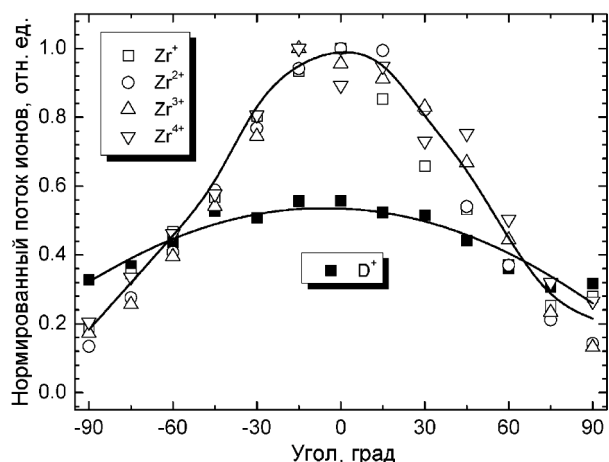


Рис. 3. Угловые распределения потоков ионов циркония и дейтерия в плазме для ZrD-катода. $I_{\text{дуги}} = 160 \text{ А}$, $U_{\text{уск}} = 30 \text{ кВ}$

ионных токов всех масс-зарядовых фракций для вакуумного дугового разряда с циркониевым катодом, насыщенным дейтерием, от времени t после обрыва дуги шунтирующим разрядником представлены на рис. 4. Момент обрыва тока дуги на графике соответствует значению $t = 0$. Из зависимостей рис. 4 можно сделать два вывода.

Во-первых, изменения значений токов ионов циркония всех зарядностей происходят практически одновременно, таким образом, направленные скорости, а следовательно, и кинетические энергии ионов циркония разной зарядности совпадают. Во-вторых, легкие ионы дейтерия имеют заметно большую скорость, чем тяжелые ионы циркония. Реакция тока эмиссии ионов на обрыв дуги проявляется с некоторой временной задержкой, которая складывается из времени прохождения ионами плазмы расстояния от катода до эмиссионного электрода $t_{\text{пл}}$ и времен, за которые ионы ускоряются в ионно-оптической системе и затем пролетают область дрейфа ионного пучка от ускоряющего электрода до затвора спектрометра. Времена прохождения ионами разных фракций ускоряющего промежутка и области дрейфа легко вычисляются, а затем, при вычитании этих значений из общего времени задержки t , можно определить значения $t_{\text{пл}}$. Дифференцируя зависимости ионного тока от времени $t_{\text{пл}}$, можно получить функции распределения ионов различных масс-зарядовых фракций по направленным скоростям, которые, в свою очередь, преобразуются в функции распределения ионов по кинетической энергии. Полученные в результате этих преобразований наиболее вероятные энергии ионов составляют для циркония: Zr^{2+} – 87 эВ, Zr^{3+} – 91 эВ, Zr^{4+} – 80 эВ, для дейтерия – 7.8 эВ. Аналогичные исследования, проведенные при повороте разрядного узла под углом 90° от оси системы, показали, что энергия ионов циркония практически не меняется и находится в пределах 86–90 эВ, а энергия ионов дейтерия заметно ниже, чем на оси системы и составляет 5.1 эВ.

Поток ионов дейтерия, идущий под углом 90° , составляет более 60 % от максимального значения, соответствующего углу 0° , при этом, если на оси системы ионов дейтерия в 2 раза меньше, чем ионов циркония, то на углах 90° фракция дейтерия в 1.5 раза превышает количество циркония. Эти результаты хорошо совпадают с данными ранее проведенных исследований многоэлементных катодов, состоящих из «легких» и «тяжелых» материалов, где было показано, что угловые распределения легких элементов существенно шире, чем распределения тяжелых элементов, причем этот эффект наблюдался как для катода из сплава нескольких металлов [4], так и в случае, когда легким элементом является металл, например бор [17].

Энергетические распределения ионов

Зависимости нормированных значений

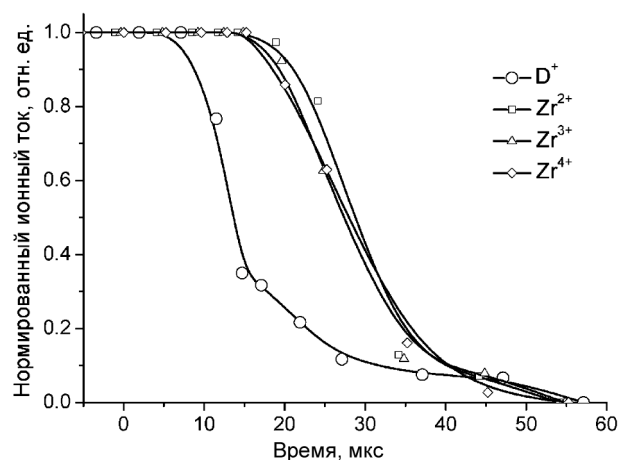


Рис. 4. Зависимости ионных токов различных фракций в плазме от времени после обрыва тока дуги. $I_{\text{дуги}} = 160 \text{ А}$, $U_{\text{уск}} = 30 \text{ кВ}$

Заключение

Проведены экспериментальные исследования угловых и энергетических распределений ионов в вакуумном дуговом источнике с катодом из дейтерида циркония. Показано, что угловое распределение ионов дейтерия значительно шире, чем распределение ионов циркония, и на углах 90° составляет более 60 % от максимального значения, соответствующего углу 0° . Результаты измерений энергетических распределений в плазме показали, что функции распределений ионов циркония различных зарядностей по кинетической энергии практически совпадают и наиболее вероятные энергии составляют 80–90 электрон-вольт, а энергия ионов дейтерия существенно отличается от них и не превышает значения 7.8 электрон-вольт. На углах 90° от оси системы энергия ионов циркония остается такой же, а у ионов дейтерия снижается в 1.5 раза. Результаты работы могут быть востребованы при генерации в вакуумных дуговых источниках пучков ионов дейтерия для решения задач ускорительной техники или модификации свойств поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulke T. and Anders A. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1999. – V. 27. – Iss. 8. – P. 2081–2086.
2. Savkin K.P., Yushkov Yu.G., Nikolaev A.G., et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2010. – V. 81. – Iss. 2. – P. 02A501.
3. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П., Юшков Г.Ю. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/2. – С. 218–222.
4. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., et al. // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 213303.
5. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П., Юшков Г.Ю. // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – № 18. – С. 30–37.
6. Фролова В.П., Николаев А.Г., Окс Е.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9/2. – С. 267–270.
7. Баренгольц С.А., Карнаухов Д.Ю., Николаев А.Г. и др. // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – № 7. – С. 45–54.
8. Юшков Г.Ю., Николаев А.Г., Фролова В.П. и др. // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 23. – С. 74–81.
9. Савкин К.П., Николаев А.Г., Окс Е.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/2. – С. 237–241.
10. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П. и др. // ЖТФ. – 2017. – Т. 87. – Вып. 5. – С. 681–687.
11. Oks E.M., Nikolaev A.G., Brown I.G., et al. // Изв. вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 8. Приложение. – С. 55–58.
12. Oks E.M., Nikolaev A.G., Savkin K.P., et al. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 9. Приложение. – С. 186–189.
13. Бугаев А.С., Гушенец В.И., Николаев А.Г. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2000. – Т. 43. – № 2. – С. 21–26.
14. Nikolaev A.G., Yushkov G.Yu., et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2012. – V. 83. – Iss. 2. – P. 02A503.
15. Николаев А.Г., Юшков Г.Ю., Савкин К.П. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3/2. – С. 206–209.
16. Bugaev A.S., Gushenets V.I., Nikolaev A.G., et al. // Tech. Phys. – 2000. – V. 45. – P. 1135–1140.
17. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 9. – С. 62–65.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

A.G. NIKOLAEV¹, E.M. OKS^{1,2}, K.P. SAVKIN¹, V.P. FROLOVA^{1,2}, G.Yu. YUSHKOV¹

ANGULAR AND ENERGY DISTRIBUTIONS OF IONS IN VACUUM ARC SOURCE WITH A CATHODE SATURATED BY DEUTERIUM

Generation of ion beams of hydrogen isotopes is used in accelerator technology and such beams can be used to surface modification. One of the methods for generating such beams is the use of a vacuum arc discharge with a metal cathode, saturated by hydrogen or its isotopes. When forming such ion beams, it is important to know the energy and angular distributions of plasma ions and the present work is devoted to such studies using the example of a vacuum arc with a cathode of zirconium saturated with deuterium. It is shown that the angular distribution of deuterium ions is much broader than the distribution of zirconium ions. It was found that the energies of zirconium ions of all charge states are approximately the same and amount to about 90 eV, and the energy of deuterium ions is lower and equal to units of electron-volts.

Keywords: *vacuum arc discharge, plasma, gas-saturated cathode, deuterium, ion beam.*

УДК 537.52

Ю.А. ЗЕМСКОВ, И.В. УЙМАНОВ

ИЗМЕРЕНИЕ СРЕДНЕГО ЗАРЯДА ИОНОВ МЕДИ В ПЛАЗМЕ СЛАБОТОЧНОЙ ВАКУУМНОЙ ДУГИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ТОКА РАЗРЯДА*

Исследована зависимость среднего заряда ионов катодного материала вакуумной дуги с медными электродами от величины тока разряда. Методика измерения основана на применении спектрометра Томсона с автоматической регистрацией и анализом сигнала. Исследование проведено в диапазоне токов разряда 1.8–40 А. Импульсы тока квазипрямоугольной формы и длительностью 2 мкс создавались при помощи LC-линии. Для исключения из анализа плазмы, связанной с пробойными явлениями в промежутке, применялся импульсный электростатический затвор. В ходе исследования обнаружена зависимость среднего заряда ионов меди от тока дуги. Показано, что величина тока дуги и, следовательно, количество одновременно существующих эмиссионных центров является одним из основных факторов, определяющих зарядовый состав плазмы вакуумной дуги. Полученные результаты показывают, что влияние нестационарных процессов, соответствующих фазе пробоя промежутка, незначительно.

Ключевые слова: вакуумная дуга, ионы, средний заряд, медь, ток дуги.

Введение

Исследование изменения зарядового состава ионов при малых токах имеет и теоретическое и практическое значение. С точки зрения фундаментальных проблем физики вакуумного разряда такие данные помогают сформировать модель производства плазмы взрывоэмиссионными центрами на катоде вакуумного разряда. А для практических применений вакуумной дуги может быть полезной оценка предела применимости классических данных о зарядовом составе ионов дуговой плазмы, полученных для диапазона токов десятки и сотни ампер.

Снижение среднего заряда ионов катодного материала вакуумной дуги наблюдалось в ходе нескольких исследований [1–3]. Обнаруженные закономерности позволяют выдвинуть гипотезу о влиянии количества одновременно функционирующих взрывоэмиссионных центров на ионный состав катодной плазмы в диапазоне малых токов. Однако в этих работах значительное влияние на результат могли оказать другие факторы: существенные перепады величины разрядного тока, связанные с инициацией разряда явления и т.д.

Данная работа была нацелена на получение более точных данных о влиянии величины разрядного тока на зарядовый состав ионов катодного материала путем устранения ряда факторов, потенциально искажающих результат. Особенности данной работы были применение квазипрямоугольного импульса тока, а также электростатического затвора, позволяющего отсекаать значительную часть ионов, связанных с фазой инициации разряда.

Экспериментальная установка

В качестве импульсного источника тока была применена LC-линия. Линия состояла из двенадцати звеньев с высоковольтным конденсатором емкостью 1 нФ и соленоидом с индуктивностью около 4 мкГн в каждой катушке. Данная линия подавала на разрядный промежуток импульс тока длительностью около 2 мкс с формой, близкой к прямоугольной. Это позволило более точно оценивать ток дуги, при котором происходила генерация анализируемой плазмы. Ток разряда регулировался ограничивающим резистором в цепи анода. Дуга зажигалась плазмой триггерного разряда в зазоре между поджигающим электродом и катодом. Источником, питающим триггерный разряд, служил конденсатор емкостью 0.5 нФ. Ток разряда измерялся в цепи анода при помощи пояса Роговского.

Схема источника плазмы приведена на рис. 1. Аналогично эксперименту с разрядом емкостного накопителя [2], катод представлял собой медный диск диаметром 8 мм. Анод был полый.

* The work was performed as part of State Task No. 0389-2015-0026, was supported in part by RFBR Grant Nos. 16-08-01099, 17-02-00346, 17-08-01282, 18-08-00547, by RAS Program Project No. 11 and UB RAS Program Project No. 18-2-2-16.

Входная часть анода, на которой зажигалась дуга, представляла собой медный диск толщиной 2.5 мм с отверстием диаметром 9 мм. Полость анода цилиндрическая, с внутренним диаметром 75 мм и расстоянием по оси от входа до выхода около 50 мм. Триггерный электрод представлял собой несколько медных проволоочек, расположенных между анодом и катодом. Проволочки были закреплены на штоке, введенном через отверстие в центре катодного диска. Концы проволоочек располагались на расстоянии 100–200 мкм от поверхности катода. Расстояние между катодом и анодом составляло около 800 мкм. На расстоянии 1.5 мм от выхода полого анода была установлена заземленная сетка. Анод находился под потенциалом 1–2 кВ относительно земли. Ионы, ускоренные в промежутке между сетками, попадали в спектрометр после обрезки пучка коллиматором.

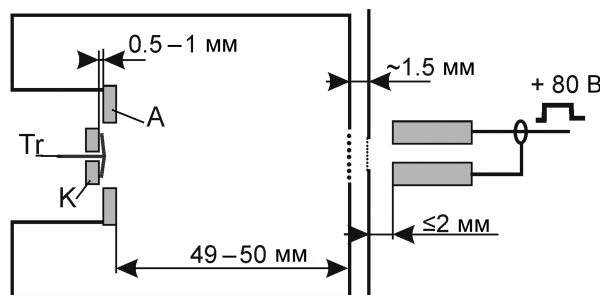


Рис. 1. Схема источника плазмы с электростатическим затвором

Чтобы снизить вклад плазмы триггерного разряда в измеряемый спектрометром ионный поток, был применен электростатический затвор. Затвор представлял собой две параллельные пластины, установленные на расстоянии 2.2 мм друг от друга. Пластины имели длину вдоль оси пролета частиц равную 15 мм и располагались между выходной сеткой ускоряющего промежутка и входной апертурой коллиматора спектрометра. В зазоре затвора создавалось электрическое поле при подаче импульса напряжения амплитудой до 80 В. Генератор запирающих импульсов запускался автоматически по сигналу с дополнительного индукционного датчика, регистрирующего ток в разрядной цепи. Задержка сигнала запирающего импульса составляла не более 50 нс.

Расстояние от выходной сетки анода до входа в затвор было не более 4 мм. Поэтому разброс во времени достижения затвора ионами с одинаковой начальной энергией, но различной степенью ионизации был невелик. Например, для ионов Cu^+ и Cu^{3+} пороговые энергии отсечки отличаются приблизительно на 2 % при энергиях около 200 эВ и на 0.5 % при энергиях около 10 эВ. В данном эксперименте длительность запирающего импульса была выбрана около 4 мкс.

Таким образом отсекались все ионы, появившиеся в первые 500 нс разряда, если их энергии превышали 50–60 эВ, что является средним значением для дуговых ионов. Ионы, которые могли бы внести искажения в зарядовое распределение, представляется разумным связать с существенно нестационарными процессами, характерными для пробойной и искровой стадий разряда. Однако такие ионы в нестационарных процессах приобретают энергии, сравнимые с приложенным к промежутку напряжением. А это значительно выше уровня энергии, характерного для дуги.

При изменении ограничивающего сопротивления средний ток дуги проходил следующий набор значений: 1.8, 3.5, 7, 14, 20, 40 А. При каждом значении тока дуги было получено около 200 кадров со следами ионов дугового разряда на экране спектрометра. Интенсивность сигнала в области кадра, соответствующей конкретной ионной компоненте суммировалась. Из этого значения вычитался уровень шума. Для каждого кадра уровень вычитаемого фонового шума определялся отдельно. Оценка относительного количества ионов каждой компоненты производилась путем сравнения суммарных интенсивностей сигналов различных компонент.

Результаты

Основной задачей эксперимента было определение эволюции соотношения зарядовых компонент катодного материала при изменении тока. Поэтому при съемке данных и последующем анализе основное внимание уделялось ионам меди. Поэтому отклоняющие поля были подобраны так, чтобы сигналы различных зарядовых фракций ионов меди располагались на экране спектрометра как можно дальше друг от друга. Большинство ионов загрязняющих материалов при этом

попадали за экран детектора. Ионы Cu^{4+} имеют отношение заряда к массе, совпадающее с таковым у ионов кислорода. Согласно классическим данным [4], доля ионов Cu^{4+} намного меньше доли Cu^{3+} и составляет доли процента. Поэтому сигнал ионов с $m/Z=16$ был исключен из анализа, хотя это могло привести к небольшому занижению измеренных значений среднего заряда ионов меди.

Результаты, полученные в ходе эксперимента с LC-линией при длительности импульса затвора 4 мкс, приведены на рис. 2–4.

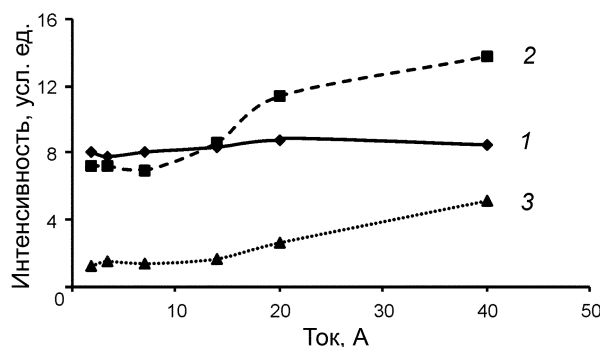


Рис. 2. Изменение с током абсолютной интенсивности сигналов зарядовых компонент потока ионов меди: кр. 1 – Cu^+ ; кр. 2 – Cu^{2+} ; кр. 3 – Cu^{3+} . Затвор 4 мкс

В целом измеренные особенности эволюции зарядового состава ионов меди при уменьшении тока дуги от десятков ампер до порогового повторяют результаты, полученные в предыдущих экспериментах с емкостным генератором импульсов [2]. Снижение среднего заряда при уменьшении тока происходит за счет уменьшения вклада ионов с высокой степенью ионизации и увеличения вклада однократно заряженных ионов. Некоторое снижение абсолютных значений среднего заряда по сравнению с результатами [2] объясняется тем, что затвор с большей эффективностью отсекает ионы с большим зарядом. Отсечка ионов, соответствующих начальным фазам разряда, практически не сказалась на характере обнаруженной зависимости. Таким образом, обнаруженная закономерность, по-видимому, не является следствием ошибок первого эксперимента и не зависит от вклада ионов, возникающих в пробойных процессах при запуске источника плазмы.

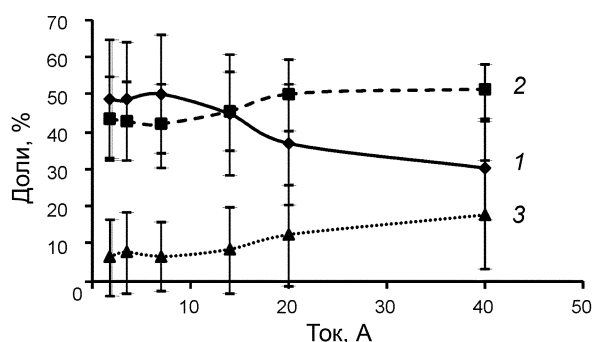


Рис. 3. Изменение с током долей зарядовых компонент в потоке ионов меди: кр. 1 – Cu^+ ; кр. 2 – Cu^{2+} ; кр. 3 – Cu^{3+} . Затвор 4 мкс

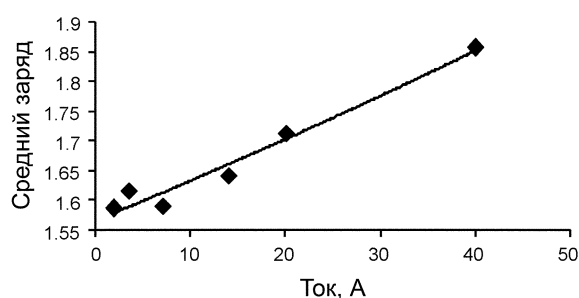


Рис. 4. Изменение с током среднего заряда ионов меди

Вывод

Подтверждена зависимость среднего заряда ионов меди в плазме слаботочной вакуумной дуги от тока разряда. Применение электростатического затвора показывает, что влияние нестационарных процессов, соответствующих фазе пробоя промежутка, незначительно. Изменение среднего заряда с ростом тока дуги определяется заметным отличием скорости роста количества ионов Cu^+ от ионов с зарядом +2 и выше. Количество многозарядных ионов растет с током значительно быстрее. Вероятно, определяющим фактором этого процесса является рост плотности плазмы в катодном пятне с увеличением количества эмиссионных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mesyats G.A. and Oks E.M. // Tech. Phys. Lett. – 2013. – V. 39. – P. 687–689.
2. Zemskov Yu.A. and Uimanov I.V. // Proc. 27th ISDEIV, Suzhou, China. – 2016. – V. 1. – P. 368–370.
3. Batrakov A.V., Popov S.A., and Dubrovskaya E.L. // Proc. 27th ISDEIV, Suzhou, China. – 2016. – V. 1. – P. 57–59.
4. Anders A. // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – P. 969–981.

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Земсков Юрий Александрович, мл. науч. сотр. лаб. физической электроники, e-mail: zemskov@iep.uran.ru;

Уйманов Игорь Владимирович, к.ф.-м.н., зам. зав. лаб. физической электроники.

Yu.A. ZEMSKOV, I.V. UIMANOV

INVESTIGATION OF AVERAGE CHARGE STATE OF COPPER IONS IN THE LOW-CURRENT VACUUM ARC PLASMA AT DIFFERENT VALUES OF DISCHARGE CURRENT

The dependence of the average charge state of copper ions on the arc current value was investigated. The experiment was carried out in the range of discharge currents from 1.8 to 40 A. As opposed to the previous study, quasi-rectangle current pulses formed by a LC line were used. Therefore the estimation of the actual current value was more accurate. Pulse duration was about 2 μ s. The pulsed electrostatic gate was used to exclude from analysis the plasma flux formed at the ignition mode of the discharge. The charge composition of ions was obtained via the Thomson spectrometer with automated recording and processing of spectrograms. There was obtained the dependence of average charge state of copper ions on the value of discharge current. The average charge of copper ions significantly decreased with the arc current decreasing from the tens of amperes to the minimum spot current for copper. And there was shown that the arc current value, and therefore the quantity of simultaneously operating emission centers is the one of the basic factors influencing on the charge composition of the vacuum arc plasma.

Keywords: vacuum arc, average charge state, copper, arc current.

УДК: 537.52

Ю.А. ЗЕМСКОВ, И.В. УЙМАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСС-ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ПОТОКА ИОНОВ ВАКУУМНОЙ ДУГИ НА КАТОДЕ ИЗ CuCr*

При помощи спектрометра Томсона с автоматической регистрацией и анализом сигнала исследована зависимость масс-зарядового состава потока ионов катодного материала вакуумной дуги с катодом из CuCr от величины тока разряда. Дуга микросекундной длительности создавалась в миллиметровом промежутке между катодом из CuCr и медным анодом в условиях высокого вакуума. Ток дуги изменялся в диапазоне единиц – десятков ампер. Обнаружено увеличение доли ионов хрома и уменьшение доли ионов меди с ростом величины тока вакуумной дуги.

Ключевые слова: вакуумная дуга, ионы, состав плазмы, медь, хром, CuCr, ток дуги.

Введение

Широкое применение медно-хромовых композитов CuCr в сильноточных вакуумных прерывателях делает необходимым подробное изучение особенностей горения вакуумной дуги на подобных электродах сложного состава. В частности, слабоизученными остаются особенности формирования взрывоэмиссионных центров на таких электродах. Такие данные важны для моделирования дуговых процессов в ходе разработки и усовершенствования электротехнических устройств. Кроме того, они могут быть полезными для решения фундаментальной проблемы изучения функционирования катодного пятна вакуумного разряда, поскольку различие термодинамических, ионизационных и др. свойств материалов композита, влияющих на работу взрывоэмиссионного центра, может отражаться на сравнительно легко наблюдаемых параметрах разряда, таких, как состав разрядной плазмы. Компонентный состав ионного потока плазмы дуги позволяет сделать оценку удельной эрозии компонентов электродов сложного состава. В настоящий момент есть исследования, показывающие соответствие ионного состава плазмы элементному составу катода из CuCr при токах дуги около 500 А [1]. Есть также исследования слаботочных дуг, демонстрирующие преимущественную привязку катодного пятна к зернам хрома на электродах из CuCr с крупными зернами и отсутствие такой привязки в случае зерен нанометрического размера [2, 3]. Попытка получить зависимость состава ионного потока из катодного пятна на композитном электроде от величины тока дуги в диапазоне единиц – десятков ампер предпринята в настоящей работе.

Экспериментальная установка

Источником питания вакуумной дуги служила LC-линия из 12 звеньев с конденсатором емкостью 1 нФ и соленоидом с индуктивностью около 4 мкГн в каждой катушке. Эффективная длина получаемого квазипрямоугольного импульса составляла около 2 мкс. Ток дугового разряда варьировался при помощи ограничивающего резистора. Сопротивление резистора изменялось от десятков ом до единиц килоом. Пример осциллограммы импульса тока при ограничивающем сопротивлении 75 Ом приведен на рис. 1.

Схема источника плазмы приведена на рис. 2. Катод был выполнен из электротехнического материала CuCr30. Полый анод объемом около 300 см³ имел дисковый вход, выполненный из меди, расположенный на расстоянии 0.7 мм от катода. В этом промежутке находились и игольчатые электроды поджига, изготовленные из вольфрама. Расстояние между ними и катодом составляло около 100 мкм. Запуск дуги осуществлялся при помощи плазмы из поджигающего разрядника. В момент прихода импульса LC-линии на катод, напряжение на поджигающем промежутке становилось выше пробойного и запускался разряд вспомогательного конденсатора емкостью 250 пФ. Ионы плазмы дугового разряда ускорялись в промежутке между выходной сеткой полого анода,

* The work was performed as part of State Task No. 0389-2015-0026, was supported in part by RFBR Grant Nos. 16-08-01099, 17-02-00346, 17-08-01282, 18-08-00547, by RAS Program Project No. 11 and UB RAS Program Project No. 18-2-2-16.

находящегося под потенциалом 3 кВ относительно земли, и заземленной сеткой. После этого они попадали через коллиматор в спектрометр Томсона.

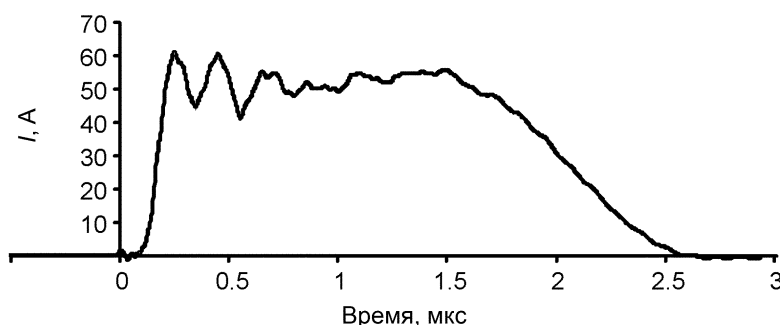


Рис. 1. Осциллограмма тока дуги, полученная интегрированием сигнала индуктивного датчика

Исследование масс-зарядового состава проводилось при помощи усовершенствованного спектрометра Томсона с автоматической регистрацией и цифровым анализом сигналов. Методика количественной оценки была основана на суммировании интенсивности свечения люминофора в областях, соответствующих отклонению в полях спектрометра выбранных компонент ионного потока с различными отношениями массы к заряду (M/Z). Более подробно методика описана в работе [4]. Суммирование проводилось по кадру, полученному ССД-матрицей камеры, при этом уровень фоновых шумов матрицы вычитался из уровня сигнала. Поскольку ионы меди и хрома имеют достаточно близкие отношения M/Z , то для повышения разрешающей способности спектрометра в диапазоне M/Z от 10 до 70 были выбраны такие параметры полевой развертки, что ионы с $M/Z < 10$ оказались вне детектора частиц. Поэтому ионы загрязняющих материалов в анализ не включались. Из анализа исключались также ионы Cu^{4+} , так как их сигнал невозможно выделить из сигнала ионов кислорода, у которых такое же значение $M/Z = 16$. Но поскольку в данном эксперименте даже доля ионов Cu^{3+} в суммарном потоке ионов катодного материала не превышала 1,5 %, вклад ионов Cu^{4+} был бы совсем незначительным.

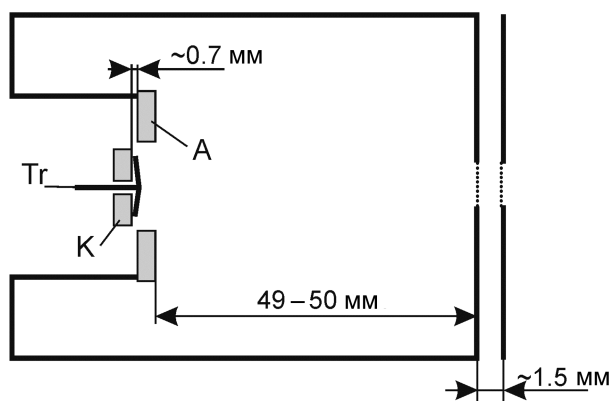


Рис. 2. Схема дугового источника плазмы с электростатическим узлом отбора ионов

Эксперимент проводился при токах дуги от 2 до 80 А. Стартовое значение тока было выбрано наименьшим, чтобы снизить влияние эрозии на выбор точки привязки дуги в режиме единичных эмиссионных центров. Ток дуги от серии к серии запусков изменялся дискретно и принимал значения 2, 4, 8, 16, 30, 50, 80 А. При каждом значении тока дуги было получено от 70 до 100 кадров. За исключением последней точки при 80 А, когда, по-видимому, эрозия поджигающего электрода привела к прекращению запуска разрядника и удалось получить только 10 кадров. Приведенные ниже экспериментальные данные являются результатами усреднения по полученным кадрам.

Результаты

Соотношения ионов меди и хрома в зарегистрированном потоке ионов при различных значениях тока дуги приведены на рис. 3. За 100 % принята суммарная интенсивность сигналов всех ионов хрома и меди (с кратностью ионизации 1–3 для меди и 1–4 для хрома) для усредненного кадра.

Заметно, что при малых токах соотношение суммарных интенсивностей сигналов ионов меди и хрома практически соответствует соотношению этих компонент в материале образца. При увеличении тока разряда доля ионов меди в потоке плазмы снижается, а доля хрома растет.

В случае же преимущественного горения слаботочной дуги на зернах хрома ожидалось получить подавляющий перевес ионов хрома в потоке плазмы при токах дуги 2–8 А. Возможное влияние диэлектрических загрязнений на поверхности катода должно было снизиться за счет многократного запуска дуги (более 600 имп.) на ограниченной площади поверхности катода (единицы кв. мм).

Полученные данные плохо согласуются как с исследованиями [2, 3], так и с исследованием [1]. Это может быть вызвано особенностями конкретного образца катода, но скорее всего свидетельствует о большей сложности процессов зажигания дуги на композитном электроде, чем предполагалось в начале исследования. Данный вопрос требует дальнейшего изучения.

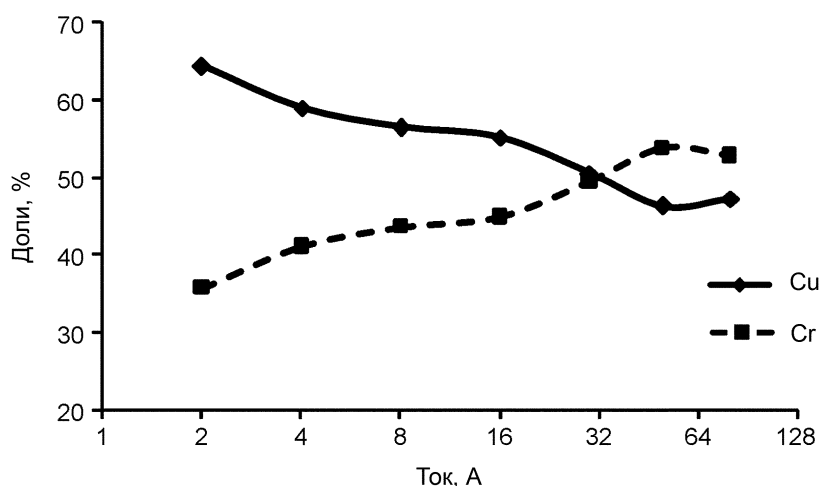


Рис. 3. Суммарные доли ионов меди и хрома в зарегистрированном потоке ионов катодного материала в зависимости от величины тока дуги

Вывод

Получена зависимость соотношения ионов меди и хрома в плазме дугового разряда на электроде из CuCr30 от тока дуги в диапазоне 2–80 А. Полученный результат не подтвердил однозначное преимущество зажигания катодных пятен при малых токах на зернах хрома. Противоречия с результатами других исследователей указывают на необходимость более детального изучения проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolaev A. G. et al // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 213303.
2. Yang Z. et al. // Vacuum. – 2006. – V. 81. – P. 545–549.
3. Yang Z. et al. // Phys. Lett. A. – 2006. – V. 353. – P. 98–100.
4. Zemskov Yu. A. and Uimanov I. V. // Proc. 27th ISDEIV, Suzhou, China. – 2016. – V. 1. – P. 368–370.

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

*Yu.A. ZEMSKOV, I.V. UIMANOV***INVESTIGATION OF THE MASS-CHARGE COMPOSITION OF ION FLUX FROM THE PLASMA OF THE VACUUM ARC DISCHARGE ON CuCr CATHODE**

Mass-charge composition of ion flux from the CuCr cathode of low current vacuum arc was obtained via the Thomson spectrometer with automated recording and processing of spectrograms. The microsecond arc was ignited in high vacuum conditions between the CuCr cathode and the copper anode. The arc current was varied in the range from units to tens of amperes. There were obtained data on the ion flux composition at different values of the discharge current for copper and chromium ions. Contrary to the expected behavior, the part of chromium ions was low near the threshold current value. And the part increased with arc current up to 55% at the current value of 40–80 A. Thus the obtained result can't confirm a primary ignition of the vacuum arc on the chromium grains at the discharge currents below 10 A.

Keywords: *vacuum arc, ions, plasma composition, copper, chromium, CuCr, arc current.*

УДК 533.9.08

В.А. СЕМЕНОВ, В.О. ОСКИРКО, А.А. СОЛОВЬЕВ, С.В. РАБОТКИН, И.В. ИОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЖИМАХ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ DC, HIPIMS И ГИБРИДНОМ РЕЖИМЕ DC+HIPIMS*

Проведены экспериментальные исследования параметров плазмы магнетронного разряда и оптического излучения из плазмы в режиме на постоянном токе (DC), сильноточном режиме (HIPIMS) и гибридном (DC+HIPIMS) режиме для медного катода диаметром 100 мм. Гибридный режим работы магнетронной распылительной системы осуществлялся при помощи блока согласования двух источников питания APEL-M-5HIPIMS и APEL-M-5PDC. Результаты экспериментов показали, что концентрация плазмы на расстоянии 120 мм от катода имеет максимальные значения ($1.25 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) в режиме HIPIMS на частоте 100 Гц при разрядном токе 300 А. Измерение спектров оптического излучения для медного катода в аргоновой плазме показало, что при одной и той же средней мощности разряда (500 Вт) интенсивность линий ионов меди в сильноточном и гибридном режимах больше, чем в DC-режиме, в 3 и 1.5 раза соответственно.

Ключевые слова: *сильноточное импульсное магнетронное распыление, DC+HIPIMS, характеристики плазмы.*

Введение

Сильноточный режим магнетронного разряда (HIPIMS) реализуется в случае приложения к распыляемому катоду сильноточных импульсов длительностью десятки или сотни микросекунд с частотой от нескольких герц до килогерц. В таком разряде максимальная плотность мощности в течение импульса может достигать 3 кВт/см^2 при небольшой средней мощности. HIPIMS позволяет получать плазму, в которой степень ионизации распыленного вещества может достигать 90 % [1]. Впервые этот режим магнетронного распыления был описан Кузнецовым и др. в 1999 г. [2]. Плотность плазмы при HIPIMS может превышать значения, характерные для магнетронного разряда на постоянном токе (DC) на три порядка и достигать 10^{13} см^{-3} [3]. Такая высокая плотность плазмы приводит к ионизации распыленного материала, что, в свою очередь, приводит к более высокой плотности потока ионов на подложку. Это позволяет получать покрытия с уникальными структурными, оптическими и другими свойствами. Недостатком данного метода является снижение скорости осаждения покрытий по сравнению с DC-режимом. Причиной этому является притяжение ионизированного распыленного материала назад к катоду [4]. Чем больше степень ионизации распыленного материала, тем меньше скорость осаждения покрытий. Недостатком распыления в DC-режиме является качество формируемых покрытий, которые имеют недостаточную плотность из-за низкой концентрации плазмы (10^9 – 10^{10} см^{-3}).

Для формирования качественных покрытий без снижения скорости их осаждения предлагается комбинирование DC-режима и импульсного сильноточного режима (DC+HIPIMS) [5]. Результирующие свойства пленок, осажденных данным методом, представляют собой комбинацию свойств пленок, нанесенных в DC- и HIPIMS-режимах [6].

Целью данной работы было изучение параметров плазмы и оптического излучения из плазмы в гибридном режиме DC+HIPIMS, в котором сильноточные импульсы накладываются на постоянный ток. Исследованы параметры плазмы и оптического излучения в различных режимах магнетронного распыления.

Экспериментальная установка и методика исследований

Эксперименты были проведены на установке для магнетронного осаждения покрытий ННВ-6. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В состав установки входит несбалансированная магнетронная распылительная система (МРС) APEL-MRE-100 с круглым плоским Сu-катодом диаметром 100 мм. Внутренние стенки камеры выполняют функцию анода в газоразрядной системе. В качестве рабочего газа использовался аргон, рабочее давление в камере во время

* Работа выполнена в рамках госзадания ИСЭ СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-32-00179.

эксперимента поддерживалось на уровне 0.2 Па. Для реализации HIPIMS-режима использовался импульсный источник электропитания APEL-M-5HIPIMS, обеспечивающий среднюю выходную мощность до 5 кВт и напряжение в диапазоне от 300 до 1000 В. Для возбуждения магнетронного разряда в DC-режиме использовался источник электропитания APEL-M-5PDC, обеспечивающий среднюю выходную мощность до 5 кВт, напряжение в диапазоне от 300 до 650 В. Гибридный режим горения разряда (DC+HIPIMS) обеспечивался при помощи блока согласования. Для определения параметров плазмы использовался зонд Ленгмюра, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром 0.7 мм и длиной рабочей поверхности 5 мм. Зонд располагался на расстоянии 120 мм от поверхности катода. Для снятия зондовых характеристик использовался лабораторный источник постоянного напряжения Б5-50 (ИПН), который обеспечивал электрический потенциал смещения зонда от -100 до $+100$ В. Параметры оптического излучения были получены при помощи спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048 с волновым диапазоном измерений от 200 до 750 нм. Основными параметрами, которые изменялись в ходе экспериментов, были импульсный ток сильно-точного магнетронного разряда, частота формирования импульсов, средняя мощность DC-разряда в гибридном режиме HIPIMS+DC. При этом суммарная средняя мощность разряда и длительность сильноточных импульсов оставались неизменными – 500 Вт и 100 мкс соответственно. Амплитуда импульсов тока изменялась в диапазоне от 20 до 300 А, а частота следования импульсов составляла 100 и 500 Гц.

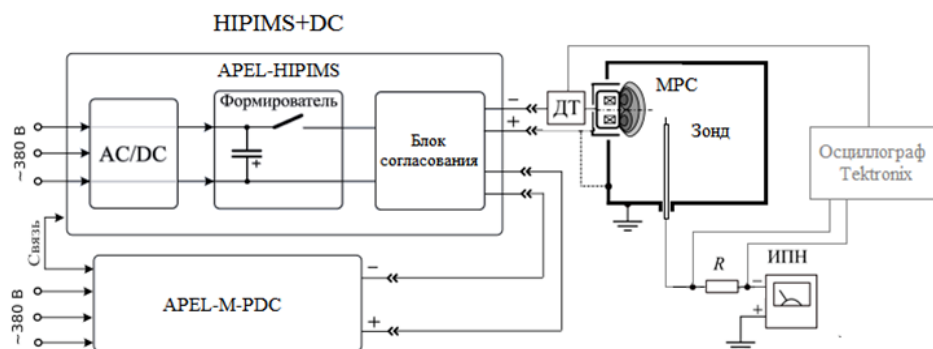


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения параметров плазмы в режимах DC, HIPIMS и DC+HIPIMS

Результаты экспериментов и их обсуждение

В ходе экспериментов были получены серии осциллограмм импульсов разрядного тока и тока на зонд с различным напряжением смещения зонда. На рис. 2, а приведена осциллограмма разрядного тока, полученная в режиме HIPIMS со средней мощностью 500 Вт и частотой следования импульсов 100 Гц, а также осциллограмма импульса ионного тока на зонд при напряжении смещения -80 В. Схематически показан импульс напряжения отрицательной полярности длительностью 100 мкс, формируемый источником питания. На протяжении всей длительности импульса напряжения (от 0 до 100 мкс) происходит нарастание разрядного тока. В промежутке времени от 0 до 50 мкс разрядный ток растет со скоростью 2 А/мкс. С увеличением разрядного тока увеличивается интенсивность распыления катода, атомы рабочего газа (Ar) замещаются атомами распыленного материала (Cu). Поскольку атомы меди обладают более низким потенциалом ионизации, чем атомы аргона, происходит увеличение скорости роста разрядного тока в два раза в интервале времени от 50 до 100 мкс [7]. После окончания импульса напряжения следует длительный (порядка 25 мкс) спад разрядного тока, который обусловлен энергией, запасенной в паразитной индуктивности соединительных проводов, и высокой проводимостью разрядного промежутка. Увеличение разрядного тока на катоде магнетрона приводит к увеличению концентрации плазмы в разрядном промежутке.

На рис. 2, б приведены зондовые характеристики для различных режимов работы магнетрона. Для всех сильноточных режимов зондовые характеристики построены в момент времени $t = 123$ мкс (рис. 2, а), т.е. при максимальном токе на зонд. Как видно из рис. 2, б, наибольший электронный ток на зонд был получен в режиме HIPIMS 500 Вт на частоте 100 Гц. В этом режиме величина разрядного тока составляла 300 А (рис. 2, а). Из анализа зондовых характеристик были

получены значения плавающего потенциала, потенциала плазмы, электронной температуры (таблица). Плавающий потенциал U_f определялся как потенциал зонда относительно плазмы, при котором ток на зонд равен нулю. Потенциал плазмы U_p определяется условием $d^2 i_3(U_p)/dU_3^2 = 0$.

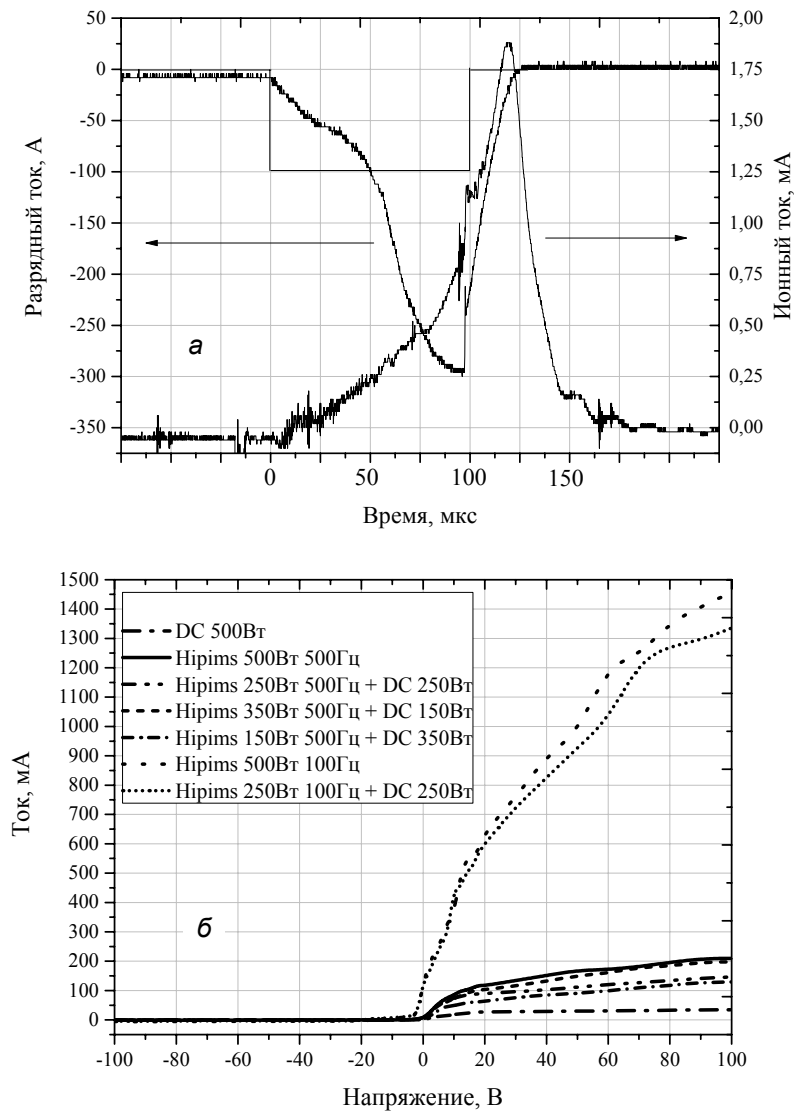


Рис. 2. Осциллограмма разрядного тока и ионного тока на зонд при напряжении смещения -80 В в режиме HIPIMS 500 Вт, 100 Гц (а). Зондовые характеристики для различных режимов работы магнетрона (б)

Температура электронов определялась по углу наклона характеристики в полулогарифмическом масштабе в круто падающей ее части [8]:

$$T_e = \frac{\Delta \ln I}{\Delta U} . \quad (1)$$

Из полученных данных вычислялась концентрация плазмы по формуле Боме[8]:

$$I_i = C e n_e S_p \sqrt{\frac{2kT_e}{M}} , \quad (2)$$

где I_i – ионный ток насыщения; C – уточненная константа для цилиндрического зонда Ленгмюра ($C = 0.4$); e – заряд электрона; S_p – рабочая площадь поверхности зонда; k – постоянная Больцмана; T_e – электронная температура; M – масса иона.

В таблице приведены основные параметры плазмы для всех режимов. Наиболее интересными являются два режима – сильнооточный (HIPIMS 500 Вт, 100 Гц) и гибридный (HIPIMS 250 Вт, 100 Гц + DC 250 Вт). В них достигается наибольшая концентрация плазмы.

Параметры плазмы в различных режимах

Режим	Ток разряда, I_{dmax} , А	Плавающий потенциал U_{fl} , В	Потенциал плазмы U_p , В	Температура электронов T_e , эВ	Концентрация плазмы n_0 , см ⁻³
DC 500 Вт	1.4	-6.9	2.7	0.67	$6.70 \cdot 10^{10}$
HIPIMS 500 Вт, 500 Гц	23	-9.1	6.4	2.4	$5.63 \cdot 10^{11}$
HIPIMS 350 Вт, 500 Гц + DC 150 Вт	19	-14.5	6.2	2.3	$4.68 \cdot 10^{11}$
HIPIMS 250 Вт, 500 Гц + DC 250 Вт	15	-14.7	6.7	1.8	$6.50 \cdot 10^{11}$
HIPIMS 150 Вт, 500 Гц + DC 350 Вт	9	-7.8	6.7	1.4	$4.59 \cdot 10^{11}$
HIPIMS 500 Вт, 100 Гц	300	-7	16	–	$1.25 \cdot 10^{12}$
HIPIMS 250 Вт, 100 Гц + DC 250 Вт	280	-16	15.5	–	$1 \cdot 10^{12}$

В данных режимах наблюдалось два характерных участка на зависимости $\ln I$ от U , что свидетельствует о наличии двух групп электронов в плазме, обладающих различной средней температурой. Для них были построены зависимости концентрации плазмы от времени (рис. 3, а). Вертикальными линиями обозначены моменты начала (0 мкс) и конца (100 мкс) сильнооточного импульса. При этом максимум концентрации плазмы достигается через 25 мкс после окончания сильнооточного импульса. Максимум концентрации плазмы совпадает с максимумом тока на зонд.

Спектры оптического излучения из плазмы для различных режимов распыления приведены на рис. 3, б. При одной и той же средней мощности интенсивность линий ионов меди в режиме HIPIMS 500 Вт, 100 Гц в 3 раза выше, чем в DC-режиме. В гибридном режиме HIPIMS 250 Вт, 100 Гц + DC 250 Вт интенсивность увеличивается в полтора раза. При этом и в гибридном, и в сильнооточном режимах появляются линии однозарядных ионов меди на длинах волн 334.9 и 352.7 нм. В режиме DC на указанных длинах волн линии ионов меди отсутствуют.

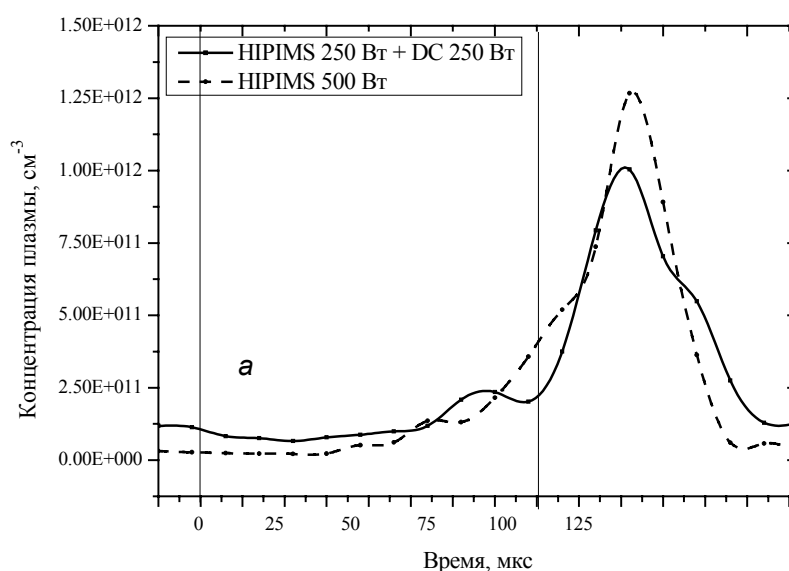


Рис. 3. Концентрация плазмы в зависимости от времени для режимов HIPIMS 500 Вт, 100 Гц и HIPIMS 250 Вт, 100 Гц + DC 250 Вт (а). Спектры оптического излучения магнетронного разряда в различных режимах распыления (б) (см. также с. 57)

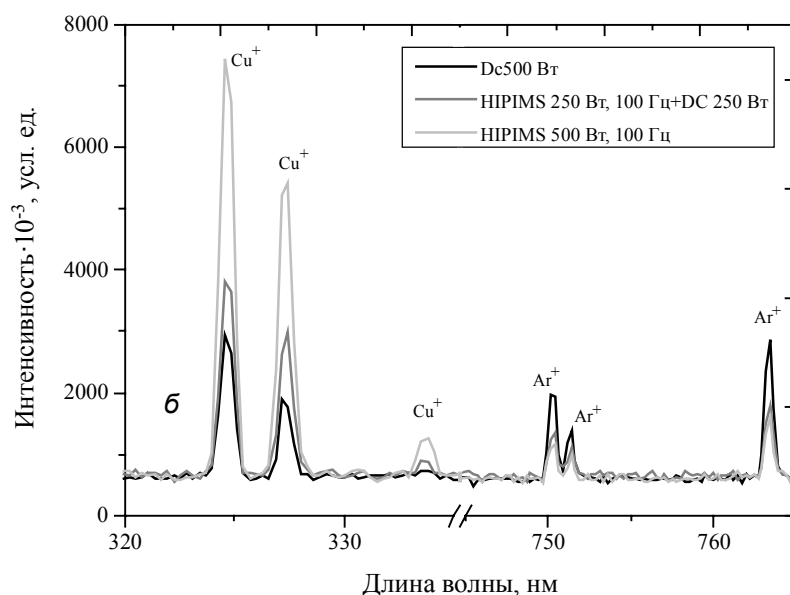


Рис. 3. Окончание

Заключение

Результаты экспериментов показали, что в режиме HIPIMS на частоте 100 Гц при разрядном токе 300 А концентрация плазмы максимальна ($1.25 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Максимум концентрации плазмы на расстоянии 120 мм от катода достигается через 25 мкс после окончания сильноточного импульса. С увеличением разрядного тока в плазме увеличивается количество ионов меди, а количество ионов рабочего газа (Ar) уменьшается. При одной и той же средней мощности интенсивность линий однозарядных ионов меди в оптическом спектре плазмы в сильноточном и гибридном режимах больше, чем в DC режиме, в 3 и 1.5 раза соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bugaev S.P., Koval N.N., Sochugov N.S., and Zarharov A.N. // Proc. XVII Intern. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – Berkeley, USA, 1996. – P. 1074–1076.
2. Kouznetsov V., Macák K., Schneider J.M., et al. // Surf. Coat. Technol. – 1999. – No. 122. – P. 290.
3. Odivanova A.N., Sochugov N.S., Oskomov K.V., and Podkovyrov V.G. // Plasma Phys. Rep. – 2011. – No. 37(3). – P. 239–243.
4. Christie D.J. // J. Vac. Sci. Technol. – 2005. – No. 23. – P. 330.
5. Bobzin K., Brogelmann T., Kruppe N.C., and Engels M. // Thin Solid Films. – 2016. – No. 620. – P. 188–196.
6. Hashmi S. Comprehensive Materials Processing. – Elsevier, 2014. – No. 4. – P. 5634.
7. Семенов В.А., Оскирко В.О., Соловьев А.А., Работкин С.В. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9/3. – С. 284–289.
8. Методы исследования плазмы / под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Мир, 1971. – 552 с.

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Семенов Вячеслав Аркадьевич, инженер, e-mail: semenofvjacheslav@gmail.com;

Оскирко Владимир Олегович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: oskirkovo@gmail.com;

Соловьев Андрей Александрович, к.т.н., зав. лаб. прикладной электроники, e-mail: andrewsol@gmail.com;

Работкин Сергей Викторович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: robotkin@yandex.ru;

Ионов Игорь Вячеславович, инженер, e-mail: ionovigor@gmail.com.

V.A. SEMENOV, V.O. OSKIRKO, A.A. SOLOVYEV, S.V. RABOTKIN, I.V. IONOV

STUDY OF PLASMA PARAMETERS AND OPTICAL EMISSION IN DC, HIPIMS AND HYBRID DC + HIPIMS MODES OF MAGNETRON SPUTTERING

Experimental studies of the parameters of the plasma of a magnetron discharge and optical radiation from plasma in the regime of direct current (DC), high-current mode (HIPIMS), and hybrid (DC + HIPIMS) mode for a copper cathode 100 mm in diameter were carried out. The hybrid mode of operation of the magnetron sputtering system was carried out by means of a matching unit of two power supplies APEL-M-5HIPIMS and APEL-M-5PDC. The results of the experiments showed that the plasma concentration at a distance of 120 mm from the cathode has maximum values $1.25 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) in the HIPIMS regime at a frequency of 100 Hz with a discharge current of 300 A. Measurement of the optical emission spectra for a copper cathode in an argon plasma showed, that at the same average discharge power (500 W), the intensity of the copper ion lines in the high-current and hybrid modes is 3 and 1.5 times, respectively, more than in the DC regime.

Keywords: HIPIMS, DC+HIPIMS, plasma characteristics.

УДК 621.384

А.Г. НИКОЛАЕВ¹, Е.М. ОКС^{1,2}, Г.Ю. ЮШКОВ¹, В.П. ФРОЛОВА^{1,2}**ГЕНЕРАЦИЯ МНОГОЗАРЯДНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ КОРОТКОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ***

Многозарядные пучки ионов тяжелых металлов находят применение как при проведении фундаментальных исследований ядерной и атомной физики, так и при решении прикладных задач, таких, как модификация поверхности ионами. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по генерации пучков многозарядных ионов тяжелых металлов на основе плазмы сильноточной вакуумной дуги короткой длительности импульса. При длительностях импульса ионного пучка уровня 1 мкс и амплитуде тока в импульсе сотни миллиампер при ускоряющих напряжениях до 60 кВ получены пучки ионов со средними зарядовыми состояниями ионов вплоть до 10+. Рассмотрены вопросы увеличения длительности импульса и стабильности параметров таких ионных пучков.

Ключевые слова: плазма, вакуумная дуга, многозарядные ионы, ионы тяжелых металлов, ионный пучок.

Введение

На протяжении ряда последних лет интерес к исследованию вакуумной дуги связан с формированием на её основе сильноточных пучков многозарядных ионов металлов [1–3]. Генерация плазмы в вакуумной дуге осуществляется в катодных пятнах [4], которые представляют собой квазистационарные плазменные образования микронных размеров на поверхности катода. Без специальных мер для повышения зарядовых состояний ионов, при амплитуде импульса тока дуги в сотни ампер, его длительности более десятков микросекунд и давлении остаточного газа ниже единиц 10^{-4} Па, средняя зарядность ионов плазмы материала катода и соответственно сформированного на её основе ионного пучка, $\langle Q_i \rangle$ находится в пределах от 1+ для лития и углерода до 3.2+ для урана [5, 6]. Повышение зарядовых состояний ионов плазмы вакуумной дуги позволяет обеспечить увеличение энергии ионов в извлекаемом пучке без соответствующего повышения ускоряющего напряжения. Это расширяет технологические возможности ионных источников при решении задач ионно-пучковой модификации свойств поверхности.

Для повышения зарядовых состояний ионов пучка, формируемого на основе плазмы вакуумной дуги, были применены различные методы: создание в катодной области вакуумной дуги магнитного поля уровня 1 Тл [7–9]; использование дополнительного импульса тока длительностью около 10 мкс и амплитудой до 1 кА, приложенного к промежутку вакуумной дуги [10, 11]; инжекция в плазму вакуумной дуги пучка электронов с энергией 20 кэВ и импульсным током в десятки ампер [12, 13]; нагрев плазмы дуги импульсом мощного микроволнового излучения гиротрона в открытых магнитных ловушках типа пробкотрон [14, 15]; реализация сильноточного вакуумного дугового разряда длительностью в единицы микросекунд с током единицы килоампер [16–19]. Сравнение этих методов увеличения зарядовых состояний ионов на примере двух материалов катода вакуумной дуги: висмута и платины, представлено в таблице.

Сравнение методов повышения зарядовых состояний пучка ионов тяжелых металлов

Метод	Ионы	$\langle Q_i \rangle$	Q_{imax}	Литература
Обычная дуга (200 А, 250 мкс, измерения на 150 мкс импульса)	Bi	1.2+	2+	[6]
	Pt	2.1+	3+	[5]
Дополнительный импульс тока дуги	Pt	2.5	4+	[11]
Сильное магнитное поле в катодной области разряда	Bi	2.7+	4+	[9]
Инжекция в плазму дуги электронного пучка	Bi	3.5	7+	[12]
Нагрев плазмы СВЧ-излучением гиротрона	Pt	7.1+	10+	[15]
Сильноточная дуга короткой длительности	Bi	12.6+	17+	[19]

* Работа поддержана РФФИ в рамках проекта № 17-08-00133-а.

Максимальные зарядовые состояния ионов тяжелых металлов были достигнуты при использовании сильноточного вакуумного дугового разряда короткой длительности [18, 19]. Достоинством этого метода является техническая простота его реализации. К недостаткам метода относят, прежде всего, низкую стабильность импульсов разряда и их короткую длительность. Настоящая работа посвящена увеличению зарядовых состояний ионов пучка, формируемого на основе сильноточной дуги короткой длительности, применительно к пучкам ионов тяжелых металлов.

Разрядная система ионного источника на основе сильноточной дуги короткой длительности

Конструкция разрядной системы ионного источника, используемой в экспериментах, представлена на рис. 1, а. Вакуумный дуговой разряд между катодом и анодом с импульсным током в единицы килоампер и длительностью уровня микросекунды инициируется вспомогательным разрядом по поверхности керамики, охватывающей катод. При горении вакуумной дуги поток плазмы ионизованного материала катода, эмитированный катодными пятнами на его торцевой поверхности, заполняет анодную полость. Отбор ионов и формирование ионного пучка осуществляется при приложении ускоряющего напряжения между сетками ускоряющей системы. В дальнейшем масс-зарядовый состав ионного пучка измеряется при помощи времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) [20]. Типичные импульсы тока вакуумной дуги и тока пучка ионов висмута (здесь и далее для удобства сопоставления результатов приводятся данные для этого материала катода) представлены на рис. 1, б.

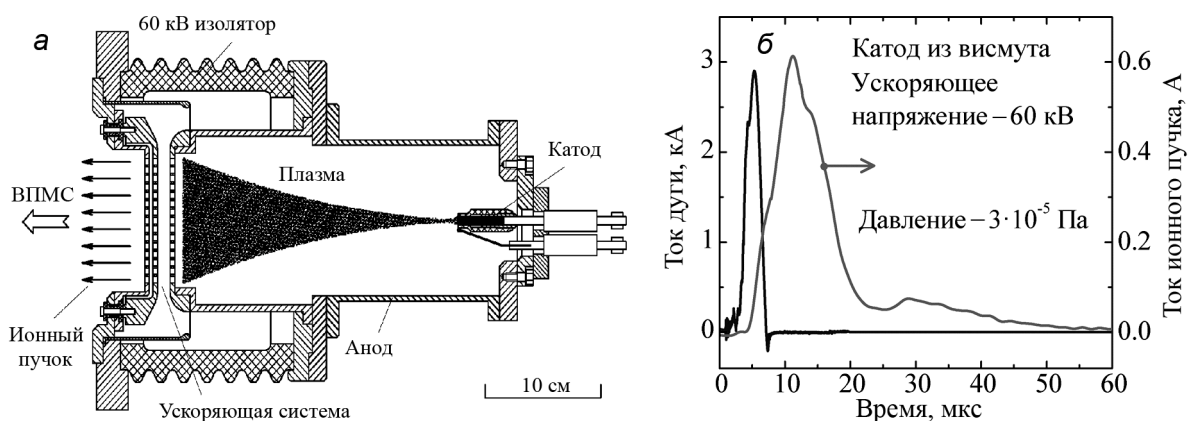


Рис. 1. Вакуумный дуговой ионный источник на основе сильноточной дуги с короткой длительностью импульса (а); токи разряда и пучка ионов висмута (б)

Методы увеличения длительности ионного пучка

Для представленного на рис. 1, б импульса ионного тока расстояние между катодом и плазменной (эмиссионной) сеткой ускоряющей системы составляло 14 см. Вследствие «разброса» ионов по скоростям движения в плазме разряда, длительность импульса тока ионного пучка существенно больше, чем тока дуги: ширина на полувысоте импульсов составляет 8.5 и 2.5 мкс соответственно. Увеличение расстояния между катодом и плазменной сеткой в 2.5 раза пропорционально увеличивало длительность импульса тока ионного пучка. Таким образом, увеличение длительности импульса тока пучка может быть достигнуто путем увеличения расстояния между катодом и плазменной сеткой. Так, при расстоянии между этими электродами около 150 см длительность импульса ионного пучка составит около 100 мкс. Для предотвращения деградации зарядового состава ионного пучка, вследствие перезарядки многозарядных ионов на нейтралах остаточного газа, в этом случае потребуется понизить остаточное давление на порядок величины. Однако при современном уровне развитии вакуумной техники это является технически решаемой проблемой. Достаточная плотность плазмы в области эмиссии в случае увеличения расстояния между катодом и плазменной сеткой может быть обеспечена транспортировкой потока плазмы в протяженной плазменной линзе с относительно слабым магнитным полем, используемой для фокусировки плазмы дуги [21].

Другим методом увеличения длительности импульса тока ионного пучка является использование многокатодных систем с общим анодом. Так, разрядная система с 10 одинаковыми катодами, «срабатывающими» последовательно, способна обеспечить генерацию ионного пучка с суммарной длительностью импульса около 100 мкс. Поскольку горение разряда на одном катоде осуществляется при разряде одного низкоиндуктивного конденсатора, а все конденсаторы многокатодной системы могут заряжаться от общего источника питания, вся система питания может быть достаточно компактной. Такой подход к увеличению длительности импульса не является экзотическим. Например, система с несколькими катодами, выполненными из различных металлов, катодные пятна на которых инициируются в течение последовательных импульсов, использовалась для генерации многокомпонентных пучков ионов металлов в работах [22, 23].

Стабильность генерации пучка многозарядных ионов

Повторяемость импульсов тока ионного пучка зависит от стабильности импульсов тока разряда. После тренировки разрядной системы примерно 100 разрядными импульсами изменение амплитуды тока разряда от импульса к импульсу, как правило, не превышало 15 %. Примерно такая же стабильность амплитуды тока ионного пучка наблюдается при работе ионного источника. Таким образом, стабильность генерации ионного пучка от импульса к импульсу, в случае генерации многозарядных ионов тяжелых металлов, находится на удовлетворительном уровне и сравнима с флуктуациями тока, вызванными перемещением катодных пятен по поверхности катода вакуумного дугового ионного источника.

Более важным моментом при генерации многозарядных ионов является повторяемость зарядности ионного пучка в течение работы ионного источника. На рис. 2, а представлены масс-зарядовые спектры ионного пучка, измеренные для четырех последовательных импульсов тока дуги в случае использования катода из висмута. На каждом из приведенных спектров присутствовали ионы с зарядовыми состояниями от Bi^{6+} до Bi^{11+} . Минимальное зарядовое состояние ионов на представленных спектрах составляло Bi^{5+} , а максимальное – Bi^{12+} . Наиболее вероятное зарядовое состояние ионов висмута для каждого из приведенных масс-зарядовых спектров было одинаковым – Bi^{7+} . Среднее зарядовое состояние ионов для спектров $\langle Q_i \rangle$ находилось в пределах от 6.9+ до 7.6+, т.е. разброс $\langle Q_i \rangle$ составляет около 10 %. Относительно невысокие значения $\langle Q_i \rangle$ на спектрах рис. 2, а связаны с более высокой длительностью импульса и давлением остаточного газа, при которых были проведены эти измерения.

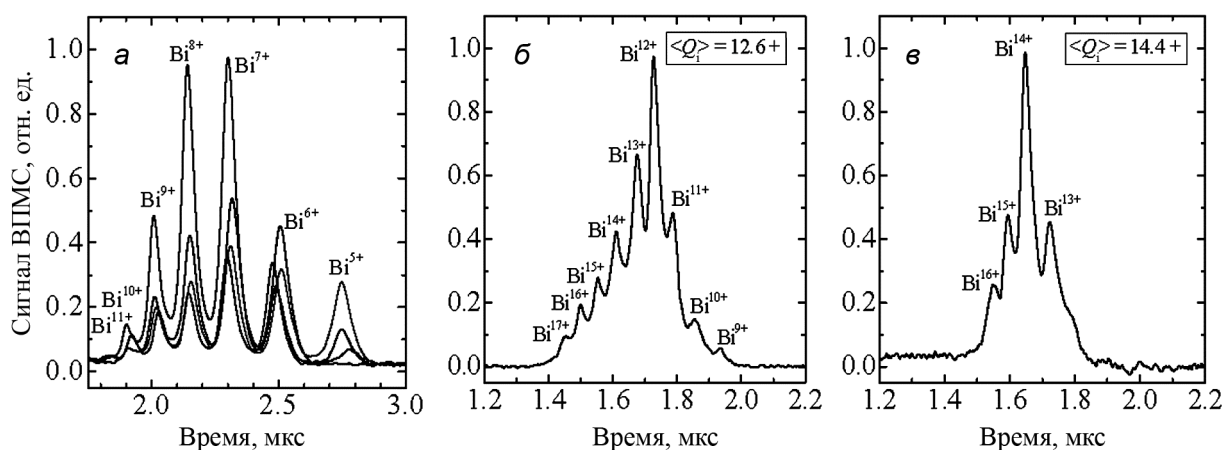


Рис. 2. Масс-зарядовые спектры ионного пучка: для 4 последовательных импульсов дуги при амплитуде импульса тока 3 кА, длительности 6 мкс (а), давлении 10^{-4} Па; для импульса – 1 мкс, 3.3 кА, $3 \cdot 10^{-5}$ Па (б); для импульса – 0.7 мкс, 3 кА, $3 \cdot 10^{-5}$ Па (в)

Понижение давления до уровня $2 \cdot 10^{-5}$ Па и сокращение длительности импульса до 1 мкс при экспериментально подобранных оптимальных амплитуде импульса тока разряда и протяженности разрядного промежутка приводило к значительному повышению зарядовых состояний ионов пучка вплоть до рекордных значений Q_{imax} и $\langle Q_i \rangle$, которые для висмута составляли 17+ и 12.6+ соответственно (рис. 2, б). Переход к субмикросекундным длительностям разрядного импульса приводил к сужению ширины спектра ионного пучка, в котором присутствовали ионы от Bi^{13+} до Bi^{16+} , и одновременно к дальнейшему увеличению средней зарядности ионов висмута в пучке до 14.4+

(рис. 2, в). Несмотря на то, что значения максимальной зарядности ионов, представленные на рис. 2, б и в, достигались не в каждом импульсе, средние значения зарядности ионного пучка, превышающие значения 10^+ , регистрировались в каждом импульсе. Достигнутое в этих экспериментах увеличение средней зарядности ионов открывает возможность генерации в ионных источниках с ускоряющим напряжением уровня 100 кВ пучков ионов тяжелых металлов с МэВ-м диапазоном энергии и, тем самым, расширяет их технологические возможности при решении задач ионно-пучковой модификации свойств поверхности.

Заключение

Использование сильноточного вакуумного дугового разряда короткой длительности при найденных оптимальных параметрах разряда приводит к значительному увеличению зарядовых состояний ионов тяжелых металлов в плазме разряда и соответственно в формируемом на основе такой плазмы ионном пучке. Стабильность плазмы разряда достаточна для формирования пучков с высокой энергией ионов и использования таких пучков для решения задач ионно-лучевой модификации поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугаев А.С., Визирь А.В., Гушенец В.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 8. – С. 115–122.
2. Brown I.G. and Oks E.M. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1997. – V. 25. – Iss. 6 – P. 1222–1228.
3. Oks E.M., Yushkov G.Yu., Evans P., et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 1997. – V. 127–128. – P. 782–786.
4. Месяц Г.А. // УФН. – 1995. – Т. 165. – Вып. 6. – С. 601–626.
5. Anders A. // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – Iss. 1. – Pt. B. – P. 969–981.
6. Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю. // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. – Вып. 9. – С. 24–28.
7. Oks E.M., Brown I.G., Dickinson M.R., et al. // J. Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – P. 200–205.
8. Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю. // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. – Вып. 5. – С. 39–43.
9. Oks E.M., Anders A., Brown I., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1996. – V. 24. – P. 1174–1183.
10. Bugaev A.S., Oks E.M., Yushkov G.Yu., et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – V. 71. – P. 701–703.
11. Yushkov G.Yu., Oks E.M., Anders A., et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 8345–8350.
12. Bugaev A., Gushenets V., Yushkov G., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – P. 919–921.
13. Batalin V., Bugaev A., Gushenets V., et al. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – Iss. 5. – P. 2884–2889.
14. Водопьянов А.В., Голубев С.В., Мансфельд Д.А. и др. // ЖТФ. – 2005. – Т. 75. – Вып. 9. – С. 101–105.
15. Водопьянов А.В., Голубев С.В., Мансфельд Д.А. и др. // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – Вып. 20. – С. 44–49.
16. Yushkov G.Yu. and Anders A. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. – Iss. 4. – P. 041502.
17. Yushkov G. and Anders A. // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – Iss. 4. – P. 043303.
18. Yushkov G.Yu., Anders A., Frolova V.P., et al. // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – Iss. 4. – P. 043303.
19. Yushkov G.Yu., Nikolaev A.G., Oks E.M., et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2016. – V. 87. – Iss. 2 – P. 02A905.
20. Bugaev A.S., Vizir A.V., Gushenets V.I., et al. // Laser and Particle Beams. – 2003. – V. 21. – Iss. 2. – P. 139–156.
21. Goncharov A.A., Protsenko I.M., Yushkov G.Y., and Brown I.G. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2000. – V. 28. – Iss. 8. – P. 2238–2246.
22. Арзубов Н.М., Дектярев С.В., Рябчиков А.И. // ПТЭ. – 1991. – № 1. – С. 171–176.
23. Ryabchikov A.I. // Surf. Coat. Technol. – 1997. – V. 96. – Iss. 1. – С. 9–15.

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

Николаев Алексей Геннадьевич, к.т.н., ст. науч. сотр. лаб. плазменных источников, e-mail: nik@opee.hcei.tsc.ru;

Окс Ефим Михайлович, д.т.н., зав. лаб. плазменных источников, зав. каф. физики;

Юшков Георгий Юрьевич, д.т.н., ведущ. науч. сотр. лаб. плазменных источников;

Фролова Валерия Петровна, мл. науч. сотр. лаб. плазменных источников и каф. физики.

A.G. NIKOLAEV¹, E.M. OKS^{1,2}, G.Yu. YUSHKOV¹, V.P. FROLOVA^{1,2}

GENERATION OF BEAMES OF MULTI-CHARGED IONS OF HEAVY METALS BASED ON PLASMA OF SHORT PULSE DURATION VACUUM ARC

Multiply charged beams of heavy metal ions find application both fundamental studies of nuclear and atomic physics, and in solving applied problems, such as modification of the surface by ions. In this paper, we present experimental results on the generation of beams of high charged heavy metal ions on the basis of a plasma of a high-current vacuum arc of short pulse duration. Beams with mean ion charge states of above 10+ are obtained with pulse duration of about 1 μ s and pulse current of hundreds of milliamperes with accelerating voltages up to 60 kV. The problems of increasing the pulse duration and the stability of the ion beam parameters are discussed.

Keywords: *plasma, vacuum arc, multiply charged ions, heavy metal ions, ion beam.*

УДК 621.384.633.5

И.А. ИВАНОВ¹, С.Б. КИСЛИЦИН¹, В.В. АЛЕКСАНДРЕНКО¹, М.В. ЗДОРОВЕЦ¹, М.В. КОЛОБЕРДИН¹, С.Г. КОЗИН¹,
Е.К. САМБАЕВ¹, А.Е. КУРАХМЕДОВ¹, Д.А. МУСТАФИН¹, В.Н. ЛОГИНОВ², С.Л. БОГОМОЛОВ²

ПОЛУЧЕНИЕ ПУЧКОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ НАГРЕВА НА ЭЦР-ИСТОЧНИКЕ ЦИКЛОТРОНА ДЦ-60*

Описаны методы получения пучков ионов металлов на ЭЦР-источнике циклотрона ДЦ-60. Рассматриваются два метода нагрева рабочего вещества, а именно метод прямого введения вещества в плазму и метод нагрева тигля микропечью. С их использованием успешно получены пучки ионов лития, магния, фосфора и кальция.

Ключевые слова: ЭЦР-источник, пучки ионов, ускоритель.

Введение

В настоящее время к ускорителям заряженных частиц предъявляют особые требования по типам ионов, их энергии, интенсивности и другим различным параметрам пучка. Для успешного выполнения ряда научно-технических задач в этих областях науки требуется проводить работы по получению новых типов ионов на ускорителях. Перспективным направлением работ на циклотроне ДЦ-60 [1] является получение пучков ионов металлов.

Получение пучков ионов металлов осуществлялось с использованием двух методов: метода прямого введения вещества в контейнере в ЭЦР-источник и метода нагрева вещества в тигле с использованием микропечи. Их сутью является преобразование агрегатного состояния рабочего вещества из твердого в газообразное, за счёт высокой температуры плазмы или нагрева тигля микропечью. Далее, пары металлов вводятся в разрядную камеру ЭЦР-источника, где под воздействием электронно-циклотронного резонанса ионизируются и образуют плазму. С использованием стандартных ионно-оптических систем в источнике производится сепарация получаемых ионов по зарядам и его инжекция в циклотрон для дальнейшего ускорения. Метод прямого введения подробно изучался на источнике CAPRICE в Гренобле для широкого набора элементов, от алюминия до золота [2]. Метод получения ионов путем нагрева тигля хорошо развит в лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований [3].

Получение пучков ионов металлов

Работы по получению пучков ионов металлов были произведены в Астанинском филиале Института ядерной физики на циклотроне ДЦ-60. Он предназначен для получения ионов от Li до Xe с соотношением A/Z в диапазоне 6–12 и энергиями выведенных пучков от 0.4 до 1.75 МэВ/нукл. Ускоритель оснащен ЭЦР-источником DECRIS-3 с СВЧ-генератором частотой 14.5 ГГц. Основные параметры источника: магнитное поле со стороны инжекции и экстракции пучка ионов 1.3 и 1.1 Тл соответственно, постоянное поле на стенках ЭЦР-камеры от гексаполя 1.0 Тл, длина камеры источника 20 см, диаметр камеры источника 6.4 см. Камера источника электрически изолирована до 25 кВ.

При получении ионов методом нагрева печкой используется тигель, в который и помещается рабочее вещество. Верхний предел температуры для микропечи составляет 900 °С, что и определяет диапазон рабочих материалов. Мощность нагрева печи составляет 25 Вт, в качестве нагревателя используется 0.1-миллиметровая нихромовая нить, которая и нагревает титановый тигель длиной 28 мм, внутренним диаметром 2 мм и внешним – 2.8 мм. Печь располагается на подвижном держателе, который находится внутри волновода, конечное положение держателя может регулироваться в диапазоне ± 15 мм относительно bias-электрода.

При получении пучков ионов методом прямого введения используется контейнер, представленный на рис. 1. Данный контейнер, позволяет увеличить время работы источника для получения

* Данная работа выполнена в рамках грантового проекта ИРН: AP05133476, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

пучков ионов, так как обладает большим объемом. Центральный цилиндр содержит рабочее вещество, внутренний диаметр контейнера составляет 6 мм, внешний – 7 мм, длина контейнера 20 мм. С одной стороны контейнер соединен с нагревающим металлическим стержнем, стержень имеет те же размеры, что и тигель. Пары рабочего вещества выходят через длинный наконечник с отверстием диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Скрученный танталовый провод вставляется в наконечник для защиты рабочего вещества от плазмы и предотвращения утечки расплавленного материала в камеру ЭЦР-источника.

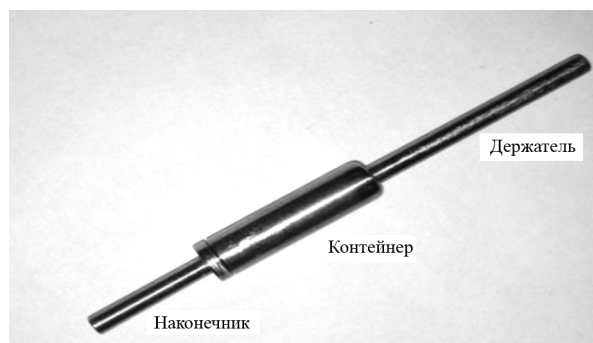


Рис. 1. Контейнер

Наконечник и контейнер нагреваются СВЧ-волнами, а также дополнительно плазмой в ЭЦР-источнике, плавно вводя его в разрядную камеру. Температура контейнера регулируется перемещением держателя относительно ЭЦР-камеры и путем изменения тока накаливания микропечи. Нагрев контейнера с задней стороны является дополнительным элементом, который дает возможность регулирования скорости испарения рабочего вещества.

На рис. 2, а представлен спектр получаемых ионов лития на ЭЦР-источнике с использованием метода прямого введения в плазму контейнера с литием, на рис. 2, б – полученный спектр ионов лития в источнике с использованием нагрева тигля. Рабочая температура нагрева тигля составляла 200 °С. Расход металла при получении ионов лития с использованием контейнера и тигля составил 0.7 и 1.1 мг/ч, с выведенным током пучка ионов ${}^7\text{Li}^{1+}$ – 200 и 500 мкА соответственно.

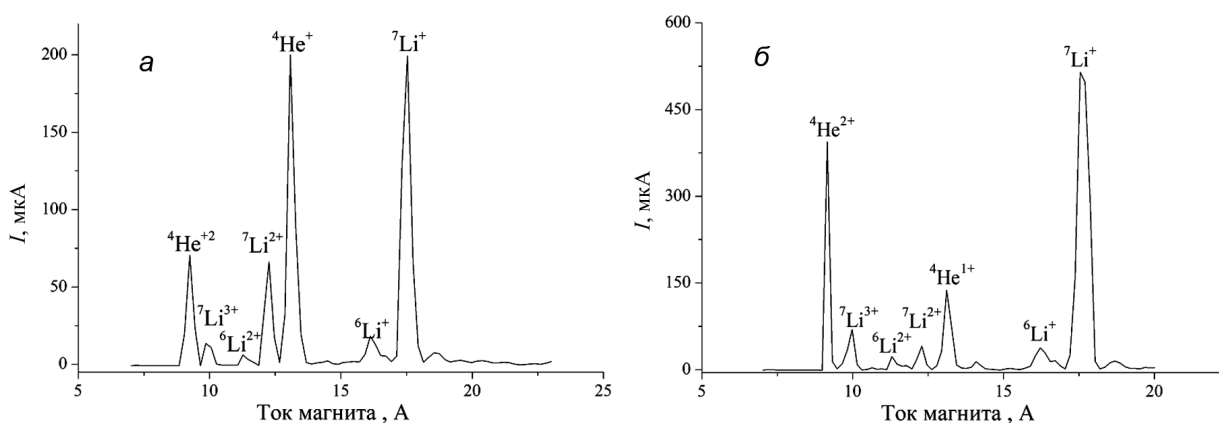


Рис. 2. Спектр ионов лития, полученный с использованием контейнера (а) и с использованием тигля (б)

Ток пучка ионов магния ${}^{24}\text{Mg}^{4+}$, получаемый с использованием контейнера, составил 81 мкА, с расходом вещества 2.1 мг/ч. Полученный спектр ионов магния представлен на рис. 3, а.

Для получения пучка ионов кальция использовался тигель, при этом нагрев микропечи составил 720 °С. При настройке ЭЦР-источника на получение ионов кальция ${}^{40}\text{Ca}^{5+}$ с ионным током 140 мкА и ${}^{40}\text{Ca}^{7+}$ с током 75 мкА, расход рабочего вещества составил 0.7 мг/ч. Полученный спектр ионов приведен на рис. 3, б.

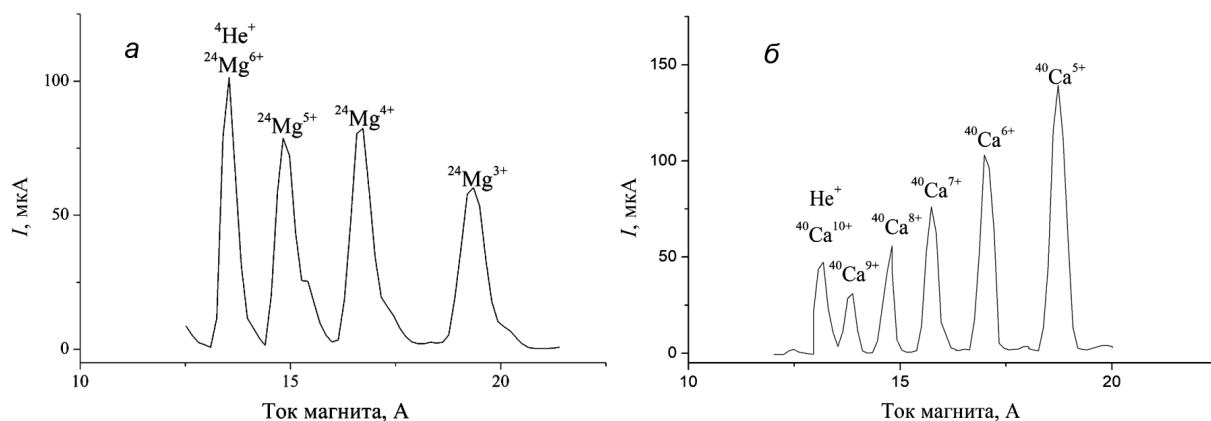


Рис. 3. Спектр ионов магния, полученный с использованием контейнера (а) и ионов кальция, полученный с использованием тигля (б)

Для получения пучка ионов фосфора также использовался тигель. Спектр представлен на рис. 4. Температура нагрева микропечи составила 100 °С. Расход фосфора составил 1.7 мг/ч при токе пучка ионов фосфора $^{31}\text{P}^{5+}$ 60 мкА. В качестве рабочего вещества использовался красный фосфор.

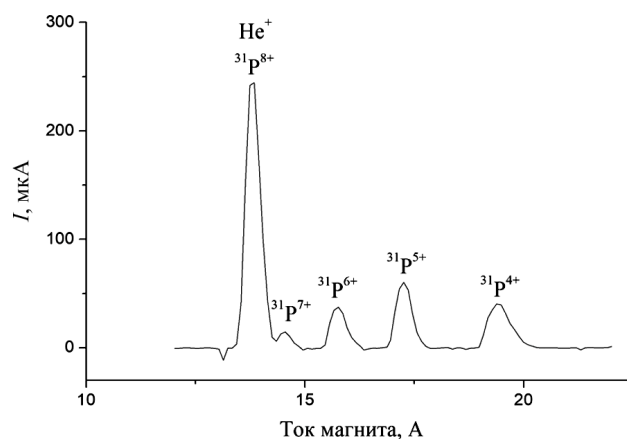


Рис. 4. Спектр ионов фосфора, полученный с использованием тигля

В таблице представлены интенсивности пучков ионов металлов, полученные методом нагрева рабочего вещества в ЭЦР-источнике.

Интенсивности полученных пучков ионов металлов на ЭЦР-источнике, мкА

Тип иона	Заряд иона								
	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+
^6Li	37	20							
^7Li	520	45							
^{24}Mg			60	81	79	98			
^{31}P				40	61	35	16		
^{40}Ca					135	100	72	53	30

Заключение

Методы получения ионов с использованием контейнера и тигля успешно отработаны на ЭЦР-источнике DECRIS-3 циклотрона ДЦ-60. После получения ионов металлов на источнике пучки ионов были инжектированы в циклотрон и ускорены до необходимых энергий. Ускоренные пучки ионов металлов были использованы в экспериментах для задач ядерной физики и радиационной физики твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zdorovets M., Ivanov I.A., Koloberdin M., et al. // Proc. XXIV Russ. Particle Accelerator Conf. RUPAC. 6–10 October 2014. – Obninsk, 2014. – P. 287–289.
2. Melin G., Hitz D., Bourg F., et al. // Proc. of the Fifth Eur. Particle Accelerator Conf. EPAC 1996. – Barcelona, Spain, 1996. – V. 3. – P. 2704–2706.
3. Kutner V.B., Bogomolov S.L., Efremov A.A., et al. // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – V. 71. – No. 2. – P. 860–862.

¹ РГП Институт ядерной физики МЭ РК, г. Алматы, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова

Объединенного института ядерных реакций, г. Дубна, Россия

Иванов Игорь Александрович, начальник циклотрона ДЦ-60 Астанинского филиала Института ядерной физики, e-mail: igor.ivanov.inp@gmail.com;

Кислицин Сергей Борисович, к.ф.-м.н., начальник отдела радиационной физики твердого тела ИЯФ;

Александренко Виталий Викторович, начальник технологической службы АФ ИЯФ;

Здоровец Максим Владимирович, к.ф.-м.н., директор АФ ИЯФ;

Колобердин Михаил Валерьевич, главный инженер АФ ИЯФ;

Козин Сергей Григорьевич, и.о. начальника службы ВЧ-систем и ЭЦР-источника АФ ИЯФ;

Самбаев Ерназ Кайратович, инженер технологической службы АФ ИЯФ;

Курахмедов Алишер Ерметович, инженер службы управления циклотрона АФ ИЯФ;

Мустафин Даулет Айтмогамбетович, и.о. начальника службы управления циклотрона АФ ИЯФ;

Логинов Владимир Николаевич, ведущ. инженер сектора ЭЦР-источников ЛЯР ОИЯИ;

Богомоллов Сергей Леопольдович, к.т.н., начальник сектора ЭЦР-источников ЛЯР ОИЯИ.

*I.A. IVANOV¹, S.B. KISLITSIN¹, V.V. ALEXANDRENKO¹, M.V. ZDOROVETS¹, M.V. KOLOBERDIN¹, S.G. KOZIN¹,
Y.K. SAMBAYEV¹, A.E. KURAKHMEDOV¹, D.A. MUSTAFIN¹, V.N. LOGINOV², S.L. BOGOMOLOV²*

**OBTAINING OF METAL ION BEAMS BY HEATING METHODS
IN AN ECR SOURCE OF DC-60 CYCLOTRON**

This work describes methods for obtaining metal ion beams at the source of the DC-60 cyclotron. The ions were obtained by two methods of heating the working substance, namely, the method of direct introduction of the substance into the plasma and the method of heating the crucible with micro-furnace. Using these methods, the beams of lithium, magnesium, phosphorus and calcium ions were successfully obtained.

Keywords: ECR-source, ion beams, accelerator.

УДК 533.9

*С.Б. КИСЛИЦИН^{1,2}, И.Д. ИВАНОВ¹, А.С. ДИКОВ^{1,2}, Г.З. ГАНЕЕВ¹***БЛИСТЕРИНГ И НАКОПЛЕНИЕ ГЕЛИЯ В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т, ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМЕ И МОЛИБДЕНЕ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОБЛУЧЕНИЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ***

Методами сканирующей электронной микроскопии и термодесорбции выполнены сравнительные исследования структуры поверхности и накопления гелия в аустенитной стали 12Х18Н10Т, высокочистых молибдене и вольфраме, облученных альфа-частицами с энергией 45 кэВ до флюенсов 10^{18} – $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² при температуре < 200 °С. Показано, что облучение до флюенса 10^{18} приводит к блистерингу поверхности стали, молибдена и вольфрама. В стали и вольфраме значительная часть блистеров достигает размеров в десятки микрон и раскрыты на поверхность. Размеры блистеров на поверхности молибдена не превышают 100 нм. На основе результатов по термодесорбции предложен механизм накопления и выхода гелия из облученных 45 кэВ альфа-частицами стали, молибдена и вольфрама.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, молибден, вольфрам, альфа-частицы, блистеринг, термодесорбция.

Введение

Конструкционные материалы ядерных и термоядерных реакторов должны выдерживать жесткие условия эксплуатации [1]. Особенно это относится к установкам термоядерного синтеза, в которых конструкционные материалы подвержены синергическому воздействию высоких температур и интенсивных потоков быстрых нейтронов и заряженных частиц, что значительно ускоряет изменения механических и тепловых характеристик материалов конструкций термоядерных реакторов (ТЯР). Конструкционными материалами ТЯР с тороидальным удержанием плазмы являются в первую очередь нержавеющие стали как материалы первой стенки, а также молибден и вольфрам (и сплавы на их основе) как возможные материалы пластин дивертора и облицовки первой стенки ТЯР. Материалы защиты (облицовки) первой стенки принимают на себя основные тепловые и радиационные нагрузки и должны обеспечивать безопасную и эффективную эксплуатацию ТЯР. Одной из важных проблем для материалов защиты является деградация свойств под действием альфа-частиц, в частности гелиевое распухание, блистеринг и флекинг. Этим проблемам посвящено достаточно много исследований [2, 3], однако, несмотря на достигнутые успехи, полного понимания механизмов накопления гелия и влияния на физико-механические свойства не достигнуто. В данной работе исследуются формирование блистеров (выход на поверхность наполненных гелием пор) и накопление гелия в стали, молибдене и вольфраме, облученном альфа-частицами до высоких флюенсов, когда количество имплантированного гелия в области торможения составляет 10^5 – 10^6 атом.

Образцы, методики облучения и исследований

Для исследований изменений структуры поверхности под действием низкоэнергетических альфа-частиц были приготовлены образцы нержавеющей стали аустенитного типа 12Х18Н10Т, молибдена, чистотой 99.96 вес. %, и вольфрама DF-W высокой чистоты 99.97 вес. % (Planese AG, Австрия). Образцы стали, молибдена и вольфрама представляли собой пластины размерами 20×2 мм и толщиной ~ 1 мм. Кристаллическая структура образцов стали представляла собой γ -фазу (гранецентрированная решетка аустенита с параметром $a = 2.8752 \text{ \AA}$) с небольшим содержанием мартенситной α -фазы. Кристаллическая структура молибдена и вольфрама – ОЦК-решетка с достаточно высокой степенью совершенства, постоянные решетки $a_{Mo} = 0.3148$ нм и $a_W = 0.3159$ нм соответственно. Также были изготовлены образцы молибдена толщиной 250 мкм площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$, вырезанные из фольги, полученной методом горячего деформирования.

* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (программа целевого финансирования научных и научно-технических исследований BR05236400).

Облучение проводилось на низкоэнергетическом канале ускорителя ДЦ-60 (канал ЭЦР-источника) двухзарядными ионами гелия с энергией 22.5 кэВ/заряд, т.е. полный заряд α -частицы равен 45 кэВ. Температура облучения не превышала 200 °С. Флюенс α -частиц для стали составил $1 \cdot 10^{16}$, $1.5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$ см⁻², для Мо – $1 \cdot 10^{18}$ см⁻² и для W – $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻². Проективный пробег α -частиц с энергией 45 кэВ в этих материалах ~ 100 нм, страгглинг ~ 80 нм.

Исследования структуры поверхности проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-7500F (JEOL) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа OXFORD Instruments, накопление гелия в облученных образцах выполнено методом термодесорбционной спектроскопии [2]. Кривые термодесорбции автоматически снимали в процессе нагрева в вакууме ~ $1.3 \cdot 10^{-6}$ Па со скоростью 42 °С/мин в интервале 20–1000 °С.

Результаты и обсуждение

Исследования СЭМ-методом структуры поверхности стали, облученной α -частицами, показали, что при флюенсах $1 \cdot 10^{16}$, $1.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² не наблюдается вспучиваний, обусловленных выходом на поверхность наполненных гелием пор. При флюенсе $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² (см. рис. 1, б) на поверхности стали наблюдается выход мелких, порядка нескольких десятков нанометров, газонаполненных пор, сосредоточенных в основном по границам зерен. Следовательно, при облучении α -частицами до флюенсов $1 \cdot 10^{16}$, $1.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² имплантированный гелий за счет высокой подвижности мигрирует к дефектам структуры (дислокации, границы зерен), где и формируются гелиевые пузырьки. При флюенсе ~ $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² происходит их выход на поверхность. В теле зерна концентрация атомов гелия недостаточна для формирования гелиевых пузырьков, давление газа в которых приведет к их выходу на поверхность.

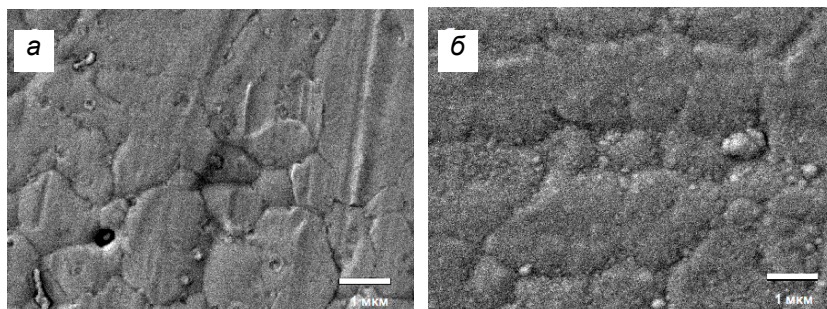


Рис.1. Структура поверхности стали до облучения и после облучения α -частицами до флюенса $1 \cdot 10^{17}$ см⁻²

Результаты исследований поверхности облученной α -частицами стали до флюенса $1 \cdot 10^{18}$ см⁻² показаны на рис. 2, где на а показана область интерфейса, т.е. участок облученной и необлученной (под ограничительной рамкой) стали.



Рис. 2. Структура поверхности стали 12X18H10T, облученная α -частицами флюенсом $1 \cdot 10^{18}$ см⁻² с энергией 45 кэВ при температуре ≤ 200 °С: а – облученный и необлученный участки; б – блистеринг и флекинг на облученном участке; в – элементный состав по поверхности образца по данным рентгеновского микроанализа

На рис. 2, б показана облученная область с большим увеличением, где явно видны округлые выступы на поверхности (блистеры), причем часть блистеров, т.е. наполненных гелием пузырьков,

раскрыты на поверхность, что свидетельствует о том, что при этом флюенсе идет и шелушение поверхности в процессе облучения. На рис. 2, в видно, что блистеринг и шелушение не связаны с перераспределением элементов стали – элементный состав стали одинаков на необлученных участках, в блистерах и участках отслаивания поверхности. То есть блистеринг и шелушение определяются степенью пересыщения гелием и упруго-пластичными свойствами материала и не зависят от типа кристаллической решетки и перераспределения элементов при облучении. Это также подтверждается нашими исследованиями блистеринга в сплаве с высоким содержанием никеля 03X20H45M4БЧ (сталь ЧС-42), не подверженном фазовому переходу аустенит – мартенсит при облучении и деформации [3].

На рис. 3 показана структура поверхности молибдена и вольфрама, облученных α -частицами, при тех же параметрах облучения что и сталь.

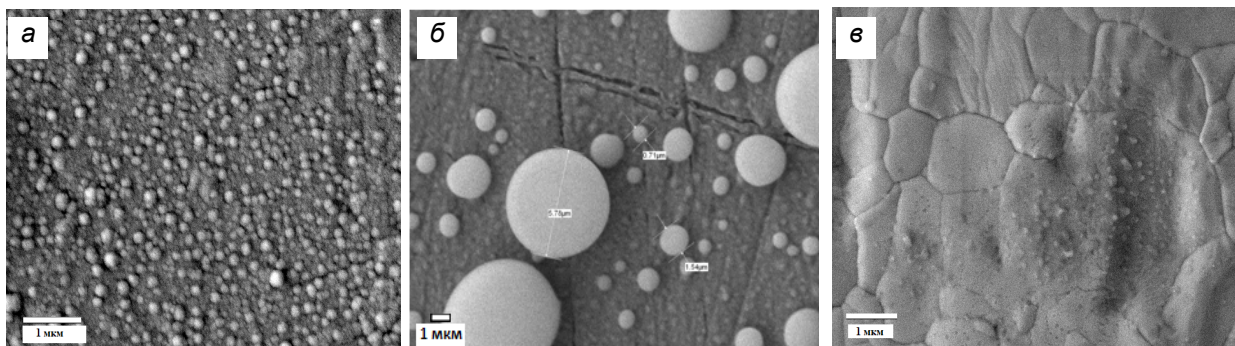


Рис. 3. Структура поверхности молибдена и вольфрама, облученных α -частицами флюенсом $1 \cdot 10^{18}$ и $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ соответственно с энергией 45 кэВ при температуре $\leq 200^\circ\text{C}$: а – полированный молибден, образец $20 \text{ мм} \times 2 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$; б – вольфрам, образец $20 \times 2 \times 1 \text{ мм}$; в – неполированный молибден, фольга 250 мкм

Как видно из рис. 3, а и б, на полированной поверхности молибдена и вольфрама так же, как и для стали, наблюдаются блистеры, т.е. выход наполненных гелием пузырьков на поверхность. Причем для вольфрама значительная часть блистеров раскрыта на поверхность, т.е. имеет место флехинг, в то время как в молибдене наблюдаются только блистеры значительно меньших размеров по сравнению с вольфрамом. В неполированном молибдене блистеров не наблюдается (см. рис. 3, в). Причиной этого являются трещины на поверхности, малая глубина пробега α -частиц и низкая энергия активации миграции междоузельного гелия ($\sim 0.1 \text{ эВ}$), вследствие чего значительная часть имплантированного гелия десорбирует в процессе облучения, предотвращая тем самым образование гелиевых пузырьков в области пробега. Это видно из результатов исследований накопления гелия методом термодесорбционной спектроскопии.

Спектры термодесорбции гелия в температурном интервале от комнатной до 1100°C стали, молибдена и вольфрама, облученных низкоэнергетическими альфа-частицами до флюенсов 10^{18} см^{-2} (сталь и молибден) и $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (вольфрам), показаны на рис. 4.

Из приведенных на рис. 4 зависимостей выхода гелия из стали, молибдена (за исключением спектра для молибденовой фольги, толщиной 250 мкм (см. рис. 2, б, кривая 1) и вольфрама видно, что для всех трех материалов основной пик выхода гелия наблюдается при температурах $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Доля гелия, вышедшего в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ от всего десорбировавшего гелия в температурном интервале до 1100°C , составляет: для стали – 28 %, для молибдена – 42 % и для вольфрама – 16 %.

Главный пик выхода гелия для стали 12X18H10T наблюдается при 530°C (IV на рис. 4, а). По нашим представлениям, пики I – III связаны с выходом гелия из подвижных комплексов атомов гелия (He_{1-6}) в приповерхностной области ($\leq 150 \text{ нм}$) и выходом гелия при раскрытии на поверхность блистеров размерами $< 1 \text{ мкм}$ (пик IV). Выход гелия с глубинных слоев материала, в основном из неподвижных гелий-вакансионных комплексов (V-He_{1-6}) с высокой энергией связи атома гелия, по-видимому, расположен при температурах выше 1100°C . В работах по термодесорбции гелия из аустенитных сталей (см., например, [6]) показано, что главный пик выхода гелия расположен при значительно более высоких температурах $\sim 1250^\circ\text{C}$ и трактуется как пик, связанный с выходом гелиевых пузырьков на поверхность. Однако следует отметить, что в [6] флюенс

облучения был на два порядка меньше, а температура облучения более чем в 2 раза выше и непосредственно после облучения на поверхности не наблюдалось вспучиваний, вызванных выходом гелиевых пузырьков на поверхность.

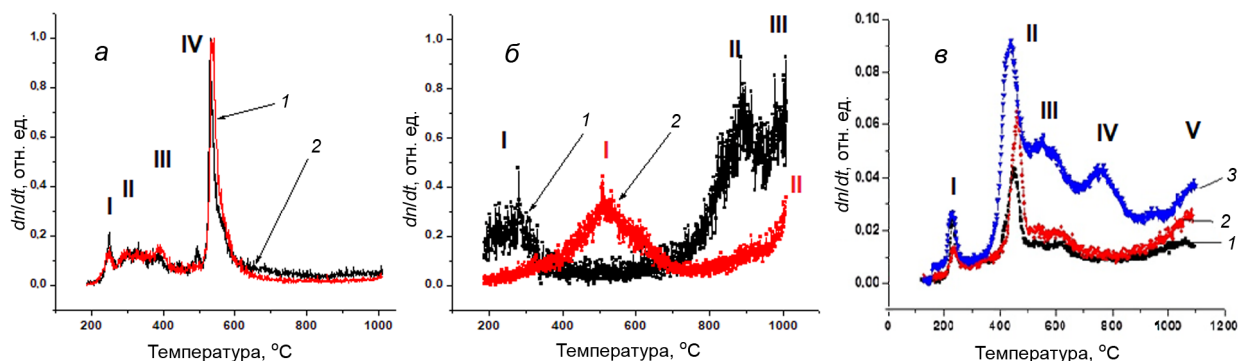


Рис. 4. Спектры термодесорбции гелия из: стали 12X18H10T (кр. 1, 2 – образцы № 1 и 2, облученные до флюенса $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) (а), молибдена (кр. 1 – неполированная фольга толщиной 250 мкм, кр. 2 – полированный молибден толщиной 1 см) (б) и вольфрама (кр. 1, 2, 3 – образцы № 1, 2, 3, облученные до флюенса $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) (в)

Спектр термодесорбции гелия из облученного 45 кэВ α -частицами до флюенса $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ вольфрама аналогичен спектру выхода гелия из стали – наблюдается 5 пиков выхода (см. рис. 4, в). Пики I–IV, по нашему мнению, связаны с выходом гелия из подвижных комплексов атомов гелия и раскрытием на поверхность блистеров малых размеров $< 1 \text{ мкм}$. Десорбция гелия при более высоких температурах связана с выходом гелия из неподвижных комплексов гелия с вакансиями из более глубоких слоев вольфрама [7].

Спектр термодесорбции гелия из массивного молибдена ($20 \times 2 \times 1 \text{ мм}$) представлен двумя пиками (рис. 4, б). Низкотемпературный пик так же, как для стали и молибдена, трактуется нами как выход гелия из подвижных комплексов атомов гелия и раскрытие блистеров на поверхность. Отметим, что до облучения раскрытия газовых пузырьков на поверхность не наблюдалось. Высокотемпературный пик II связан с выходом гелия из неподвижных комплексов гелия с вакансиями из более глубоких слоев молибдена.

Иная картина выхода гелия наблюдается для молибденовой фольги с неполированной поверхностью. Десорбция гелия за исключением низкотемпературного пика при $\sim 200^\circ \text{C}$ наблюдается только в высокотемпературной области $> 900^\circ \text{C}$ (см. рис. 3, б, кривая 1).

Закключение

По результатам сравнительных исследований структуры поверхности и накопления гелия в аустенитной стали 12X18H10T, молибдене и вольфраме, облученных α -частицами с энергией 45 кэВ до флюенсов 10^{18} – $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре $< 200^\circ \text{C}$ можно сделать следующие выводы:

- Облучение до флюенса $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ приводит к блистерингу поверхности стали, молибдена и вольфрама. В стали и W значительная часть блистеров достигает размеров в десятки микрон и раскрыта на поверхность. Размеры блистеров на поверхности Мо не превышают 100 нм.
- Формирование блистеров на поверхности при облучении низкоэнергетическими α -частицами в значительной степени определяется исходной структурой поверхности. Так, для неподготовленной поверхности блистеринг на поверхности вольфрама не наблюдается при флюенсе α -частиц $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.
- На основе результатов по термодесорбции предложен механизм накопления и выхода гелия из облученных 45 кэВ α -частицами стали, молибдена и вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolt H., Varabash V., Krauss W., et al. // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. – P. 66–73.
2. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В. // УФН. – 1981. – Т. 135. – Вып. 4. – С. 671–689.

3. Неклюдов И.М., Толстолюбская Г.Д. // ВАНТ. Сер. физ. рад. повреждений и рад. материаловедение. – 2003. – № 3 (83). – С. 3–14.
4. Akseanova T.I., Khromushin I.V., and Zhotabaev Zh.R. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162–163. – P. 31–36.
5. Сатпаев Д.А., Диков А.С., Кислицин С.Б., Нестерова А.Ю. // Вестник НЯЦ. – 2012. – Вып. 3. – С. 26–31.
6. Чернов И.И., Стальцов М.С., Бинюкова С.Ю. и др. // Перспективные материалы. – 2009. – № 4. – С. 5–12.
7. Li X.-Ch., Shu X., Liu Y.-N., et al. // J. Nucl. Mater. – 2012. – V. 426. – P. 31–37.

¹ Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, г. Алматы, Республика Казахстан Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

Кислицин Сергей Борисович, к.ф.-м.н., начальник отдела радиационной физики твердого тела ИЯФ МЭ РК, доцент НИЯУ «МИФИ», e-mail: skislitsin@mail.ru;

Иванов Игорь Дмитриевич, и.о. начальника циклотрона ДЦ-60 Астанинского филиала ИЯФ МЭ РК;

Диков Алексей Сергеевич, зам. зав. лаб. прикладного и теоретического материаловедения ИЯФ МЭ РК, аспирант НИЯУ «МИФИ»;

Ганеев Гелий Закирович, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр.

S.B. KISLITSIN^{1,2}, I.D. IVANOV¹, A.S. DIKOV^{1,2}, G.Z. GANEEV¹

BLISTERING AND HELIUM ACCUMULATION IN PURE METALS TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND IN AUSTENITIC C0.12CR18NI10TI STEEL INDUCED BY THE LOW-ENERGY ALPHA-PARTICLES IRRADIATION

The results of comparative studies of the surface structure and the accumulation of helium in the austenitic steel C0.12Cr18Ni10Ti, in molybdenum and tungsten subjected to irradiation with alpha-particles with an energy of 45 keV to fluences 10^{18} – $1.5 \cdot 10^{18}$ cm⁻² at a temperature of <200 °C, are presented in this work. It is shown that irradiation up to the fluence 10^{18} cm⁻² leads to the blisters on the surface of steel, molybdenum and tungsten. Significant part of the blisters in steel and tungsten reaches the sizes of tens microns and they are open on the surface. The size of blisters on the surface of molybdenum does not exceed 100 nm and they are not open on the surface. Based on the results of thermal desorption, a mechanism is proposed for the accumulation and output of steel, molybdenum and tungsten.

Keywords: stainless steel, tungsten, molybdenum, alpha-particles, blistering, thermal desorption.

UDC 548.55:519.688

A.G. GOROBCHUK^{1,2}**SIMULATION OF SURFACE PROCESSES ON SILICON IN CF₄/O₂/H₂ PLASMAS***

In the frame of hydrodynamical approach the technologies of plasma-chemical etching of silicon in CF₄/O₂/H₂ RF discharge plasmas were simulated. The calculations were carried out based on the generalized mathematical model, where the gas flow was described by equations of multicomponent physical-chemical hydrodynamics. The model of plasma-chemical kinetics in the mixture CF₄/O₂ contained 16 gas-phase reactions of dissociation and recombination processes and 8 heterogeneous reactions on the wafer, which included 12 products: F, F₂, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₆, O, O₂, CO, CO₂, COF, COF₂. The model of plasma-chemical kinetics in the mixture CF₄/H₂ involved 28 gas-phase and 6 heterogeneous reactions, which contained 11 components: F, F₂, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₆, H, H₂, HF, CHF₃, CH₂F₂. The effect of plasma kinetics on the production and mass transfer of active particles were studied. In the mixture CF₄/O₂ the oxygen atoms replace fluorine atoms in CF_x radicals which set free additional active particles that allows to increase the etching rate in several times. Starting with 40% of O₂ it is appeared the intensive passivation of silicon surface by oxygen atoms. In the plasma CF₄/H₂ the most part of fluorine goes on the formation of component HF, that essentially reduces the etching rate of silicon. On the wafer surface it is formed the adsorption layer CF₂, which at 40 % H₂ completely covers the silicon surface and stops the etching process.

Keywords: plasma-chemical etching technology, multicomponent gas mixtures, surface processes.

Introduction

The processing of thin films by active particles in the low-temperature plasma is widely used in the microelectronic device production. Such particles are formed in the RF-discharge zone by the dissociation of parent gases. As for etching of silicon films they are usually pure gases CF₄, SF₆ or binary gas mixtures with O₂, H₂ and etc. However due to the complex multichannel nature of formation of active particles in the glow discharge surface phenomena at the RF-electrodes and wafer surface are insufficient understood. The defining set of chemical reactions in the plasma is usually chosen using the experimental results. The concentrations of active particles strongly depend on the choice of chemical kinetic model and electron density distribution in the discharge. To provide a good optimization of etching process it is quite essential to study the surface phenomena. Some results obtained for silicon etching in CF₄/O₂/H₂ plasmas have shown that to obtain adequate results it is necessary to use a detail plasma-chemical kinetics with the precise description of heat and mass transfer [1–4].

In the paper the effect of heterogeneous reactions in CF₄/O₂/H₂ mixtures on the etching process are studied.

Mathematical model formulation

The calculations were carried with using 2D mathematical model of plasma-chemical etching reactor [2, 3] in which a special attention gives to the multicomponent chemical kinetics of gas-phase and heterogeneous reactions. Initially the basic set of chemical reactions corresponding to reactions in pure CF₄ was derived. Further the chemical reaction set was added by possible reactions of CF₄ with O₂ or H₂ component, correspondingly. Consequently, the model of plasma-chemical kinetics in the mixture CF₄/O₂ contained 16 gas-phase reactions of dissociation and recombination processes, which included 12 products F, F₂, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₆, O, O₂, CO, CO₂, COF, COF₂. The model of plasma-chemical kinetics in the mixture CF₄/H₂ contained 28 gas-phase reactions with 11 components F, F₂, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₆, H, H₂, HF, CHF₃, CH₂F₂.

The chemical kinetics of heterogeneous reactions in the mixture CF₄/H₂ was presented as the reactions of adsorption of CF₂, CF₃ at the wafer surface. On the whole 6 heterogeneous reactions are considered:



* This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 17-01-00209).



This set of reactions was added in the mixture CF_4/O_2 by reactions of atomic oxygen at the wafer:



Here reactions (1) – (5) are the heterogeneous reactions of adsorption-desorption of CF_2 and CF_3 radicals on the silicon surface; (6) – (9) are the reactions of chemisorptions of oxygen atoms on the silicon surface; $k_{s1} - k_{s9}$ are the rate constants of heterogeneous reactions. The designation (s) is used for atoms and radicals adsorbed on the wafer surface.

According to the selected model of multicomponent chemical kinetics the distribution of concentration for each component was calculated from the system of interconnected equations of convective-diffusion transfer:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (C_i D_{i-m} (\nabla x_i)) + G_i(C_i, C_j), \quad (10)$$

where $i = \text{F}, \text{F}_2, \text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_6, \text{O}, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{COF}, \text{COF}_2$ in CF_4/O_2 or $i = \text{F}, \text{CF}_2, \text{CF}_3, \text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_6, \text{F}_2, \text{H}, \text{H}_2, \text{HF}, \text{CHF}_3, \text{CH}_2\text{F}_2$ in CF_4/H_2 ; C_i, x_i are the mole fraction and mole concentration of particles i ; C_t is the total gas concentration; D_{i-m} is the multicomponent diffusion coefficient of particles i ; G_i is the generation rate of particles i by gas-phase reactions. The gas flow (vector \mathbf{v}) was described by the equations of multicomponent physical-chemical hydrodynamics.

The right part of the system of convective-diffusion equations includes the base set of crucial gas-phase reactions which define a complex interconnection between the particle generation rates. The spatial distribution of initial electron density in the discharge plasma was used [4]. It corresponds to the simplified model of radio frequency discharge between two plane electrodes.

According to the set of heterogeneous reactions the passivation of silicon surface by adsorbed particles takes place. The different parts of silicon surface are covered by various adsorbed atoms and radicals. In general case (the mixture CF_4/O_2) the adsorption of radicals CF_2 , CF_3 and oxygen atoms on silicon prevents the access of fluorine atoms to the wafer and decreases the spontaneous etching of silicon. The fractions of silicon surface covered by CF_2 , CF_3 and O are designated as ϑ_{CF_2} , ϑ_{CF_3} , ϑ_{O} , accordingly.

The balances of mass flows for CF_2 , CF_3 and O components on the wafer at equilibrium give following relations for unknown parameters [2]:

$$k_{s2}x_{\text{CF}_2} / (k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}}) = \vartheta_{\text{CF}_2} / (1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3} - \vartheta_{\text{O}}), \quad (11)$$

$$k_{s1}x_{\text{CF}_3} / (k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + k_{s7}x_{\text{O}}) = \vartheta_{\text{CF}_3} / (1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3} - \vartheta_{\text{O}}), \quad (12)$$

$$\alpha_{\text{O}}x_{\text{O}}/x_{\text{F}} = \vartheta_{\text{O}} / (1 - \vartheta_{\text{CF}_2} - \vartheta_{\text{CF}_3}). \quad (13)$$

The solution of these equations gives by formulas:

$$\vartheta_{\text{CF}_2} = k_{s2}x_{\text{CF}_2} / (k_{s2}x_{\text{CF}_2} + k_{s3}x_{\text{F}} + k_{s6}x_{\text{O}} + \Delta_{\text{CF}_2}), \quad (14)$$

$$\vartheta_{\text{CF}_3} = k_{s1}x_{\text{CF}_3} / (k_{s1}x_{\text{CF}_3} + k_{s4}x_{\text{F}} + k_{s5}x_{\text{CF}_3} + \Delta_{\text{CF}_3}), \quad (15)$$

$$\vartheta_{\text{O}} = \alpha_{\text{O}}x_{\text{O}} / (\alpha_{\text{O}}x_{\text{O}} + x_{\text{F}} + \Delta_{\text{O}}), \quad (16)$$

$$\Delta_{CF_2} = k_{s1}x_{CF_3}(k_{s3}x_F + k_{s6}x_O)/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + k_{s7}x_O) + \alpha_O(k_{s3}x_F + k_{s6}x_O)x_O/x_F, \quad (17)$$

$$\Delta_{CF_3} = k_{s2}x_{CF_2}(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + k_{s7}x_O)/(k_{s3}x_F + k_{s6}x_O) + \alpha_O(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + k_{s7}x_O)x_O/x_F, \quad (18)$$

$$\Delta_O = x_F k_{s2}x_{CF_2}/(k_{s3}x_F + k_{s6}x_O) + x_F k_{s1}x_{CF_3}/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + k_{s7}x_O). \quad (19)$$

Here the parameter $\alpha_O = k_{s8}/k_{s9}$ is the intensity of chemisorption of oxygen atoms on the silicon wafer. In present formulas the unknown characteristics of adsorption layers have a simple presentation as the function of rate constants of chemical reactions (1) – (9). The presented fractions of silicon surface covered by CF₂, CF₃ and O components are very important parameters because they are used in the etching rate. The solution of problem was carried out by the numerical method. The governing equations were numerically solved using the iterative finite difference splitting-up schemes with the stabilizing correction.

Results and discussion

The effect of multicomponent plasma kinetics on the production and mass transfer of active particles was studied on example of radial flow plasma-chemical etching reactor. The construction dimensions are used as in [2]. The gas flow direction to the center of reactor was examined. The calculations have been done for gas flow rate under normal conditions $Q = 200$ cm³/min. The pressure in the etching chamber was equal to $p = 0.5$ torr. The average electron density was assumed equal to $\bar{n}_e = 6 \cdot 10^9$ cm⁻³. The percentage of O₂ or H₂ fraction in CF₄/O₂ or CF₄/H₂ mixture varied in the range 0–90%.

In the mixture CF₄/O₂ the oxygen atoms replace fluorine atoms in fluorine-containing radicals CF_x which set free additional active particles to increase the etching rate in several times. Starting with 40% of O₂ it is appeared the intensive passivation of silicon surface by oxygen atoms (see Fig. 1, *a*, curve 1). At the lower O₂ content a small part of silicon surface is bound up with oxygen (in the limits 1–2%). The

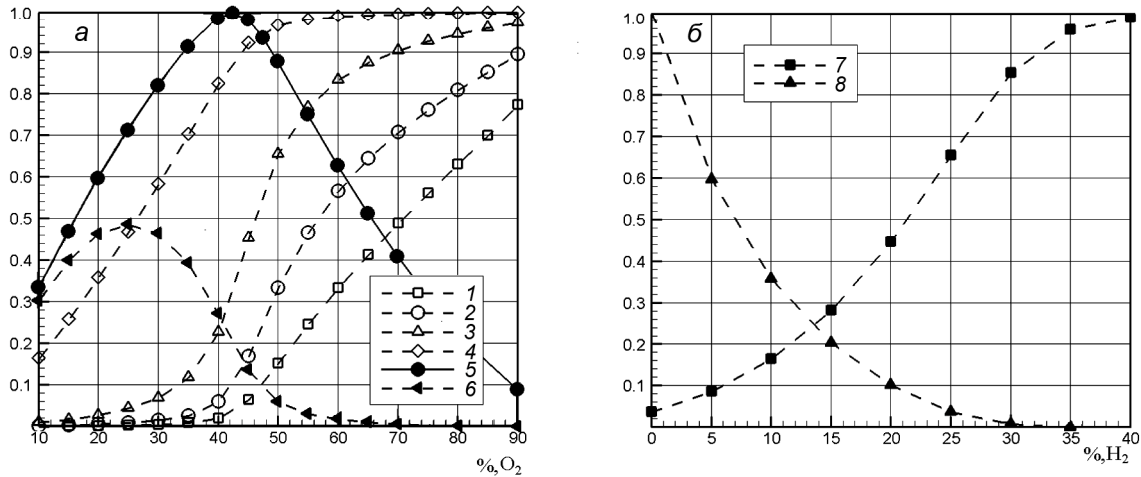


Fig.1. The normalized etching rate and the fraction of silicon surface ϑ_O covered by adsorbed oxygen atoms versus inlet O₂ addition in CF₄/O₂ (*a*); the normalized etching rate and the fraction of silicon surface ϑ_{CF_2} covered by adsorbed radicals CF₂ versus inlet H₂ addition in CF₄/H₂ (*b*). Parameters: $p = 0.2$ torr, $Q = 200$ cm³/min. Designations: 1–4 – ϑ_O at $\alpha_O = 0.3, 1, 5, 100$, correspondingly; 5, 6 – the etching rate in CF₄/O₂ at $\alpha_O = 0.3, 100$, correspondingly; 7 – ϑ_{CF_2} ; 8 – the etching rate in CF₄/H₂

value of ϑ_O becomes more great at O₂ additions large 35%. Starting with 45% O₂ addition the parameter ϑ_O fast arises with O₂ fraction and moves towards to unit at 100% O₂. With the growth of parameter $\alpha_O > 1$ the intensity of oxygen chemisorption on silicon rises and its influence becomes more great at small O₂ addition (see Fig. 1, *a*, curves 2–4). At the extreme value $\alpha_O = 100$ the parameter ϑ_O rises linearly with O₂ addition and at 50% O₂ the all wafer surface is covered by oxygen atoms. The fractions

of silicon surface covered by radicals CF_2 , CF_3 are less than 0.01. The parameter α_0 essentially influence on the location and amplitude of maximum etching rate. With the increase of parameter from 0.3 to 100 the maximum of average etching rate moves from 40% fraction of O_2 to 25% (see Fig. 1, *a*, curves 5, 6).

In the mixture CF_4/H_2 the large part of fluorine atoms obtained from the dissociation of CF_4 are consumed in reactions with hydrogen atoms to form an abundant component HF. With the increase of H_2 percentage in the feed gas composition the fluorine concentration rapidly decreases. The concentration of HF linearly rises with the increase of H_2 and has a maximum at 50%. The fluorine concentration reaches a very low value at 50% H_2 and then practically disappears. The second abundant concentration after CF_4 is HF which reaches a maximum at 45–50% H_2 in the mixture. In the range of H_2 addition 0–30 % the concentration of CF_2 rises very slowly but starting with 30% sharply increases and has a maximum at 50% H_2 . In the range of H_2 addition 10–50% the values of F, CF_3 concentrations are over order lower than concentrations of other components CF_4 , CF_2 , H_2 and HF. Thus in the mixture CF_4/H_2 the fluorine concentration is considerably lower because of its consumption in the reaction with hydrogen to form HF.

With the increase of H_2 percentage in the feed gas mixture over the range 0–40% the fraction of silicon wafer occupied by radicals CF_2 rises proportionally with the concentration of H_2 and reaches the value 0.98797 at 40% H_2 (see Fig. 1, *b*, curve 7). The fraction of silicon surface covered by radicals CF_3 not exceeds the value 0.01563, which is reached at 25% H_2 and may not take into account. Starting with 40% addition H_2 the all silicon surface becomes passive because of intensive adsorption of radicals CF_2 , CF_3 for which $\theta_{CF_2} + \theta_{CF_3} = 0.99061$. The fluorine component is weakly consumed in the etching reaction owing to the passivation of silicon surface by adsorbed radicals CF_2 , CF_3 . The adsorption of CF_2 on the surface leads to a decrease of etching rate when the fluorine concentration is nonzero (see Fig. 1, *b*, curve 8). The etching process is completely stop at 35% H_2 . The main channel of reduction of silicon etching in CF_4/H_2 connects with two processes – the fluorine depletion and surface passivation by radicals CF_2 . Thus the hydrogen addition up to 30–40% allows to decrease the etching rate.

Conclusions

The simulation of silicon etching process in $CF_4/O_2/H_2$ plasmas allows to conclude the following results. The main channel of intensification of silicon etching in CF_4/O_2 connects with the fluorine replacement in CF_x radicals by oxygen atoms. With the increase of intensity of oxygen chemisorptions on silicon the maximum of average etching rate moves to the region with small edition of O_2 . The mixture CF_4/H_2 is characterized by the lower fluorine concentration and higher coverage of silicon surface by CF_2 compared to the mixture CF_4/O_2 . The most substantial components after CF_4 are HF and CF_2 which reach maxima at 50% addition of H_2 . The large part of fluorine goes on the formation of component HF. With the increase of H_2 percentage in the feed gas mixture the fraction of silicon wafer occupied by radicals CF_2 rapidly rises and at 40% H_2 comes to 99%. The addition of O_2 or H_2 component within the limits 0–35% in CF_4 plasma allows efficiently to control an etching rate in the large range of parameters.

REFERENCES

1. Grigoryev Yn.N. and Gorobchuk A.G. // Numerical Simulation of Plasma-Chemical Processing Semiconductors, in Micro Electronic and Mechanical Systems / ed. Kenichi Takahata. – InTech, 2009. – P. 185–210.
2. Grigoryev Yn.N. and Gorobchuk A.G. // Russian Microelectronics. – 2007. – V. 36. – P. 321–332.
3. Grigoryev Yn.N. and Gorobchuk A.G. // J. Surf. Investigat. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – P. 184–189.
4. Grigoryev Yn.N. and Gorobchuk A.G. // Russian Microelectronics. – 2014. – V. 43. – P. 34–41.

¹ Institute of Computational Technologies SB RAS, Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Article submitted June 18, 2018

УДК 543.123:669.24

Г.А. ВЕРШИНИН

ВОЛНОВОЙ МЕХАНИЗМ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В КОНЕЧНЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

На первом этапе методом функции Грина на отрезке решается уравнение в частных производных гиперболического типа для теплового потока в среде, подверженной импульсному лазерному воздействию. Затем, используя уравнение сохранения энергии, переходим к определению распределения температурного поля внутри образца. Результаты моделирования распределения безразмерной температуры по глубине мишени для разных времен наблюдения сопоставляются с известными литературными данными.

Ключевые слова: локально неравновесный теплообмен, импульсное лазерное излучение, одномерное уравнение, моделирование.

Введение

В работах [1, 2] непосредственно рассматривалось решение гиперболического уравнения теплопроводности с нулевыми граничными условиями для потока тепла при воздействии на образец коротким импульсным лазерным пучком. Предполагалось, что градиент температуры связан с тепловым потоком в виде закона Фурье, что не учитывает инерционности переноса тепла. В рамках же расширенной необратимой термодинамики поток определяется релаксационным уравнением Каттанео, а параболические граничные условия не пригодны. В отличие от [1] в данной работе сначала решается одномерное гиперболическое уравнение для потока на конечном отрезке $0 \leq x \leq L$. Затем с помощью уравнения сохранения энергии переходим к определению распределения температурного поля внутри образца. Теплофизические характеристики среды полагались постоянными. Характер изменения температурных полей качественно и количественно отличается от поведения, описываемого в [1].

Математическая постановка задачи

В расширенной необратимой термодинамике [3] гиперболическое уравнение для потока тепла q выводится из релаксационного уравнения для q и закона сохранения энергии [4] и имеет в одномерном случае вид

$$\tau_p \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \frac{\partial q}{\partial t} = a \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} - a \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad (1)$$

где $a = \lambda / (\rho c_p)$ – коэффициент температуропроводности, λ – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность среды, c_p – удельная теплоемкость, τ_p – время релаксации теплового потока. Нагрев вещества моделировался тепловым источником

$$Q(x, t) = \begin{cases} \frac{Q_0}{\Delta x} \left(\frac{t}{t_p} \right) e^{-\frac{t}{t_p}}, & 0 \leq x \leq \Delta x, \\ 0, & \Delta x < x \leq L, \end{cases} \quad (2)$$

где Q_0 – полная энергия источника тепла, t_p – время действия теплового источника, Δx – глубина проникновения тепла.

Построим решение уравнения (1) на отрезке $0 \leq x \leq L$ с начальным распределением температуры $T(x, 0) = T_0$. Для данной задачи в качестве начальных и граничных условий выберем

$$q(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial q(x, 0)}{\partial t} = 0; \quad q(0, t) = 0, \quad q(L, t) = 0. \quad (3)$$

Далее, в уравнении (1) перейдем к безразмерным переменным (оставляя для них прежние обозначения):

$$t/\tau_p, x/(a\tau_p)^{1/2}, L/(a\tau_p)^{1/2}, \Delta x/(a\tau_p)^{1/2}, t_p/\tau_p,$$

и введём безразмерный поток $J(x, t) = q(\sqrt{a\tau_p})/(\lambda T_0)$, для которого уравнение запишется в виде

$$\frac{\partial^2 J}{\partial t^2} + \frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial^2 J}{\partial x^2} - \frac{a\tau_p}{\lambda T_0} \frac{\partial Q(x, t)}{\partial x}. \quad (4)$$

Начальные и граничные условия, соответствующие уравнению (4), запишутся

$$J(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial J(x, 0)}{\partial t} = 0; \quad J(0, t) = 0, \quad J(L, t) = 0. \quad (5)$$

Функцию $Q(x, t)$ представим в виде

$$Q(x, t) = \tilde{Q}_0(t) \cdot \theta(\Delta x - x), \quad (6)$$

где $\theta(x)$ – тета-функция, а

$$\tilde{Q}_0(t) = \frac{Q_0}{\Delta x \sqrt{a\tau_p} \tau_p} \cdot \left(\frac{t}{t_p^2} \right) \cdot e^{-\frac{t}{t_p}}. \quad (7)$$

Аналитическое решение уравнения (4) с однородными граничными и начальными условиями (5) можно записать в виде [5]

$$J(x, t) = \int_0^t \int_0^L \left[-\frac{a\tau_p}{\lambda T_0} \frac{\partial Q(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right] G(x, \xi, t - \tau) d\xi d\tau, \quad (8)$$

где $G(x, \xi, t - \tau)$ – функция Грина для гиперболического уравнения, которая для рассматриваемой краевой задачи на отрезке имеет вид [5]

$$G(x, \xi, t - \tau) = \frac{2}{L} e^{-\frac{t-\tau}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n \xi}{L}\right) \frac{\sin(\lambda_n(t - \tau))}{\lambda_n}, \quad (9)$$

где $\lambda_n = ((n^2 \pi^2 / L^2) - 1/4)^{1/2}$. Из выражения (7) для производной $\partial Q(\xi, \tau) / \partial \xi$ получаем

$$\partial Q(\xi, \tau) / \partial \xi = -\tilde{Q}_0(\tau) \delta(\Delta x - \xi). \quad (10)$$

Здесь $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака.

Подставляя (9) и (10) в (8), для потока будем иметь

$$J(x, t) = A \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n \Delta x}{L}\right) \frac{1}{\lambda_n} \int_0^t \frac{\tau}{t_p^2} e^{-\frac{\tau}{t_p}} e^{-\frac{t-\tau}{2}} \sin(\lambda_n(t - \tau)) d\tau, \quad (11)$$

где введено обозначение

$$A = \sqrt{a} Q_0 / (\lambda T_0 \Delta x \sqrt{\tau_p}). \quad (12)$$

Интеграл по времени в (11) вычисляется аналитически, но имеет громоздкое выражение, которое здесь опущено. Оно было положено в основу моделирования зависимости теплового потока от безразмерных координаты x и времени t . Результаты представлены на рис. 1 для параметров пучка $\Delta x = 0.02$, $t_p = 0.1$ и $L = 1$. Видно, что при временах $t \leq 1$ тепловой поток в виде волн распространяется от передней поверхности к противоположной. При $t = 1$ он отражается от правой границы образца, а при $t \geq 1.1$ тепловой поток движется в обратном направлении. С увеличением времени наблюдения ($t = 1.65$, $t = 2.5$) значение амплитуды теплового потока уменьшается. Это связано с тем, что по прошествии некоторого отрезка времени по всему образцу наступает выравнивание температуры.

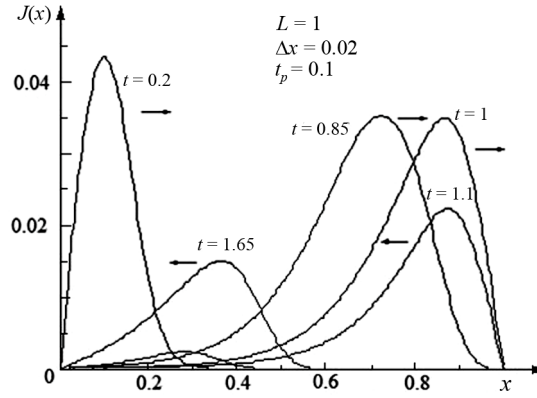


Рис. 1. Зависимость теплового потока от координаты x для различных времен наблюдения t , полученная на основе выражения (11)

Распределения температуры

Для определения распределения температуры по глубине образца перейдем от уравнения сохранения энергии в трехмерной форме

$$\frac{\lambda}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla q + Q \quad (13)$$

к одномерному

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{a\tau_p}{\lambda T_0} Q(x, t), \quad (14)$$

которое получается после преобразования (13) к безразмерному виду

$$\frac{\lambda}{a} \frac{\partial ((T - T_0)/T_0)}{\partial (t/\tau_p)} \frac{T_0}{\tau_p} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial (x/\sqrt{a\tau_p})} \frac{1}{\sqrt{a\tau_p}} \frac{\lambda T_0}{\sqrt{a\tau_p}} + Q$$

и введения функции безразмерной температуры

$$\theta(x, t) = \frac{\lambda T_0}{a \tau_p} \frac{T - T_0}{T_0}.$$

В уравнении (14) функция $Q(x, t)$ – безразмерный источник (6), $J(x, t)$ – тепловой поток (11).

Для нахождения температуры проинтегрируем (14) по времени:

$$\theta(x, t) = \int_0^t \left(-\frac{\partial J(x, t')}{\partial x} \right) dt' + \frac{a\tau_p}{\lambda T_0} \int_0^t Q(x, t') dt'. \quad (15)$$

Подставляя выражение для $Q(x, t)$ из (6), (7), легко вычисляем второй интеграл в (15):

$$(a\tau_p / \lambda T_0) \int_0^t Q(x, t') dt' = A(1 - \exp(t/t_p)(t/t_p + 1)), \quad (16)$$

где A определяется соотношением (12). Первый интеграл в (15) также вычисляется аналитически, но имеет громоздкий вид (и опущен).

С использованием полученных выражений были промоделированы температурные поля, частичные результаты приведены на рис. 2 для тех же значений параметров, что и на рис. 1. Видно, что температура в образце, как и тепловой поток, распространяется волнообразно. При $t = 0.2$ и 0.85 температурная волна движется к правой границе образца (направление движения указано стрелками), а достигнув её, отражается и, например, уже при $t = 1.65$ движется в обратном направлении.

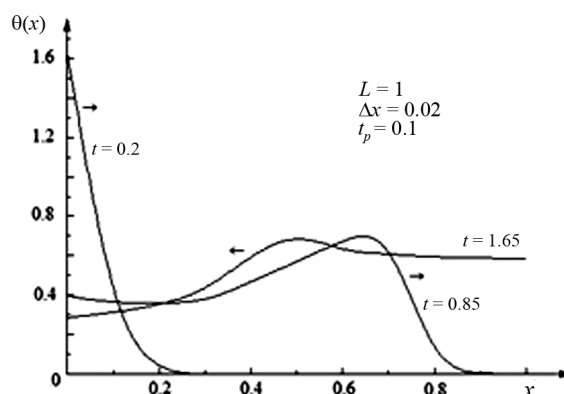


Рис. 2. Распределение температуры по глубине образца для некоторых значений времени наблюдения t

На рис. 3 представлено сравнение наших модельных расчетов (сплошные кривые) распределения температуры для некоторых времен наблюдения t с соответствующими результатами, полученными в работе [1] (пунктирные кривые), в которой для гиперболического уравнения теплопроводности использовались параболические граничные условия. Наибольшие различия наблюдаются при малых временах наблюдения ($t \leq 3$) и вблизи границ образца: кривые при $t = 0.2$ у левой границы и при $t = 0.85$ – у правой, что связано с заданием разных граничных условий при решении задачи теплопереноса. Температура, полученная в рамках предложенного нами подхода, независимо от времени действия теплового источника на малых временах падает гораздо быстрее, чем температура, полученная в [1]. Другими словами, наш вариант моделирования предсказывает нагрев меньшей области вблизи границы. При подходе к правой границе образца при $t \approx 3$ полученная нами температура достаточно резко падает. Кроме того, отмечено, что с увеличением времени действия теплового источника, полученная температура становится ниже, чем температура в [1]. При временах $t > 3$ различия между двумя подходами описания теплопереноса практически исчезают.

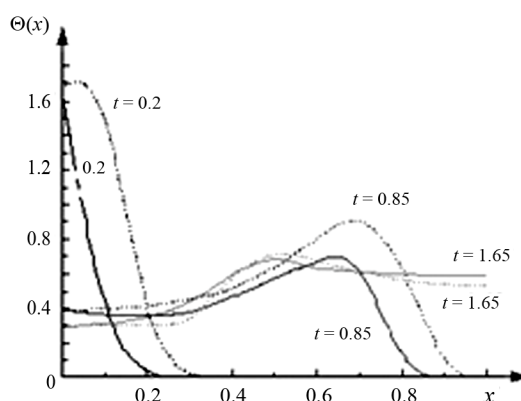


Рис.3. Сравнение модельных распределений температуры данной работы с результатами работы [1]

Таким образом, при временах наблюдения, не превосходящих время релаксации теплового потока к равновесию, использование параболических граничных условий для гиперболического уравнения теплопроводности, в отличие от локально-неравновесного подхода, приводит к существенным отличиям в температурном распределении внутри образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang D. W. and Araki N. // Heat and Mass Transfer. – 1999. – V. 42. – P. 855–860.
2. Lewandowska M. // Heat and Mass Transfer. – 2001. – V. 37. – P. 333–342.
3. Jou D., Casas-Vazkes J., and Lebon G. // Rep. Prog. Phys. – 1988. – V. 51. – P. 1105–1179.

4. Соболев С. Л. // УФН. – 1997. – Т. 167. – Вып. 10. – С. 1095–1106.
5. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики: учеб. пособие. – М.: Наука, 2004. – 743 с.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
г. Омск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Вершинин Георгий Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, профессор каф. прикладной и медицинской физики, e-mail: vergal0@yandex.ru.

G.A. VERSHININ

THE WAVE MECHANISM OF HEAT TRANSFER IN FINITE SAMPLES IRRADIATED BY SHORT PULSE LASERS

In this work at the first stage one-dimensional hyperbolic equation for heat flow at the finite interval was solved under the condition of a short pulsed laser beam disturbance on the sample. Further, using the energy conservation equation, an expression for the distribution of the temperature field inside the sample is written. The analytical solution of the generalized heat flow equation is obtained by the Green's function method. The results of modeling the depth distribution of heat flow and temperature for different observation times are presented. The calculated temperature distributions are compared with the results of work [1], in which solves the one-dimensional heat equation with zero boundary condition for the heat flow and assumes that the temperature gradient is associated with the heat flow in the form of Fourier law. The character of changes in temperature fields qualitatively and quantitatively differs from the behavior of the corresponding values in [1] for observation times comparable to the relaxation time of the heat flow.

Keywords: *locally nonequilibrium heat transfer, pulsed laser radiation, one-dimensional equation, modeling.*

УДК 621.382.66: 533.924

*Д.Э. ДАШЕЕВ, Н.Н. СМЕРНЯГИНА***ФОРМИРОВАНИЕ БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ РЕАКЦИОННЫХ ОБМАЗОК
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА***

Разработаны новые методы формирования упрочняющих покрытий на основе боридов железа. Основная цель работы заключается в моделировании синтеза боридов железа из реакционных обмазок на углеродистых сталях. С помощью программы Tetra выполнено термодинамическое моделирование в диапазоне 373–1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10^5 – 10^{-3} Па. Определены оптимальные условия для синтеза, в частности температуры образования при различных давлениях в камере. Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды → карбиды → низшие бориды → высшие бориды». Смоделированы термические свойства и характер диссоциации боридов Fe_2B и FeB в зависимости от общего давления в системе. Исследованы прочностные характеристики сформированных боридных слоев.

Ключевые слова: электронный пучок, реакционная обмазка, СВС, термодинамическое моделирование, бориды железа, микротвердость.

Введение

Борирование поверхности металлов и сплавов улучшает прочностные свойства (прочность, износостойкость, твердость, пластичность, коррозионная стойкость и т.д.), что позволяет увеличить срок службы и повысить надежность работы различных деталей машин и инструментов [1]. Борированию можно подвергать практически все сплавы на основе железа, но при этом следует учитывать, что химический состав борлирующих компонентов существенно влияет на строение и глубину слоя [2]. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридами. Сопоставление свойств боридов со свойствами карбидов и нитридов показывает, что бориды обладают более высокими показателями твердости, стойкости против окисления при высоких температурах, а также износостойкости [3].

Существует множество методов и способов насыщения бором поверхностных слоев. В настоящее время все больший интерес вызывают электронные и плазменные методы как средство модификации структурных фазовых состояний и поверхностных прочностных свойств металлических материалов [4–6]. К ним можно отнести термообработку лазером после диффузионного борирования [7, 8], ионную, электронную импульсную обработку и др. [9, 10]. Одним из вариантов обработки электронным пучком является электронно-лучевое борирование. Для этой технологии характерно использование термореагирующих порошковых смесей, в которых возможна реализация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11] и процесс жидкофазного спекания с использованием продуктов синтеза. Электронный пучок используется и для инициирования СВС [12, 13]. Одной из особенностей для этой технологии с использованием реакционных обмазок является то, что возможна локальная обработка материалов.

Данная работа направлена на описание электронно-лучевого борирования как метода упрочнения поверхности стали и термодинамическое моделирование процесса формирования слоев боридов железа в условиях вакуума.

Описание термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование в системе Fe-B-C-O_2 выполнено с использованием программного комплекса TERRA [14]. Программа TERRA предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Расчеты проведены в температурном интервале 373–1873 К для общего давления в системе в диапазоне 10^5 – 10^{-3} Па. Исследовали возможные взаимодействия с участи-

* Исследование выполнено в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 «№ 9.3.1. Разработка пучковых и плазменных вакуумных неравновесных процессов получения наноструктурированных материалов полифункционального назначения, моделирование структурных и фазовых превращений» (государственная регистрация № 01201363891) – научный руководитель А.П. Семенов.

ем Fe, Fe_2O_3 , B_2O_3 , B, B_4C и C. В расчетах учитывали оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO, B_2O_3 , CO, CO_2 ; карбиды Fe_3C , B_4C и бориды Fe_2B , FeB.

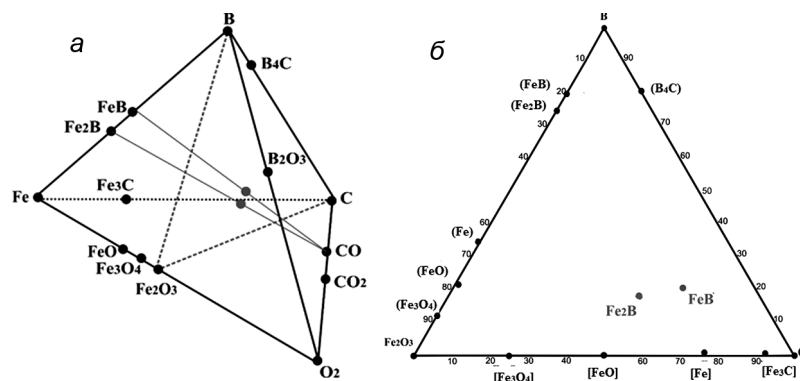


Рис. 1. Концентрационный тетраэдр системы Fe–B–C–O₂: а – общий вид; б – вид на плоскость Fe_2O_3 –B–C

На рис. 1, а приведен концентрационный тетраэдр системы Fe–B–C–O₂, а на рис. 1, б представлена тройная система Fe_2O_3 –B–C. На них представлены квазибинарные разрезы с образованием боридов железа, а также разрезы, в которых протекают обменные процессы. Установлены поля кристаллизации сосуществующих фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение (рис. 2). Исследованы фазовые равновесия в системе Fe_2O_3 –B–C.

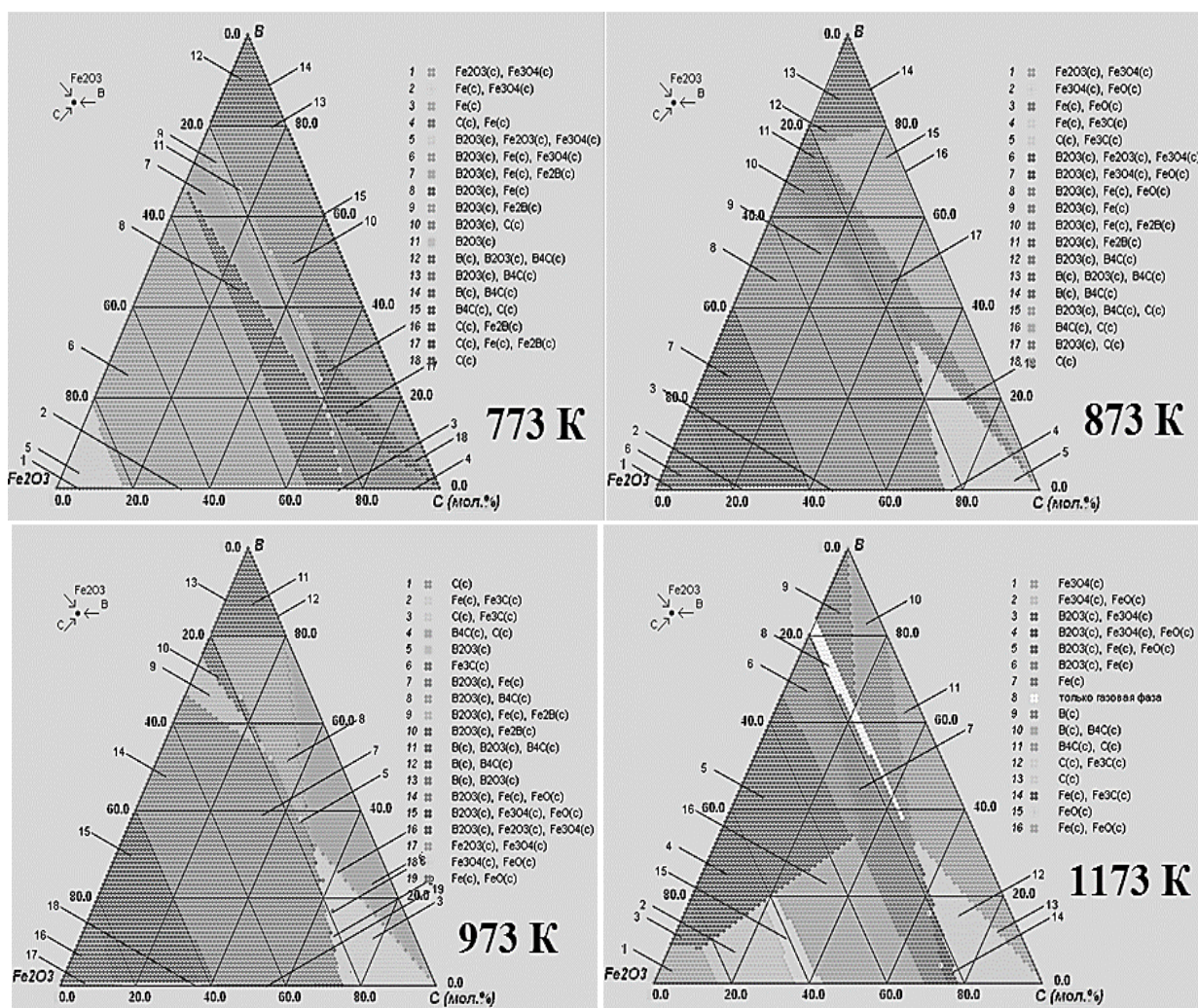


Рис. 2. Изотермические разрезы в системе Fe_2O_3 –B–C при давлении 10^{-3} Па

Было установлено, что температура начала образования боридов Fe_2B и FeB зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие Fe_2O_3 с различными борирующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1500–1600 К (рис. 3), а при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па температура снижается до 800 К (рис. 4).

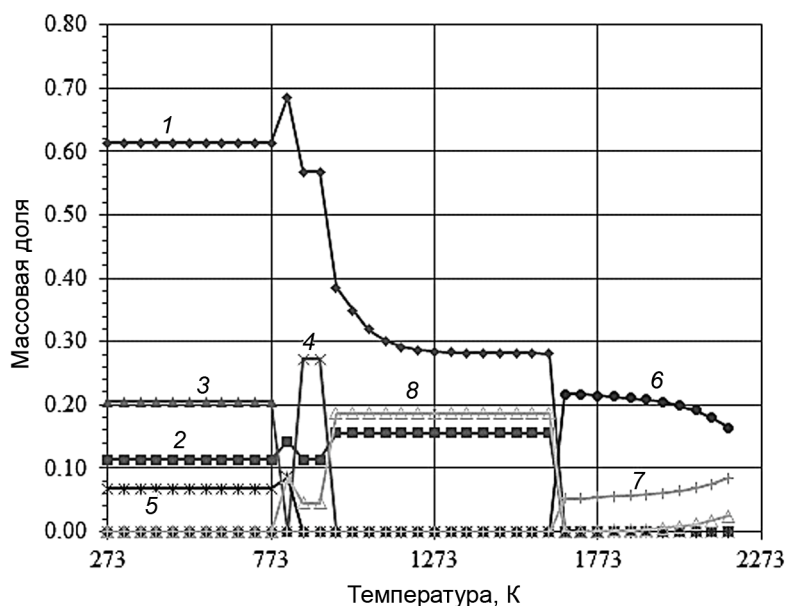


Рис. 3. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2B ($4\text{Fe}:2\text{B}:6\text{C}:3\text{O}_2$) при давлении 10^5 Па: кр. 1 – С, кр. 2 – B_2O_3 , кр. 3 – Fe, кр. 4 – FeO , кр. 5 – Fe_3O_4 , кр. 6 – Fe_2B , кр. 7 – FeB , кр. 8 – Fe_3C

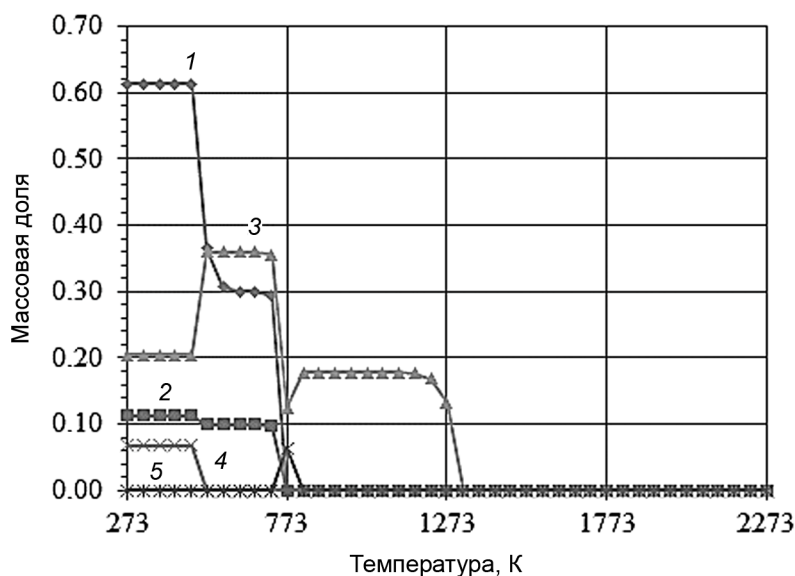


Рис. 4. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2B ($4\text{Fe}:2\text{B}:6\text{C}:3\text{O}_2$) при давлении 10^{-3} Па: кр. 1 – С, кр. 2 – B_2O_3 , кр. 3 – Fe, кр. 4 – Fe_3O_4 , кр. 5 – Fe_2B

Результаты и их обсуждение

Электронно-лучевое борирование. Для проведения эксперимента использовалась электронно-лучевая установка специальной конструкции [15], которая укомплектована мощной электронной пушкой на термокатодах ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2У ХЛ4. В пушке используется вольфрамовый термокатод в форме диска диаметром 15 мм со сферической эмитирующей поверхностью.

В эксперименте использовались стальные образцы (Ст. 3, 45) в виде цилиндров диаметром 15 и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки различных стехиометрических составов $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}\cdot 3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}\cdot 3\text{C}$. При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии инициируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого тепла. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше $2\cdot 10^{-3}$ Па при удельной мощности электронного пучка $W = 5.7\cdot 10^2$ Вт/мм² (диаметр электронного луча $d = 1$ мм) в течение 1–3 мин. В результате СВС образуются твердые продукты горения, в частности бориды железа. При давлении 10^{-3} Па температура образования боридов железа составляет около 800 К, что позволяет формировать слой, не расплавляя поверхность стали, но при воздействии электронного пучка и выделения большого количества энергии при СВС образуется тонкий слой (5–7 мкм) расплава на поверхности стали. В данный расплав внедряются твердые частицы боридов и равномерно распределяются по всему объему расплава. После прекращения воздействия электронным пучком начинается процесс кристаллизации, в результате которого формируется дендритоподобная структура слоя. Дендриты растут вдоль отвода тепла перпендикулярно тепловым полям (рис. 5). Слои имеют четкую границу между основной и самим слоем.

Исследование строения сформированных слоев подтвердило наплавочный характер формирования слоев на основе боридов железа. Микроструктура показывает характер кристаллизации боридного слоя. На фотографиях, сделанных с помощью микроскопа МЕТАМ РВ-22 с программным комплексом NEXSYS Image Expert для обработки и анализа изображений, отчетливо видна граница между слоем и основой, а также наблюдается зона теплового воздействия электронного пучка. Толщина же всего слоя достигает 250 мкм.

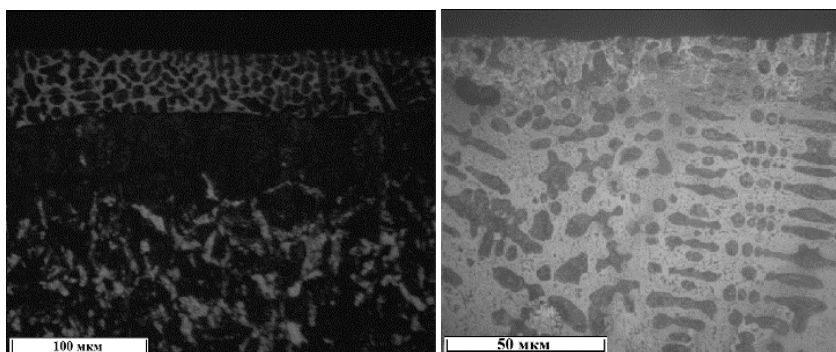


Рис. 5. Микроструктура сформированных боридных слоев Fe_2B из реакционных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}\cdot 3\text{C}$

Исследование микротвердости полученных слоев показывает, что наибольшей твердостью отличаются бориды FeB , их микротвердость составляет в среднем 1200–1500 МПа. Микротвердость боридов Fe_2B – 1100–1300 МПа. Отдельные частицы, расположенные на поверхности слоя, наиболее твердые, их микротвердость достигает 3000–3500 МПа. Толщина этого слоя может быть до 10 мкм (рис. 4, б). Микротвердость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса (рис. 6).

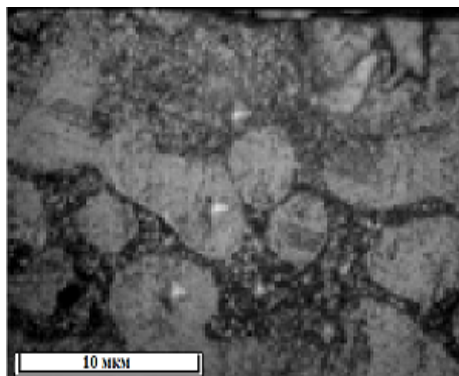


Рис. 6. Фотография микроструктуры сформированных боридных слоев с отпечатками индентора (по Виккерсу) при измерении микротвердости

На рис. 7 представлены результаты рентгенофазового анализа сформированных слоев боридов железа. Рентгенофазовый анализ показал, что в сформированных слоях синтезированы бориды железа FeB и Fe₂B. Параметры кристаллических решеток: для FeB – α -Fe (метал. матрица) $a = 0.2868$ нм, α -Fe (кристаллы дендрита) $a = 0.2821$ нм; для Fe₂B – α -Fe (метал. матрица) $a = 0.2865$ нм, α -Fe (кристаллы дендрита) $a = 0.2859$ нм.

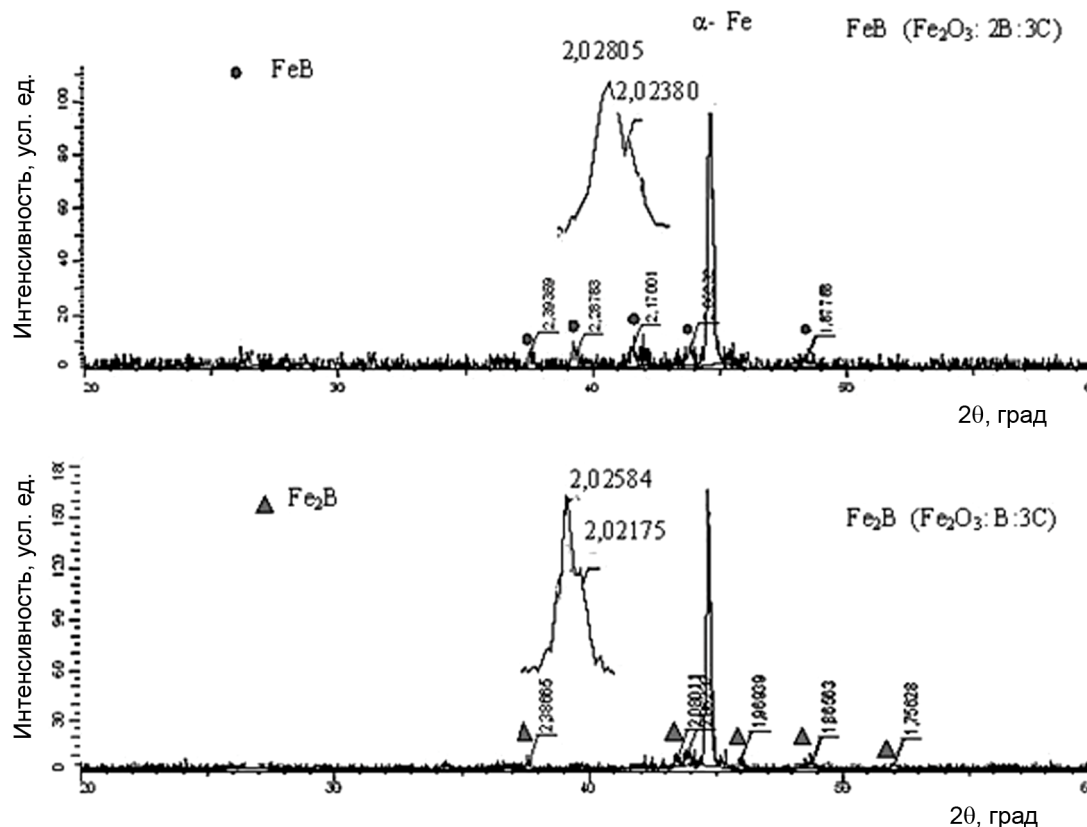


Рис. 7. Дифрактограмма, полученная с синтезированных боридных слоев

На рис. 8 представлен сравнительный анализ износостойкости поверхности стали Ст. 3 после различных методов обработки. Исследование износостойкости выполнено на машине трения ЛТС.

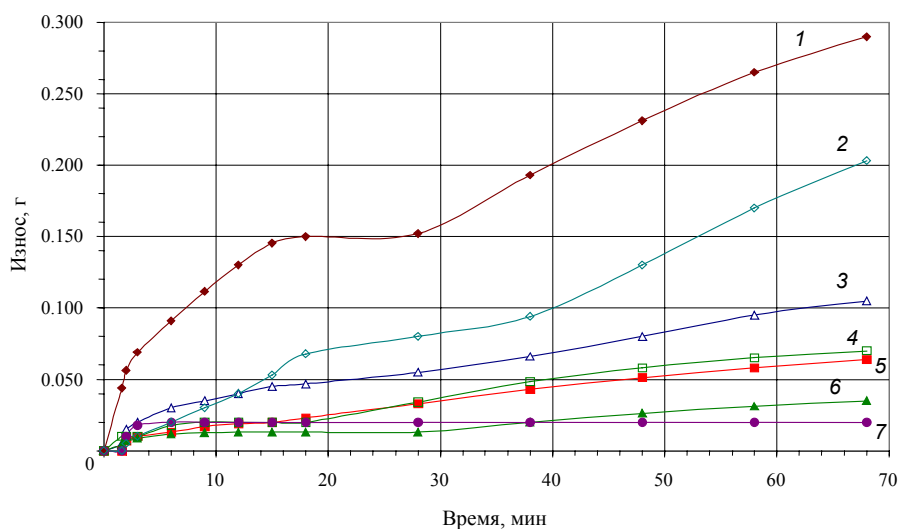


Рис. 8. Исследование износостойкости сформированных боридных слоев. Износ стали Ст. 3: кр. 1 – исходный; кр. 2 – электронно-лучевая обработка (ЭЛО); кр. 3 – твердофазное борирование (ХТО); кр. 4 – твердофазное борирование+ЭЛО; кр. 5 – электронно-лучевое борирование; кр. 6 – FeB (Fe₂O₃+B+C), кр. 7 – Fe₂B (Fe₂O₃+B+C)

Заключение

Представлен метод формирования боридов железа из реакционных обмазок с использованием электронного пучка как инициатора СВС. Проведен анализ тепловых процессов и рассмотрены фазовые равновесия в реакционных смесях, содержащих оксид железа Fe_2O_3 , бор и углерод. Установлены наиболее оптимальные условия формирования боридов железа в вакууме при давлении 10^{-3} Па. Температура образования фаз FeB и Fe_2B при таком давлении снижается до 800 К. Также исследованы прочностные характеристики полученных слоев боридов железа, которые констатируют увеличение на порядок микротвердости, износостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашеев Д.Э., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 3. – С. 417–421.
2. Войнов Б.А. Износостойкие сплавы и покрытия. – М.: Машиностроение, 1980. – 41 с.
3. Архаров В.И. Теория микролегирования сплавов. – М.: Машиностроение, 1975. – 61 с.
4. Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., et al. Ion-Beam and Ion-Plasma Modification of Materials. – Moscow: Moscow State University Press, 2005. – 640 p.
5. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // УФН. – 1999. – Т. 169. – Вып. 11. – С. 1243.
6. Lotkov A.I. et al. // Formation of Nonequilibrium States in Surface Layers of Materials by Electron Ion Plasma Technologies / eds. I.Z. Lyakhov, S.G. Psakhie. – Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2008. – 276 p.
7. Kulka M. and Pertek A. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 214. – P. 278.
8. Kulka M. and Pertek A. // Mater. Charact. – 2007. – V. 58 – No. 5. – P. 461.
9. Zhang K.M., Zou J.X., Bolle B., and Grosdidier T. // Vacuum. – 2013. – V. 87. – P. 60.
10. Wei Kun, Wu Xingfang, Yang Si-ze, et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 1998. – V. 254. – No. 1–2. – P. 129.
11. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: ИСМАН, 2002. – 234 с.
12. Smirnyagina N.N., Zyrenzhapov B.B., and Milonov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 80. – No. 11. – P. 1855.
13. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. // Неорг. материалы. – 2002. – Т. 138. – № 1. – С. 48.
14. Trusov B.G. // Materials of III Intern. Symp. on Theoretical and Applied Plasma Chemistry. – Ples, 2002. – P. 217.
15. Dasheev D. E. and Smirnyagina N.N. // J. Phys.: Conf. Sers. – 2015. – V. 652. – P. 012002.

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Дашеев Доржо Эрдэмович, науч. сотр., e-mail: fokter@mail.ru;

Смирнягина Наталья Назаровна, д.т.н., гл. науч. сотр., доцент, e-mail: smirnyagina09@mail.ru.

D.E. DASHEEV, N.N. SMIRNYAGINA

FORMATION OF IRON BODIES FROM REACTION BLASTS UNDER INFLUENCE OF ELECTRON BEAM

This work is devoted to the development of new methods for the formation of hardening coatings based on iron borides. The main idea of the work is to simulate the synthesis of iron borides from reaction daubs on carbon steels. Using the Terra program, we performed thermodynamic modeling in the range 373–1873 K for the total system pressure in the range of 10^5 – 10^{-3} Pa. Optimum conditions for synthesis, in particular, the formation temperature at various pressures in the chamber, are determined. A sequence of chemical transformations occurring in the synthesis of borides has been established, namely, “oxides → carbides → lower borides → higher borides”. The thermal properties and dissociation character of Fe_2B and FeB borides are modeled as a function of the total pressure in the system. Strength characteristics of the formed boride layers are investigated.

Keywords: electron beam, reaction daubs, SHS, thermodynamic modeling, iron borides, microhardness.

УДК 621.382.66.533.924

А.С. МИЛОНОВ, Н.Н. СМирНЯГИНА, Б.А. ДАНЖЕЕВ

МОДИФИКАЦИЯ БОРИДАМИ ВАНАДИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННОЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ ХВГ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ В ВАКУУМЕ*

Исследованы и сопоставлены микроструктуры и микротвердость боридных слоев, сформированных на штамповой стали ХВГ электронно-лучевым борированием в вакууме. Сформированные слои обладают гетерогенной структурой, сочетающей твердые и пластичные компоненты, приводящие к уменьшению хрупкости боридного слоя.

Ключевые слова: электронный пучок, СВС, термодинамическое моделирование, бориды ванадия, микротвердость.

Введение

Развитие технологии машиностроения в значительной степени зависит от технического уровня инструментального производства. Условием производства высококачественного и долговечного инструмента является выбор инструментального материала, соответствующего назначению и нагрузкам, возникающим при его работе. При этом следует учитывать структурные, металлургические, эксплуатационные и технологические факторы, определяющие поведение материала в процессе эксплуатации.

Долговечность инструмента зависит не только от свойств материала, определяемых технологией изготовления и объемного упрочнения, но и в значительной степени от свойств поверхности. Ее роль в обеспечении эксплуатационных свойств изделий постоянно возрастает [1].

Использование электронного нагрева позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. После электронно-лучевого борирования слои более пластичны, чем после твердофазного. Кроме того, слои после электронно-лучевого борирования имеют гетерогенную структуру, сочетающую твердые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие [2].

Рассмотрены особенности поверхностного упрочнения штамповой стали ХВГ под воздействием мощных электронных пучков, за счет закалки и формирования слоев на основе боридов ванадия (VB_2). Наиболее важной характеристикой боридов, определяющих их практическое использование, является их высокая твердость, связанная с направленным характером и энергетической прочностью межатомных связей.

Механические свойства борида VB_2 определяются присутствием в них структурных дефектов, примесей, пористости. При исследовании монокристаллов обнаружена анизотропия твердости на различных плоскостях.

Экспериментальная часть

Методика расчетов

Термодинамическое моделирование было проведено с помощью программного комплекса TERRA [3]. Программа предназначена для расчета произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния и реализует созданный в Московском государственном техническом университете им. Н.Э.Баумана метод и алгоритм расчетов. Программа сопряжена с обширной базой данных свойств индивидуальных веществ, что делает ее пригодной для исследования произвольных по химическому составу композиций. Расчеты проведены в температурном интервале 273–2073 К с шагом 25 К (температура

* Исследование выполнено в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 «№ 9.3.1. Разработка пучковых и плазменных вакуумных неравновесных процессов получения наноструктурированных материалов полифункционального назначения, моделирование структурных и фазовых превращений» (государственная регистрация № 01201363891) – научный руководитель А.П. Семенов.

плавления чистого железа Fe 1812 К) в диапазоне давлений 10^5 – 10^{-4} Па для стехиометрических составов, в которых предполагалось образование боридов ванадия VB_2 , V_3B_4 и VB .

В таблице приводится химический состав легированной стали ХВГ. При моделировании взаимодействия реакционной обмазки с материалом подложки учитывали возможность образования карбидов и боридов легирующих примесей исходной стали ХВГ (Fe, Cr, W, Mn) [4].

Химический состав в % стали ХВГ

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	W	Cu	Fe
0.9–1.05	0.1–0.4	0.8–1.1	до 0.35	до 0.03	до 0.03	0.9–1.2	1.2–1.6	до 0.3	~94

Методика эксперимента

Образцы готовили путем нанесения обмазки на предварительно подготовленную поверхность стали. В состав обмазки входили 1:1 по объему смеси оксида V_2O_3 , бора аморфного и углерода, а также органическое связующее – раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. Электронный нагрев непрерывным пучком проводили в течение 1–3 мин при удельной мощности $W = 5.7 \cdot 10^2$ Вт/мм² (диаметр электронного луча $d = 1$ мм). Остаточное давление в вакуумной камере не превышало $2 \cdot 10^{-3}$ Па [5].

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Phaser 2D Bruker ($CuK\alpha_1$ -излучение).

Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Микротвердомер укомплектован адаптором с цифровой камерой и программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2 (ГОСТ 9450-76).

Микроструктура поперечных шлифов образцов исследована на металлографическом микроскопе METAM PB-21, укомплектованным цифровой камерой VEC-335 и программным комплексом NEXSYS ImageExpert Pro 3.0 для количественного металлографического анализа.

Результаты и их обсуждение

Моделирование взаимодействия сталь ХВГ – реакционная обмазка

Первоначально, термодинамически (программный комплекс TERRA (интерфейсы TERRA и TRIANGLE)) исследовано взаимодействие оксида ванадия с углеродом и бором в равновесных условиях при давлении в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-4} Па, смоделирован в условиях адиабатического расширения процесс высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) боридов ванадия [3, 6].

Было показано, что образование VB_2 проходит через стадии формирования карбида ванадия VC и низшего борида V_3B_4 . Установлено, что температура начала образования боридов зависит от давления в системе.

На рис. 1 приведены температуры образования VB_2 , V_3B_4 , VC в стехиометрической смеси $V:B:C:O$ 2:4:3:3 в зависимости от давления. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие V_2O_3 с различными боридующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , B) начинается при температурах 2400–2450 К, а при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па температура начала образования снижается до 850–900 К. Образование V_3B_4 при давлении 10^5 Па наблюдается при 1600–1620 К, а уменьшение давления до 10^{-3} Па приводит к получению его при 830–850 К.

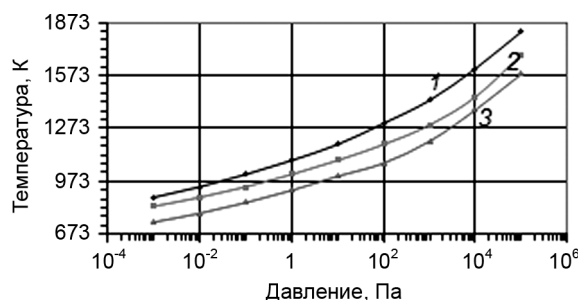
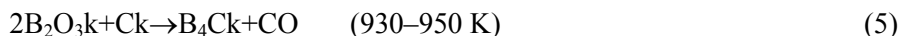
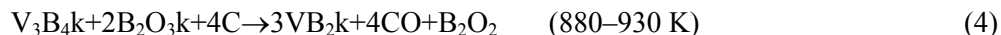
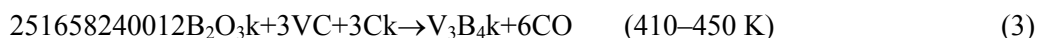
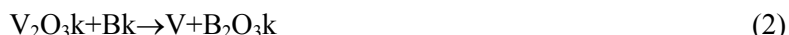
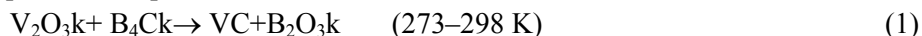


Рис. 1. Температуры образования карбида и боридов ванадия в смеси $V:B:C:O$ 2:4:3:3

Химические превращения, протекающие в составах С ($V_2O_3:B:C$ 1:1:3 и $V_2O_3:B_4C:C$ 1:1:2) при давлении 10^{-3} Па, можно представить реакциями



Далее, было смоделировано взаимодействие реакционной смеси $V_2O_3:B:C$ с поверхностью углеродистой стали ХВГ для образования композитного покрытия на глубину 5–150 мкм.

Синтез борида VB_2

Расчеты показали, что борид VB_2 с использованием стехиометрической смеси V_2O_3-B-C получить невозможно из-за образования боридов железа Fe_2B , FeB (взаимодействие с металлической основой) и боридов легирующих элементов (CrB_2 , WB , MnB_2). Введение избыточных количеств бора и углерода позволило выбрать оптимальные составы для получения композитных слоев с максимальным выходом боридов. Для этого варьировали концентрацию бора в реакционной смеси (рис. 2). Из расчетов установлено, что 29 мас. % В обеспечивает максимальный выход борида VB_2 (рис. 3).

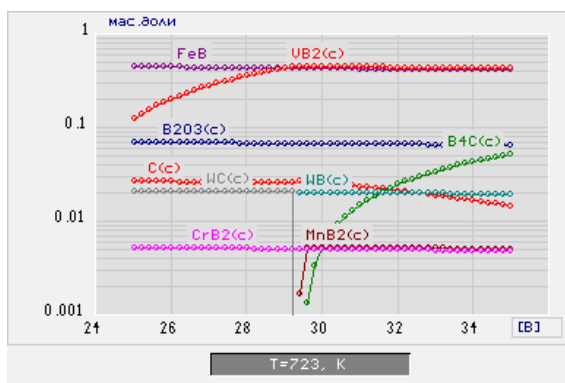


Рис. 2. Выход конденсированных фаз при синтезе борида VB_2 на стали ХВГ ($T = 723 \text{ K}$, $P = 10^{-3} \text{ Па}$)

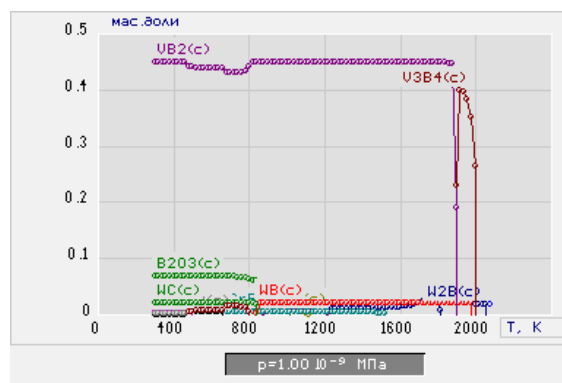


Рис. 3. Максимальный выход борида VB_2 ($P = 10^{-3} \text{ Па}$) при 29 мас. % В

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия взаимодействия реакционной смеси $V_2O_3:B:C$ с поверхностью углеродистой штамповой стали ХВГ для образования композитного покрытия на глубину 5–150 мкм.

СВС и электронно-лучевая наплавка боридов ванадия.

Синтез боридов ванадия осуществляли на поверхности штамповой стали ХВГ. После обработки электронным пучком стали ХВГ с нанесенными боросодержащими обмазками на поверхности образуются неоднородные слои, толщиной 100–200 мкм (рис. 4). Сформированные слои имеют указанную толщину практически по всей своей длине. На рис. 4 видно, что в слое присутствуют частицы, которые располагаются внутри слоя. Это позволяет сделать вывод о том, что эти частицы являются боридами легирующих элементов (вольфрама, хрома, марганца и ванадия). Слой прочно удерживается на металлической основе.

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 30–50 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине (рис. 4). Однако во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное распределение микротвердости в зависимости от толщины слоя. Отдельные очень редкие включения имеют $HV \approx 12000 \text{ МПа}$ и располагаются в приповерхностных зонах слоя. Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Увеличение микро-

твердости основы до $HV \approx 5000$ МПа объясняется тем что, она прошла закалку в результате воздействия электронным пучком.

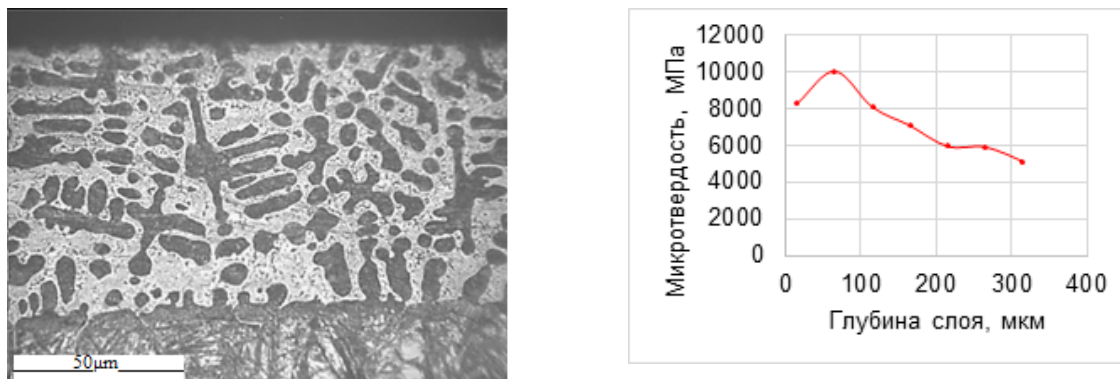


Рис. 4. Структура и микротвердость слоя на стали ХВГ

Известно, что наряду с высокой твёрдостью и износостойкостью, боридные слои обладают и существенным недостатком – повышенной хрупкостью. Проведенные исследования показали, что использование электронного нагрева позволяет снизить хрупкость и повысить пластичность. После электронно-лучевого борирования слои более пластичны, чем после твердофазного. Кроме того, слои после электронно-лучевого борирования имеют гетерогенную структуру, сочетающую твёрдые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие. Такое сочетание отчасти объясняет отсутствие термических трещин при нагреве боридных слоёв до высоких температур.

Выводы

1. Анализ термодинамических расчетов с учетом взаимодействия примесей и металлической основы с реакционной смесью показывает, что необходим избыток бора. Моделирование позволило определить оптимальные условия взаимодействия реакционной смеси $V_2O_3:B:C$ с поверхностью углеродистой штамповой стали ХВГ для образования композитного покрытия на глубину 5–150 мкм.

2. В результате электронно-лучевой обработки в вакууме удалось сформировать слои боридов ванадия на штамповой стали ХВГ. Слои боридов ванадия имеют неравномерное по толщине строение, содержат различные фазы и, как следствие, неоднородное распределение физико-механических свойств (например, микротвердости). Твердые частицы размером 5–7 мкм находятся в пластичной эвтектике. Поверхность слоя имеет максимальные величины микротвердости.

3. Исследование микротвёрдости боридных слоёв после борирования непрерывным электронным пучком позволяет сделать вывод об использовании данного способа борирования для упрочнения режущих инструментов и др., испытывающих разогрев в процессе работы до высоких температур без существенного снижения эксплуатационных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева Г.А., Складнова Е.Е., Леонов А.Ф. // Инструментальные материалы: учеб. пособие – СПб.: Политехника, 2005. – 268 с.
2. Smirnyagina N.N., Zyrenzhapov B.B., and Milonov A.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 80. – No. 11. – P. 1855–1859.
3. Trusov B.G. // Materials of III Intern. Symp. on Theoretical and Applied Plasma Chemistry. – Ples, 2002. – P. 217–218.
4. Сорокин В.Г. и др. // Стали и сплавы. Марочник: справочник. – М.: Интермет-инжиниринг, 2001. – 608 с.
5. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Сизов И.И. // Технология металлов. – 2001. – № 4. – С. 32–34.
6. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 138. – № 1. – С. 48–54.

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Милонов Александр Станиславович, ст. науч. сотр., e-mail: terwer81@mail.ru;

Смирнягина Наталья Назаровна, д.т.н., гл. науч. сотр., доцент, e-mail: smirnyagina09@mail.ru;

Данжеев Бэлигто Аюшеевич, аспирант, e-mail: bel.tunka@mail.ru.

*A.S. MILONOV, N.N. SMIRNYAGINA, B.A. DANZHEEV***MODIFICATION OF VANADIUM BORIDES THE SURFACE OF ALLOY TOOL STEEL T31507
POWERFUL ELECTRON BEAMS IN A VACUUM**

The microstructures and microhardness of boride layers formed on die steel of T31507 by electron-beam boron reduction in vacuum are investigated and compared. Formed layers have a heterogeneous structure, combining solid and plastic components, leading to a decrease in brittleness of the boride layer.

Keywords: *electron beam, SHS, thermodynamic modeling, borides of vanadium, microhardness.*

УДК 621.735.016.2

*С.В. ФЕДОРОВ, МИН ХТЕТ СО***ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗНАШИВАНИЕ ФРЕЗЕРНЫХ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН ПРИ РЕЗАНИИ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА***

Одним из перспективных направлений упрочнения твердых сплавов является создание на их поверхности слоистых структур, обеспечивающих градиентное распределение физико-химических свойств между износостойким покрытием и материалом основы. Рассматривается влияние приповерхностного слоя основы, модифицированного при помощи поверхностного легирования низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком, на особенности изнашивания сменных многогранных пластин с износостойким покрытием при сухом резании труднообрабатываемых никелевых сплавов. Эффект наиболее заметен в интенсивных режимах резания, когда напряжения, возникающие в зоне режущей кромки, достигают величин, близких к пределу прочности твердого сплава. При создании на поверхности твердого сплава и в износостойком покрытии слоев различного назначения представляется возможным влиять на адгезионную и абразивную составляющие процесса изнашивания целенаправленно.

Ключевые слова: *поверхностное легирование, электронный пучок, твердый сплав, изнашивание.*

Введение

К настоящему времени нанесение износостойких упрочняющих покрытий на режущий инструмент широко применяется в индустрии. В течение немногим более сорока лет развития технологии удалось продвинуться от простейших, с позиции сегодняшнего дня, покрытий из нитрида титана до многокомпонентных, градиентных, многослойных, наноструктурных и т.д. Современные композиции способны обеспечить не только высокую прочность межслойной адгезии и сбалансированные значения твердости и вязкости, но и низкий коэффициент трения, высокую стойкость к абразивному изнашиванию, барьерную функцию к диффузионным и тепловым потокам [1–4].

Тем не менее все еще остаются резервы улучшения свойств твердосплавного инструмента. Одним из таких эффективных направлений является модификация рабочих поверхностей за счет термоупрочнения и диффузионного насыщения легирующими элементами [5]. Экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности создания на поверхности твердого сплава износостойких слоев, полученных поверхностным легированием при помощи электронно-пучковой технологии.

Получение в поверхностном слое металлокерамических сплавов структурно-неравновесных состояний в процессе их импульсного электронно-пучкового легирования представляется перспективной обработкой твердого сплава в составе износостойкого комплекса перед нанесением износостойкого покрытия. Использование подобной технологии в широком диапазоне позволяет управлять структурой и свойствами модифицированных приповерхностных слоев и износостойких покрытий за счет изменения основных режимов процесса [6–8].

В настоящей работе сравнивается поведение твердосплавного инструмента с износостойким покрытием и с предваряющим нанесение покрытия поверхностным легированием в условиях интенсивного изнашивания при фрезеровании жаропрочных никелевых сплавов, известных своей тяжелой обрабатываемостью, без применения смазочно-охлаждающей жидкости.

Материалы и методы исследования

Чтобы более подробно изучить различие в изнашивании инструментов с комплексной обработкой, включающей в себя электронно-пучковое легирование поверхности и последующее нанесение износостойкого покрытия, от износа инструмента только с покрытиями, была проведена серия экспериментов по торцевому фрезерованию жаропрочного сплава $\text{NiCr}_{20}\text{TiAl}$.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственной поддержки в области научной деятельности МГТУ «СТАНКИН» (№ 11.1817.2017/ПЧ). Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

Для проведения экспериментов использовались сменные многогранные фрезерные пластины без покрытия с мелкозернистой основой из сплава H13A производства Sandvik Coromant (N15, S20, K25). Сплав удобен для изучения процессов упрочнения твердосплавного инструмента, в том числе поверхностного легирования, так как он является одним из самых простых по химическому составу, что облегчает изучение структурных особенностей модифицированного материала. Были взяты пластины 345R-1305E-KL без покрытия группы резания К. Пластины, модифицированные в ходе экспериментов, сравнивались с пластиной 345R-13T5E-ML группы резания М с фирменным износостойким покрытием с микротвердостью $HV_{50} = 23.7$ ГПа. Это композиционно-многослойное покрытие на основе (AlTi)N с поверхностным антифрикционным слоем. Подобные пластины по некоторым данным имеют стойкость до 2.5 раз выше стойкости пластин со стандартным многослойным покрытием [9].

Часть режущих пластин перед нанесением износостойкого покрытия подвергалась операции поверхностного легирования. Обработка проводилась в установке «РИТМ-СП» [10], которая представляет собой комбинацию источника низкоэнергетических сильнофокусированных электронных пучков (НСЭП) «РИТМ» и двух магнетронных распылительных систем на единой вакуумной камере. Установка позволяет осуществлять напыление пленок на поверхность нужного изделия и последующее жидкофазное перемешивание материалов пленки и подложки интенсивным импульсным электронным пучком. Площадь единовременной обработки составляет около 50 см^2 . Нанесение на поверхность инструмента тонкого слоя карбидообразующих элементов (в нашем случае были использованы мишени из сплава $\text{Nb}_{70}\text{Hf}_{22}\text{Ti}_8$) перед обработкой электронным пучком позволяет за счет протекания экзотермической реакции между металлом пленки и углеродом, содержащимся в твердом сплаве, получить на поверхности резца модифицированную структуру. Внешний слой обогащается новыми тугоплавкими карбидными фазами $\gamma\text{-WC}$ и $(\text{NbHf})\text{C}$. Эти соединения имеют возможность образовывать нестехиометрические структуры, поэтому эффектов, связанных с обезуглероживанием, можно избежать [11]. Максимальная толщина, в которой удается получить приповерхностный износостойкий слой, составляет 3–4 мкм.

Финишное покрытие наносилось на установке $\pi 80+$ компании Platin. Многослойное покрытие TiAlN-ML (фирменное название) представляет собой чередующиеся слои нитридной фазы, отличающиеся содержанием Al и Ti, выращенные на адгезионном слое из TiN. На них наносится градиентный слой (TiAl)N с равномерно увеличивающейся концентрацией нитрида алюминия к поверхности покрытия. Микротвердость такого покрытия HV_{50} составила 28.5 ГПа.

Влияние операции поверхностного электронно-пучкового легирования на работу фрезерных многогранных сменных пластин изучалось при торцевом фрезеровании кованой заготовки из сплава $\text{NiCr}_{20}\text{TiAl}$ твердостью 330 HB. Фрезерование производилось на вертикально-фрезерном консольном станке BM 127M по симметричной схеме. Режим резания: скорость резания $v = 95$ м/мин, глубина резания $t = 0.2$ мм, подача $s = 0.1$ мм/зуб. Каждую точку получали при резании новой вершиной. Если в процессе резания происходило скалывание, то такая вершина отбраковывалась. В экспериментах не использовалась СОЖ, а работа производилась на высокой скорости резания, чтобы спровоцировать ускоренный износ инструмента. Изменение радиуса округления режущей кромки r в исходном состоянии и после приработки пластины оценивалось на приборе MicroCAD lite компании GFM. Измерение испытываемых пластин перед испытаниями показало, что во всех случаях он составлял величину около 50 мкм.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Можно ли каким-либо образом повлиять на характер изнашивания инструмента? В этой работе предлагается решить такую задачу за счет изменения характера трения по передней и задней поверхности резца путем создания на ней слоя, содержащего более теплостойкую и более твердую, чем кристаллы WC, карбидную фазу. При этом радиус округления режущей кромки, образующийся в процессе износа рабочих поверхностей, становится заметно меньше и, как следствие, облегчается сход стружки.

Данные, касающиеся изнашивания по задней поверхности фрезерных сменных многогранных пластин H13A с различной обработкой при торцевом фрезеровании сплава $\text{NiCr}_{20}\text{TiAl}$ представлены на рис. 1. Сравнив кривые 1 и 3, можно однозначно оценить эффективность работы поверхностного антифрикционного слоя в покрытии пластины Sandvik. Эта пластина проработала почти в два раза дольше, чем пластина с похожим покрытием TiAlN-ML, для пластины с которым харак-

терным было значительное налипание обрабатываемого материала на участки, прилегающие к режущей кромке. На участке катастрофического изнашивания, когда влияние антифрикционного слоя нивелируется, на первый план выходит абразивный износ инструмента и кривые идут, практически, параллельно.

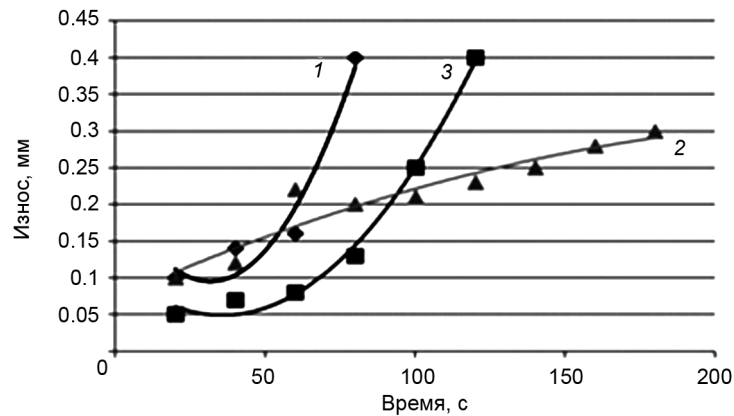


Рис. 1. Изнашивание по задней поверхности СМП Н13А с различной обработкой при торцевом фрезеровании сплава $\text{NiCr}_{20}\text{TiAl}$: кр. 1 – пластина с покрытием TiAlN-ML ; кр. 2 – пластина с поверхностным легированием и с покрытием TiAlN-ML ; кр. 3 – пластина с покрытием $(\text{TiAl})\text{N}$ Sandvik coromant $v = 95$ м/мин, $t = 0.2$ мм, $s = 0.1$ мм/зуб.

Несколько другая картина наблюдается при фрезеровании резцом с комплексной поверхностной обработкой (кривая 2). За счет легированного карбидами ниобия и гафния приповерхностного слоя под покрытием пластина значительно лучше сопротивляется абразивному изнашиванию. При указанном режиме резания ее стойкость более чем в два раза выше, чем у пластины Sandvik, и в три раза превышает стойкость пластины с покрытием TiAlN-ML , несмотря на то, что на начальном этапе легированная пластина проигрывает. Следует заметить, что такое существенное преимущество в стойкости инструмента с поверхностным легированием будет иметь место только при относительно высоких скоростях резания, когда нагрузки на материал основы серьезно возрастают.

На пластинах с комплексной обработкой образование лунки происходит гораздо медленнее, а режущая кромка не скалывается, несмотря на налипание обрабатываемого материала, что сильно замедляет наступление стадии катастрофического износа. Трещины на режущей кромке не образуются. Радиус округления режущей кромки устанавливается в пределах 12–15 мкм. На пластинах, где микролегирование не проводилось, величина этого радиуса составляла 22–26 мкм.

Схватывание сходящей стружки с поверхностями резца и даже разрушение контактных площадок ограничивает применение инструмента, оснащенного твердым сплавом, особенно при прерывистом резании [12]. Во время резания образующиеся наросты нестабильны и непрерывно убираются вместе с материалом детали, оставляя углубления в местах образования. Наросты, как правило, образуются непосредственно у режущей кромки резца и именно здесь имеет место наиболее сильное схватывание.

Обращает на себя внимание различный характер образования налипов и нароста на режущей кромке, что свидетельствует об изменении процесса стружкообразования после поверхностного легирования инструмента. Изменение структуры и фазового состава материала резца приводит к смещению зоны налипа из обрабатываемого материала ближе к вершине резца. При этом достаточно часто повреждается сходящей стружкой участок режущей кромки, не находящийся в работе. Чтобы избежать этого явления, видимо, нужно несколько изменить геометрию пластины, адаптируя ее к изменяющимся условиям резания, либо защитить эту зону покрытием с низким коэффициентом трения. Образование сколов вне рабочей зоны не влияет на шероховатость обработанной поверхности. Для заданного режима резания шероховатость определялась скорее индивидуальными свойствами пластины, чем режимом обработки. Разброс значений R_a от пластины к пластине составлял от 1.6 до 3.5 мкм.

Выводы

1. На примере СМП для фрезерования, предлагаемой компанией Sandvik Coromant, с покрытием на основе (AlTi)N с поверхностным антиадгезионным слоем рассмотрен инструмент с удачным сочетанием режущих свойств. Налипание материала обрабатываемой заготовки из никелевого сплава на режущую кромку режущей пластины минимально. Именно, благодаря этому, инструмент показал отличную стойкость к изнашиванию, особенно на участке приработки, несмотря на самое низкое значение микротвердости покрытия. По мере изнашивания антиадгезионного слоя режущие свойства пластины приближаются к свойствам пластины с покрытием (TiAl)N-ML.

2. Стойкость инструмента против абразивного изнашивания можно улучшить при помощи электронно-пучкового легирования поверхности твердосплавного инструмента тугоплавкими карбидами. Приповерхностный сплошной слой из нестехиометрических карбидов ниобия, гафния и вольфрама способен упрочнить режущую кромку. Эффект наиболее заметен на интенсивных режимах резания, когда напряжения, возникающие в зоне режущей кромки, достигают величин, близких к пределу прочности твердого сплава.

3. Определенные вклады воздействия адгезионного и абразивного изнашивания можно предполагать примерно равными. Создавая на поверхности твердого сплава и в износостойком покрытии слои различного назначения, представляется возможным влиять на каждую из составляющих процесса изнашивания целенаправленно. Однако недостаточная стойкость инструмента к одному из видов изнашивания может сыграть роль лимитирующего фактора процесса резания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vereschaka A.S., Vereschaka A.A., Sladkov D.V., et al. // J. Adv. Manufactur. Technol. – 2016. – P. 1–9.
2. Tabakov V.P. and Vereschaka A.S. // Key Eng. Mater. – 2014. – V. 581. – P. 55–61.
3. Bottger P.H., Lewin E., Patscheider J., et al. // Thin Solid Films. – 2013. – V. 549. – No. 12. – P. 232–238.
4. Nohava J., Dessarzin P., Karvankova P., and Morstein M. // Tribology International. – 2015. – V. 81. – P. 231–239.
5. Grigoriev S.N. and Fedorov S.V. // Mechanics and Industry. – 2015. – V. 16. – Iss. 7.
6. Grigoriev S.N. // Mechanics and Industry. – 2016. – V. 17. – P. 702.
7. Grigoriev S.N. and Fedorov S.V. // Mater. Sci. Forum. – 2015. – V. 834. – P. 21–28.
8. Grigoriev S.N., Fedorov S.V., Pavlov M.D., et al. // J. Friction and Wear. – 2013. – V. 34. – Iss. 1. – P. 14–18.
9. Scherbarth S. // Moderne Schneidstoffe und Werkzeuge-Wege zur gesteigerten Produktivitat / Sandvik Coromant GmbH. 7. – Schmalkalder Werkzeugtagung, 2005.
10. Markov A.B., Yakovlev E.V., and Petrov V.I. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2013. – V. 41. – P. 2177–2182.
11. Fedorov S.V. and Oganyan G.V. // Metal Sci. Heat Treatment. – 2016. – V. 57. – Iss. 9–10. – P. 620–624.
12. Vereschaka A.A., Vereschaka A.S., et al. // Mater. Sci. Forum. – 2016. – V. 857. – P. 213–220.

ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН», г. Москва, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Федоров Сергей Вольдемарович, к.т.н., доцент каф. высокоэффективных технологий обработки, e-mail: sv.fedorov@icloud.com;

Мин Хтет Со, аспирант.

*S.V. FEDOROV, MIN HTET SWE***THE INFLUENCE OF COMPLEX SURFACE TREATMENT ON WEAR OF MILLING CARBIDE INSERTS WHEN MACHINING OF NICKEL ALLOY**

One of the promising directions of hardening of hard alloys is the creation of layered structures on their surface, providing a gradient distribution of physical and chemical properties between the wear-resistant coating and the base material. The article considers the influence of the near-surface base layer modified by surface alloying with low-energy high-current electron beam on the features of wear of replaceable multi-faceted plates with wear-resistant coating during dry cutting of hard-to-process Nickel alloys. The effect is most noticeable in intensive cutting conditions, when the stresses arising in the cutting edge zone reach values close to the ultimate strength of the hard alloy. When creating on the surface of the hard alloy and wear-resistant coating layers for various purposes it is possible to influence the adhesive and abrasive components of the wear process purposefully.

Keywords: *surface alloying, electron beam, hard alloy, wear.*

УДК 539.21

Н.Н. ЧЕРЕНДА¹, В.В. УГЛОВ¹, А.А. МАЛАШЕВИЧ¹, В.М. АСТАШИНСКИЙ², А.М. КУЗЬМИЦКИЙ²

СТОЙКОСТЬ К АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ У9, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Исследована стойкость к атмосферной коррозии поверхностного слоя стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков. Для анализа изменения структуры и коррозионных свойств при отжиге на воздухе (диапазон температур 200–600 °С и продолжительность 1–8 ч) были использованы растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и измерение привеса массы. Обнаружено, что легирование поверхностного слоя атомами хрома с концентрацией ~ 14 ат. % позволяет повысить его коррозионную стойкость.

Ключевые слова: сталь, компрессионные плазменные потоки, растровая электронная микроскопия, коррозионная стойкость.

Введение

Высокоэнергетические потоки частиц активно используются для модификации свойств поверхности металлических и полупроводниковых материалов [1–3]. Сформированные таким образом поверхностные слои обладают дисперсной структурой и могут содержать метастабильные фазы. Диспергирование структуры приводит к увеличению площади межзеренных границ и увеличению интенсивности зернограницной диффузии, что может как повышать, так и уменьшать коррозионную стойкость материала [4]. В случае присутствия в сплаве элементов (Cr, Si, Al), создающих на поверхности защитные окисные слои, наблюдается увеличение коррозионной стойкости, что как раз связано с увеличением интенсивности межзеренной диффузии компонентов сплава к поверхности [4, 5]. В общем случае, формируемая при высокоэнергетическом воздействии метастабильная структура может оказаться неэффективной при функционировании материалов в условиях повышенных температур и агрессивных средах. Таким образом, исследование коррозионной стойкости, термической стабильности структуры и свойств поверхностного слоя, модифицированного высокоэнергетичными потоками частиц является актуальной задачей.

Одним из направлений модификации поверхностного слоя является жидкофазное легирование, осуществляемое путем предварительного осаждения на поверхность материала покрытия, содержащего легирующие элементы, и обработки высокоэнергетическими потоками частиц. Воздействие, обеспечивающее плавление материала покрытия и подложки, приводит к жидкофазному перемешиванию этих материалов в расплаве за счет конвективного массопереноса и последующему формированию поверхностного сплава в условиях сверхбыстрого охлаждения [6]. Целью данной работы являлось исследование стойкости к атмосферной коррозии поверхностного слоя инструментальной стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков (КПП). Хорошо известно, что присутствие в стали атомов хрома с концентрацией выше 12 мас.% (~ 13 ат.%) обеспечивает стойкость стали к атмосферной коррозии благодаря формированию пассивирующей оксидной пленки на поверхности [7, 8]. Таким образом, легирование только поверхностного слоя стали атомами хрома путем воздействия компрессионными плазменными потоками на систему Сг/сталь У9 может повысить коррозионную стойкость стали.

1. Материалы и методики исследований

Объектом исследований являлась сталь У9 (Fe 97 %, С 0.85–0.94 %, Si 0.17–0.33 %, Mn 0.17–0.33 %, S до 0.028 %, Ni до 0.25 %, Cr до 0.2 %, Cu 0.25 %, мас. %) с ферритно-перлитной структурой. Перед плазменной обработкой на поверхность образцов наносилось покрытие Сг толщиной 2 мкм методом вакуумно-дугового осаждения (ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин). Обработку системы «покрытие/подложка» тремя импульсами компрессионных плазменных потоков осуществляли в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре с плотностью энергии, поглощенной поверхностью, 4–19 Дж/см² за импульс. Экспери-

менты проводили в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом азотом до давления 400 Па.

Для оценки коррозионной стойкости образцы отжигались на воздухе. Изохронный отжиг образцов проводился при температурах 200, 400 и 600 °С. Время выдержки при каждой температуре – 1 ч. Изотермический отжиг проводился при температуре 500 °С в течение 1–8 ч. Температура изотермического отжига выбиралась таким образом, чтобы обеспечить максимальную интенсивность диффузионных процессов без формирования FeO. Образование этого оксида, как правило, приводит к отслоению части окалины, что могло бы повлиять на корректность анализа стойкости к коррозии по привесу массы. Относительная влажность окружающего воздуха при проведении отжига составляла 30–40 %. Коррозия оценивалась по привесу массы, определяемого на аналитических весах RADWAG AS 60/220/C/2/N. Погрешность определения массы образца составляла 0.05 мг.

Микроструктура поперечных шлифов образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Шлифы были протравлены в растворе (95% C₂H₅OH + 5% HNO₃). Элементный состав исследовался с помощью энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом LEO1455VP. Относительная погрешность определения концентрации элементов не превышала 10 %.

Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuK_α в фокусировке параллельных пучков.

2. Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные ранее с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа исследования показали, что воздействие компрессионными плазменными потоками на систему Ст/Сталь У9 приводит к формированию поверхностного слоя стали, легированного атомами хрома и обладающему дисперсной структурой [9]. Толщина легированного слоя и концентрация в нем атомов хрома зависит от плотности поглощенной поверхностью энергии. Максимальная его толщина ~ 10 мкм была достигнута при 19 Дж/см². Эрозия поверхности при воздействии и изменение толщины проплава обуславливают изменение концентрации хрома в легированном слое: от 13,9 до 3,8 ат. % при изменении плотности энергии от 4 до 19 Дж/см². Основными фазами легированного слоя являлись твердые растворы на базе α-Fe и γ-Fe. Объемная доля аустенита увеличивалась с увеличением концентрации хрома.

Для исследования стойкости к окислению при изотермическом отжиге были выбраны образцы, обработанные при режимах 4 и 9 Дж/см², что обеспечивало среднюю концентрацию хрома в легированном слое – 13,9 и 8,6 ат. % соответственно, то есть больше и меньше концентрации хрома, необходимой для появления коррозионной стойкости. Результаты измерения массы после 2 и 8 ч отжига представлены на рис. 1.

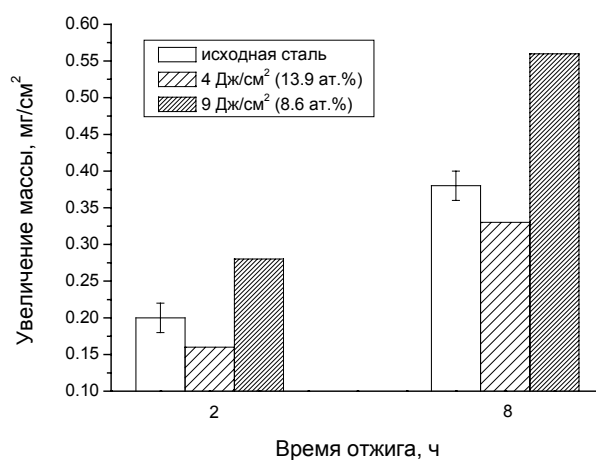


Рис. 1. Прирост массы после изотермического отжига (500 °С) исходного образца стали и образцов стали, легированных атомами хрома при различных режимах воздействия КПП

Как видно из рис. 1, образец с концентрацией хрома 13.9 ат. % в поверхностном слое показывает меньший прирост массы в течение всего времени отжига, по сравнению с исходным образцом стали, что свидетельствует об увеличении стойкости к окислению. Однако у образца с концентрацией хрома 8.6 ат. % прирост массы в 1.4–1.6 раза (в зависимости от времени отжига) превышает аналогичный показатель исходного образца стали. Превалирующая диффузия кислорода по границам зерен может быть причиной этого эффекта. Чтобы подтвердить это предположение был проведен анализ поперечного сечения образцов после отжига. Результаты представлены на рис. 2.

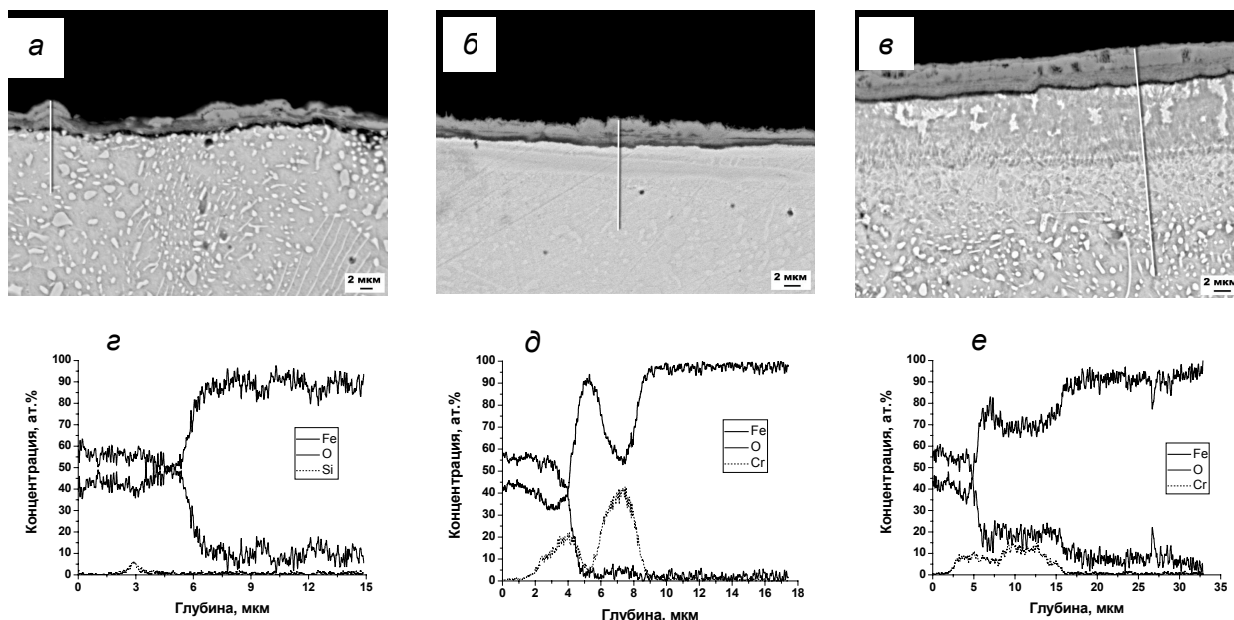


Рис. 2. Морфология поперечного сечения (а, б, в) и распределение характеристического рентгеновского излучения элементов по линии (г, д, е) после изотермического отжига (500 °С, 8 ч) исходного образца стали и образцов стали, легированных атомами хрома при различных режимах воздействия КПП: 4 Дж/см² (б, д) и 9 Дж/см² (в, е)

Как видно из рисунка, на поверхности исходного образца стали формируется слой окалины толщиной до 5 мкм (рис. 2, а). По соотношению концентраций Fe и O можно предположить, что поверхностный слой окалины, вероятно, состоит из оксида Fe₂O₃, а нижележащий – из оксида Fe₃O₄, что коррелирует с хорошо известными данными по окислению железа и сталей [7]. РСА подтвердил присутствие этих оксидов в анализируемом слое. На поверхности легированных хромом образцов (рис. 2, б и в) также присутствует слой окалины толщиной до 4 мкм (в случае концентрации хрома 13.9 ат. %) и 5 мкм (в случае концентрации хрома 8.6 ат. %). Однако в легированных образцах глубина проникновения кислорода существенно больше толщины окалины (до 15 мкм), кислород был обнаружен во всем легированном слое (рис. 2, д и е), что может являться свидетельством внутреннего окисления [7]. В процессе отжига также происходит перераспределение хрома, атомы которого диффундируют в слой окалины (рис. 2, д и е) и могут формировать твердый раствор замещения на основе оксидов железа. Согласно данным РСА, в анализируемом слое этих образцов присутствуют оксиды Fe₂O₃ и Fe₃O₄ или твердые растворы на их основе. Дополнительно был проведен изохорный отжиг в диапазоне температур 200–600 °С исходного образца стали и образца стали, легированного атомами хрома при воздействии КПП с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см² (концентрация хрома в поверхностном слое – 8.6 ат. %). Формирование оксидов железа было обнаружено при температуре 400 °С по анализу морфологии поперечных шлифов (рис. 3). На поверхности исходного образца при данных условиях отжига формируется слой окалины толщиной ~ 1 мкм (рис. 3, а и в). В то же время, на поверхности легированного образца происходит формирование оксидов вдоль границ зерен, выходящих на поверхность (рис. 3, б и г). Отжиг при 600 °С приводит к формированию слоя окалины как на поверхности исходного (толщиной ~ 3 мкм), так и легированного образца (толщиной ~ 5 мкм).

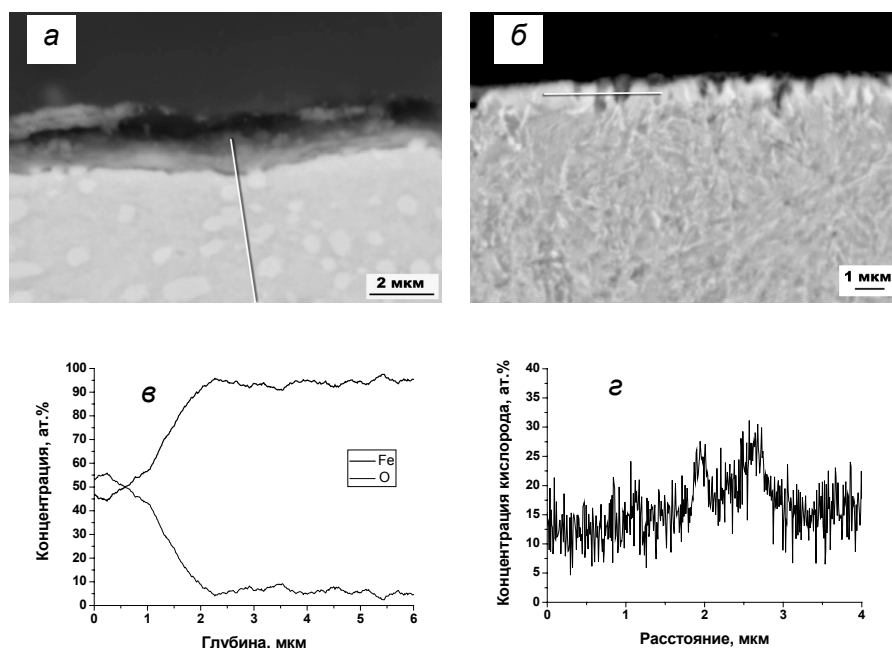


Рис. 3. Морфология поперечного сечения (а, б) и распределение характеристического рентгеновского излучения элементов по линии (в, г) после отжига (400 °С, 1 ч) исходного образца стали (а, в) и образца стали, легированного атомами хрома при воздействии КПП с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см² (б, г)

Заключение

Проведенные исследования показали, что легирование поверхностного стали У9 атомами хрома при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему Сг/сталь У9, позволяет повысить стойкость стали к атмосферной коррозии при концентрации хрома ~ 14 ат. % (отжиг на воздухе при температуре 500 °С). Диспергирование структуры, обусловленное закалкой из расплава, приводит к проникновению кислорода на всю толщину легированного слоя, что может быть обусловлено преимущественной диффузией кислорода по границам зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boiko V.I., Valyaev A.N., and Pogrebnyak A.D. // Physics-Uspekhi. – 1999. – V. 42. – P. 1139–1166.
2. Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques / ed. by Y. Pauleau. – Elsevier, 2006. – P. 722.
3. Современные тенденции модифицирования структуры и свойств металлов / под ред. Н.Н. Коваля и В.Е. Громова. – Томск: Изд-во HTJI, 2015. – С. 380.
4. Singh Raman R.K. and Gupta R.K. // Corrosion Science. – 2009. – V. 51. – P. 316–321.
5. Tong H.Y., Shi F.G. and Lavemia E.J. // Scripta Metallurg. Mater. – 1995. – V. 32. – No. 4. – P. 511–516.
6. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: Изд-во БГУ, 2013. – С. 248.
7. Birks N., Meier G.H., and Pettit F.S. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. – 2nd Edition. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – P. 350.
8. Dalmau A., Richard C., and Igual-Munoz A. // Tribology International. – 2018. – V. 121. – P. 167–179.
9. Черенда Н.Н., Малашевич А.А., Углов В.В. и др. // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2017. – № 2. – С. 102–107.

¹ Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 18.06.18.

Черенда Николай Николаевич, к.ф.-м.н., доцент каф. физики твердого тела, e-mail: cherenda@bsu.by;

Углов Владимир Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. физики твердого тела;

Малашевич Александр Анатольевич, аспирант;

Асташинский Валентин Миронович, чл.-корр. НАН Беларуси, д.ф.-м.н., зам. директора;

Кузьмицкий Антон Михайлович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. лаб. физики плазменных ускорителей.

N.N. CHERENDA¹, V.V. UGLOV¹, A.A. MALASHEVICH¹, V.M. ASTASHYNSKI², A.M. KUZMITSKI²

RESISTANCE TO ATMOSPHERE CORROSION OF U9 STEEL SURFACE LAYER ALLOYED BY CHROMIUM UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Resistance to atmosphere corrosion of U9 steel surface layer alloyed by chromium under the action of compression plasma flows was investigated in this work. Corrosion resistance after annealing in air (temperature range of 200–600 °C, annealing duration 1–8 hours) was analyzed by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and samples weight measurement. The findings showed that alloying with the chromium concentration of ~ 14 at. % led to the increase of steel corrosion resistance.

Keywords: *steel, compression plasma flows, scanning electron microscopy, corrosion resistance.*

УДК 621.789

*А.В. ПАНИН^{1,2}, М.С. КАЗАЧЕНКО¹, О.В. ЕВТУШЕНКО¹, С.А. МАРТЫНОВ¹***ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
3D-НАПЕЧАТАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V***

Выявлены закономерности формирования микроструктуры в образцах титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом электронно-лучевого плавления. Изучено влияние многоступенчатой термической обработки, включающей закалку из β -области и последующий отпуск, либо нагрева электронным лучом на микроструктуру и фазовый состав исследованных образцов. Обоснована возможность повышения микротвердости и износостойкости 3D-напечатанных титановых изделий в процессе их термической постобработки.

Ключевые слова: аддитивные технологии, титановый сплав Ti-6Al-4V, термическая постобработка, микроструктура, износостойкость.

Введение

Электронно-лучевая плавка является одним из наиболее перспективных методов аддитивного производства деталей из титановых сплавов для сложных узлов аэрокосмической, транспортной и оборонной техники [1, 2]. Основным ограничением метода электронно-лучевой плавки, как и для большинства других аддитивных технологий, является сложность контролируемого получения структуры и механических свойств 3D-напечатанных изделий. Последнее связано с комплексным влиянием процессов быстрой кристаллизации, направленного охлаждения, фазовых переходов, вызванных повторяющимися циклами плавления и кристаллизации, и др.

Подробные исследования, проведенные в работах [3–5], показали, что в процессе 3D-печати титанового сплава Ti-6Al-4V имеет место эпитаксиальный рост столбчатых зерен β -Ti в направлении, противоположном направлению отвода тепла. Вследствие достаточно высокой (10^4 K/c) скорости охлаждения в 3D-напечатанных сплавах Ti-6Al-4V происходит полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, приводящее к формированию видманштеттовой структуры, игольчатой α -фазы или мартенситной α' -фазы. Причем при нанесении каждого последующего слоя нижележащие слои еще несколько раз испытывают переход из твердого состояния в жидкое и обратно и соответственно несколько циклов $\beta \rightarrow \alpha$ - и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений. Кроме того, быстропротекающая кристаллизация затрудняет сегрегацию химических элементов и повышает их растворимость в твердой фазе, что может привести к образованию метастабильных фаз, уменьшению объемной доли β -фазы и др. Наконец, интенсивное выделение газов в процессе 3D-печати обуславливает появление большого количества микропор и несплошностей. Тем не менее при выборе соответствующих технологических режимов процесса 3D-печати для металлических материалов удастся достигать значений механических и трибологических свойств, сопоставимых с таковыми для таких же материалов, получаемых традиционными производственными технологиями [6].

Для получения необходимой структуры 3D-напечатанных изделий активно исследуется возможность их термической постобработки [7–10]. При определенных температурах и длительности отжига, скорости охлаждения и др. удастся разрушить дендритную структуру и преобразовать крупные мартенситные ламели α' -фазы в мелкие ($\alpha + \beta$)-зерна. В свою очередь, горячее изостатическое прессование позволяет устранить пористость 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V. Подобное изменение микроструктуры приводит к существенному увеличению их твердости, износостойкости и усталостной прочности.

Перспективным способом термической постобработки титановых изделий, полученных методом электронно-лучевого сплавления, может быть их последующий нагрев электронным пучком, который реализуется в одном технологическом цикле с 3D-печатью. Варьируя ток пучка и длительность постобработки, удастся контролировать степень нагрева 3D-напечатанных изделий и соответственно управлять их микроструктурой. Целью настоящей работы является исследование влияния стандартной термообработки и нагрева электронным пучком на микроструктуру и фазо-

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00559.

вый состав 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V и соответственно их механические и трибологические характеристики.

Методика эксперимента

3D-печать образцов титанового сплава Ti-6Al-4V осуществлялась методом электронно-лучевого плавления сварочной титановой проволоки диаметром 1.6 мм на установке 6E400 (ООО «НПК ТЭТа», Томск). По данным микроэнергодисперсионного анализа содержание Al и V в проволоке составляло 3.64 и 3.46 вес. % соответственно. Плавление осуществлялось электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ток пучка варьировался в диапазоне $I = 17\text{--}24$ мА. 3D-печать исследуемых образцов осуществлялась путем компьютерного управления трехкоординатной системой перемещения платформы, а также ее вращения вокруг горизонтальной оси. Скорость движения платформы вдоль горизонтальной и вертикальной осей составляла 5 и 1 мм/с соответственно.

Термообработку 3D-напечатанных образцов титанового сплава Ti-6Al-4V осуществляли двумя различными способами. Часть образцов подвергали многоступенчатой термообработке, состоящей из отжига в аргоне при температуре 960 °С (4 ч), закалки и отпуска в аргоне при температуре 600 °С (4 ч). Другую часть образцов прогревали в вакуумной камере путем сканирования образца расфокусированным электронным лучом ($I = 3$ мА) в течение 20 мин.

Микроструктуру и фазовый состав образцов Ti-6Al-4V исследовали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и дифрактометра Дрон-7 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН). Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Трибологические испытания образцов проводили на трибометре CSEM CH 2000 в режиме сухого трения скольжения по схеме «палец – диск» при нагрузке 5.0 Н. Скорость вращения образца составляла 60 об/мин, время испытания – 8 мин. В качестве контртела использовался шарик диаметром 3 мм из нитрида кремния Si₃N₄. Шероховатость контртела не превышала $R_a = 0.8$ мкм. Величину износа определяли путем измерения глубины дорожки трения с помощью контактного профилометра KLA-Tencor Alpha-Step IQ.

Результаты исследований и их обсуждение

Процесс 3D-печати сплава Ti-6Al-4V, основанный на последовательном укладывании расплавленной проволоки, обуславливает слоистую морфологию поверхности исследованных образцов (рис. 1, а). Толщина слоев зависит от параметров печати (ток пучка, частота развертки электронного пучка, скорость подачи проволоки и движения платформы и др.). В частности, при частоте развертки электронного пучка 20 Гц толщина каждого слоя составляет 1,5 мм (рис. 2, а). При увеличении частоты развертки до 100 Гц наблюдается чередование слоев толщиной 0.3 и 1.5 мм, образующихся в процессе движения платформы «слева-направо» и «справа-налево» (рис. 2, б). Кроме того, каждый слой характеризуется волокнистой структурой, ориентация которой также определяется направлением движения платформы относительно электронного пучка.

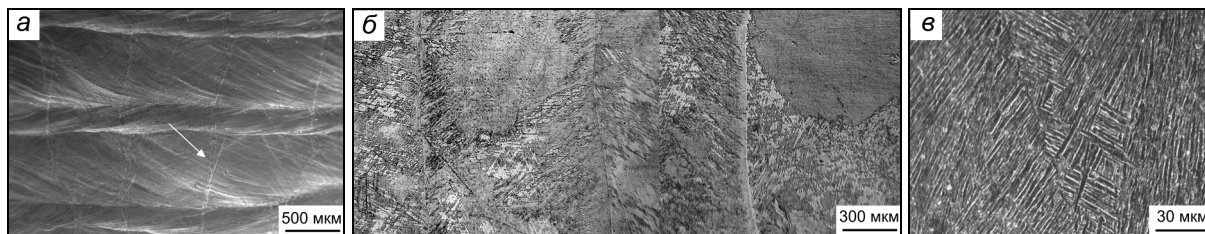


Рис. 1. Морфология поверхности (а) и микроструктура (б, в) 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V

На поверхности 3D-напечатанного образца наглядно проявляются границы столбчатых зерен, ориентированных вдоль вертикальной оси (указаны стрелкой). Последние становятся заметными вследствие формирования поверхностных ступеней, вызванных неодинаковой скоростью роста зерен, имеющих различную ориентацию. Металлографические исследования подтвердили, что 3D-напечатанный сплав Ti-6Al-4V характеризуется наличием крупных столбчатых зерен с латеральным размером 500–1000 мкм (рис. 1, б). Рентгеноструктурный анализ выявил в исследованных

образцах ярко выраженную текстуру α -фазы вдоль направления $\langle 101 \rangle$. Объемная доля β -фазы не превышает 1 %. Внутри зерен α -Ti наблюдаются мартенситные пластины, собранные в пакеты и ориентированные в различных направлениях (рис. 1, в). Длина и ширина мартенситных пластин варьируется в пределах 30–100 и 1–3 мкм соответственно.

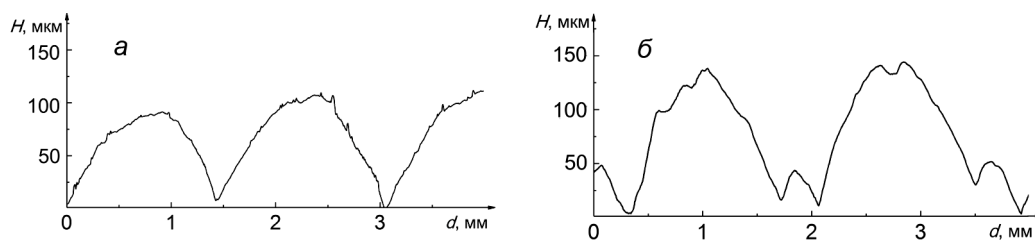


Рис. 2. Профили поверхности 3D-напечатанных образцов Ti-6Al-4V, полученных при частоте развертки электронного пучка 20 (а) и 100 Гц (б)

Эффективным способом модификации микроструктуры и увеличения объемной доли β -фазы в титановых сплавах является их закалка из β -области. Как видно из рис. 3, в результате многоступенчатой термической обработки 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V (отжиг при $T = 960^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, закалка и отпуск при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 4 ч) происходит фрагментация столбчатых зерен. При этом имеет место увеличение не только размеров мартенситной пластины, но и объемной доли β -фазы до 5 %.

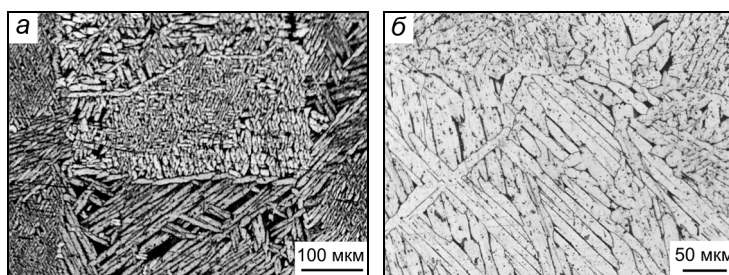


Рис. 3. Микроструктура 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V, подвергнутого многоступенчатой термической обработке

Существенное изменение микроструктуры 3D-напечатанных образцов Ti-6Al-4V достигается путем их нагрева электронным пучком в течение 20 мин. В процессе нагрева в титановом сплаве образуются области со средним размером 150 мкм, внутри которых мартенситные пластины разбиваются на мелкие фрагменты (рис. 4). При этом поперечный размер пластин увеличивается по сравнению с исходным состоянием и составляет 5 мкм. Рентгеноструктурный анализ выявил существенное изменение текстуры исследованных образцов, однако не обнаружил появления β -фазы.

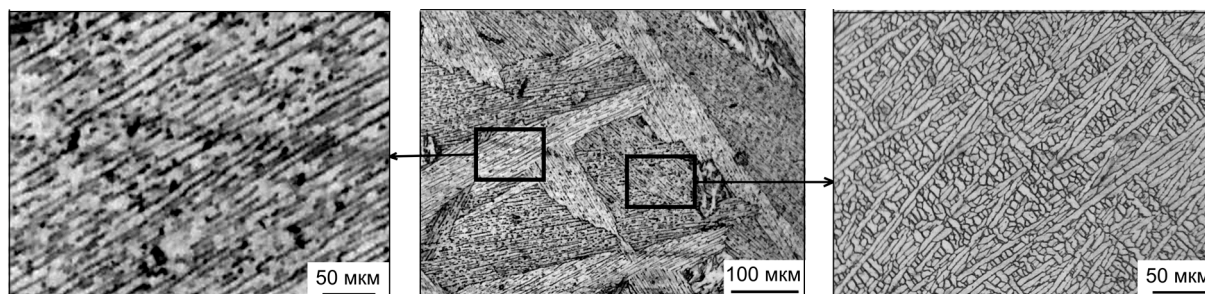


Рис. 4. Микроструктура 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V, подвергнутого нагреву электронным пучком в течение 20 мин

Наблюдаемое изменение микроструктуры 3D-напечатанных образцов Ti-6Al-4V сопровождается существенным изменением их механических и трибологических характеристик. Микро-

твердость образцов титанового сплава, полученных методом электронно-лучевого плавления, не превышает 3100 МПа, что существенно ниже микротвердости листового проката Ti–6Al–4V. Закалка из β -области обуславливает увеличение микротвердости 3D-напечатанных образцов до 5000 МПа. В свою очередь, прогрев электронным лучом увеличивает их микротвердость до 8400 МПа. Соответственно имеет место увеличение их износостойкости. Анализ глубины дорожек трения (рис. 5), образующихся в результате трибологических испытаний, показал, что величина износа 3D-напечатанных образцов составляет 0.1 мм^3 , и уменьшается до 0.038 и 0.013 мм^3 в результате закалки или прогрева лучом в течение 20 мин соответственно.

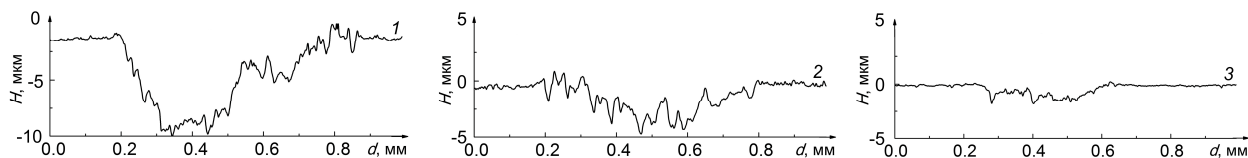


Рис. 5. Профили дорожек трения 3D-напечатанного образца Ti–6Al–4V (кр. 1), подвергнутого термическому отжигу, закалке и отпуску (кр. 2) и прогреву электронным лучом в течение 20 мин (кр. 3)

Закключение

В результате проведенных исследований установлено, что образцы титанового сплава Ti–6Al–4V, полученные методом электронно-лучевого плавления сварочной титановой проволоки, характеризуются слоистой морфологией поверхности и крупными столбчатыми зернами, имеющими мартенситную структуру. Образцы имеют ярко выраженную текстуру α -фазы вдоль направления $\langle 101 \rangle$, при этом объемная доля β -фазы не превышает 1 %.

Многоступенчатая термическая обработка (отжиг при $T = 960^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, закалка и отпуск при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 4 ч) приводит к фрагментации столбчатых зерен в 3D-напечатанных образцах и росту размеров мартенситной пластины, а также увеличению объемной доли β -фазы до 5 %. При нагреве 3D-напечатанных образцов электронным пучком в течение 20 мин формируется многоуровневая мартенситная структура, характеризующаяся наличием областей, в которых имеет место фрагментация мартенситных пластин. В последнем случае, однако, изменение микроструктуры 3D-напечатанных образцов не сопровождается изменением их фазового состава.

Микротвердость 3D-напечатанных образцов титанового сплава Ti–6Al–4V составляет 3100 МПа и возрастает в результате закалки и прогрева электронным пучком до 5000 и 8400 МПа соответственно. Одновременно имеет место увеличение их износостойкости в 2.6 и 7.7 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A., et al. // J. Mater. Sci. Technol. – 2012. – V. 28. – P. 1–14.
2. Lee J.Y., An J., and Chua C.K. // Appl. Mater. Today. – 2017. – V. 7. – P. 120–133.
3. Antonyamy A.A., Meyer J., and Prangnell P.B. // Mater. Charact. – 2013. – V. 84. – P. 153–168.
4. Tan X., Kok Y., Toh W.Q., et al. // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 26039 1–10.
5. Tan X., Kok Y., Tan Y.J., et al. // Acta Mater. – 2015. – V. 97. – P. 1–16.
6. Gibson I., Rosen D.W., and Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. – N.Y.: Springer Science + Business Media, LLC, 2015. – 450 p.
7. Qian M., Xu W., Brandt M., and Tang H.P. // MRS Bulletin. – 2016. – V. 41. – P. 775–784.
8. Zhang X.-Y., Fang G., Leeftang S., et al. // J. Alloys Compounds. – 2018. – V. 735. – P. 1562–1575.
9. Wu S.Q., Lu Y.J., Gan Y.L., et al // J. Alloys Compounds. – 2016. – V. 672. – P. 643–652.
10. Yuan W., Hou W., Li Sh., et al. // J. Alloys Compounds. – 2018. – V. 34. – P. 1127–1131.

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

A.V. PANIN, M.S. KAZACHENOK, O.V. EVTUSHENKO, S.A. MARTYNOV

ENHANCEMENT OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF 3D-PRINTED Ti–6Al–4V PARTS

The regularities of the structure formation of Ti–6Al–4V parts manufactured by electron beam melting process were revealed. The effect of either multi-stage thermal treatment consisted of annealing above the β -transus temperature followed by quenching and aging or electron beam heating on the microstructure and phase composition of the specimens under study was investigated. The possibility of increasing microhardness and wear resistance of 3D-printed titanium parts subjected to thermal post-processing was substantiated.

Keywords: *additive manufacturing, titanium alloy Ti–6Al–4V, thermal post-processing, microstructure, wear resistance.*

УДК 539.213.612.17.533

О.А. БЫЦЕНКО¹, В.А. ШУЛОВ¹, И.Г. СТЕШЕНКО², Д.А. ТЕРЯЕВ¹**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ КОМПРЕССОРНЫХ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ ИЗ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ ЭП866-Ш***

Обсуждаются результаты испытаний на жаростойкость лопаток компрессора ГТД из жаропрочной стали ЭП866-Ш, облученных сильноточным импульсным электронным пучком. Электронно-лучевая обработка была реализована на ускорителе ГЕЗА-ММП при следующих режимах: энергия электронов – $E = 115\text{--}120$ кэВ, длительность импульса – $\tau = 30\text{--}40$ мкс, плотность энергии в импульсе и число импульсов варьировались от $w = 20\text{--}22$ Дж/см², $n = 1$ до $w = 36\text{--}38$ Дж/см², $n = 4$. Некоторые лопатки после облучения подвергались вакуумному отжигу в течение 2 ч при температуре эксплуатации (600 °С). Коррозионные испытания были проведены на воздухе при рабочих температурах 600 °С. Состояние поверхности мишеней после облучения и испытаний исследовалось методами рентгеноструктурного анализа, оже-электронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В результате испытаний было установлено, что жаростойкость облученных и термообработанных лопаток может быть повышена более чем в 2 раза.

Ключевые слова: сильноточные импульсные электронные пучки, модифицирование поверхности, физико-химическое состояние, жаростойкость.

Введение

Одними из наиболее важных эксплуатационных характеристик металлических деталей и функциональных узлов различных машин (прежде всего, авиационных и ракетных силовых установок и двигателей) является жаростойкость, численно характеризующаяся удельным привесом или толщиной деградированного газонасыщенного слоя. Именно эта служебная характеристика, наряду с усталостной прочностью, чаще всего определяет ресурс эксплуатации всего изделия [1]. Причиной разрушения металлических деталей при коррозионном воздействии окружающей газовой среды при повышенных температурах являются различные факторы, связанные как с условиями испытаний и свойствами материала, так и с технологией изготовления этих деталей. При этом величина толщины газонасыщенного слоя определяется состоянием поверхностных слоев эксплуатируемых деталей. Отсюда вытекает один из главных принципов разработки новых технологических процессов, направленных на увеличение жаростойкости какой-либо детали, – модификация поверхности, приводящая к формированию остаточных сжимающих напряжений и повышению однородности физико-химического состояния материала в поверхностном слое. Так как импульсная электронно-лучевая обработка позволяет кардинально изменять химический и фазовый составы, а также структуру материала в поверхностных слоях толщиной от нескольких десятков и сотен нанометров до 10–100 мкм, естественно предположить, что этот вид обработки является одним из наиболее перспективных методов повышения предела выносливости и жаростойкости деталей широкой номенклатуры.

Таким образом, целью настоящей работы являлась реализация испытаний на жаростойкость лопаток компрессора ГТД из жаропрочной стали ЭП866-Ш, облученных сильноточным импульсным электронным пучком.

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования, на которых определялись оптимальные режимы поверхностной обработки с использованием сильноточных импульсных электронных пучков (СИЭП) микросекундной длительности, были выбраны натурные детали (лопатки компрессора ГТД, РД33), изготовленные из жаропрочной стали ЭП866Ш ферритного класса с карбидным упрочнением (15X16K5H2MBФAB-ш), химический состав и режимы термообработки которой приведены ниже: (Fe; 1.7–Ni; 0.13–C; 15–Cr; 1.35–Mo; 4.5–Co; 0.6–Mn; 0.18–V; 0.2–Nb; 0.6–Si; 0.03–N; 0.02–S; 0.03–P; 0.65–W); закалка в струе аргона от 1100 °С; отпуск при 700 °С в течение 2 ч 30 мин; отпуск

* Работа выполнена при поддержке Минобрнауки по проекту 9.9160.2017/6.7.

при 650 °С в течение 2 ч 30 мин. Выбор в качестве объектов исследования лопаток из стали ЭП866ш был предопределен, во-первых, производственной необходимостью быстрого решения задачи повышения коррозионной стойкости этих деталей [1–3], а во-вторых, возможностью впервые получить уникальные фундаментальные данные о влиянии облучения СИЭП на химический, фазовый состав и структуру жаропрочной стали, а также на жаростойкость обработанных мишеней.

Исследование физико-химического состояния поверхностных слоев деталей и образцов осуществлялось с использованием методов электронной оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеноструктурного анализа (РСА); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ); оптической металлографии (ОМ); измерения микротвердости (H_μ) и шероховатости (R_a).

Облучение мишеней осуществлялось на ускорителе «Геза-ММП» при следующих значениях основных параметров: $w = 15\text{--}50$ Дж/см²; $E = 115\text{--}120$ кэВ; $\tau = 15\text{--}40$ мкс. Термообработка облученных мишеней проводилась в вакуумной печи «ULVAK» в вакууме не хуже 10^{-3} мм рт. ст.

Испытания на жаростойкость проводились гравиметрическим методом на лопатках, помещенных в муфельную печь и выдерживаемых при температуре 600 °С в течение длительного времени на воздухе. Сопротивление окислению определялось по изменению массы образцов ($\Delta m/S_e$, мг/мм²) при пяти различных временах термоэкспозиции: 100, 200, 300, 400 и 500 ч.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты изучения химического состава поверхностных слоев образцов, обработанных СИЭП и подвергнутых диффузионному вакуумному отжигу при температуре эксплуатации 650–670 °С, показали [1–3], что термообработка приводит к некоторому выравниванию распределений элементов по глубине, причем их концентрационные профили становятся более однородными, что, скорее всего, объясняется интенсивно протекающими диффузионными процессами. Наиболее важные результаты исследования влияния режимов облучения на фазовый состав и структуру поверхностных слоев лопаток представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Влияние облучения на фазовый состав, остаточные напряжения, текстуру и параметр решетки материала поверхностного слоя лопаток и образцов из стали ЭП866ш (СиК_α-излучение с монохроматором)

Режимы облучения		Фазовый состав,	Остаточные напряжения	Параметр решетки a , нм
w , Дж/см ²	n , имп.	текстура	σ , МПа	± 0.0003
-	-	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	-520 ± 45	0.2911
20–22	1	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	$+270 \pm 90$	0.2925
34–36	1	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, (310)	$+670 \pm 120$	0.2929
34–36	5	$\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, (200)	$+1080 \pm 140$	0.2933
18–20	3	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, (310)	$+310 \pm 90$	0.2927

Из полученных данных [4] непосредственно следует, что обработка поверхности мишеней электронным пучком при $w = 20\text{--}22$ Дж/см² приводит к созданию в поверхностном слое толщиной более 30 мкм развитой дислокационной структуры с большим количеством дислокаций винтовой ориентации, дислокационных переплетений и мелких дислокационных петель, причем дислокационная структура в приповерхностных областях облученных мишеней, в отличие от необработанных пучком образцов, имеет ячеистый или предячеистый тип, что обычно наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения на стали ферритного класса.

Поскольку в поверхностном слое облученных образцов и лопаток формируются остаточные растягивающие напряжения, что может привести к снижению эксплуатационных свойств мишеней, необходимо провести финишную термообработку в вакууме при температурах, близких к температуре второго старения исходных заготовок. Такая термообработка кроме снятия остаточных напряжений должна стабилизировать структуру материала в поверхностном слое и привести к упорочению за счет завершения процесса формирования и коагуляции карбидов. С этой целью от

образцов и лопаток, подвергнутых облучению, на электроэрозионном станке отрезались образцы свидетели, которые отжигались в вакуумной печи «ULVAK» при температуре $(670 \pm 30)^\circ\text{C}$ в течение 3–6 ч. После завершения отжига весь цикл исследований повторялся для получения информации о завершении релаксационных процессов. Некоторые результаты исследования физико-химического состояния материала поверхностных слоев образцов и лопаток, прошедших электронно-лучевую обработку и стабилизирующий отжиг (отмечено звездочкой) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние облучения и финишной термообработки на фазовый состав, остаточные напряжения, текстуру и параметр решетки материала поверхностного слоя лопаток и образцов из стали ЭП866ш (CuK_α -излучение с монохроматором)

Режимы облучения		Фазовый состав,	Остаточные	Параметр решетки а,
w , Дж/см ²	n , имп.	текстура	напряжения	нм
-	-	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	-220 ± 15	± 0.0003
20–22*	1	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	-70 ± 10	0.2901
34–36*	1	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	$+250 \pm 90$	0.2914
34–36*	5	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	$+570 \pm 110$	0.2929
18–20*	3	$\alpha + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$, нет	-50 ± 20	0.2892

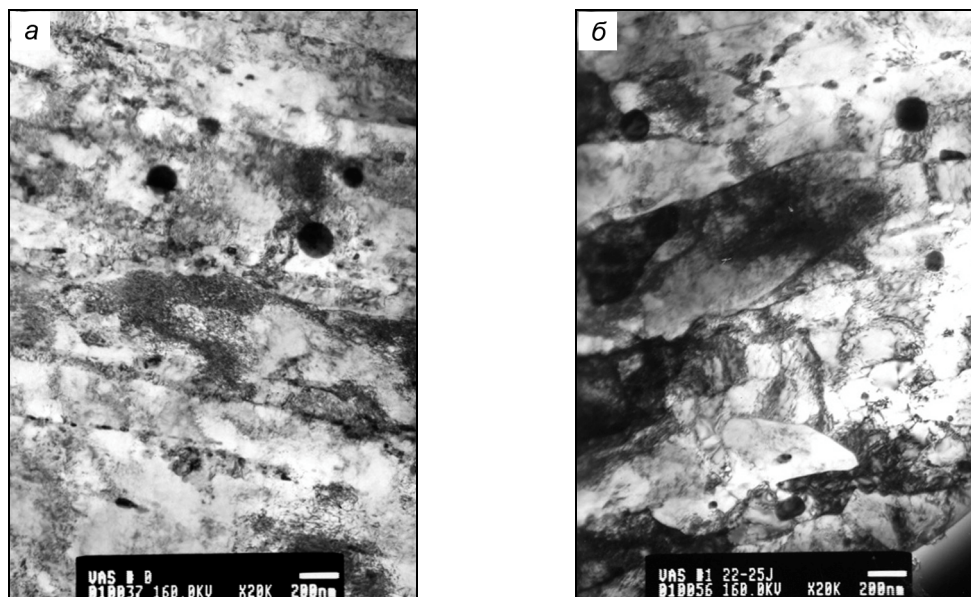


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры в поверхностном слое образцов из стали ЭП866ш на глубине 15 мкм: *а* – исходное состояние; *б* – состояние после облучения сильноточным электронным импульсным пучком при $E = 115\text{--}120$ кэВ, $\tau = 30$ мкс, $n = 4$ имп. и $w = 20\text{--}22$ Дж/см²

Из этих данных видно, что в процессе отжига, в облученных при невысоких плотностях энергии мишенях, интенсивно протекают релаксационные процессы отжига дефектов, карбидообразования и снятия остаточных растягивающих напряжений. Кроме того, для таких образцов характерно резкое снижение параметра решетки, что должно привести к упрочнению материала на нанометровом уровне.

Некоторые результаты проведенных испытаний лопаток компрессора представлены в табл. 3. Приведенные здесь результаты свидетельствуют о возможности с помощью электронно-лучевой обработки увеличить сопротивление окислению лопаток из стали ЭП866ш более чем 2 раза.

Таблица 3

Результаты испытаний на жаростойкость лопаток из стали ЭП866ш (h_0 – толщина окисленного слоя) до и после обработки СИЭП ($E = 115\text{--}120$ кэВ; $\tau = 30$ мкс): t – продолжительность испытаний; T – температура экспозиции; w – плотность энергии; n – число импульсов

Условия испытаний		Режимы облучения		Толщина окисленного слоя h_0 , мкм
Время t , ч	Температура T , °С	Плотность энергии w , Дж/см ²	Число импульсов n , имп.	
500	600	-	-	45±5
500	600	20–22	5	15±4
500	600	26–28	5	50±5
500	600	32–36	5	55±5
500	600	50–52	5	50±5
500	600	20–22	1	18±4

Заключение

1. Показано, что с помощью облучения сильноточным импульсным электронным пучком микросекундной длительности удается модифицировать 20–25-микронные поверхностные слои лопаток из жаропрочной стали ЭП866ш.

2. Установлено, что при облучении в поверхностных слоях лопаток протекают процессы: плавления, перераспределения элементов, высокоскоростной кристаллизации из расплава, изменения фазового состава и дислокационной структуры, повышения плотности дислокаций, изменения размеров зерен, формирования остаточных растягивающих или сжимающих напряжений и др.

3. Показано, что, используя обработку сильноточным импульсным электронным пучком на ускорителе Геза-ММП при энергии электронов 115–120 кэВ и плотности энергии 20–22 Дж/см² удается более чем в 2 раза повысить жаростойкость деталей из стали ЭП866ш

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулов В.А., Новиков А.С., Энгелько В.И. // Сильноточные электронные импульсные пучки для авиационного двигателестроения. – М.: Изд-во Артек, 2012. – 292 с.
2. Engelko V., Yatsenko B., Mueller G., and Bluhm H. // J. Vacuum. – 2001. – V. 62. – P. 211–214.
3. Шулов В.А., Пайкин А.Г., Быценко О.А. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 3. – С. 18–25.
4. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., and Fesenko V.A. // Mater. Proc. Texture, Ceramic Trans. – 2008. – V. 200. – P. 539–546.

¹ Московский авиационный институт (государственный технический университет), г. Москва, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Московское машиностроительное предприятие им. В.В. Чернышева, г. Москва, Россия

Быценко Оксана Анатольевна, к.т.н., доцент, e-mail: oksiwear@yandex.ru;

Шулов Вячеслав Александрович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр., e-mail: shulovva@mail.ru;

Стешенко Игорь Геннадиевич, зам. управляющего директора – технический директор, e-mail: steshenko_i@avia500.ru;

Теряев Дмитрий Анатольевич, к.т.н., ст. науч. сотр., e-mail: teryaevda@mail.ru.

*O.A. BYTSENKO¹, V.A. SHULOV¹, I.G. STESHENKO², D.A. TERYAEV¹***THE EFFECT OF IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS HEAT RESISTANCE OF GAS TURBINE ENGINE COMPRESSOR BLADES FROM EP866-SH REFRACTORY STEEL**

The objective of the present research is the discussion of test results, obtained for the effect of intense pulsed electron beam irradiation regimes upon the oxidation resistance of refractory EP866sh steel. The electron beam treatment was realized by means of the GESA-MMP accelerator under the following conditions: electron energy – $E = 115\text{--}120$ keV; pulse duration – $\tau = 30\text{--}40$ μs ; and the energy density in a pulse (w) as well as the number of pulses (n) were varied from $w = 20\text{--}22$ J/cm², $n = 1$ up to $w = 36\text{--}38$ J/cm², $n = 4$. Some targets after irradiation were subjected to vacuum annealing for 2 hours at their service temperatures. Corrosion tests of initial and irradiated blades were performed under the operating temperatures. The target surface state prior to and after tests was studied by electron Auger spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray structural analysis. The test results showed that the corrosion resistance of samples, subjected to electron beam irradiation with the post-process vacuum annealing at the operating conditions, could be enhanced in 2 times.

Keywords: *electron beam, modification, surface layer, corrosion resistance.*

УДК 621.762

А.Я. ПАК, М.С. ТУКЕЕВА, А.А. ЦУПРИЯНЧИК, О.А. БОЛОТНИКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА Al/SiC НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО В АТМОСФЕРНОЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

Методом искрового плазменного спекания получен металломатричный композит Al/SiC из порошка алюминия и карбида кремния (β -SiC), синтезированного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. Установлено, что с ростом доли карбида кремния (от 2.5 до 50.0 мас. %) уменьшается теплопроводность металломатричного композита – от 191 до 56 Вт/(м·К), что связано с увеличением пористости образцов и дефектов в виде трещин в кристаллах карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, металломатричный композит, теплопроводность, искровое плазменное спекание.

Введение

Материалы на основе Al/SiC активно применяются в качестве теплоотводов в устройствах силовой электроники ввиду относительно высокой теплопроводности, низкого коэффициента теплового линейного расширения, достаточной механической прочности и твердости [1, 2]. Получают такие материалы различными методами: искровым плазменным спеканием (SPS) [3], горячим прессованием [4], литьем [5], жидкофазной инфильтрацией [6]. Согласно литературным данным свойства полученных материалов существенно различаются в зависимости от метода и режима формования композита Al/SiC, а также фазового и гранулометрического состава исходной смеси Al и SiC [1]. Карбид кремния, в свою очередь, можно получить карботермическим восстановлением оксида кремния, механоактивацией, электродуговыми методами [7]. В последние годы активно развивается группа электродуговых методик, в рамках которой дуговой разряд поджигается на графитовых электродах в атмосферных условиях [8]. Такой метод синтеза может оказывать влияние на состав и структуру поверхностных слоев получаемых кристаллов и соответственно на их свойства. Вопрос получения металломатричного композита Al/SiC из синтезированного в атмосферной плазме карбида кремния не изучен.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния карбида кремния кубической модификации, полученного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока, на теплопроводность металломатричного композита Al/SiC, спекенного методом SPS.

Материалы и методы исследования

Карбид кремния β -SiC получен в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде в разрядном промежутке между графитовыми электродами. Экспериментальная электродуговая установка разработана и собрана в Томском политехническом университете. В ходе серии экспериментов по синтезу β -SiC и его очистки от примесей удалось достичь чистоты свыше 99 % [9]. Средний размер частиц карбида кремния по данным растровой электронной микроскопии составил ~ 20 мкм. Для получения композита карбид кремния смешивался в агатовой ступке с коммерческим порошком алюминия в различных пропорциях (массовая доля β -SiC: 2.5, 12.5, 25.0 и 50.0 %). Полученная смесь спекалась методом SPS (Advanced Technologies SPS 10-4), спекание проводилось в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 12.7 мм при давлении 60 МПа и температуре 560 °C в течение 10 мин. Поверхность образцов после спекания шлифовалась. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000 (CuK_α) с графитовым монохроматором CM-3121. Анализ фазового состава проводился при помощи программы Powder Cell 2.4. Морфология частиц анализировалась методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Hitachi TM3000 и JEOL JSM 7500F. Теплопроводность измерялась на лазерном анализаторе DLA-1200 TA Instruments с использованием графитового эталона. Измерение теплопроводности каждого из экспериментальных образцов проводилось триж-

ды, после чего находилось среднее арифметическое значение, отклонение и среднеквадратичное отклонение.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены характеристики образцов полученного металломатричного композита Al/SiC в зависимости от доли карбида кремния, а именно, фактическая плотность образцов ρ_f , расчетная монокристаллическая плотность ρ_t и пористость П. Пористость рассчитывалась по формуле: $P = (1 - \rho_f / \rho_t) \cdot 100$.

Видно, что все образцы характеризуются ненулевой пористостью, причем с увеличением доли карбида кремния пористость возрастает. Рост пористости при одинаковых (неоптимизированных) режимах спекания с увеличением доли карбида кремния представляется естественным явлением. При высокой доле карбида кремния композиция Al/SiC начинает проявлять свойства, близкие к керамическому образцу. Соответственно режимы, применяемые для спекания металломатричного композита Al/SiC, становятся непригодными для получения образца с высокой, близкой к 100 % относительной плотностью, и пористость образца возрастает.

Влияние доли карбида кремния на плотность и пористость композита Al/SiC

SiC, мас. %	m , г (масса)	V , см ³ (объем)	ρ_f , г/см ³ (факт.)	ρ_t , г/см ³ (теор.)	П, %
2.5	0.69	0.262	2.63	2.69	2.2
12.5	0.62	0.228	2.72	2.82	3.5
25.0	0.56	0.212	2.64	2.76	4.3
50.0	0.57	0.226	2.52	2.95	14.6

На рис. 1 представлена характерная картина рентгеновской дифракции композита Al/SiC. Во всех исследуемых образцах идентифицируется две кристаллические фазы: кубический SiC и кубический Al, которым соответствуют по четыре явно выраженных дифракционных максимума. Это свидетельствует о том, что полученный композит состоит только из Al и SiC, без примесных фаз, которые могут наблюдаться при спекании (или доля этих фаз незначительна). Экспериментально установлено, что изменение доли карбида кремния не влияет на параметр решетки обнаруженных фаз. Усредненный по нескольким экспериментам параметр решетки a карбида кремния в композите Al/SiC составляет 4.357 Å, что в пределах возможных погрешностей хорошо соответствует известным данным [10]. Количественный рентгенофазовый анализ позволил определить фактиче-

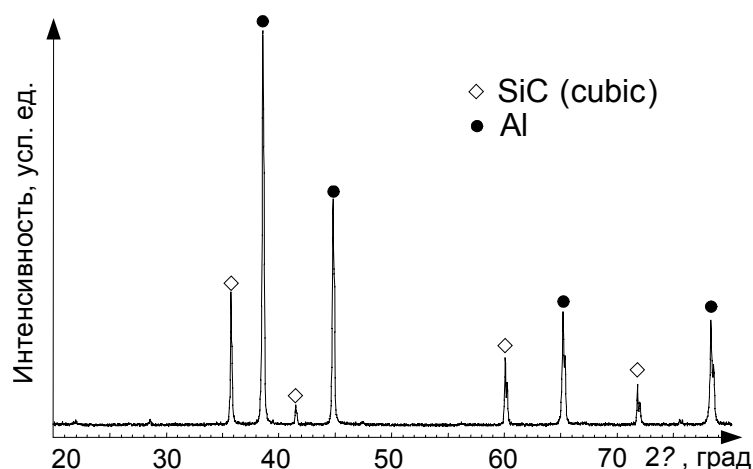


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции спеченного композита Al/SiC (β-SiC – 25.0 мас. %)

скую объемную долю SiC в четырех спеченных образцах: 1.5, 16.9, 21.4 и 53.6 %, что необходимо для сравнения полученных результатов с мировыми данными в силу традиционного представления содержания SiC в объемных долях.

Данные растровой электронной микроскопии (рис. 2) указывают на то, что независимо от доли исходного β -SiC в полученном композите наблюдаются частицы карбида кремния со средними размерами ~ 20 – 30 мкм, которые распределены неравномерно в алюминиевой матрице. Кристаллы карбида кремния характеризуются пластинчатой морфологией, что характерно для SiC кубической модификации [11]. Видны границы разделов между зернами алюминиевой матрицы и трещины в кристаллах карбида кремния. Соответственно с ростом объемной доли карбида кремния возрастает и объемная доля трещин в SiC.

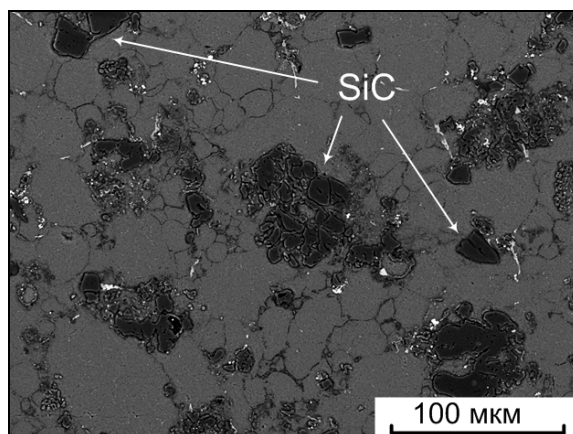


Рис. 2. Микроструктура поверхности спеченного композита Al/SiC (β -SiC – 25.0 мас. %)

На рис. 3 представлена зависимость теплопроводности образцов спеченного композита от исходной объемной доли карбида кремния. Видно, что теплопроводность образцов уменьшается с ростом доли SiC от 191 Вт/(м·К) до 56 Вт/(м·К) в полученном композите. Границы зерен алюминиевой матрицы, трещины в кристаллах карбида кремния, а также поры в структуре композита влияют на теплопроводность, снижая ее значение с увеличением доли карбида кремния. Неравно-

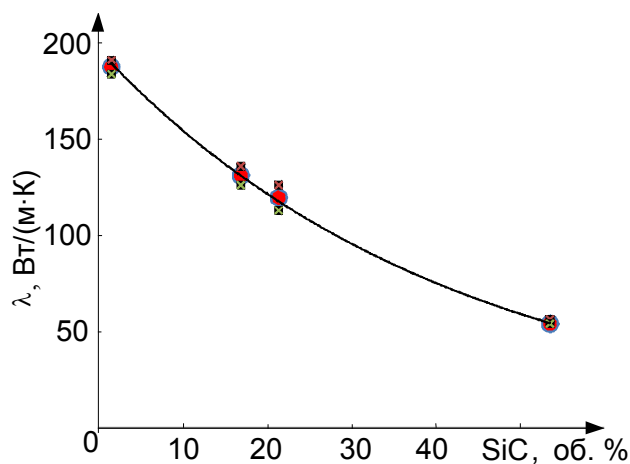


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от объемной доли SiC

мерность распределения частиц карбида кремния, видимо, влечет за собой неравномерность теплофизических свойств в различных частях образца, однако рассматриваемая система измерения теплопроводности обеспечивает регистрацию интегральных данных в целом по всему образцу. Значения теплопроводности близки к существующему мировому уровню с учетом доли карбида кремния, пористости образца и среднего размера частиц [12], что свидетельствует о типичном влиянии доли карбида кремния в составе рассматриваемых образцов Al/SiC. Следовательно, кар-

бид кремния, синтезированный электродуговым методом в атмосферной плазме, является применимым материалом для получения металломатричных композитов Al/SiC.

Несмотря на множественные попытки достичь максимума теплопроводности при потенциально низком коэффициенте теплового линейного расширения за счет высокой доли карбида кремния в составе композитов Al/SiC, фактические результаты нередко свидетельствуют о снижении теплопроводности с ростом доли SiC [13, 14]. Это можно объяснить тем, что при типичных, относительно невысоких параметрах давления и температуры формования металломатричных композитов Al/SiC крайне сложно на текущем уровне техники получить прессовку с плотностью близкой к 100 %, состоящей преимущественно из SiC. По этой причине, чем выше доля SiC, тем ниже качество (относительная плотность) полученной прессовки. При этом, несмотря на относительно невысокие значения теплопроводности, металломатричные композиты Al/SiC с теплопроводностью 130–150 Вт/(м·К) могут применяться в качестве материала для теплоотводящих оснований устройств силовой электроники, в частности в транзисторных модулях [2].

Заключение

В настоящей работе представлена возможность применения карбида кремния β -SiC, синтезированного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока, для получения металломатричных композитов Al/SiC, спеченных методом SPS. Рост доли карбида кремния снижает теплопроводность полученных композитов: при содержании SiC 50.0 мас. % теплопроводность достигает минимального значения 56 Вт/(м·К). Вероятно, это связано с ростом плотности дефектов в составе образцов в виде пор, трещин в телах кристаллов SiC. Полученные Al/SiC-композиты при долях SiC 12.5–25.0 мас. % характеризуются теплопроводностью 120–140 Вт/(м·К), что позволяет предполагать их возможное применение для изготовления теплоотводящих оснований устройств силовой электроники. Дальнейшие работы будут направлены на оптимизацию фазового и гранулометрического состава исходной смеси, а также режимов спекания получаемых образцов с целью повышения их теплопроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2017. – V. 46 (10). – P. 2812–2819.
2. Каблов Е.Н. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 3(1). – С. 56–59.
3. Mizuuchi K. et al. // Composites: Part B. – 2012. – V. 43. – P. 2012–2019.
4. Teng F. et al. // Trans. Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – V. 26. – P. 2647–2652.
5. Hyo S. et al. // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 6231–6236.
6. Nong X. et al. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2017. – V. 108. – P. 1374–1382.
7. Андриевский Р.А. // Успехи химии. – 2009. – Т. 78(9). – С. 877–900.
8. Arora N. and Sharma N. // Diamond & Related Mater. – 2014. – V. 50. – P. 135–150.
9. Pak A.Ya. et al. // J. Superhard Mater. – 2018. – V. 40 (3). – P. 157–163.
10. Luo X. et al. // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – V. 5. – P. 252–256.
11. Eom J.H., Kim Y.W., and Song I.H. // J. Eur Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – P. 1283–1290.
12. Gui M. et al. // Scripta Mater. – 2005. – V. 52. – P. 51–56.
13. Liu J. et al. // J. Alloys Compounds. – 2008. – V. 465. – P. 239–243.
14. Lee H.S. and Hong S.H. // Mater. Sci. Technol. – 2003. – V. 19. – P. 1057–1064.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Пак Александр Яковлевич, к.т.н., доцент, e-mail: ayapak@tpu.ru;

Тулеева Марина Сергеевна, к.ф.-м.н., инженер;

Цуприянчик Анастасия Анатольевна, студентка;

Болотникова Ольга Александровна, студентка.

A.Ya. PAK, M.S. TUKEEVA, A.A. TSUPRIANCHIK, O.A. BOLOTNIKOVA

OBTAINING THE METAL-MATRIX COMPOSITE Al/SiC ON THE BASIS OF CUBIC SILICON CARBIDE SYNTHESIZED IN THE ATMOSPHERIC PLASMA OF ELECTRIC DISCHARGE

A metal-matrix Al/SiC composite from an aluminum powder and a silicon carbide (β -SiC), which is synthesized in the atmospheric plasma of a discharge direct current, was obtained by sintering a spark plasma. It has been established that the thermal conductivity of the metal-matrix composite decreases from 191 to 56 W/(m·K) with an increase in the fraction of silicon carbide (from 2.5 to 50.0% by weight). This is due to increase in the porosity of the Al/SiC composite and defects in the form of cracks in silicon carbide crystals.

Keywords: *silicon carbide, metal-matrix composite, thermal conductivity, spark plasma sintering.*

УДК537.35

П.А. МОРОЗОВ¹, В.Ю. ЯКОВЛЕВ², В.Д. КУЛИКОВ³, В.А. ШИТОВ¹

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ЛАЗЕРНОЙ КЕРМИКОЙ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АИГ:Nd ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Исследован процесс образования наведенного оптического поглощения в моно- и поликристаллических образцах алюмоиттриевого граната, активированного неодимом (АИГ:Nd), при облучении наносекундным электронным пучком с энергией электронов ~ 250 кэВ, плотностью тока ~ 25 А/см². Быстрые электроны создают в образцах бесструктурный спектр наведенного поглощения (НП). Спектры НП образцов близки по форме и амплитуде. Оптическая плотность слабо возрастает от границы измерения ~ 3.6 эВ до 2.7 эВ с дальнейшим резким снижением к ~ 1 эВ. Механизм формирования НП обусловлен переходами электронов из валентной зоны на локальный уровень O⁻-дырочного центра. Можно предположить, что катионные вакансии в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении кислорода формируют два типа дырочных O⁻-центров. Кинетика релаксации НП контролируется туннельными переходами электронов с уровня O⁻-центра на уровни центров окраски. Отмечено повышенное содержание структурных дефектов в образце поликристаллической керамики по сравнению с монокристаллическим образцом.

Ключевые слова: лазерные кристаллы, алюмоиттриевый гранат, электронные пучки, радиационные дефекты.

Введение

Монокристаллы алюмоиттриевого граната активированного неодимом (АИГ:Nd) широко используются в качестве активных элементов лазеров ИК-диапазона импульсного и непрерывного действия. Кристаллы имеют хорошие оптические и механические свойства, высокую теплопроводность. Современные технологии позволяют получить кристаллы с низким содержанием неконтролируемых примесей. Однако разработка более мощных и эффективных лазерных систем на основе кристаллов АИГ:Nd сталкивается с рядом проблем. Технология выращивания крупных стержней не обеспечивает их однородность легирования неодимом. Возможным решением проблемы является использование лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков. Керамические стержни заданной формы проще в изготовлении, а по своим оптическим и механическим свойствам не уступают монокристаллическим [1]. Помимо оптической однородности, высокие требования предъявляются к генерационным характеристикам. Особенностью работы лазера является образование наведенного поглощения (НП) в кристаллах АИГ:Nd под действием ультрафиолетового излучения в спектре оптической накачки. Область наведенного поглощения включает ультрафиолетовую и видимую часть оптического спектра. Так как полоса накачки лазера и само оптическое излучение попадает в диапазон НП, эффективность работы квантового генератора снижается. Исследования наведенного поглощения в кристаллах АИГ:Nd показали, что облучение ультрафиолетовым и рентгеновским излучением, высокоэнергетичными электронами ~ 4 МэВ не создает дефекты смещения в ионной решетке [2]. Полосы НП связывают с перезарядкой структурных дефектов и изменением валентного состояния примесных ионов металла (Me) [3, 4]. Вариант модели образования НП при радиационном воздействии включает повышение валентного состояния примесного металла $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+}$ в октаэдрическом или тетраэдрическом окружении кислорода. Кластер $Me^{4+}:[O^{2-}]_6$, захвативший электрон, образует систему, подобную локализованному экситону [3, 4]. Полосы поглощения соответствуют энергии переходов в примесных ионах Me^{4+} и в водородоподобном атоме [4].

В настоящей работе исследован процесс образования наведенного оптического поглощения в достаточно чистых моно- и поликристаллических образцах алюмоиттриевого граната, активированного неодимом, при импульсном электронном облучении.

Образцы и методика эксперимента

Образец оптической АИГ:Nd керамики был изготовлен в Институте электрофизики УрО РАН посредством твердофазного реакционного спекания нанопорошков с применением дополнительного этапа обжига смеси оксидов перед компактированием. В качестве исходных материалов для

изготовления керамики использовались наноразмерные частицы $\text{Nd}_{0.02}\text{Y}_{1.98}\text{O}_3$ и Al_2O_3 , синтезированные методом лазерной абляции. Монокристаллические образцы выращены методом Чохральского. Из моно- и поликристаллических образцов вырезались пластинки толщиной ~ 2 мм с поперечными размерами $\sim 6 \times 10$ мм² и механически полировались. Спектр стационарного оптического поглощения образцов измерен в диапазоне 200–1100 нм на спектрофотометре СФ-256. Спектральные и кинетические параметры наводимого импульсным электронным пучком оптического поглощения изучались на оптическом спектрометре [5] с помощью монохроматора МДР-3, фотоумножителей ФЭУ-83, ФЭУ-84-6 и осциллографа LeCroy с временным разрешением ~ 7 нс. Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов с параметрами: средняя энергия электронов ~ 250 кэВ, длительность импульса тока пучка (на полувысоте) ~ 18 нс, плотность тока ~ 25 А/см². В качестве источника зондирующего света при измерениях короткоживущего оптического поглощения использовалась импульсная лампа ИПП-5×75, а при изучении более длительных процессов – лампа КГМ 12-100. Зондирующий свет проходил через боковую грань образца под углом $\sim 7^\circ$ к облучаемой поверхности (схема рис. 1, а [6]). Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В широкозонных оксидных диэлектриках $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$, Al_2O_3 дефектами решетки являются (кислородные) анионные вакансии V_O^{2+} , катионные V_Al^{3-} , V_Y^{3-} , близкие катионно-анионные вакансии и междоузельные ионы Al^+ в октаэдрическом или тетраэдрическом окружении кислорода [3, 4, 7–9]. Кислородные вакансии, захватив два или один электрон, создают соответственно F^- , F^{+} -центры окраски (ЦО). Центры окраски в Al_2O_3 достаточно хорошо изучены [7–9]. В АИГ, по мнению авторов [10], к действию структурных дефектов относится поглощение в области 200–300 нм. В номинально чистых монокристаллах АИГ, по данным работ [3, 4], в ультрафиолетовой области наблюдаются полосы поглощения ~ 162 , ~ 182 , ~ 227 и ~ 260 нм. Полосы поглощения в интервале ~ 160 –230 нм связывают с F^- , F^{+} -центрами окраски. Вероятно, междоузельные ионы Al^+ вблизи катионной и анионной вакансий отвечают за полосу поглощения при ~ 260 нм. В спектрах стационарного поглощения для керамического образца наблюдается пятикратное превышение поглощения на длине волны ~ 260 нм по сравнению с кристаллическим образцом, что указывает на значительное количество вакансионных дефектов в поверхностном слое нанодисперсных частиц.

Наведенное оптическое поглощение в моно- и поликристаллических образцах алюмоиттриевого граната, активированного неодимом, в момент окончания импульса тока представлено на рис. 1.

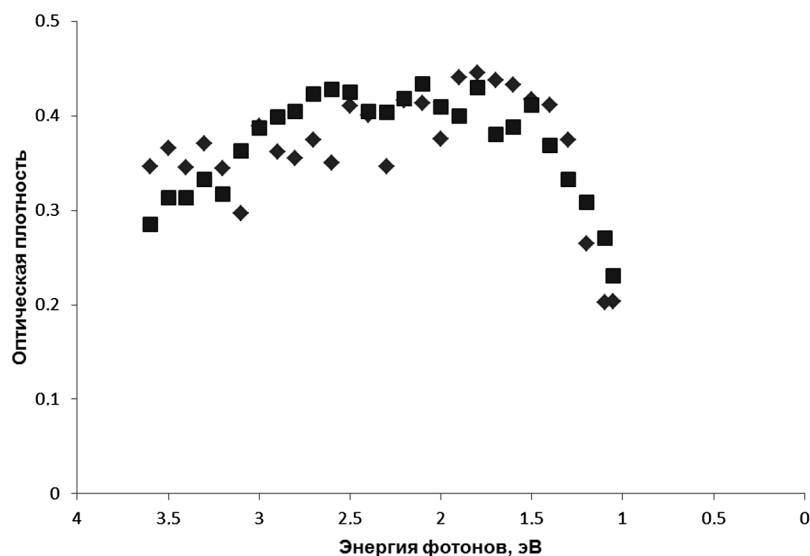


Рис. 1. Спектр оптической плотности D в кристаллическом (квадратики) и поликристаллическом (ромбики) образцах после окончания импульса радиации

Быстрые электроны создают в образцах бесструктурный спектр наведенного поглощения. Спектры НП близки по форме и амплитуде. Оптическая плотность слабо возрастает от границы измерения ~ 3.6 эВ до 2.7 эВ с дальнейшим резким снижением к ~ 1 эВ (рис. 1).

Отсутствие выделенных полос поглощения в спектре НП указывает, что механизм с участием переходов в примесных ионах Me^{4+} не реализуется.

Возможно, механизм формирования НП связан с образованием O^- -дырочных центров в оксидном АИГ:Nd [11–13]. Вакансия катиона захватывает дырку, т.е. один из ближайших к вакансии ионов кислорода, отдает электрон в зону проводимости с созданием O^- -центра захвата. Локальный уровень дырочного O^- -центра образуется путем отщепления состояний потолка валентной зоны в запрещенную зону вблизи отрицательно заряженного дефекта – вакансии алюминия. Ширина энергетического зазора определяется напряженностью электрического поля вакансии [14]. Оптическое поглощение обусловлено переходами электронов из состояний валентной зоны кристалла на локальный уровень дефекта O^- -центра. Профиль спектра НП в значительной мере определяется плотностью состояний валентной зоны. Энергетический порог начала оптического поглощения соответствует энергии перехода между локальным уровнем дырочного центра и вершиной валентной зоны, т.е. энергии активации дырочного центра E . Учитывая, что существуют катионные вакансии в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении кислорода, можно ожидать наличия двух типов дырочных O^- -центров. Вероятно, тетраэдрическому типу O^- -центра соответствует $E \sim 1$ эВ. Энергия активации O^- -центра октаэдрического типа должна иметь более высокое значение. Возможно, НП в области $3.5\text{--}2$ эВ соответствует поглощению O^- -центра октаэдрического типа.

Кинетические зависимости оптической плотности после окончания электронного импульса представлены на рис. 2. Измерения проводили на длинах волн 506 и 850 нм с целью идентификации двух типов O^- -дырочных центров. Оптическая плотность пропорциональна концентрации пустых ловушек $D \sim (n_0 - n(t))$, где t – время, n_0 , $n(t)$ – концентрации O^- -центров и дырочных центров захвативших электроны соответственно. Релаксация НП во времени определяется процессами рекомбинации $n(t)$.

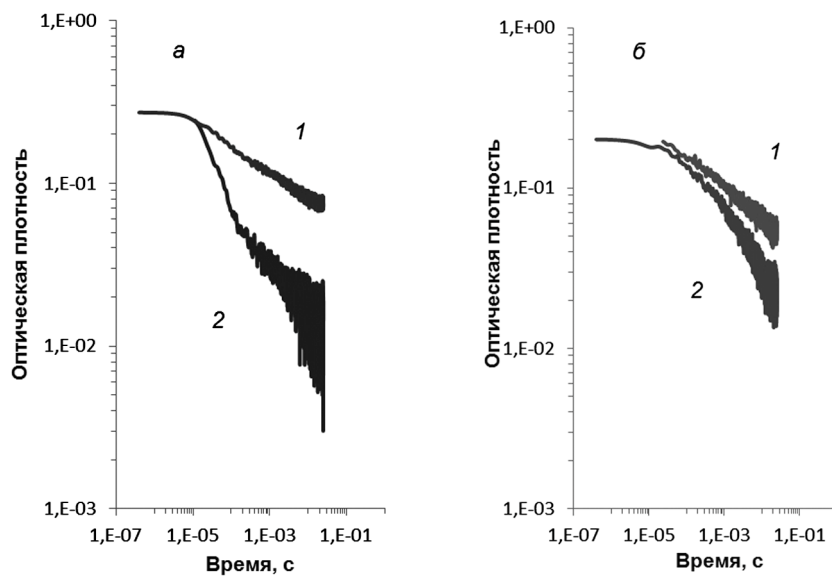


Рис. 2 Кинетика затухания оптической плотности НП в кристаллическом (а) и керамическом (б) образцах на длинах волн 506 нм (1) и 850 нм (2) в окнах прозрачности по поглощению и люминесценции ионов Nd

В области $\sim 0.2\text{--}300$ мкс кривые оптического поглощения на длине волны 506 нм удовлетворительно спрямляются в двойных логарифмических координатах $\log D = A - p \log t$. Такая аппроксимация соответствует степенной зависимости оптической плотности D от времени $D \sim t^{-p}$, где p – показатель степени. Значения p для кристаллического и керамического образцов на длине волны 506 нм близки и составляют ~ 0.002 . Кинетика носит выраженный квазистатистический характер. Медленных релаксационных процессы характерны, в частности, для туннельных переносов электронов с центров захвата. Для монокристаллического и керамического образцов наблюдается бо-

более быстрый спад кинетики НП на длине волны 850 нм по сравнению с ходом кинетики поглощения на длине зондирующего света 506 нм. Отличие в ходе кривых оптического сигнала (рис. 2) может служить подтверждением наличия двух типов дырочных О⁻центров.

Процесс туннельного переноса захваченных электронов из ловушек на акцепторы в твердых телах рассмотрен в работе [15]. Для случая, когда концентрация акцепторов N существенно превышает концентрацию доноров $n(t)$, кинетика аннигиляции доноров описывается уравнением

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi \frac{N}{\alpha^3} \ln(vt) \right\}, \quad (1)$$

где $n(0)$ – начальная концентрация доноров; v – коэффициент, имеющий размерность частоты; α – параметр, характеризующий затухание волновых функций электрона в доноре и акцепторе. Выражение (1) можно представить в виде

$$\frac{n(t)}{n(t_0)} = \exp \left\{ -\frac{4}{3} \pi \frac{N}{\alpha^3} [\ln^3(vt) - \ln^3(vt_0)] \right\}, \quad (2)$$

где t_0 – произвольное время, при условии $t \ll t_0$. Соотношение (2) имеет наглядный физический смысл [15]. Параметр $\ln(vt)/\alpha$ – есть характеристическое расстояние $r(t)$, на которое туннелирует электрон за время t . Величина $\{(4/3) \pi [\ln(vt)/\alpha - \ln(vt_0)/\alpha]\}$ характеризует увеличение во времени свободного от акцепторов объема, приходящегося на один донор.

При малых временах наблюдения ($t < 10^4 t_0$) уравнение (2) переходит в

$$\frac{n(t)}{n(t_0)} \approx \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-4\pi \frac{N}{\alpha^3} \ln(vt_0)}. \quad (3)$$

Кинетика туннельной аннигиляции доноров (3) описывается степенной функцией времени. Близкий характер изменения экспериментальной кинетики $D(t)$ и зависимости (6) указывает на туннельный характер переноса электронов между дефектами.

Для монокристаллического и керамического образцов наблюдается более быстрый спад кинетики НП на длине волны 850 нм по сравнению с ходом кинетики поглощения на длине зондирующего света 506 нм. Отличие в ходе кривых оптического сигнала (рис. 2) может служить подтверждением наличия двух типов дырочных О⁻центров.

В общем случае кинетика релаксации НП контролируется туннельными переходами электронов с уровня О⁻центра, вероятно, на уровни междоузельных ионов Al^{+} и S-уровни F^{+} -центров окраски.

Для поликристаллического образца на стадии релаксации сигнала разница между амплитудой НП на длинах волн 506 и 850 нм выражена более слабо (рис. 2, б). Фактором, способствующим распаду $n(t)$ и соответственно создающим НП согласно (6), является повышение концентрации акцепторов N . Возможно, в поликристаллическом образце за счет более многочисленных структурных дефектов решетки концентрация акцепторов выше по сравнению с кристаллическим.

Заключение

Высокоэнергетичные электроны создают в образцах АИГ:Nd бесструктурный спектр наведенного поглощения. Спектры НП в кристаллическом и поликристаллическом образцах близки по форме и амплитуде. Механизм формирования НП обусловлен переходами электронов из валентной зоны на локальный уровень О⁻-дырочного центра. Можно считать, что катионные вакансии в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении кислорода формируют два типа дырочных О⁻центров. Кинетика релаксации НП контролируется туннельными переходами электронов с уровня О⁻центра на уровни междоузельных ионов Al^{+} и S-уровни F^{+} -центров окраски.

В поликристаллическом образце по данным стационарного поглощения центров окраски и характера кинетической релаксации НП наблюдается более высокая концентрация структурных дефектов по сравнению с кристаллическим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н.Э. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. - 2012. - С. 28–41.
2. Кулагин Н.А., Овечкин А.Е., Антонов Е.В. // ЖПС. - 1985. - № 3. - С. 478–484.

3. Кулагин Н.А., Дойчилович Я. // ФТТ. - 2007. - Т. 49. - Вып. 2. - С. 234–241.
4. Кулагин Н.А. // Квантовая электроника. - 2012. - Т. 42. - № 11. - С. 1008–1020.
5. Яковлев В.Ю. // ФТТ. - 1995. - Т. 37. - Вып. 4. - С. 1126–1133.
6. Куликов В.Д., Яковлев В.Ю. // Изв. вузов. Физика. - 2016. - Т. 59. - № 5. - С. 123–127.
7. Сюрдо А.И. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Екатеринбург: УГТУ, 2007.
8. Сюрдо А.И., Кортон В.С., Мильман И.И. // Опт. и спектр. - 1988. - Т. 64. - Вып. 6. - С. 1363–1366.
9. Нижанковский С.В., Сидельникова Н.С., Баранов И.И. // ФТТ. - 2015. - Т. 57. - Вып. 4. - С. 763–767.
10. Wong C.M., Rotman S.R., Warde C. // Appl. Phys. Lett. - 1984. - V. 44. - No. 11. - P. 1.
11. Марфуни А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – М.: Недра, 1975.
12. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. – Киев: Наукова думка, 1976.
13. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. - С. 137–143.
14. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. - М.: Наука, 1985. - 184 с.
15. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. // ФТТ. – 1974. - Т. 16. - Вып. 9. - С. 2572–2677.

¹ Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

³ Томский сельскохозяйственный институт –
филиал Новосибирского государственного аграрного университета,
г. Томск, Россия

Морозов Павел Александрович, мл. науч. сотр. лаб. физики диэлектриков, e-mail: pav99369565@yandex.ru;

Яковлев Виктор Юрьевич, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: yak999@rambler.ru;

Куликов Виктор Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: vdkulikov@rambler.ru;

Шитов Владислав Александрович, мл. науч. сотр.

P.A. MOROZOV¹, V.Yu. JAKOVLEV², V.D. KULIKOV³, V.A. SHITOV¹

ABSORPTION OF LIGHT BY AIG: ND NANOPOWDER-BASED LASER CERAMICS IRRADIATED BY PULSED ELECTRONIC BEAM

The formation of induced optical absorption in mono- and polycrystalline samples of a neodymium-activated aluminum garnet (AIG: Nd) irradiated with a nanosecond electron beam with an electron energy of ~ 250 keV and a current density of ~ 25 A / cm² has been studied. Fast electrons create in the samples an unstructured spectrum of induced absorption (IA). The spectra of the IA samples are close in shape and amplitude. The optical density slightly increases from the measurement limit ~ 3.6 eV to 2.7 eV with a further sharp decrease to ~ 1 eV. The mechanism of IA formation is due to transitions of electrons from the valence band to the local level of the O⁻-hole center. It can be assumed that cationic vacancies in the octahedral and tetrahedral environment of oxygen form two types of hole O⁻-centers. The relaxation kinetics of the IR are controlled by tunneling transitions of electrons from the O⁻-center level to the levels of the color centers. An increased content of structural defects in a sample of polycrystalline ceramics is observed in comparison with a single-crystal sample.

Keywords: laser crystals, yttrium aluminum garnet, electron beams, radiation defects.

УДК 621.793:539.234:539.534.9

В.В. ПОПЛАВСКИЙ, А.В. ДОРОЖКО

СОСТАВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ИТТЕРБИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ*

Каталитические слои сформированы на поверхности углеродных носителей катализаторов Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельного металла – иттербия в качестве активирующей добавки с целью получения электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления этанола и метанола с полимерным мембранным электролитом. Формирование слоев проведено в режиме ионно-ассистируемого осаждения, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 5$ кВ) ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. С применением сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового энергодисперсионного анализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского рассеяния установлено, что при таком режиме осаждения имеет место ионное перемешивание всех компонентов. Сформированы многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, платина, иттербий, углеродные носители, каталитические слои.

Введение

Одним из практических применений ионной имплантации и других ионно-лучевых методов легирования поверхности является формирование каталитических слоев посредством внедрения активных металлов и, прежде всего, платины [1]. В частности, представляется целесообразным ионно-лучевое формирование активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики – электрокатализаторов топливных элементов. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используется платина. Для достижения высокой активности электрокатализаторов топливных элементов прямого окисления этанола и метанола в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки, в том числе редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива [2, 3].

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры и состава каталитических слоев, формируемых на углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины – основного каталитического металла и иттербия в качестве добавки, способствующей повышению активности в реакции окисления этанола и метанола, из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла.

Методика эксперимента

Каталитические слои формировали в процессе поочередного ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины – основного каталитического металла и иттербия в качестве добавки, способствующей повышению активности. Формирование слоев осуществлялось с целью получения электрокатализаторов окисления метанола и этанола на основе специальных углеродных материалов Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray) и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb) – носителей катализаторов, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Основой носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стаби-

* Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

лизации и последующей карбонизации. Поверхность носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T гидрофобизирована политетрафторэтиленом, носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 не гидрофобизирован.

Отличительной особенностью режима ионно-ассистированного осаждения металлов является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ионами того же металла проводили в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 5 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 10 мкА/см². В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением:

- сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового энергодисперсионного анализа (микроскоп JSM-5610LV и спектрометр EDX JED-2201, а также микроскоп LEO 1455 VP в сочетании со спектрометром AZtec Energy Advanced X-Max80; 20 кэВ);
- рентгеновского флуоресцентного анализа (спектрометр PANalytical Axios; LiF(200));
- спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (ускорительный комплекс AN-2500; ⁴He, 1.5 МэВ, $\theta = 170^\circ$).

Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования (рис. 1, 2, а) показывают, что структура носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 различна. Морфология поверхности носителей при формировании на них каталитических слоев не изменяется. На поверхности имеются включения металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. Наличие капельных образований, чаще всего, является нежелательным, поскольку приводит к неоднородности состава и свойств формируемого осаждением из плазмы металлсодержащего покрытия. Для исключения попадания капель на обрабатываемую поверхность применяются специальные системы транспортировки плазменного потока, принцип действия которых основан на отклонении заряженной фракции в магнитном поле. Однако при этом происходит разделение ионизированной и нейтральной фракций, что не позволяет реализовать используемый режим ионно-ассистированного осаждения для получения каталитических слоев.

Исследование полученных слоев методом электронно-зондового микроанализа обнаруживает в их составе атомы осаждаемых металлов и материала подложки (углерода и в случае гидрофобизированного Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – фтора), а также кислорода. Наличие кислорода обусловлено его осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры, а также сорбционными процессами. В силу неоднородности структуры самих подложек распределение атомов элементов по поверхности также неоднородно (рис. 2, б, в).

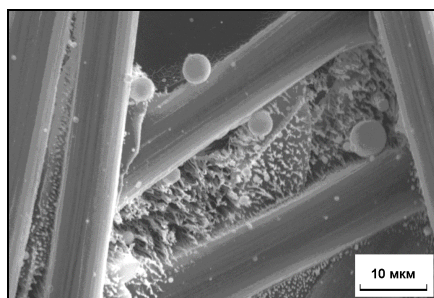


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем, сформированным в процессе осаждения платины и иттербия

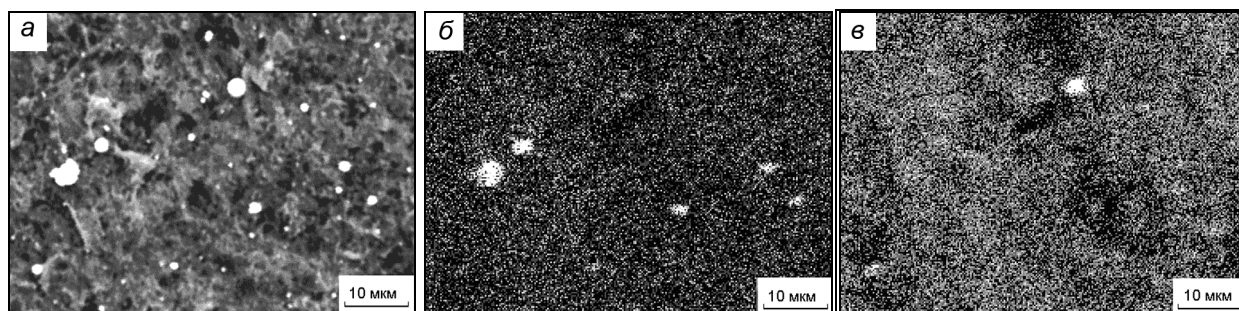


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с каталитическим слоем, сформированным в процессе осаждения платины и иттербия (а), и карты распределения по поверхности атомов платины (б) и иттербия (в)

Концентрация атомов осажденных металлов на основной части поверхности электрокатализаторов, исключая капельные образования, составляет по данным энергодисперсионного анализа в среднем несколько процентов. Их содержание на участках капельных образований значительно выше.

Данные, полученные методом рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией излучения по длинам волн, подтверждают элементный состав поверхности исследуемых образцов. На рис. 3 представлен один из участков спектра рентгеновской флуоресценции атомов элементов, входящих в состав каталитического слоя, сформированного ионно-ассистированным осаждением металлов на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T. Регистрируются спектральные линии L - и M -серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины и иттербия. Наблюдаются линии K_{α} -излучения атомов фтора и кислорода, а также линии отраженного излучения атомов родия, которое использовали в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

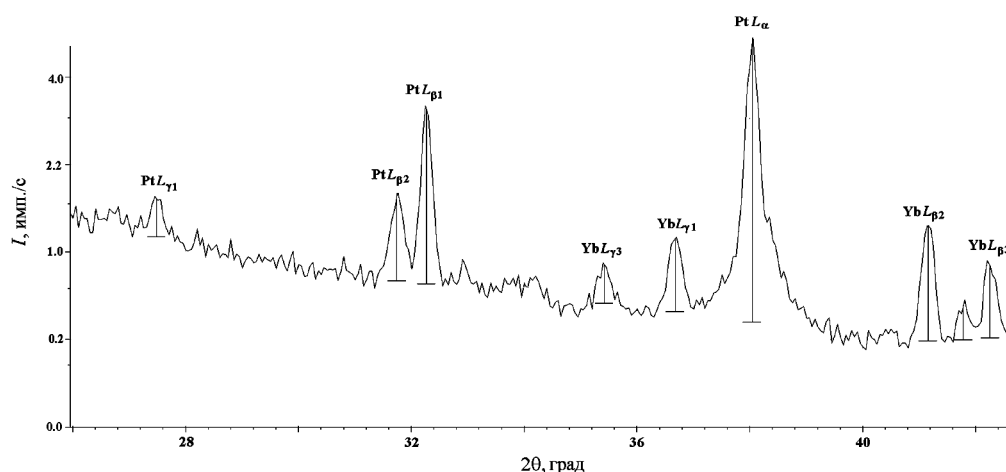


Рис. 3. Участок спектра рентгеновской флуоресценции атомов элементов, входящих в состав каталитического слоя, сформированного ионно-ассистированным осаждением платины и иттербия на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T

На рис. 4 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав исследуемых слоев.

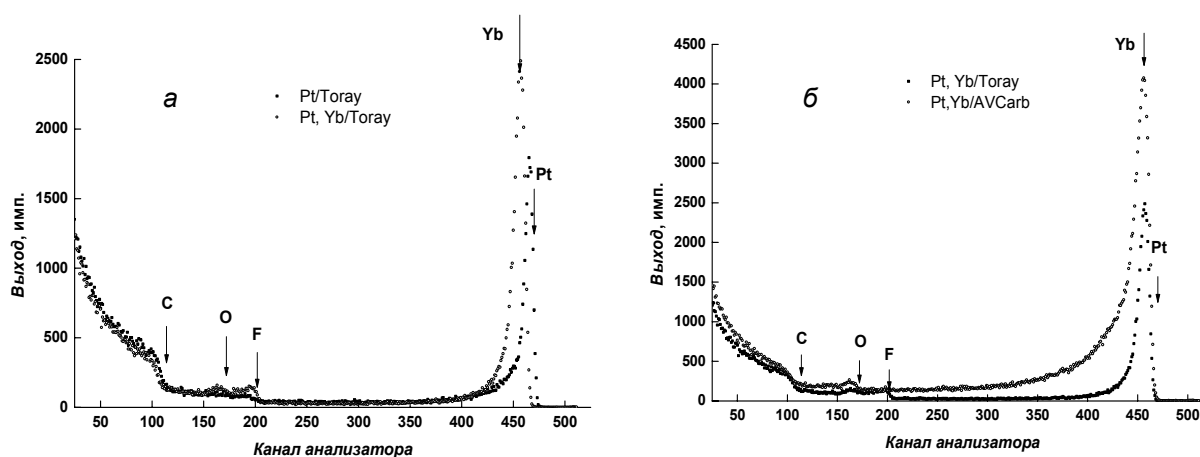


Рис. 4. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных осаждением: а – платины (Pt/Toray) и платины и иттербия (Pt, Yb/Toray) на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; б – платины и иттербия на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Pt, Yb/Toray) и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (Pt, Yb/AVCarb)

Следует принять во внимание, что корректная количественная обработка спектров резерфордского обратного рассеяния исследуемых образцов затруднена вследствие нерегулярной пористой структуры носителей. В таблице представлены результаты оценочных расчетов содержания

атомов элементов в составе анализируемых слоев, полученные при обработке спектров. В колонке Σ приведены значения суммарного содержания атомов в анализируемом слое, определяющие толщину слоя в атомах на квадратный сантиметр. Приведены также значения концентрации C_{\max} осажденных металлов в максимуме распределения, расположенном вблизи поверхности.

**Содержание атомов элементов в составе анализируемых слоев
(по данным спектроскопии резерфордского обратного рассеяния)**

Образец	Содержание атомов элементов, см ⁻²						C _{max} , ат. %	
	C	O	F	Pt	Yb	Σ	Pt	Yb
Pt/Toray	$1.93 \cdot 10^{18}$	$2.11 \cdot 10^{17}$	$1.26 \cdot 10^{17}$	$1.19 \cdot 10^{16}$	—	$2.28 \cdot 10^{18}$	6.0	—
Yb/Toray	$2.33 \cdot 10^{18}$	$3.80 \cdot 10^{17}$	$2.40 \cdot 10^{17}$	—	$2.51 \cdot 10^{16}$	$2.98 \cdot 10^{18}$	—	9.0
Pt, Yb/Toray	$1.61 \cdot 10^{18}$	$2.37 \cdot 10^{17}$	$1.86 \cdot 10^{17}$	$2.19 \cdot 10^{16}$	$2.17 \cdot 10^{16}$	$2.08 \cdot 10^{18}$	6.2	11.0
Pt/AVCarb	$2.59 \cdot 10^{18}$	$2.65 \cdot 10^{17}$	—	$2.10 \cdot 10^{16}$	—	$2.88 \cdot 10^{18}$	6.6	—
Yb/AVCarb	$2.33 \cdot 10^{18}$	$2.20 \cdot 10^{17}$	—	—	$2.69 \cdot 10^{16}$	$2.58 \cdot 10^{18}$	—	11.0
Pt, Yb/AVCarb	$2.33 \cdot 10^{18}$	$4.23 \cdot 10^{17}$	—	$4.74 \cdot 10^{16}$	$5.17 \cdot 10^{16}$	$2.87 \cdot 10^{18}$	8.5	13.0
Yb/GC	$7.19 \cdot 10^{17}$	$1.59 \cdot 10^{17}$	—	—	$4.68 \cdot 10^{16}$	$9.24 \cdot 10^{17}$	—	15.0

В состав полученных поверхностных слоев входят атомы осажденных металлов, материала носителя и примеси кислорода, что свидетельствует об ионном перемешивании всех компонентов слоя. Наблюдаются особенности распределения атомов осажденных металлов в слоях, получаемых на различных подложках, что обусловлено различием в структуре носителей, а также углерода (GC). Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения, расположенном вблизи поверхности, зависит от содержания металла в слое и составляет до 15 ат. %. Атомы металла, осажденного первым, находятся на несколько большем расстоянии от поверхности. Содержание атомов платины, а также редкоземельного металла в формируемых слоях составляет примерно $(1-5) \cdot 10^{16}$ см⁻², или в пересчете на массу менее 0.01 мг/см².

Заключение

Каталитические слои получены на поверхности специальных углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Слои сформированы методом ионно-ассистированного осаждения основного каталитического металла – платины и редкоземельного металла – иттербия в качестве добавки, способствующей повышению активности в процессе окисления органического топлива, из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника. Использован режим, в котором металл вводится в формируемый каталитический слой на наноразмерном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла. Установлено, что при таком режиме осаждения имеет место ионное перемешивание всех компонентов и формируются многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poplavsky V. V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 1987. – V. B28. – No. 4. – P. 534–539.
2. Iwasita T. // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47. – No. 22–23. – P. 3663–3674.
3. Neto A.O., Watanabe A.Y., Rodrigues R.M.S., et al. // Ionics (Kiel). – 2008. – V. 14. – P. 577–581.

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 18.06.18.

*V.V. POPLAVSKY, A.V. DOROZHKO***COMPOSITION OF CATALYTIC LAYERS PREPARED BY ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND YTTERBIUM ON CARBON FIBER PAPER CATALYST CARRIERS**

Catalytic layers were formed by ion beam assisted deposition (IBAD) of active metal – platinum and rare earth metal – ytterbium as activating additive on the carbon based Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 catalysts carriers with aims of preparation of electrocatalysts for direct alcohol fuel cells (DMFC, DEFC). The deposition method is characterized by the use of deposited-metal ions as assisting ions. Deposition of metal and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated ($U = 5$ kV) ions of the same metal have been carried in the experimental unit, respectively, from neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc. Investigation of the composition and morphology of prepared layers was carried out by SEM, EDX, XRF and RBS methods. In the process of ion-assisted deposition of metals in the proposed mode, ionic mixing of all components of the layer being formed takes place. Multicomponent layers containing atoms of deposited metals and elements that make up the carrier, as well as impurities of oxygen, are formed.

Keywords: *ion beam assisted deposition, platinum, ytterbium, carbon fiber catalysts carriers, catalytic layers.*

УДК 537.523

Ю.В. САВИНЫХ^{1,2}, В.М. ОРЛОВСКИЙ³, Н.С. КОБОТАЕВА¹, В.С. РИПЕНКО³

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КОСМОСЕ

Методами ИК-спектроскопии установлено, что изменения свойств полимеров обусловлены протеканием окислительных процессов с образованием гидроксильных и карбоксильных групп на их поверхности. Наименее стойки к воздействию электронного облучения полимеры, содержащие в своей молекуле кислород в виде алкоксильных или сложноэфирных групп. Полиимиды и полисульфоны устойчивы к воздействию электронного пучка.

Ключевые слова: электронный пучок, полимеры, окисление.

Введение

Одной из основных проблем, связанных с осуществлением длительных пилотируемых космических полетов, является защита космонавтов от космической радиации. Часть экспертов считают, что оградить экипаж космического аппарата от потоков заряженных частиц помогут металлические экраны. Однако другие ученые придерживаются мнения, что в данных целях гораздо эффективнее использовать полимеры. Дело в том, что металл способствует появлению вторичной радиации, вызванной воздействием на корпус корабля космической радиации. Имеющаяся в литературе информация о поведении полимерных материалов в полетных условиях на космической станции «Мир» [1] была получена в условиях одновременного воздействия многочисленных факторов радиационного воздействия, которые практически невозможно в полном объеме смоделировать при проведении ускоренных лабораторных испытаний. Поскольку по-прежнему остаются нерешенными многие вопросы постановки и проведения ускоренных испытаний полимеров по определению надежности их эксплуатации в полях ионизирующих излучений в аппаратуре атомных электростанций и космических аппаратов, то острой необходимостью является разработка ускоренных испытаний по воздействию ионизирующего излучения на полимеры. Поэтому, для определения радиационной устойчивости полимеров нами был использован электронный пучок.

Аппаратура и экспериментальная методика

В качестве источника электронного пучка для обработки углеводородов использовали импульсный сильноточный электронный ускоритель «Астра» [2]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65 А/см², энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 60 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 10 имп./с. Электронный пучок выводился в зону обработки через Al-Be фольгу выводного окна ускорителя. Толщина фольги составляла 45 мкм. Исследуемый образец полимера облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили в одинаковых условиях при стандартной дозе в 448 кГр. Анализ исходных и облученных полимеров проводили с использованием ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре «ФТ-801» с широкдиапазонным инфракрасным микроскопом «МИКРАН-2». В качестве объектов исследования были выбраны промышленные образцы полимеров следующих классов:

- полиимид марки М7,
- полиэфиримид марки М4,
- полисульфон марки М2,
- полиэфирсульфон марки Е2,
- полиэфирэфиркетон марки РЕЕК 381,
- поливинилкарбазол (РVK), полибутенилкарбазол (РВК), полипропенилкарбазол (РРК), этоксиполивинилкарбазол (ЕРVK).

Результаты измерений и их интерпретация

Анализ полимеров после облучения их электронным пучком показал резкое отличие в их устойчивости. Так, после облучения EPVK (рис. 1) произошло внедрение кислорода в молекулу полимера с образованием карбоксильных групп (п.п. 1722 см^{-1}). Для полимера PEEK 381 (рис. 2) радиационное окисление приводит к появлению различных функциональных кислородсодержащих групп. Интенсивная полоса поглощения 1745 см^{-1} свидетельствует о появлении в полимерной цепи сложноэфирных групп. Диффузная полоса поглощения $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ принадлежит гидроксильным группам как в ассоциированной форме, так и свободной (п.п. 3265 и 3464 см^{-1}).

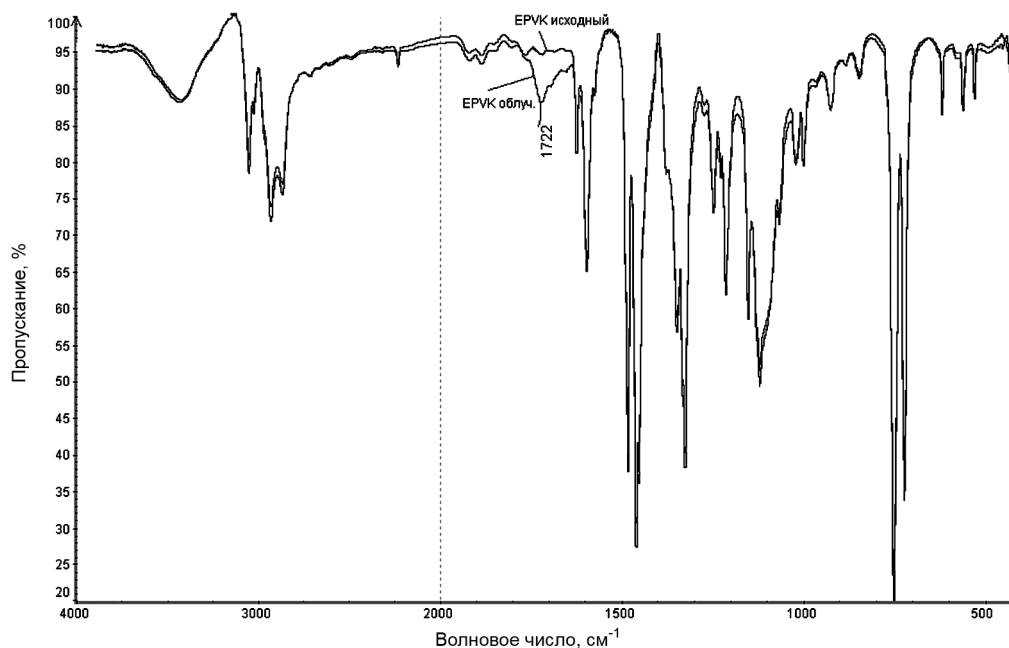


Рис. 1. ИК-спектр полимера EPVK до и после облучения

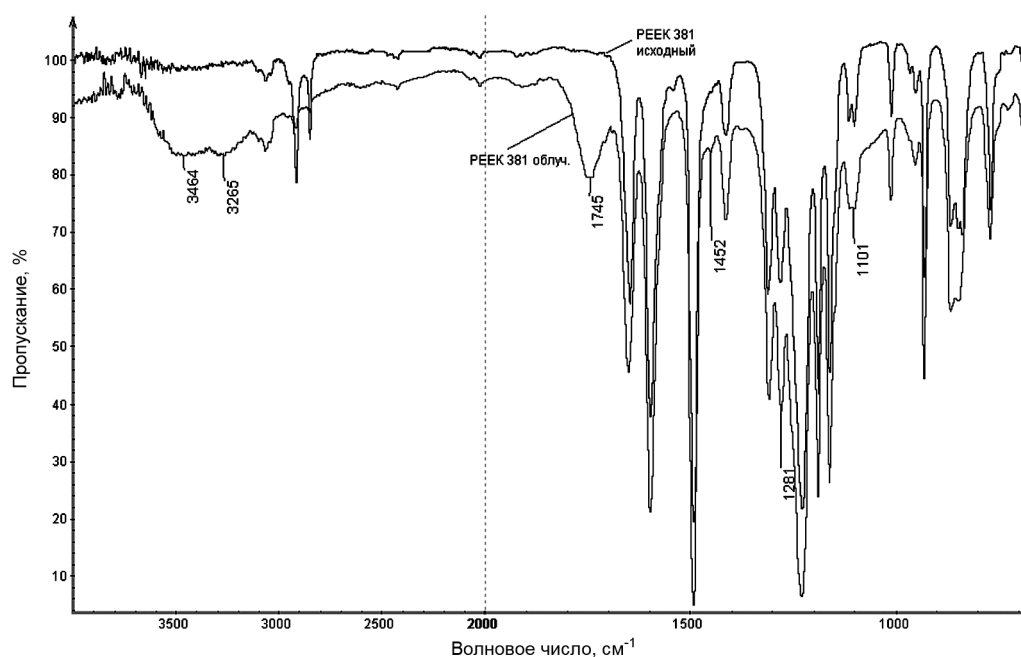


Рис. 2. ИК-спектр полимера PEEK 381 до и после облучения

Ещё более сложный характер процессов радиационного окисления наблюдается для полимера E2 (рис. 3). Наблюдается появление альдегидных (п.п. 1654 см^{-1}), сложноэфирных (п.п. 1738 см^{-1}) и гидроксильных групп (п.п. $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) групп.

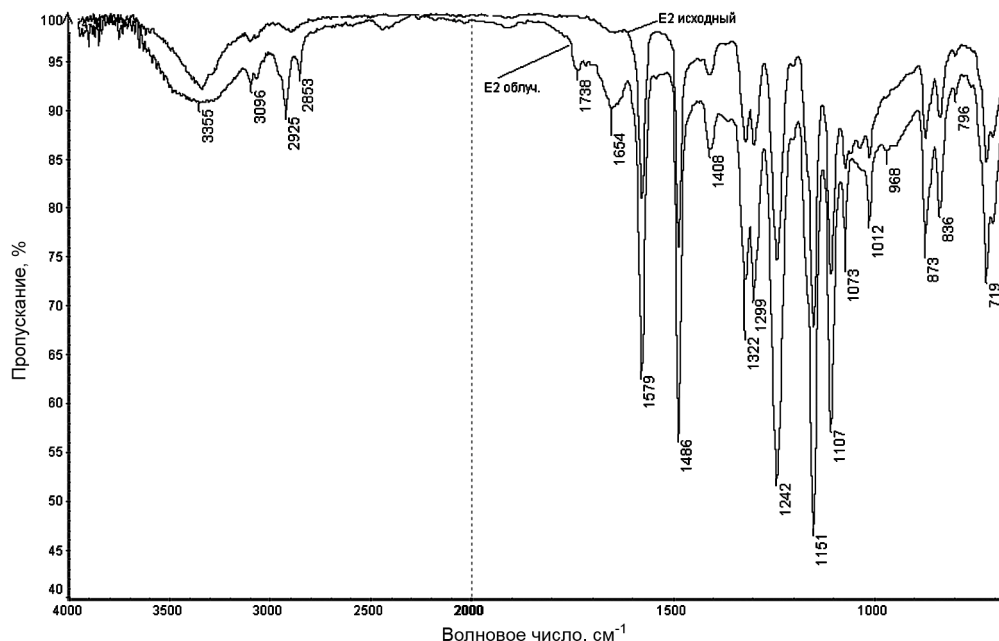


Рис. 3. ИК-спектр полимера E2 до и после облучения

В полимерах есть неизбежные нанодфекты, которые в первую очередь подвергаются атаке радикалов. В такие дефекты часто внедряются атомы кислорода. Присутствие кислорода в околоземном пространстве во время облучения обычно играет заметную роль в деструкции полимеров. Несмотря на то, что детали «кислородных механизмов» не были полностью выяснены, ясно, что кислород входит в реакции, которые происходят после первоначальной генерации свободных радикалов.

При воздействии пучка электронов на полимер, основные продукты включают воду, СО и углекислый газ, спирты, кетоны, карбонильные соединения, являющиеся результатом серии реакций.

Под действием электронного удара молекулы кислорода диссоциируют преимущественно с образованием атомарного кислорода в основном $O(^3P)$ и возбужденном $O(^1D)$ состоянии. Диссоциация электронно-возбужденной молекулы полимера может сопровождаться как отрывом атома водорода от молекулы полимера (RH) с образованием радикала и атомарного водорода:

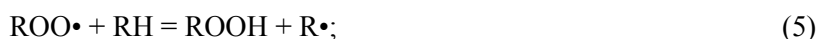


так и фрагментацией с разрывом связей C–C или C–O:



где $R_1\cdot$ и $R_2\cdot$ фрагменты молекулы полимера.

Для выяснения возможного механизма образования продуктов окисления рассмотрим общепринятый механизм аутоокисления углеводов:



Приведенная схема аутоокисления углеводов позволяет выделить два основных направления образования гидроксильных (ROH) и карбонильных (RCHO) соединений. Первое направление – по реакциям (1) – (8), второе – по реакциям (3), (4), (9). Реакции (5) и (6) являются сравнительно медленными, что в первую очередь обусловлено высокими значениями энергии активации ($E_5 = 75$ кДж/моль, $E_6 = 142$ кДж/моль). Низкая температура в разрядной зоне реактора делает их

протекание и, следовательно, образование спиртов и карбонильных соединений по первому направлению маловероятным, что подтверждается отсутствием гидроперекисей среди продуктов реакции. Второе направление более выгодно термодинамически, поскольку реакции диспропорционирования перекисных радикалов имеют энергию активации близкую к нулю.

Таким образом, реакция диспропорционирования перекисных радикалов (9) является основным каналом образования спиртов и карбонильных соединений. Согласно реакции (9), суммарное содержание гидроксильных и карбонильных соединений в продуктах окисления полимеров должно быть приблизительно одинаковым, что наблюдается экспериментально для полимеров РЕЕК 381 и Е2 (рис. 2 и 3). Для полимера ЕРVK (рис. 1), где отсутствуют гидроксильные производные, атака электрона идёт по связи С–О алкоксигруппы как наиболее слабой по сравнению со связями С–С.

Полимеры, содержащие имидные циклы (М4, М7) или ароматические ядра (полисульфон М2) устойчивы к воздействию электронного пучка. Имидные и ароматические циклы считаются акцепторами свободных радикалов, они могут предотвращать рост цепи и избегать деградация полимеров [3]. Однако отмечено, что при более высоких дозах облучения от 0.5 до 5 МэВ происходят структурно-химические превращения в полиимиде, обусловленные образованием кислородсодержащих функциональных групп и дециклизацией имидного фрагмента [4].

Заключение

Полученные результаты показывают, что полимеры, содержащие имидазольные циклы, устойчивы к воздействию электронного пучка. Группа полимеров, содержащих сложноэфирные или алкоксильные группы, претерпевают окислительную деструкцию, что приводит, в основном, к образованию спиртов и карбонильных соединений на поверхности полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milinchuk V.K., Klinshpon E.R., et al. // High Energy Chem. – 2013. – V. 47. – No. 6. – P. 295–300.
2. Gubanov V.P., Korovin S.D., et al. // Instrum. Exp. Tech. – 1998. – V. 79. – No. 3. – P. 79–81.
3. He W. and Ding X. // AASCIT J. Mater. – 2015. – V. 1. – No. 2. – P. 42–50.
4. Devasahayam S., Hill D., and Connell J. // High Performance Polymers. – 2005. – V. 17. – P. 547–559.

¹ Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

³ Институт сильноточной электроники, г. Томск, Россия

Савиных Юрий Валентинович, д.х.н., ст. науч. сотр. лаб. природных превращений нефти ИХН СО РАН, профессор отделения нефтегазодобычи НИ ТПУ, e-mail: yu-sav2007@yandex.ru;

Орловский Виктор Михайлович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. лаб. оптических излучений;

Коботаева Наталья Станиславовна, д.х.н., ст. науч. сотр. лаб. каталитической переработки легких углеводородов;

Рипенко Василий Сергеевич, аспирант, инженер лаб. оптических излучений.

Y.V. SAVINYKH^{1,2}, V.M. ORLOVSKI³, N.S. KOBOTAEVA¹, V.S. RIPENKO³

THE EFFECTS OF ELECTRON RADIATION ON POLYMERIC MATERIALS IN SPACE

Using IR spectroscopy, it has been established that changes in the properties of polymers are due to oxidation processes with the formation of hydroxyl and carboxyl groups on their surfaces. The least resistant to the effects of electron irradiation are polymers that contain oxygen in their molecule as alkoxy or ester groups. Polyimides and polysulfones are resistant to the action of an electron beam.

Keywords: electron beam, polymers, oxidation.

УДК 621.315.592

А.В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ¹, Д.В. ГРИГОРЬЕВ¹, П.А. ЕРМАЧЕНКОВ¹, В.Ф. ТАРАСЕНКО², М.А. ШУЛЕПОВ²,
М.В. ЕРОФЕЕВ², В.С. РИПЕНКО², С.А. ДВОРЕЦКИЙ³, Н.Н. МИХАЙЛОВ³

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК КРТ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАНОСЕКУНДНОГО ОБЪЕМНОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Представлены экспериментальные результаты исследования влияния высокочастотного наносекундного диффузного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок КРТ. Анализ магнитопольевых зависимостей коэффициента Холла показал, что в результате облучения в приповерхностной области материала образуется высокопроводящий слой *n*-типа проводимости. Показано, что после облучения наблюдается релаксация значений электрофизических параметров эпитаксиальных пленок к исходным значениям.

Ключевые слова: КРТ, CdHgTe, эпитаксиальные пленки, диффузный высокочастотный наносекундный разряд.

Введение

Газоразрядная плазма широко используется в процессах модификации поверхности сталей и сплавов, иммерсионной ионной имплантации, нанесении упрочняющих и защитных покрытий. Выбор типа разряда определяется, с одной стороны, соответствием параметров плазмы, которые при ее взаимодействии с твердым телом наиболее полно обеспечивают требуемую модификацию поверхности, а с другой, требованием организации технологического процесса с высокой производительностью и энергетической эффективностью. Широкие перспективы открывает применение для модификации свойств поверхности различных материалов разработанные в Томском институте сильноточной электроники источники объемного наносекундного разряда, индуцируемого пучком убегающих лавин электронов (ОРИПЭЛ) [1]. За счет особенностей формирования разряд данного типа является объемным и однородным. При этом разряд слабо зависит от давления окружающей среды (можно достаточно легко формировать разряд при атмосферном давлении), нет необходимости в предыонизации промежутка каким-либо сторонним источником, что в конечном итоге позволяет значительно упростить и удешевить конструкцию газоплазменной установки. ОРИПЭЛ является импульсным из-за особенностей его формирования. При этом большую часть времени существования разряда внешнее напряжение, подаваемое на разрядный промежуток, мало (менее 10 кВ) либо вообще отсутствует. То есть разряд существует, пока не закончится рекомбинация ионов. Величины ускоряющего напряжения в промежутке недостаточно для эффективной ионной имплантации, поэтому за время существования ускоряющего напряжения внедряются только те из ионов, сформированных пролетевшей волной убегающих электронов, которые находились непосредственно около поверхности. Поэтому при воздействии ОРИПЭЛ на материал модифицируются только поверхностные слои образцов, не глубже 10–200 нм, в зависимости от материала.

Исследуется влияние высокочастотного ОРИПЭЛ для модификации поверхности и приповерхностных слоев гетероэпитаксиального материала узкозонного полупроводникового соединения кадмий – ртуть – теллур (CdHgTe, КРТ). Данный полупроводник характеризуется широким спектральным диапазоном фоточувствительности (1–25 мкм), сравнительно низкой концентрацией носителей заряда при рабочих температурах 77 К, высокой квантовой эффективностью в диапазоне перекрываемых длин волн [2]. В настоящее время КРТ используется для создания высокочувствительных оптоэлектронных систем, работающих в инфракрасной области спектра. Основные тенденции развития современной технологии направлены на разработку высокоэффективных многоэлементных фотоприемных устройств на основе эпитаксиального материала КРТ. Несмотря на большие успехи, достигнутые в технологии создания фотоприемников на основе КРТ, поиск новых и эффективных методов контролируемого управления свойствами исходного материала до сих пор остается актуальной задачей.

Первые экспериментальные данные воздействия низкочастотных импульсов объемного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления на эпитаксиальные пленки МЛЭ p -CdHgTe показали, что это воздействие приводит к изменению электрофизических свойств исходного материала, которое обусловлено образованием в процессе воздействия приповерхностного высокопроводящего слоя n -типа проводимости [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния высокочастотного диффузного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические параметры эпитаксиального материала КРТ и изучение стабильности во времени электрофизических свойств облученного материала.

Образцы и методика эксперимента

Для экспериментов использовалась специально сконструированная установка и разрядная камера. Конструкция генератора диффузной плазмы, позволяющего модифицировать поверхности плоских круглых образцов диаметром до 10 мм, показана на рис. 1, *а*. Острийный катод 1 с малым радиусом кривизны, изготовленный из инструментальной стали, впрессовывался в капслоновый изолятор 2. Для контроля работы генератора в металлическом корпусе 3 были сделаны кварцевые окна 4 диаметром 20 мм, а также измерялись напряжение на разрядном промежутке емкостным делителем 5 и ток разряда шунтом 6, изготовленным из низкоиндуктивных чип-резисторов. Рабочий газ в разрядную камеру подавался через отверстие 7, в нижней части корпуса 3 расположены выходные отверстия 8. Ламинарный поток газа, направленный вдоль катода, формировался конической капслоновой форсункой 9. Расстояние от остриевого катода до плоского анода 10, на котором располагается модифицируемый образец, имеет возможность настройки в пределах 1–20 мм. На рис. 1, *б* показана фотография свечения диффузного разрядной плазмы разряда в потоке азота при скорости прокачки 5 л/мин, частоте повторения импульсов напряжения 40 Гц и межэлектродном промежутке 12 мм, катод расположен сверху. В качестве источника напряжения использовался высоковольтный импульсно-периодический генератор NPG-18/3500N, с амплитудой импульсов до 20 кВ, с длительностью импульса на полувысоте 18 нс и временем нарастания импульса 4 нс.

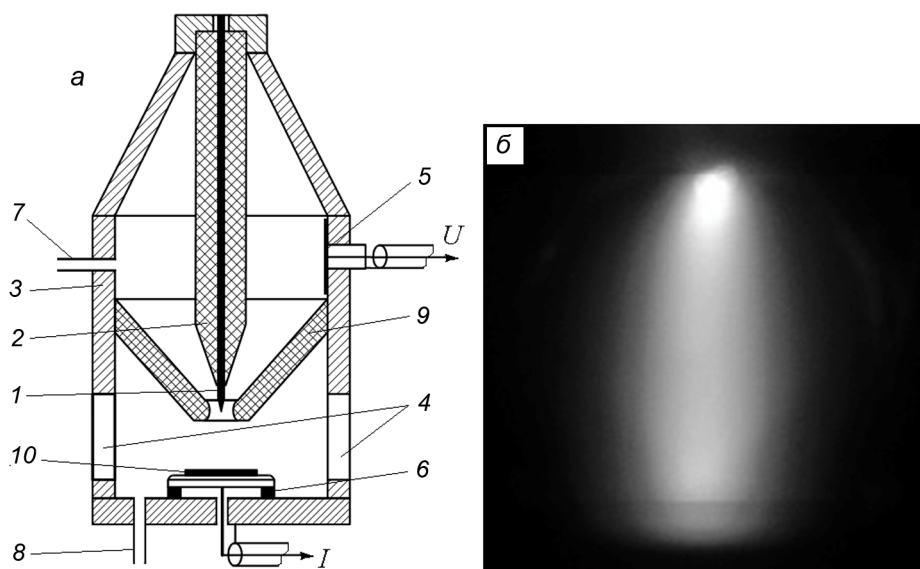


Рис. 1. Разрядная камера (*а*) и фотография диффузного разряда (*б*)

Для проведения исследований была подготовлена серия образцов эпитаксиальных пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p -типа проводимости ($p = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = 300-500 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в ИФП СО РАН г. Новосибирска. Состав рабочего слоя эпитаксиальных пленок составлял $x = 0.22$. Образцы КРТ облучались в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов 1200 Гц в атмосфере воздуха при нормальных условиях. Длительность воздействия составляла 1, 2, 5, 10 и 20 мин. Электрофизические параметры образцов КРТ до и после воздействия разряда определялись из измерений эффекта Холла методом Ван дер Пау. Измерения проводились при постоянном токе, протекающем через образец ($I = 1 \text{ мА}$), для

двух направлений тока и двух направлений постоянного магнитного поля. Поверхность облученных образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) «Ntegra Prima» (пр-во NT-MDT) при комнатных условиях.

Результаты и их обсуждение

Исследование структуры поверхности исходных и облученных эпитаксиальных пленок на атомно-силовом микроскопе показало, что качество поверхности образцов после воздействия объемного разряда не изменяется. Неровность поверхности слабо увеличивается от 1.6 до 2.2 нм.

Измерение электрофизических параметров образцов эпитаксиальных пленок КРТ после воздействия импульсов объемного разряда показало, что для всех образцов наблюдается увеличение проводимости материала (рис. 2). Причем с увеличением времени воздействия вплоть до 10 мин величина проводимости увеличивается до значения $0.83 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и далее с увеличением времени облучения не изменяется, т.е. значение проводимости выходит на насыщение. Также с увеличением времени облучения изменяется поведение магнитопольевых зависимостей коэффициента Холла. Если для времени облучения 1 мин наблюдаются лишь небольшие изменения значения коэффициента Холла в области малых магнитных полей (рис. 3, кривая 2), то при времени облучения 3 и 5 мин (рис. 3, кривые 3 и 4) характер зависимости $R_H(B)$ меняется кардинально – данная зависимость становится знакопеременной. Для времени облучения 10 и 20 мин (рис. 3, кривые 5 и 6) во всем диапазоне магнитных полей (0.01–1.2 Тл) характер и знак коэффициента Холла соответствуют материалу *n*-типа проводимости. При этом образцы эпитаксиальных пленок КРТ характеризуются низкими значениями подвижности электронов $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что на два порядка ниже значений, соответствующих эпитаксиальному материалу *n*-типа проводимости высокого качества.

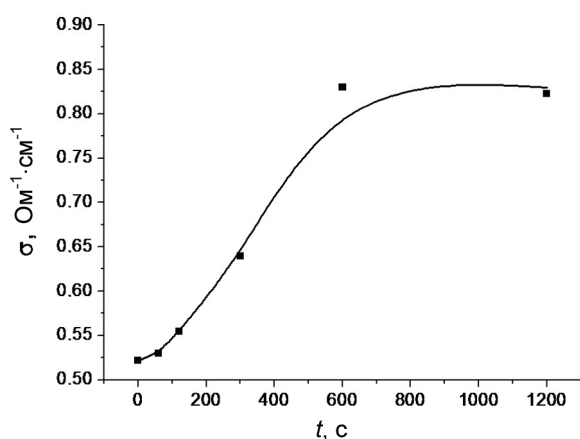


Рис. 2. Зависимость проводимости σ образцов эпитаксиальных пленок КРТ от времени облучения

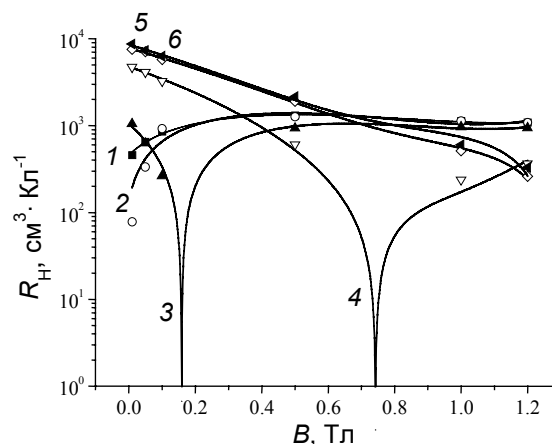


Рис. 3. Полевая зависимость коэффициента Холла $R_H(B)$ образцов эпитаксиальных пленок КРТ: кр. 1 – исходный образец. Время облучения, мин: кр. 2 – 1, кр. 3 – 3, кр. 4 – 5, кр. 5 – 10, кр. 6 – 20

Для образцов эпитаксиальных пленок КРТ, подвергнутых воздействию объемного высокочастотного разряда в течение 20 мин, было проведено детальное изучение стабильности значений электрофизических параметров после облучения. Результаты исследований представлены на рис. 4 и 5. Как видно из рис. 4, значение проводимости облученной эпитаксиальной пленки КРТ стремится к своей исходной величине. Причем максимальное изменение проводимости наблюдается в первые сутки после облучения, когда значение проводимости уменьшается от 0.83 до $0.65 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Далее величина проводимости медленно релаксирует до значения $0.58 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и стремится к исходному значению проводимости $0.56 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Кроме того, как видно из рис. 5, по истечении первых суток после воздействия объемного разряда на материал кардинальным образом изменяется и характер магнитопольевых зависимостей коэффициента Холла облученных образцов. Сразу после облучения характер полевой зависимости и знак коэффициента Холла соответствуют материалу *n*-типа проводимости. Через сутки после окончания воздействия разряда зависимость $R_H(B)$ становится знакопеременной. Далее, с течением времени наблюдается изменение положения точки инверсии знака магнитопольевой зависимости коэффициента Холла, которое сдвигается в область

малых магнитных полей. Кроме того, в области высоких магнитных полей величина коэффициента Холла, которая характеризует концентрацию дырок в объеме эпитаксиального материала, стремится к своему исходному значению.

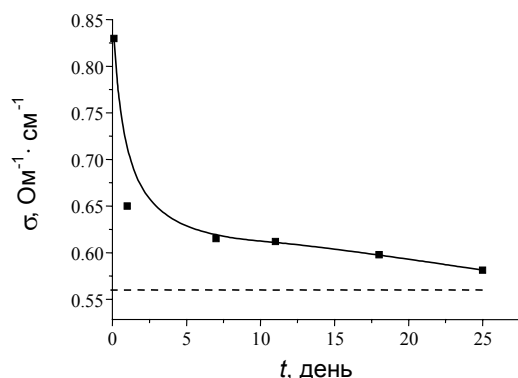


Рис. 4. Изменение во времени проводимости σ образца эпитаксиальной пленки КРТ после облучения объемным высокочастотным разрядом в течение 20 мин

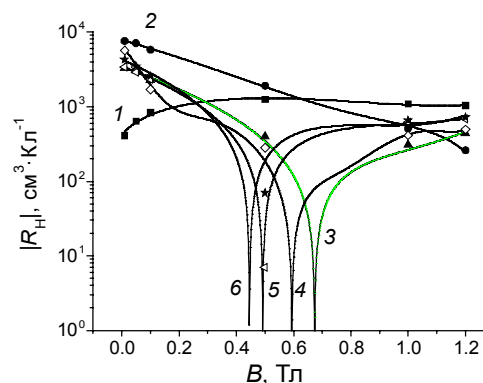


Рис. 5. Полевая зависимость коэффициента Холла $R_H(B)$ образца эпитаксиальной пленки КРТ после облучения объемным высокочастотным разрядом в течение 20 мин: кр. 1 – исходный образец. Время после облучения, дней: кр. 2 – сразу после облучения, кр. 3 – 1, кр. 4 – 11, кр. 5 – 18, кр. 6 – 150

Полученные экспериментальные результаты, позволяют выдвинуть предположение, что в процессе воздействия на образцы эпитаксиальных пленок объемного разряда на поверхности или в приповерхностной области материала происходит образование слоя с высокой концентрацией электронов, проводимость которого такова, что он шунтирует основной объем эпитаксиальной пленки при проведении измерений эффекта Холла. Причины появления слоя высокой проводимости в эпитаксиальных пленках КРТ, подвергнутых воздействию импульсов объемного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления, остаются дискуссионными. Результаты, например, можно объяснить появлением после воздействия тонкой диэлектрической пленки на поверхности CdHgTe, связанной с образованием окисла, стимулированного воздействием импульсов объемного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления. Хорошо известно, что положительный подвижный и фиксированный заряд типичен для анодно-окисной пленки на CdHgTe [4], который обычно связывают с присутствием вакансий кислорода в анодном оксиде [5]. Наличие встроенного положительного заряда приводит к образованию инверсионного n -слоя высокой проводимости на границе раздела с эпитаксиальной пленкой p -КРТ [6]. Наблюдаемую релаксацию электрофизических параметров эпитаксиальных пленок после облучения можно связать с изменением концентрации встроенного подвижного электрического заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasenko V. F. // Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharges. – Nova Science Pub. Inc., 2014.
2. Rogalski A. // Opto-electronics Review. – 2012. – V. 20. – P. 279–308.
3. Войцеховский А. В., Григорьев Д. В., Коротаев А. Г. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 10. – С. 88–90.
4. Kinch M. A. // Semicond. Semimet. – 1981. – V. 18. – P. 313–385.
5. Voitsekhoyskii A. V., Nesmelov S. N., Dzyadookh S. M., et al. // Semiconductors. – 2008. – V. 42. – P. 1298–1303.
6. Brogowski P. and Piotrowski J. // Semicond. Sci. Technol. – 1990. – V. 5. – P. 530–533.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

² Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

³ Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Тарасенко Виктор Федотович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией;
Шулепов Михаил Александрович, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Ерофеев Михаил Владимирович, к.ф.-м.н., науч. сотр.;
Рипенко Василий Сергеевич, младший науч. сотр.;
Дворецкий Сергей Алексеевич, к.ф.-м.н., зав. лабораторией;
Михайлов Николай Николаевич, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр.

*A.V. VOITSEKHOVSKII¹, D.V. GRIGORYEV¹, P.A. ERMACHENKOV¹, V.F. TARASENKO², M.A. SHULEPOV²,
M.V. EROFEEV², V.S. RIPENKO², S.A. DVORETSKII³, N.N. MIKHAILOV³*

THE RELAXATION OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MCT EPITAXIAL FILMS AFTER INFLUENCE OF A HIGH FREQUENCY NANOSECOND VOLUME DISCHARGE IN ATMOSPHERIC PRESSURE AIR

The experimental results of the investigation of the influence of a high-frequency nanosecond diffuse discharge in atmospheric pressure air on the electrophysical properties of MCT epitaxial films are presents. An analysis of the magnetic field dependencies of the Hall coefficient showed that as a result of irradiation a high-conductivity layer of n-type conductivity forms in the near-surface region of the material. It is shown that, after irradiation, relaxation of the values of the electrophysical parameters of epitaxial films to the initial values is observed.

Keywords: MCT, HgCdTe, epitaxial films, diffuse high-frequency nanosecond discharge.

УДК 539.32:536-12:519.633

*Е.С. ПАРФЕНОВА¹, А.Г. КНЯЗЕВА^{1,2}***НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОТОКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИШЕНИ***

Представлена математическая модель начальной стадии процесса взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью металла. Модель позволяет изучать взаимодействие совместно протекающих нелинейных волн разной физической природы в неизотермических условиях. Предполагается, что частицы обладают энергией, достаточной для генерации упругих волн механических возмущений в поверхности мишени, и приводят к изменению температуры подложки.

Ключевые слова: математическое моделирование, связанная модель, поток заряженных частиц, поток тепла, диффузия, напряжения, деформация, время релаксации.

Введение

В настоящее время активно исследуются процессы взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью материала. Данные методы поверхностной обработки позволяют создавать материалы с уникальными свойствами, отвечающими современным технологическим требованиям. Быстрый ввод пучка частиц в материал обрабатываемой мишени вызывает интенсивные тепловые и деформационные процессы [1]. Следовательно, происходит изменение структуры, микрорельефа обрабатываемой поверхности и фазового состава. Зачастую процесс обработки сопровождается упрочнением и повышением износостойкости [2]. Взаимодействие низкоэнергетического потока частиц с обрабатываемым материалом способствует формированию твердых растворов, интерметаллидов и нитридов в приповерхностном слое, что приводит к значительному улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик без существенного изменения геометрии деталей [3, 4]. В [5] установлено, что при обработке потоками частиц при достаточно низких температурах (когда плавление отсутствует) в поверхностных слоях и объеме мишени тоже могут происходить изменения состава и структуры. Кроме таких процессов, как нагрев, фазообразование, перемешивание и т.д., в момент взаимодействия потока электронов с поверхностью мишени происходит генерация упругих волн механических возмущений [1, 6]. Все указанные процессы протекают одновременно, поэтому экспериментальное исследование конкретных явлений затруднено. Кроме того, экспериментально нет возможности исследовать процессы, протекающие на достаточно малых временах. Поэтому теоретические исследования в данной области достаточно актуальны для детального изучения интересующих процессов на всех стадиях обработки.

Связанные модели поверхностной обработки потоками заряженных частиц, способных описать одновременно протекающие процессы разной физической природы, в литературе встречаются редко. В работе [7], например, представлена математическая модель, описывающая эволюцию механических возмущений, возникающих при взаимодействии пучков заряженных частиц с поверхностью металла. В [8] предложена связанная модель формирования состава покрытия на поверхности детали цилиндрической формы с учетом явления термодиффузии, диффузионной теплопроводности, переноса массы под действием градиента напряжений и образования химических соединений. Но в этих работах не рассматривается начальная стадия обработки. В [9] изучается взаимосвязь диффузии примеси и упругих волн механических возмущений. Показано, что взаимовлияние механических и диффузионных волн приводит не только к затуханию волны деформаций и искажению ее профиля, но и дает распределение концентрации, не соответствующее чисто диффузионному процессу. Однако в этой работе не учитывается возможное изменение температуры в ходе обработки.

В настоящей работе представлена математическая модель начальной стадии процесса взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью металла. Модель позволяет изучать взаи-

* Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант № 16-01-00603.

модействие нелинейных волн разной физической природы, распространяющихся совместно в неизотермических условиях.

Постановка задачи

За основу возьмем разработанную ранее модель [9], описывающую процесс внедрения частиц в поверхность мишени в приближении одноосного нагружения. Тогда для описания взаимодействия волн концентрации, тепловых волн и волн напряжений (деформаций) при воздействии потока заряженных частиц необходимы уравнение баланса массы, уравнение теплопроводности и уравнение движения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + t_D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{BC}{\rho} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right]; \quad (1)$$

$$\rho C_\sigma \left[t_q \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \alpha_T T \frac{\partial \sigma}{\partial t} - t_q \frac{\partial}{\partial t} \left[\alpha_T T \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right]; \quad (2)$$

$$\frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} + \rho \alpha_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \rho \Delta \alpha \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где C – концентрация диффузанта в подложке; ρ – плотность материала; σ – компонента тензора напряжений в направлении облучения; T – температура; α_T – коэффициент теплового расширения; C_σ – теплоемкость; t_D – время релаксации потока массы к равновесному состоянию; t_q – время релаксации потока тепла к равновесному состоянию; $B = D^0 m \Delta \alpha / RT$ – коэффициент переноса массы под действием напряжений; $D^0 = D_0 \exp(-E_a / RT)$ – коэффициент самодиффузии; R – универсальная газовая постоянная, m – молярная масса, кг/моль; $D = D^0 f(C)$ – коэффициент диффузии; $f(C)$ – функция состава; λ_T – коэффициент теплопроводности; E_a – энергия активации самодиффузии; $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$ – разность коэффициентов концентрационного расширения диффузанта α и основного α_0 материала; E – модуль упругости.

В рамках данной работы принимаем $f(C) = 1$.

В случае одноосного нагружения связь между деформациями и напряжениями определяется соотношениями теории термоупругой диффузии:

$$\sigma = E(\varepsilon - \alpha_T(T - T_0) - \Delta \alpha(C - C_0)). \quad (4)$$

Уравнения для потоков тепла и массы с учетом времен релаксации для одномерного приближения имеют вид

$$\mathbf{J} = -\rho D \frac{\partial C}{\partial x} + BC \frac{\partial \sigma}{\partial x} - t_D \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}, \quad \mathbf{J}_q = -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} - t_q \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t}. \quad (5)$$

Граничные и начальные условия можно представить как

$$x = 0: \mathbf{J} = 0, \quad \mathbf{J}_q = q_0 \varphi(t), \quad \sigma = \sigma_0 \varphi(t); \quad (6)$$

$$x \rightarrow \infty: C = 0, \quad \sigma = 0; \quad (7)$$

$$t = 0: \sigma = 0, \quad T = T_0, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0. \quad (8)$$

Для численной реализации модели (1) – (3), (6) – (8) удобнее перейти к безразмерным переменным.

Введем безразмерные переменные:

$$\tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad S = \frac{\sigma}{\sigma_*}, \quad \Theta = \frac{T - T_0}{T_* - T_0}, \quad e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}.$$

Тогда уравнения (1) – (3) принимают вид

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \tau^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \gamma \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}; \quad (11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \tau_D \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[F(\Theta) \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] - M \omega \gamma \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C \frac{F(\Theta) \partial S}{\Theta + \sigma \frac{\partial S}{\partial \xi}} \right); \quad (12)$$

$$\left[\tau_q \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} \right] = \frac{1}{Le} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \omega [\sigma + \Theta] \frac{\partial S}{\partial \tau} - \tau_q \omega \frac{\partial}{\partial \tau} \left([\sigma + \Theta] \frac{\partial S}{\partial \tau} \right). \quad (13)$$

Граничные и начальные условия:

$$\xi = 0: \bar{J} = 0, \quad \bar{J}_q = \mu \varphi(\tau), \quad S = S_0 \varphi(\tau); \quad (14)$$

$$\xi \rightarrow \infty: C = 0, \quad S = 0; \quad (15)$$

$$\tau = 0: S = 0, \quad \Theta = \Theta_0, \quad \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \tau} = 0. \quad (16)$$

Каждый параметр модели имеет физический смысл. Например, $Le = D / [\lambda_T / (\rho C_\sigma)]$ – параметр, описывающий отношение коэффициента диффузии к теплопроводности; $\omega = \alpha_T^2 E (T_* - T_0) / \rho C_\sigma$ – коэффициент связанности, описывающий отношение квадрата скорости упругой волны к тепловому расширению при нагреве поверхности потоком тепла; $\gamma = (\alpha - \alpha_0) / [\alpha_T (T_* - T_0)]$ – отношение коэффициентов концентрационного расширения к коэффициенту теплового расширения; $\mu = m_0 \sqrt{\rho} / \rho \sqrt{E}$ – отношение скорости частиц в потоке к скорости упругой волны. Все параметры модели можно вычислить с использованием известных свойств материалов и параметров обработки.

Анализ результатов

В расчетах принято, что материал подложки – титан, внедряемый элемент – алюминий. Тогда, используя известные свойства указанных материалов, можно вычислить параметры модели. Стоит отметить, что некоторые параметры модели варьируются в достаточно широком диапазоне. Например, Le , τ_D , τ_q , так как повышение/понижение температуры приводит к изменению порядка величины коэффициента самодиффузии D . Параметры модели $\omega = 0.006$, $\gamma = 11.0$, $\tau_D = 30.0 \cdot 10^{-3}$, $\tau_q = 70.0 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 0.8 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 0.6$, $M = 1.0$, $\sigma = 0.4$, $Le = 80.0$. На рис. 1 показаны примеры решения связанной задачи. Время действия импульса $\tau_{\text{imp}} = 0.05$.

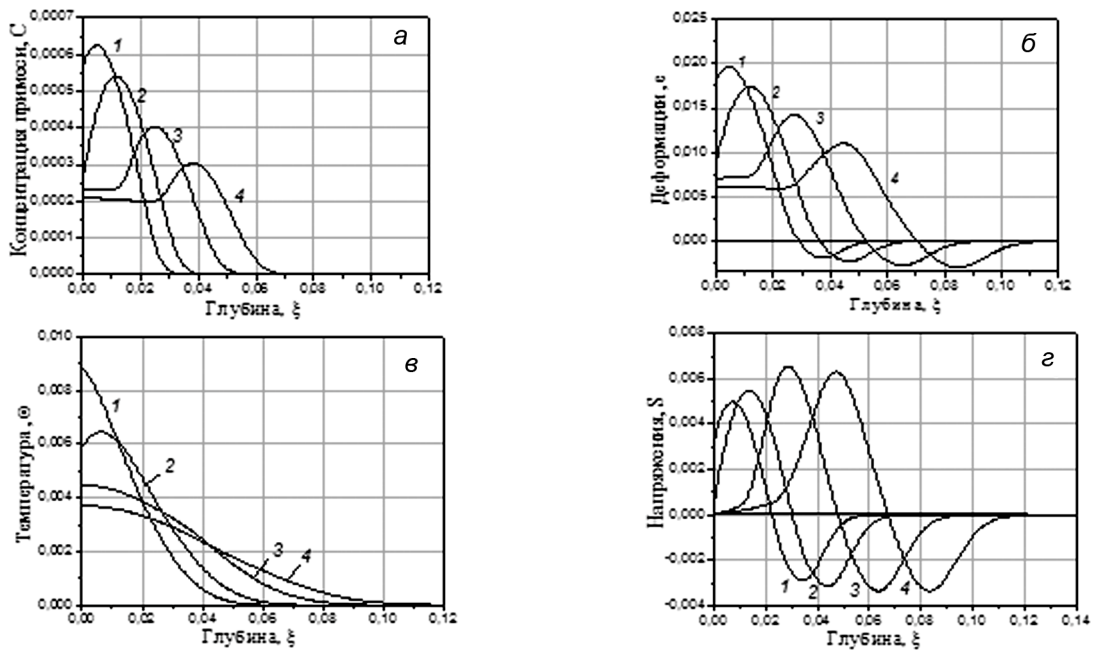


Рис. 1. Пример решения связанной задачи. Моменты времени, τ : кр. 1 – 0.04, кр. 2 – 0.05, кр. 3 – 0.07, кр. 4 – 0.09

Видно, что механическая волна достигает гораздо большей глубины, чем концентрационная и тепловая волны. Волны механических возмущений (рис. 1, б, г) меняют знак в точке положения переднего фронта волны концентрации.

Заключение

В работе представлена математическая модель начальной стадии процесса взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью мишени. Учитывается неизотермичность процесса. Показано, что скорость распространения механической волны значительно превышает скорости распространения тепловой и диффузионной волн. Незначительные модификации модели расширяют область ее применимости, например, для исследования процесса взаимодействия потока частиц с поверхностью мишени с предварительно нанесенным тонким слоем (покрытие, пленка) для случая обработки комбинированным потоком частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Скворцов В.А., Фортон В.Е., Шаманин И.В. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. – М.: Физматлит, 2003. – 288 с.
2. Lykov P., Levy A., Baytmerov R., et al. // SAE Technical Paper. – 2016. – 2016-01-2142.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 60–70.
4. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Белый А.В., Ерошенко А.Ю. // Актуальные вопросы машиноведения. – 2012. – Т. 1. – С. 392–394.
5. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Тересов А.Д., Мишин И.П. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 1. – С. 3–8.
6. Mayer A.E. and Yalovets A.P. // Tech. Phys. Russ. J. Appl. Phys. – 2006. – V. 51. – No. 4. – P. 459–465.
7. Бойко В.И., Данейкин Ю.В., Пименов Э.Ю., Лисов В.И. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 11/2. – С. 151–156.
8. Шанин С.А., Князева А.Г. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 25–29.
9. Демидов В.Н., Князева А.Г., Ильина Е.С. // Вестник ПНИПУ. Механика: сб. «Математическое моделирование систем и процессов». – 2012. – № 3. – С. 25–49.

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия,

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Парфенова Елена Сергеевна, инженер НПЛ МТП ТПУ, ассистент ОМ ИШНПТ ТПУ, e-mail: Linasergg@mail.ru;

Князева Анна Георгиевна, д.ф.-м.н., профессор ОМ ИШНПТ ТПУ, зав. лабораторией НПЛ МТП ТПУ, гл. науч. сотр. ЛКММ ИФПМ СО РАН.

E.S. PARFENOVA¹, A.G. KNYAZEVA^{1,2}

THE INITIAL STAGE OF CHARGED PARTICLE BEAM INTERACTION WITH TARGET SURFACE

The paper presents a mathematical model of the initial stage of charged particles beam interaction with metal surface. The model allows studying the influence of coexisting nonlinear waves of different physical nature under nonisothermal conditions. It is assumed that the particles have sufficient energy for generation elastic waves of mechanical disturbances in the target surface and lead to a change in the substrate temperature. It is shown that the propagation velocity of a mechanical wave more than the propagation velocity of thermal and diffusion waves. The problem is solved numerically by an implicit difference scheme. Some modifications of the mathematical model expand its applicability, for example, for study the interaction process of the particle flux with the target surface with a previously deposited thin layer (coating, film), for the case of combined particle flow treatment.

Keywords: mathematical modeling, coupled problem, charged particle beam, diffusion, stress, strain, relaxation time.

УДК 539.32:536, 519.6

М.В. ЧЕПАК-ГИЗБРЕХТ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ОБЪЕМЕ И ПО ГРАНИЦАМ В УСЛОВИЯХ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО НАГРЕВА***

Представлены результаты расчета двумерной связанной неизотермической диффузии компонента по объемной и граничной фазам, учитывающая изменение температуры в материале вследствие внешнего нагрева электронным лучом. Численно исследована динамика процесса. Продемонстрировано влияние параметров модели на распределение концентрации компонента в фазах.

Ключевые слова: диффузия в объеме и по границам, зернограничная диффузия, численное решение, математическое моделирование.

Введение

Материалы с мелкокристаллической и субмелкокристаллической структурой привлекают внимание исследователей, поскольку обладают особыми свойствами, такими, как сверхпроводимость, повышенная реакционная способность и т.д. Исследования процессов переноса в таких материалах представляют интерес. Известно, что диффузия по границам зерен происходит на порядки быстрее, чем в объеме кристалла [1]. Экспериментальные исследования показывают, что в микро- и нанокристаллических материалах диффузия протекает на порядки быстрее в сравнении с крупнокристаллическими материалами [2]. Микро- и нанокристаллические материалы имеют неравновесную структуру границ, что повышает величину коэффициента зернограничной диффузии [3]. Воздействие потоков заряженных частиц на материал с измельченной структурой также может приводить к увеличению коэффициента диффузии за счет подводимой энергии, которая в основном тратится на нагрев и деформацию структуры и способствует массопереносу. Механизмы диффузии в таких условиях могут быть различными. Так, при энергетическом воздействии могут формироваться диффузионные волны [4], иерархически организованные структуры [5], радиационно-стимулированная диффузия. И те, и другие явления наблюдаются в бурно развивающихся технологиях модификации материалов, что говорит об актуальности этих исследований.

Для интерпретации данных эксперимента довольно часто используют модель Фишера и ее модификации [6]. Однако эта модель имеет ряд ограничений и не подходит для описания зернограничной диффузии в материалах с микро- и нанокристаллической структурой. Эта проблема исследователями решается по-разному. Например, для интерпретации диффузии отдельных атомов в материале используют молекулярно-динамический подход [7]. В других работах для описания процессов переноса используют подход неравновесной термодинамики [8–10]. Сопоставление экспериментальных данных с модельными величинами проводят для некоторого представительного объема [11, 12]. В этом случае для моделирования выделяют область с некоторой характерной структурой материала и учитывают влияние геометрии границ зерен на диффузионные свойства (особые граничные условия). В этой работе для выявления факторов, оказывающих наибольшее влияние на диффузию в субмелкокристаллических материалах, подвергающихся электронно-лучевому воздействию в режиме изотермического отжига, используется двумерная модель диффузии, предложенная в [13].

Постановка задачи

Для решения нестационарной двумерной задачи диффузии в объемной и граничной фазах с учетом нагрева сформулирована следующая задача. На поверхность кристаллического материала с равномерно нанесенной тонким слоем пленки с диффузантом действует равномерно распределенный поток электронов (рис. 1, а). Условия обработки поверхности электронным лучом следующие. Образец находится в инертной среде или в вакууме. Продольные размеры образца таковы,

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-01-00603.

что тепловыми потерями с боковых сторон можно пренебречь. Облучение происходит в постоянном или импульсном режиме; суммарное время воздействия такое, что образец равномерно прогревается и градиентом температуры в образце можно пренебречь. Размер образца в поперечном сечении является конечным. Полагаем, что пленка состоит из одного компонента, а подложка – из другого. Под действием нагрева диффузия из пленки в подложку ускоряется. Материал подложки состоит из двух фаз: граничной с коэффициентом диффузии D_B и объемной фазой с коэффициентом диффузии D_V . Коэффициенты диффузии зависят от температуры по закону Аррениуса. В структуре материала подложки можно выделить повторяющийся элемент (он ограничен штрихпунктирными линиями на рис. 1, б). Размеры области, занятой объемной фазой, вдоль осей x и y одинаковы и равны h . Размер области, занятой граничной фазой вдоль оси x , 2Δ , вдоль оси y – Δ .

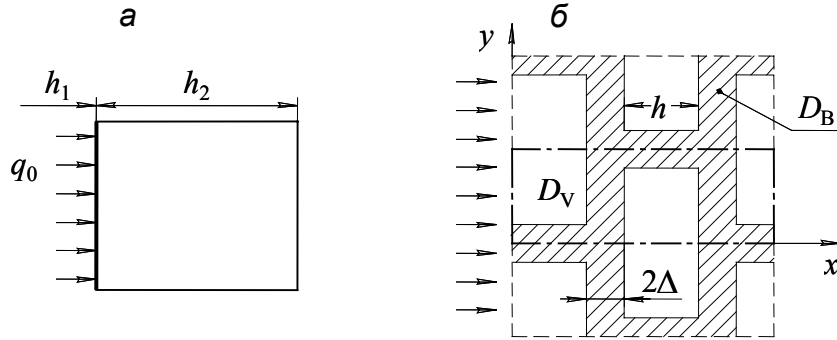


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи: а – теплопроводности; б – диффузии

Математическая постановка задачи в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = Q \cdot f(\tau); \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D \frac{\partial C}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[D \frac{\partial C}{\partial Y} \right], \quad (2)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = 0, \quad C = 0,$$

$$X = 0: \quad C = C_0,$$

$$X \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial C}{\partial X} = 0,$$

$$Y = 0, Y = 1 + H: \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0.$$

На всех внутренних границах между фазами выполняются граничные условия второго рода

$$D \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_V = D \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_B, \quad C|_V = \gamma C|_B,$$

$$D \frac{\partial C}{\partial Y} \Big|_V = D \frac{\partial C}{\partial Y} \Big|_B, \quad C|_V = \gamma C|_B.$$

Здесь $\theta = (T - T^*)/T^*$ – безразмерная температура; $Q = q_0 t^* / [T^* (c_1 \rho_1 h_1 + c_2 \rho_2 h_2)]$; c – теплоемкость; ρ – плотность; h_1 – толщина пленки; h_2 – толщина подложки; q_0 – плотность мощности потока тепла вследствие электронно-лучевого воздействия; $f(\tau)$ – функция, характеризующая импульсное воздействие. В качестве масштаба температуры принята температура, при которой начинается облучение: $T^* = T_0$. C_0 – концентрация диффузанта на границе с пленкой, $D = \delta \cdot \exp[\epsilon \beta \theta / (\theta + 1)]$ – коэффициент диффузии в граничной фазе, $D = \exp[\beta \theta / (\theta + 1)]$ – в объемной фазе, γ – коэффициент сегрегации. Безразмерные переменные имеют вид

$$\tau = t/t^*, \quad X = x/\Delta, \quad Y = y/\Delta,$$

где

$$t_* = \Delta^2 / \left[D_{V0} \exp(-E_{AV}/RT_*) \right].$$

Таким образом, в задаче имеем следующие параметры

$$H = h/\Delta, \quad \beta = \frac{E_{AV}}{RT_*}, \quad \varepsilon = \frac{E_{AB}}{E_{AV}}, \quad \delta = \frac{D_{B0} \exp(-E_{AB}/RT_*)}{D_{V0} \exp(-E_{AV}/RT_*)},$$

где D_{V0} , E_{AV} – предэкспонент и энергия активации диффузии в объемной фазе; D_{B0} , E_{AB} – в граничной фазе; R – универсальная газовая постоянная. После перехода к безразмерным переменным в выделенном структурном элементе размер области, занятой зернограничной фазой, вдоль оси OY всегда будет равен 1, а вдоль оси OX – 2.

Результаты

Задача решена численно. Для решения использована неявная разностная схема и метод покоординатной прогонки. Для аппроксимации дифференциальных уравнений (1) и (2) конечными разностями использована неявная разностная схема. Область изменения безразмерных параметров оценивалась для материалов систем Mo(Ni) и Ni(Cu), в скобках указан диффузонт. Данные для оценки величин коэффициентов диффузии для этих материалов соответствуют [14]. Для расчета приняты следующие значения параметров: $C_0 = 0.1$; $\gamma = 1$; $\delta = 10$; $\tau_{\text{imp}} = 2.5$ – безразмерное время действия одного импульса; $Q = 0.03$; $\beta = 26$; $H = 10$. Во время действия импульса безразмерная температура в материале растет линейно от 0 до 0.15, после прекращения действия импульса образец моментально остывает до исходной температуры (что соответствует малой длительности пауз в сравнении с длительностью импульсов). Расчеты выполнены для трех последовательных импульсов одинаковой длительности. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 демонстрируется распределение концентрации вдоль оси X в последовательные моменты времени, соответствующие максимальному нагреву образца за время действия трех импульсов. Сплошные линии соответствуют $\varepsilon = 1.28$, пунктирные линии соответствуют: а) $\varepsilon = 2.56$; б) $\varepsilon = 0.64$. Выявлено, что с увеличением числа импульсов распределение концентрации в зерне практически не изменяется, диффузия идет преимущественно по границам.

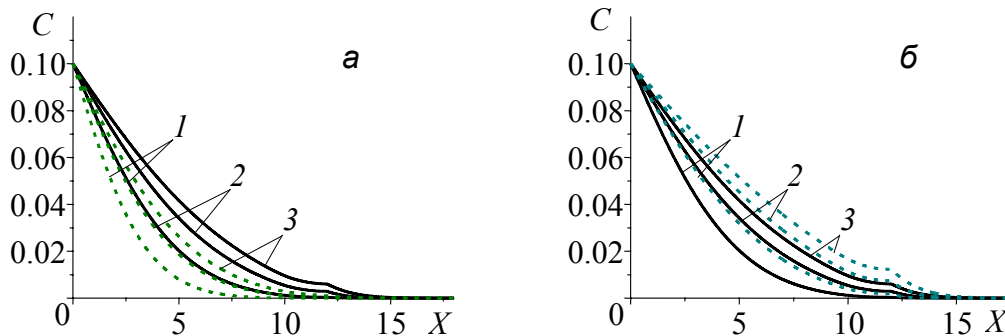


Рис. 2. Распределение концентрации вдоль оси X при $Y = 0$, 1 – $\tau = 2.5$; 2 – $\tau = 5.0$; 3 – $\tau = 7.5$

Когда отношение коэффициента диффузии в граничной фазе по отношению к коэффициенту диффузии в объемной фазе увеличивается, диффузия по границам зерен происходит быстрее. Когда увеличивается отношение энергии активации в объемной фазе к температуре, диффузия в объеме и по границам замедляется. С уменьшением параметров δ и β диффузия в материале замедляется и идет преимущественно по границам. Несколько иная ситуация наблюдается при варьировании отношения энергии активации в фазах. Когда увеличивается отношение энергии активации в граничной фазе к энергии активации в объемной фазе, диффузия по граничной фазе замедляется, концентрация диффузанта в материале распределяется более равномерно (рис. 3, б). В противоположном случае диффузия по границам ускоряется и наблюдается существенно неравномерное распределение концентрации (рис. 3, в).

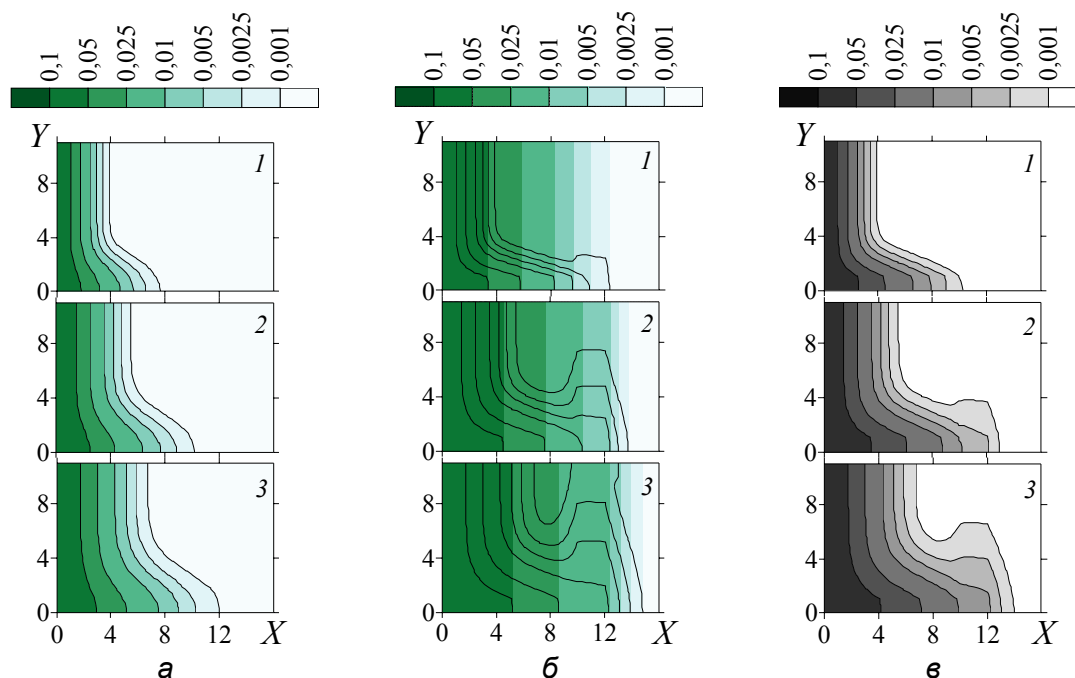


Рис. 3. Распределение концентрации в последовательные моменты времени: 1 – $\tau = 2.5$; 2 – $\tau = 5.0$; 3 – $\tau = 7.5$ при $\varepsilon = 2.56$ (а); 0.64 (б); 1.28 (в)

Заключение

Представлена модель, описывающая двумерное распределение концентрации в материале с большой долей границ. Выявлены безразмерные параметры, характеризующие режимы диффузии в двухфазном материале. Из анализа результатов выявлено влияние параметров на характер распределения диффузанта в двухфазном материале. Показано, что наибольшее влияние на распределение диффузанта оказывает отношение энергий активации в фазах, что согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur I., Mishin Y., and Gust W. // *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. – Chichester: John Wiley, 1995.
2. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. // *Композиты и наноструктуры*. – 2009. – № 2. – С. 5–24.
3. Смирнов Е.А., Спиридонов А.К., Шамаков А.А. // *ФХОМ*. – 2010. – № 3. – С. 7–14.
4. Parfenova E.S. // *Key Eng. Mater.* – 2017. – V. 743. – P. 138–141.
5. Olsén J., Shen Z., Liu L., et al. // *Mater. Characterization*. – July 2018. – V. 141. – P. 1–7.
6. Какурин Ю.Б., Какурина Н.А., Захаров А.Г. // *Инженерный вестник Дона*. – 2013. – Т. 26. – № 3(26). – С. 95.
7. Липницкий А.Г., Некрасов И.В., Колобов Ю.Р. // *Физич. мезомех.* – 2013. – Т. 16. – № 1. – С. 67–73.
8. Назаров А.А. // *ФТТ*. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 1112–1114.
9. Scheiber D., Romaner L., Fischer F.D., and Svoboda J. // *Scripta Materialia*. – June 2018. – V. 150. – P. 110–114.
10. Knyazeva A.G. // *Nanomech. Sci. Tech.: An Int. J.* – 2016. – V. 7(1). – P. 1–25.
11. Du L., Yang S., Zhu X., et al. // *J. Mater. Sci.* – July 2018. – V. 53. – Iss. 13(1). – P. 9567–9577.
12. Миколайчук М.А., Князева А.Г. // *Изв. вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 74–79.
13. Knyazeva A.G. // *AIP Conf. Proc.* – 2015. – V. 1683. – P. 020084.
14. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Тересов А.Д., Мишин И.П. // *Изв. вузов. Физика*. – 2018. – Т. 61. – № 1. – С. 3–8.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

*M.V. CHEPAK-GIZBREKHT***MANUSCRIPT MODELING OF DIFFUSION ON THE VOLUME AND BOUNDARIES
UNDER CONDITION OF ELECTRON-BEAM HEATING**

The results of the calculation of the two-dimensional coupled non-isothermal diffusion of the component in the volume and boundary phases are presented, taking into account the temperature change in the material due to external heating by an electron beam. The dynamics of the process is numerically investigated. The effect of the model parameters on the distribution of the component concentration in the phases is demonstrated. Identified dimensionless parameters characterizing the diffusion modes in a two-phase material. From the analysis of the results, the effect of the parameters on the character of the distribution of the diffusant in the two-phase material was revealed. It is shown that the ratio of activation energies in phases has the greatest influence on the distribution of the diffusant, which agrees with the literature data.

Keywords: *diffusion at the volume and along boundaries, grain boundary diffusion, numerical solution, mathematical modeling.*

УДК 539.12.043:669.715

*Н.В. ГУЩИНА¹, В.В. ОВЧИННИКОВ^{1,2}, Ф.Ф. МАХИНЬКО¹, Л.И. КАЙГОРОВОВА³, Д.Ю. РАСПОСИЕНКО³***ВЛИЯНИЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВА Al–Li–Cu–Mg***

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние мегапластической деформации (МПД), а также последующего низкотемпературного отжига и облучения ионами аргона на структурные и фазовые превращения в сплаве 1441 на основе системы Al–Li–Cu–Mg. Установлено, что облучение образцов толщиной 400 мкм сплава 1441, подвергнутого МПД, ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ в течение 1 с (сопутствующий нагрев образцов пучком ионов до 160 °С, без выдержки при этой температуре) приводит к формированию во всем объеме образцов полностью рекристаллизованной субмикроструктурной структуры со средним размером зерна 0.5–0.8 мкм. Процессы, протекающие при облучении, отличаются от процессов, наблюдаемых в ходе низкотемпературного отжига ($T = 160$ °С, 15 ч). Проведенное исследование свидетельствует в пользу существенной роли наномасштабных динамических эффектов при каскадообразующем облучении. Эти эффекты наряду с высокой степенью неравновесности алюминий-литиевого сплава 1441, подвергнутого МПД, обуславливают протекание в нем структурно-фазовых превращений на глубине, значительно превышающей проективные пробеги ионов и с многократно более высокой скоростью по сравнению с обычным отжигом.

Ключевые слова: ионное облучение, алюминиевые сплавы, мегапластическая деформация, кручение под давлением, нанокристаллическая структура, рекристаллизация, распад пересыщенного твердого раствора.

Введение

Известно, что мегапластическая деформация (МПД) алюминиевых сплавов приводит к формированию в них неравновесных ультрамелкозернистых и наноструктурных состояний, для которых характерно сочетание аномально высокой прочности и низких пластичности и вязкости при комнатной температуре [1]. Как правило, рационального комплекса свойств можно добиться последующим низкотемпературным отжигом, приводящим к трансформации деформированных наофрагментированных структур в рекристаллизованные зеренные [2].

Ранее в работах авторов статьи [3–6] было установлено, что ионная бомбардировка представляет собой альтернативу печному отжигу. Радиационный отжиг в алюминиевых [3, 4] и других [5, 6] сплавах протекает при значительно более низких температурах (в случае алюминиевых сплавов – снижение до 200 К), за более короткое время и при существенно меньших (в 2–3 раза) затратах энергии по сравнению с термическим отжигом. Явление ускоренного радиационного отжига метастабильных сплавов обусловлено радиационно-динамическим воздействием каскадообразующего излучения [6].

Авторами [7] установлено, что под воздействием ускоренных ионов аргона с энергией 20 кэВ в образцах чистого молибдена толщиной ~ 100 мкм после МПД удается получить однородную субмикроструктурную структуру при существенном снижении температуры кристаллизации (на 250 К с 1323 до 1073 К) и уменьшении размера зерна с 0.8 до 0.45 мкм по сравнению с термическим отжигом.

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран промышленный сплав 1441 системы Al–Li–Cu–Mg. Алюминий-литиевые сплавы широко применяются в аэрокосмической технике в качестве конструкционных материалов благодаря пониженной плотности, повышенному модулю упругости и высоким прочностным характеристикам [8].

Основной задачей являлось исследование действия МПД, а также последующего облучения на структуру и фазовый состав сплава 1441. Параллельно изучалась структура этого сплава после низкотемпературного отжига с целью сопоставления результатов указанных обработок.

1. Материалы и методика эксперимента

Образцы сплава 1441 толщиной 3 мм деформировали в наковальнях Бриджмена под давлением 4 ГПа при комнатной температуре с кручением на 5 оборотов, угол поворота $\varphi = 10\pi$ рад. Ко-

* Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-00942-А.

нечная толщина образцов составляла ~ 400 мкм. Образцы после МПД подвергали либо 1) низкотемпературному отжигу ($T = 160$ °С, 15 ч), либо 2) облучению непрерывным пучком ионов Ag^+ на имплантере ИЛМ-1 с источником ПУЛЬСАР-1М [9].

Облучение ионами Ag^+ проводилось в режиме: $E = 20$ кэВ, $j = 300$ мкА/см², $F = 1,9 \cdot 10^{15}$ см⁻² (время облучения 1 с), нагрев пучком ионов до $T_{\text{max}} = 160$ °С (без выдержки при этой температуре).

Исследование структуры и фазового состава сплава осуществляли методом тонких фольг в электронных микроскопах JEM-200CX и Philips CM 30 Super Twin в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Фольги изготавливали из образцов толщиной ~ 400 мкм путем утонения их с двух сторон электролитически. Следовательно, информация о структуре образцов была получена с расстояния ~ 200 мкм от поверхностей.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Сплав 1441 в исходном состоянии после МПД. Электронно-микроскопический анализ показал, что после МПД в сплаве 1441 наблюдается преимущественно смешанная зеренная структура, состоящая из субмикrokристаллов среднего диаметра $\sim 0,3$ – $0,4$ мкм и нанокристаллов диаметром менее 100 нм (рис. 1, а–в). Кольцевой характер электронограмм свидетельствует о большеугловой разориентации этих структурных элементов (рис. 1, а). На представленных рисунках видно, что субмикrokристаллы обладают равноосной или близкой к таковой формой и спрямленными границами (рис. 1, в). В отличие от них нанокристаллы имеют, в основном, выпукло-вогнутые границы.

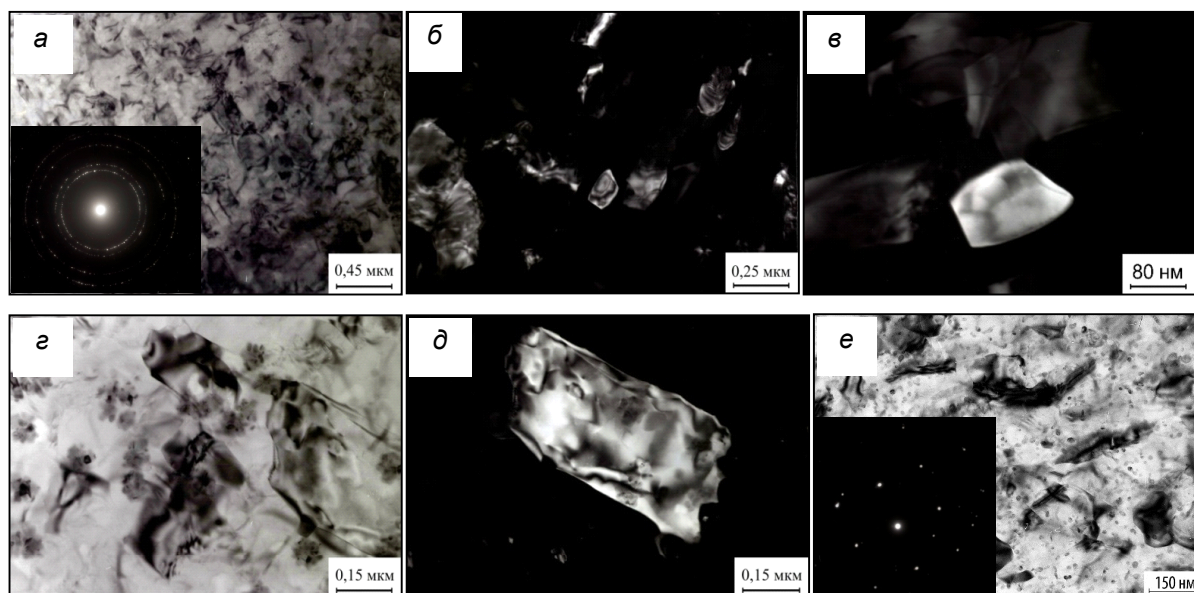


Рис. 1. Субмикrokристаллическая структура (а–в, е) и фрагменты деформационных полос (г, д) в сплаве 1441 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад): а, г, е – светлопольные изображения; б, в, д – темнопольные изображения в рефлексах $(111)_{\text{Al}}$, $(200)_{\text{Al}}$, $(530)_{\text{T}_2}$; а – кольцевая электронограмма; е – точечная электронограмма; ось зоны $[001]_{\text{Al}}$

В деформированном образце имеются также участки, где на фоне однородной субмикrokристаллической структуры выявляются фрагменты деформационных полос (рис. 1, г, д). На границах полос могут зарождаться субмикро- или нанокристаллы (рис. 1, д).

На электронограммах (рис. 1, а, е) помимо интенсивных матричных отражений присутствуют слабые дополнительные рефлексы, которые соответствуют фазам S_1 (Al_2LiMg) и T_2 (Al_3CuLi_5). Из анализа светлопольных и темнопольных изображений сильнодеформированного сплава следует, что плотность распределения частиц фаз мала, а их диаметр не превышает 10 нм (рис. 1, а, е). Кроме того, на темнопольных изображениях сплава в матричных рефлексах типа $(002)_{\text{Al}}$ выявляются ультрадисперсные (диаметром менее 1 нм) частицы δ' -фазы изоморфной матрицы, имеющей атомно-упорядоченную структуру по типу $L1_2$ с параметрами кристаллической решетки близкими чистому Al.

Сплав 1441 после низкотемпературного отжига при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ч. После отжига подвергнутого МПД сплава 1441 наблюдается преимущественно однородная рекристаллизованная структура (рис. 2, *а*). Зерна имеют равноосную форму, спрямленные границы и равновесные тройные стыки (рис. 2, *б*). Они свободны от дефектов кристаллической решетки типа дислокаций. Средний диаметр таких зерен колеблется в пределах от 0.3 до 0.5 мкм.

В отдельных участках образца после отжига сохранились образовавшиеся при МПД фрагменты полосчатой структуры с малоcontrastными границами полос (рис. 2, *в*). В пределах полос присутствуют зерна вытянутой или неопределенной формы. Протяженность таких зерен может превышать 1 мкм. В их объеме выявляются плотные сплетения дислокаций (рис. 2, *г*).

На границах зерен отожженного сплава наблюдаются редко расположенные равноосные частицы фаз S_1 (Al_2LiMg) и T_2 (Al_3CuLi_5) размером до 40 нм (рис. 2, *д*). Напомним, что дисперсные зернограницные выделения S_1 (Al_2LiMg) и T_2 (Al_3CuLi_5) диаметром не более 10 нм присутствовали в сплаве и после МПД. Скорее всего, в процессе отжига произошла их коагуляция, так как плотность распределения этих частиц практически не изменилась. Рефлексы обеих фаз присутствуют на соответствующих электронограммах (см. рис. 2, *д*). Помимо зернограницных выделений стабильных фаз, в объеме зерен обнаруживаются дисперсные выделения метастабильной фазы δ' (Al_3Li) диаметром до 10 нм (рис. 2, *е*).

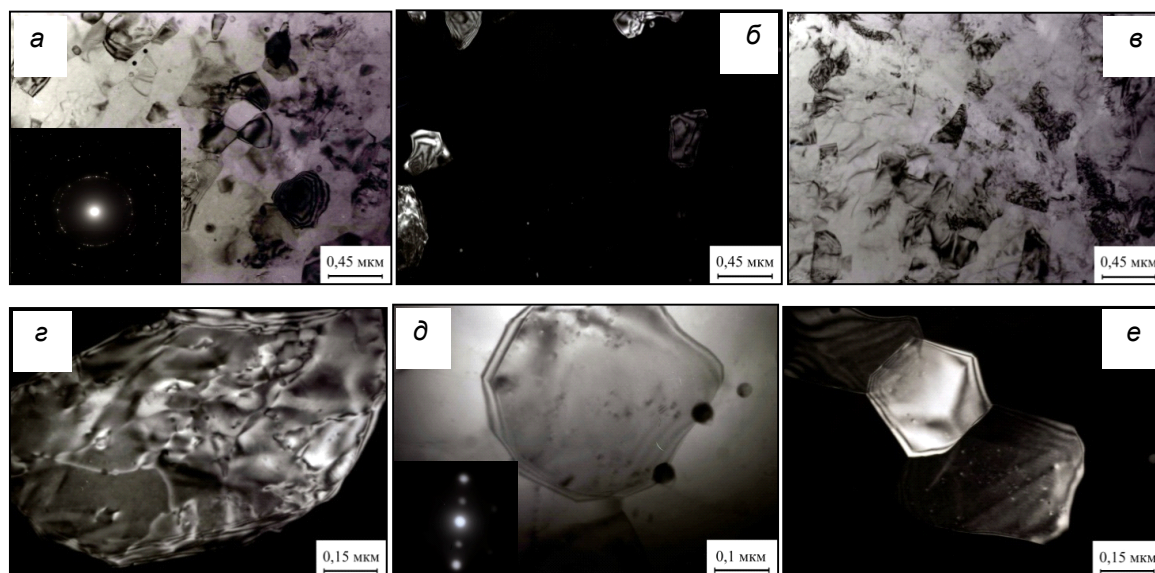


Рис. 2. Микроструктура сплава 1441 после МПД и низкотемпературного отжига при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ч: *а, в, д* – светлопольные изображения; *б, г, е* – темнопольные изображения в рефлексе $(002)_{\text{Al}}$; *а, д* – кольцевая и точечная (ось зоны $[011]_{\text{Al}}$) электронограммы

Сплав 1441 после облучения в режиме: $E = 20\text{ кэВ}$, $j = 300\text{ мкА/см}^2$, $F = 1.9 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ (время облучения 1 с; соответствующий нагрев пучком ионов до $T_{\text{max}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (без выдержки при этой температуре). Под действием облучения в сильнодеформированном сплаве сформировалась равновесная полностью рекристаллизованная структура. На светлопольных изображениях наблюдаются равноосные зерна с прямолинейными границами (рис. 3, *а*).

Заметим, что облучение устранило структурную неоднородность, наблюдавшуюся после МПД и сохранившуюся частично после отжига, когда участки с равномерной субмикроструктурой сосуществовали с полосами деформации. В то же время, после облучения имеется более существенная по величине размерная неоднородность по объему образца: от участка к участку размер микрокристаллов изменяется от 0.4–0.5 до 0.8–1 мкм (рис. 3, *а–в*).

Еще одной особенностью структуры облученного сплава является полное отсутствие частиц каких-либо фаз. На светлопольных и темнопольных изображениях не выявляется контраст от каких-либо фаз, и на электронограммах появления дополнительных рефлексов не обнаружено (см. рис. 3, *г*). Наиболее вероятной причиной этого является растворение в процессе облучения существующих после МПД ультрадисперсных частиц S_1 и T_2 .



Рис. 3. Микроструктура сплава 1441 после МПД и облучения ионами аргона в режиме: $E = 20$ кэВ, $j = 300$ мкА/см², $F = 1.9 \cdot 10^{15}$ см⁻², $T_{\max} = 160$ °С: а – светлпольное изображение; б, в – темнопольное изображение в рефлексе (002)_{Al}; г – электронограмма

Заключение

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что кратковременное облучение ионами аргона с энергией 20 кэВ при достаточно высокой плотности ионного тока $j = 300$ мкА/см² (в течение 1 с, $F = 1.9 \cdot 10^{15}$ см⁻²) способствует формированию равновесной рекристаллизованной структуры в протяженном поверхностном слое (как минимум до 200 мкм по глубине) сплава 1441, подвергнутого МПД. В отличие от низкотемпературного отжига ($T = 160$ °С, 15 ч) облучение приводит к полному исчезновению имеющихся после МПД полос деформации. Кроме того, при облучении происходит растворение частиц фаз S_1 (Al₂LiMg) и T_2 (Al₃CuLi₅), существующих в сильнодеформированном состоянии, а также подавляется процесс естественного старения с образованием метастабильной фазы δ' (Al₃Li).

Изменения структуры и фазового состава сплава под действием облучения наблюдаются на глубине ~ 200 мкм при среднем проективном пробеге ионов аргона с энергией 20 кэВ, составляющем всего лишь ~ 20 нм. Таким образом, проведенное исследование подтверждает радиационно-динамическое воздействие при ионном облучении метастабильных сред [7], в данном случае алюминий-литиевого сплава 1441 после МПД, когда структурно-фазовые превращения протекают в материале на глубине, значительно превышающей проективные пробеги ионов, а также с более высокой скоростью по сравнению с традиционным термическим отжигом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академия», 2007. – 398 с.
2. Кайгородова Л.И., Распосиенко Д.Ю., Пушкин В.Г. // ФММ. – 2015. – Т. 116. – № 9. – С. 1–9.
3. Овчинников В.В., Гущина Н.В., Махинько Ф.Ф. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 2. – С. 73–81.
4. Овчинников В.В., Гаврилов Н.В., Гущина Н.В. и др. // Металлы. – 2010. – № 2. – С. 62–69.
5. Ovchinnikov V.V., Chernoborodov V.I., and Ignatenko Yu.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 1995. – V. 103. – P. 313–317.
6. Овчинников В.В. // УФН. – 2008. – Т. 178. – № 9. – С. 991–1001.
7. Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Gapontseva T.M., et al // High Pressure Research. – 2015. – № 5. – P. 1–10.
8. Фридляндер И.Н., Чуистов К.В., Березина А.Л., Колобнев Н.Н. Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства. – Киев: Наукова думка, 1992. – 192 с.
9. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., et al // J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – V. A14. – P. 1050–1055.

¹ Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

² Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Гущина Наталья Викторовна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: guscha@rambler.ru;

Овчинников Владимир Владимирович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией ИЭФ УрО РАН, профессор УрФУ, e-mail: viae05@rambler.ru;

Махинько Федор Федорович, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: ffm1979@mail.ru;

Кайгородова Лариса Израильевна, к.т.н., ст. науч. сотр., e-mail: likaigorodova@mail.ru;

Распосиенко Дмитрий Юрьевич, к.ф.-м.н., науч. сотр., e-mail: dmitrijrasp@gmail.com.

N.V. GUSHCHINA¹, V.V. OVCHINNIKOV^{1,2}, F.F. MAKHIN'KO¹, L.I. KAIGORODOVA³, D.Y. RASPOSIENKO³

EFFECT OF MEGAPLASTIC DEFORMATION AND SUBSEQUENT ION IRRADIATION ON THE Al–Li–Cu–Mg ALLOY STRUCTURE

The effect of severe plastic deformation (SPD), and also subsequent low-temperature annealing, and irradiation with argon ions on structural and phase transformations in alloy 1441 based on the Al–Li–Cu–Mg system was studied by transmission electron microscopy. It has been established that ion irradiation of 200 μm thick samples of 1441 alloy (subjected to SPD) by 20 keV Ar^+ ions for 1 s (the accompanying heating of the samples by an ion beam is 160 °C in the absence of soaking at this temperature) leads to the formation of completely recrystallized submicrocrystalline structure with an average grain size of 0.5–0.8 μm . The processes occurring during irradiation differ from those observed during low-temperature annealing ($T = 160$ °C, 15 h). The conducted research testifies to the significant role of nanoscale dynamic effects in cascade-forming irradiation. These effects, together with the high degree of nonequilibrium of the aluminum-lithium alloy 1441 subjected to SPD, cause structural-phase transformations in it to proceed at a depth much higher than the projected ranges of the ions and with a repeatedly higher rate than conventional annealing.

Keywords: ion irradiation, aluminum alloys, severe plastic deformation by high pressure torsion, nanocrystalline structure, recrystallization, supersaturated solid solution.

UDC 539.216.2:543.429.3

A.K. ZHUBAEV, B.Zh. SULEIMANOV

EXPERIMENTAL AND MODELLING STUDIES OF Sn–Fe LAYERED SYSTEM

The study of the layered system Sn(4 μm) – Fe(10 μm) after thermal annealings at temperatures of 550–850 °C was carried out by the methods of Mossbauer spectroscopy at ^{57}Fe nuclei. The sequence of phase transformations was established. It was revealed that the direction of phase transformation is determined by the change of local concentration of components during process of mutual diffusion. The spectra of ^{57}Fe nuclei in different states in intermetallic compounds of the binary Fe–Sn system were obtained. A comparison of the model spectra with the experimental spectra of the Sn(4 μm) – Fe(10 μm) layered system subjected to isochronous annealing was carried out.

Keywords: *mossbauer spectroscopy, layered system, iron, tin.*

Introduction

The phase diagram of the binary system Fe–Sn [1] is characterized by the coexistence of the α –Fe(Sn) solid solution with different intermetallic compounds at different temperatures. Therefore, the Fe–Sn system is convenient as a model for obtaining thermally stable coatings consisting of an intermetallic compound on a substrate that represents an α –Fe(Sn) solid solution. In these cases, the stabilization of different intermetallic compounds at different temperatures is possible.

The methods of Mossbauer spectroscopy on ^{57}Fe nuclei were used to study thermally induced phase formation processes in two-layer Sn–Fe systems.

Experiment

The substrates were prepared from a bar of Armco iron (99.8 % Fe) by rolling to a thickness of ~ 10 μm and subsequent homogenizing annealing at a temperature of 850 °C for 2 h to remove stresses and defects induced during rolling. Onto the thus-obtained foils, Sn coatings 4 μm thick were applied by the method of ion-plasma deposition. For obtaining these layered systems, Tin of 99.95 at % purity was used.

The thermal annealings ($T_{\text{ann}} = 50$ –700 °C) of the two-layered Sn(4 μm) – Fe(10 μm) systems were carried out in a vacuum furnace at a residual pressure of $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. The rate of heating and cooling was 10 K/min. After each annealing, Mossbauer spectra of the ^{119}Sn and ^{57}Fe nuclei were recorded in the transmission geometry at room temperature. The Mossbauer studies with the registration of γ -quanta in the transmission geometry (MS) were performed on an MS1104ME spectrometer at room temperature. As the source of γ quanta, $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ with an activity of ~ 10 mCi was used. The calibration of the spectrometer was performed using a standard sample of α -Fe. The processing of the experimental spectra was carried out by the methods of model interpretation and restoration of the distribution functions of the hyperfine parameters, realized in an MStools program package [2].

Results and discussion

According to the phase diagram [1], in the Fe–Sn system there exist five intermetallic compounds: FeSn_2 , FeSn , Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 and Fe_3Sn . The first four intermetallic compounds given above are formed according to peritectic reactions at temperatures $T = 513$, 770, 806, and 910 °C, respectively, while the intermetallic compound Fe_3Sn is formed according to a peritectoid reaction at a temperature of 838 °C. The solubility of Sn in α -Fe becomes noticeable only at a temperature of ~ 500 °C and grows to 10% at 765 °C. In the solid phase, no solubility of Fe in Sn is observed, while the solubility of Fe in liquid Sn reaches 3.2% as the temperature increases to 800°C.

The ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy investigations of Sn–Fe lamellar system were performed. Thus, after annealing at 550 °C in MS-spectrum (see Fig. 1) on the background of lines from α -Fe the appearance of totality of additional sextets of ferromagnetic phase with essentially smaller hyperfine fields have been observed. At the increasing of annealing temperature the growth of intensity partial spectra additional sextets of ferromagnetic phase with essentially smaller hyperfine fields and broadening of α -Fe lines has been revealed.

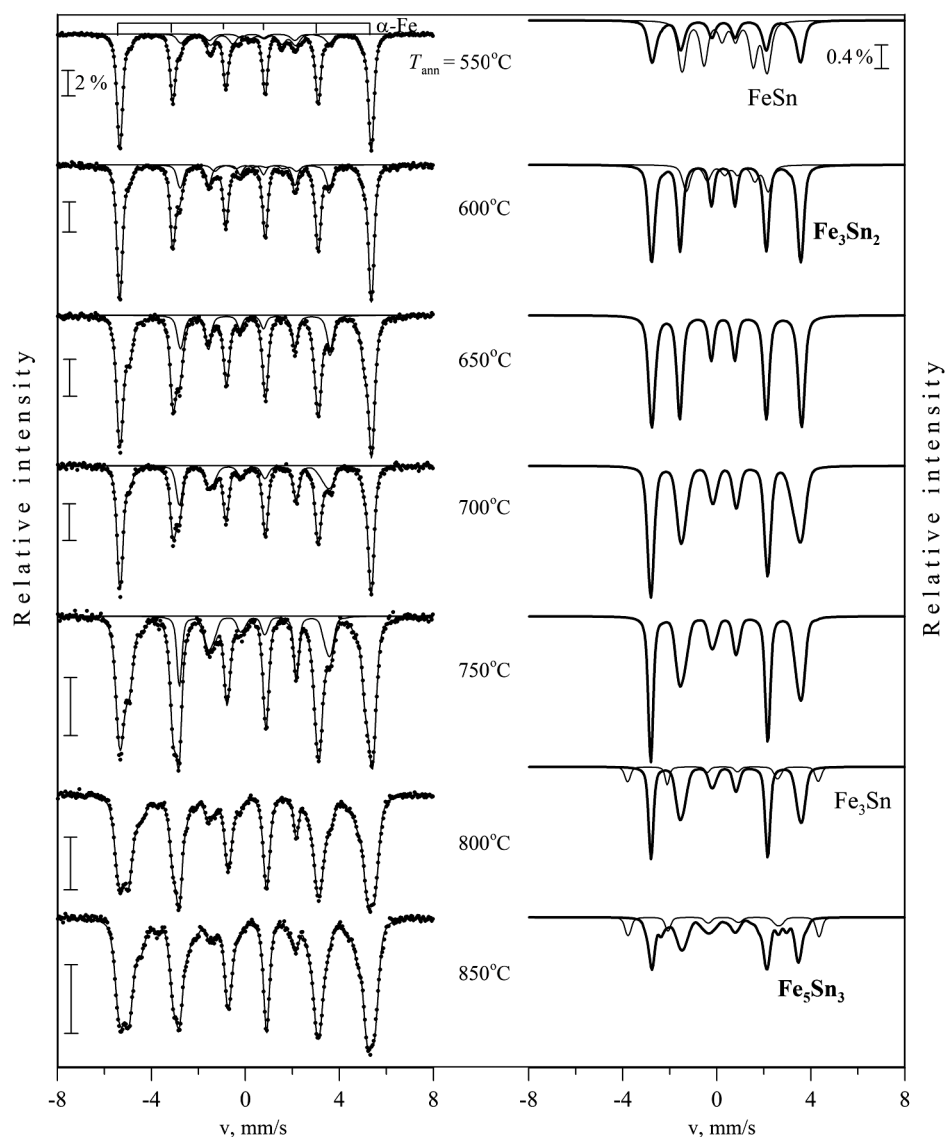


Fig. 1. Experimental spectra of Sn-Fe layered system at various temperature

Fitting of experimental spectra were spent by method of restoration of distributions' function of hyperfine parameters – at three intervals of hyperfine fields, corresponding to FeSn ($80 \text{ kOe} \leq H_n \leq 140 \text{ kOe}$), Fe_3Sn_2 ($150 \text{ kOe} \leq H_n \leq 240 \text{ kOe}$) and $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ ($240 \text{ kOe} \leq H_n \leq 360 \text{ kOe}$).

According to the data of Ref. [3], the Iron atoms in the intermetallic compound FeSn occupy three crystallographically equivalent positions corresponding to sextets with fields $H_n = 101.4 \pm 1.5 \text{ kOe}$, $H_n = 113.6 \pm 1.5 \text{ kOe}$ and $H_n = 120.9 \pm 1.5 \text{ kOe}$. The sextets are characterized by a shift of the Mössbauer line $\delta = 0.42 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ and quadrupole shift of the spectral components $\varepsilon = -0.45 \pm 0.02 \text{ mm/s}$. The Mossbauer spectrum of the Fe_3Sn_2 intermetallic compound is a sextet with the parameters $H_n = 196 \pm 3 \text{ kOe}$, $\delta = 0.37 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ and $\varepsilon = 0.11 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ [4]. The Fe_5Sn_3 phase is characterized by the presence of Iron atoms in three positions, corresponding to sextets with fields $H_n = 171 \pm 3 \text{ kOe}$, $H_n = 231 \pm 3 \text{ kOe}$ and $H_n = 185 \pm 3 \text{ kOe}$ with an intensity ratio of $2 : 1.33 : 1.33$ [5]. The parameters of the sextet corresponding to Fe_3Sn : $H_n = 254 \pm 5 \text{ kOe}$, $\delta = 0.24 \pm 0.04 \text{ mm/s}$ and $\varepsilon = 0.14 \pm 0.06 \text{ mm/s}$ [6]. All the values of the shift δ are given with respect to $\alpha\text{-Fe}$.

The contributions of each of the phases (solid solution of $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn})$ and intermetallic compounds) to the experimental spectrum at each stage were determined. It can be seen that in the beginning there appear sets of lines characteristic for intermetallides FeSn and Fe_3Sn_2 , as well as for a solid solution. After annealing at 650°C , the local maximum corresponding to FeSn disappears and the contribution intensity increases from Fe_3Sn_2 . With a further increase in the annealing temperature, the appearance of

intermetallide lines Fe_3Sn and Fe_5Sn_3 is noticeable. The obtained field values for intermetallic phases are in good agreement with the data of [3–6].

Thus, as a result of the studies of the Sn–Fe layered system, a sequence of phase transformations is revealed with increasing annealing temperature: $\text{FeSn} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \alpha\text{-Fe(Sn)}$ (550 °C) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \alpha\text{-Fe(Sn)}$ (650 °C) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \text{Fe}_3\text{Sn} + \alpha\text{-Fe(Sn)}$ (800 °C) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \text{Fe}_3\text{Sn} + \text{Fe}_5\text{Sn}_3 + \alpha\text{-Fe(Sn)}$ (850 °C).

To solve the problem of modeling a binary system, it is necessary to create models of intermetallic compounds (Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 , Fe_3Sn_2 , FeSn , FeSn_2).

According to the technique given in [7], spectra of Iron nuclei were created at different positions of the crystal lattice of phases present on the phase diagram of the Fe–Sn system. Since the Iron atoms occupy several positions in the intermetallic compounds FeSn and Fe_5Sn_3 , corresponding to 3 sextets in each of the cases under consideration, a PHASAN program [2] was used to obtain the final version of the spectra of these phases, which is intended for quantitative phase analysis using reference spectra samples.

Using the reference spectra of ^{57}Fe nuclei in different positions of phases, the spectra were simulated, which are presented in Fig. 2.

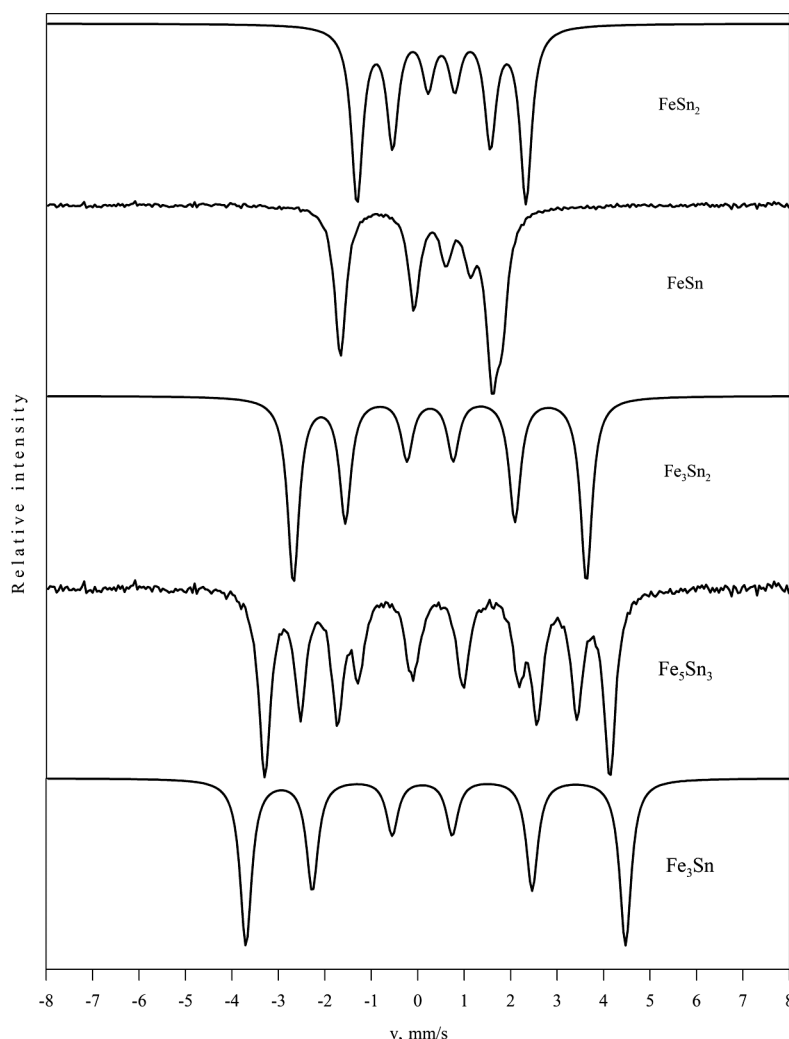


Fig. 2. Simulated spectra of ^{57}Fe nuclei in various phases of Fe–Sn binary system

Using the state diagram of the binary Fe–Sn system, the "rule of the lever" was used to determine the phase relationship at various temperatures in the Fe–15% (at) Sn system and calculate the spectra (Fig. 3). We see a good agreement between the experimental and simulated spectra.

With the help of the SPECTR program [2], the spectra of iron nuclei were modeled at various positions of the crystal lattice of phases present on the phase diagram of the Fe–Sn system. Further for the intermetallic phases FeSn and Fe_5Sn_3 , in which the iron atoms occupy several positions, the PHASAN program [2] was applied and the final phase spectra were obtained.

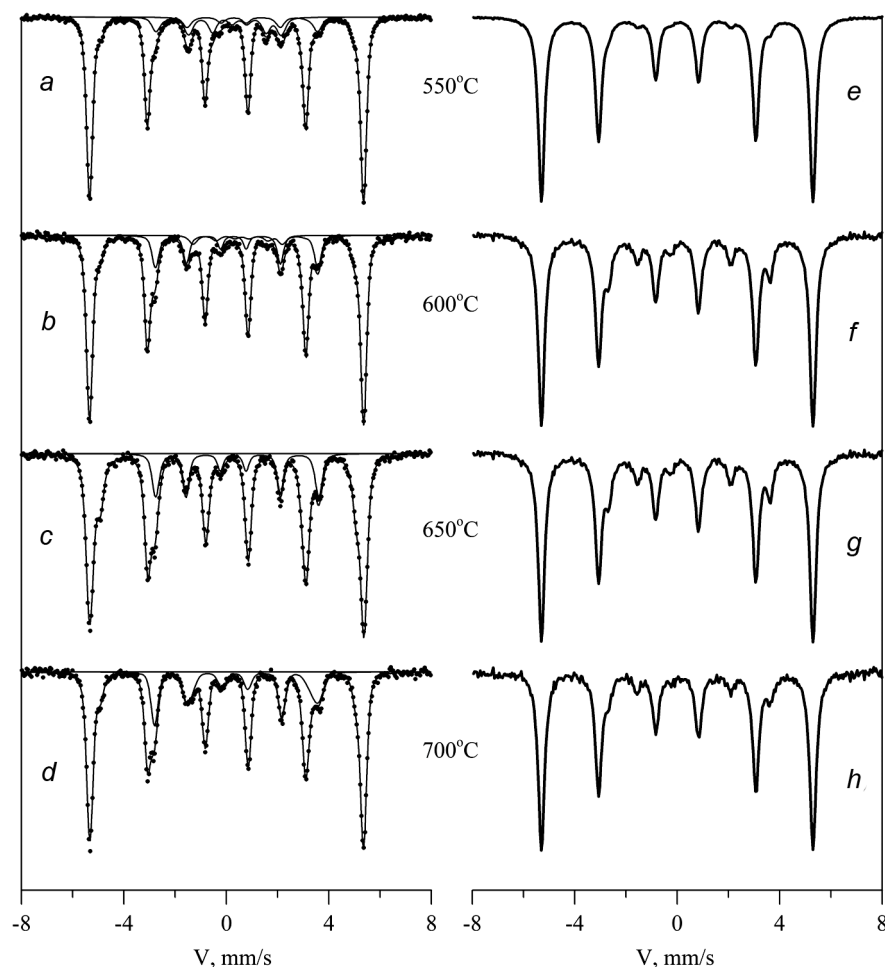


Fig. 3. Experimental spectra (a–d) of Sn(4 μm) – Fe(10 μm) layered system and modeled spectra (e–h) of e – 15 at % Sn alloy

Conclusions

As a result of the study by the methods of Mossbauer spectroscopy at ^{57}Fe nuclei of the layered system Sn(4 μm) – Fe(10 μm) after thermal annealings at temperatures of 550–850 °C, the sequence of phase transformations was established; direction of phase transformation is determined by the change of local concentration of components during process of mutual diffusion.

The spectra of ^{57}Fe nuclei in different states in intermetallic compounds of the binary Fe–Sn system were obtained. A comparison of the model spectra with the experimental spectra of the Sn(4 μm) – Fe(10 μm) layered system subjected to isochronous annealing was carried out.

REFERENCES

1. Phase Diagrams of Binary Metal Systems: A Handbook, in three volumes / ed. by N.P. Lyakishev. – Moscow: Mashinostroenie, 1997) [in Russian].
2. Rusakov V. S. // Mossbauer spectroscopy of locally inhomogeneous system. – Almaty: INP NNC RK, 2000 [in Russian].
3. Kulshreshtha S.K. and Raj P. // J. Phys. F: Met. Phys. – 1981. – V. 11. – P. 281–291.
4. Ichiba S., Sakai H., and Negita H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1968. – V. 41. – P. 2791–2792.
5. Yamamoto H. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1966. – V. 21. – P. 1058.
6. Djega-Mariadassou C., Lecocq P., Trumphy G., et al. // Nuovo Cimento. – 1966. – V. B46(1). – P. 35–45.
7. Zhubaev A. K. et al. // Kaz.-Rus. Int. Univ. Bull. – 2016. – No. 2. – P. 315–321.

Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan

Article submitted June 18, 2018

УДК 621.382.002/008/.8/

Ю.П. СНИТОВСКИЙ

ФОРМИРОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ МОЛИБДЕН/КРЕМНИЙ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В ОБЛАСТЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

Изучено создание омических контактов Mo/Si путем облучения ионами бора, фосфора, аргона. Приведены результаты исследований влияния ионного облучения бором, фосфором дозой от $6.25 \cdot 10^{13}$ до $3.125 \cdot 10^{15}$ см⁻², аргоном – $6.25 \cdot 10^{14}$ см⁻² и термообработки в вакууме на величину удельного сопротивления контактов Mo/Si и структуру переходного слоя. На основании исследований с помощью четырехзондового метода показано, что отжиг при температуре 400–500 °С облученных ионами бора контактов Mo/p⁺Si и ионами фосфора контактов Mo/n⁺Si приводит к снижению величины дельного сопротивления по сравнению с необлученными в 5–10 раз и более чем на 2 порядка соответственно, а облучение ионами аргона приводит к необратимому увеличению удельного сопротивления. Измерения ВАХ контактов продемонстрировали омический характер поведения на облученных образцах, кроме образцов с дозой легирования кремния бором $6.25 \cdot 10^{13}$ см⁻². Исследования переходного слоя контактов методами электронографии показали смешивание слоя кремния со слоем Mo, сопровождающееся структурными изменениями. Исследования ионнолегированных слоев кремния методом ПЭМ показали уменьшение дефектности кремния под слоем Mo. При опробовании разработанных режимов формирования омических контактов на СВЧ-транзисторах деградации параметров транзисторов не обнаружено.

Ключевые слова: омические контакты, контакты молибден/кремний, ионная имплантация, соединения молибдена, удельное сопротивление контакта, СВЧ-транзистор, кремниевые эпитаксиальные структуры.

Введение

Омические контакты в транзисторах СВЧ диапазона важны из-за более жестких требований к низкому электросопротивлению и надежности контактов вследствие уменьшения размеров прибора. Удельное сопротивление ρ_k большинства применяемых материалов к ионнолегированным слоям кремния в лучшем случае не ниже $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см². Однако применение тугоплавких металлов не решает проблему снижения величины электросопротивления контакта и для получения величин ρ_k , не превышающих $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² в приборах сантиметрового и миллиметрового диапазона соответственно [1], требуется новый подход к созданию омических контактов. Одним из новых процессов, изучаемых в настоящее время, является модификация материалов ионным пучком, основанная на способности высокоэнергетичных ионов смешивать металлический слой с поверхностью полупроводника в результате каскадов динамического смещения, вызванных прохождением первичного пучка [2]. В работе предлагается формировать омические контакты Mo/Si к мелкозалегающим p–n-переходам кремниевых биполярных СВЧ-транзисторов на основе ионного облучения в область границы раздела и низкотемпературной термообработки пленок молибдена.

Методика проведения эксперимента

Формирование тестовых структур для контактов Mo/Si, измерение ρ_k контактов и исследование ионнолегированных слоев кремния и фазового состава переходных слоев проводили по методике [3]. Маршрут подготовки тестовых структур содержал все основные операции, проводимые при формировании Al/Mo/Si контактов СВЧ-транзистора КТ637А-2, имеющего мелкозалегающие переходы. В таблице приведены режимы облучения контактов Mo/Si ионами В⁺, Р⁺, Аг⁺ через пленку Мо.

Режимы облучения ионами контактов молибден/кремний

Ионы	Энергия (E_2), кэВ	Доза (D_2), см ⁻²	Параметры распределения ионов \bar{R}_p ,	
			ΔR_p , нм [4]	
			Мо	
			\bar{R}_p	ΔR_p
В ⁺	60	$6.25 \cdot 10^{13}$ – $3.125 \cdot 10^{15}$	71	40
	80	$6.25 \cdot 10^{13}$ – $3.125 \cdot 10^{15}$	93	47
	100	$6.25 \cdot 10^{13}$ – $3.125 \cdot 10^{15}$	114	53
Р ⁺	100	$6.25 \cdot 10^{13}$ – $3.125 \cdot 10^{15}$	45	27
Ar ⁺	100	$6.25 \cdot 10^{14}$	43	26

Средний проективный пробег ионов в пленке Мо и среднеквадратичный разброс определены экстраполяцией данных работы [4]. При проведении экспериментов на приборах режимы облучения контактов выбирали, как и при исследовании на тестовых образцах (таблица).

Свойства омических контактов молибден/кремний

Установлено [3], что характер изменения ρ_k контактов $\text{Mo}/p^+\text{Si}$ с возрастанием температуры отжига существенно зависит как от дозы легирования кремния D_1 , так и от дозы облучения контактов D_2 . Для образцов с дозой легирования кремния B^+ $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, не подвергнутых облучению, ρ_k уменьшается почти в 2 раза (рис. 1, кривая 1), в то время как для доз легирования $6.25 \cdot 10^{14}$ и $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ оно возрастает в 20 и 100 раз соответственно (рис. 1, кривые 3, 5).

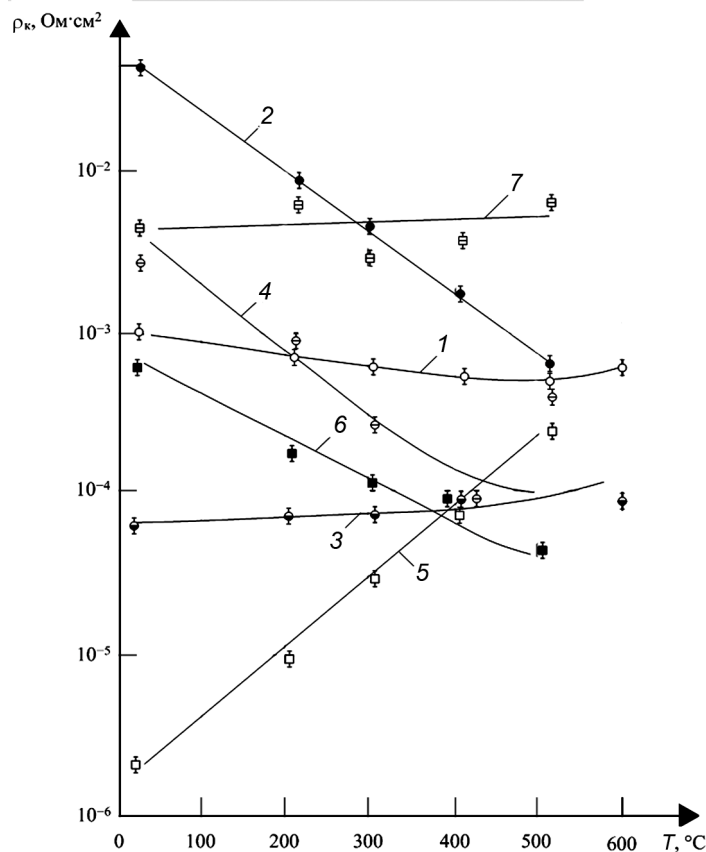


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления $\text{Mo}/p^+\text{Si}$ контактов от температуры отжига. Доза легирования кремния ионами B^+ D_1 : кр. 1, 2, 7 – $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; кр. 3, 4 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; кр. 5, 6 – $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Доза облучения контактов D_2 : кр. 2, 4, 6 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (B^+); кр. 7 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ar^+)

Возможное объяснение наблюдаемых зависимостей подробно было дано в работе [3]. Отметим, однако, что для дозы легирования Si ионами B^+ $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после облучения контактов ионами B^+ дозой $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с $E_2 = 60\text{--}100 \text{ кэВ}$ при толщине пленки Мо $\sim 100 \text{ нм}$ после отжига при температурах $450\text{--}550 \text{ °C}$ величина ρ_k оказывается примерно в 5–10 раз меньше для облученных контактов, чем для необлученных (рис. 1, кривые 5, 6). Эффект снижения электросопротивления при облучении контактов $\text{Mo}/p^+\text{Si}$, когда \bar{R}_p примерно равно толщине пленки Мо, объясняется разрушением пленки окисла Si потоком первичных ионов и атомов отдачи, увеличением концентрации примеси в приповерхностных слоях Si под пленкой Мо и атомным перемешиванием на границе раздела Мо/Si. В результате этого устанавливается тесный контакт между контактирующими компонентами и происходит образование фаз (силицидов и боридов молибдена).

Однако, возможно, изменение электронной структуры границы раздела, вследствие установления тесного контакта и увеличение концентрации носителей заряда за счет внедрения дополнительного количества примеси превалирует над процессами увеличения ρ_k за счет образования слоя

силицидов. Это подтверждается результатами измерения поверхностного сопротивления кремния (R_s) до и после облучения контактов и последующего отжига, представленными на рис. 2.

После облучения контактов (рис. 2, кривая 2) R_s кремния увеличивается на 2 порядка по сравнению с исходным значением (рис. 2, кривая 3), а затем под действием отжига при 600 °С снижается до уровня, только в 2 раза превышающего исходное значение R_s до облучения контактов. Аналогичная зависимость R_s кремния от температуры отжига была получена и в случае облучения контактов Mo/ p^+ Si ионами Ag^+ (рис. 2, кривая 1), в то время как ρ_k для этого случая остается постоянным во всем диапазоне температур отжига (рис. 1, кривая 7). Указанные эффекты наблюдаются во всем исследованном диапазоне энергий и доз ионного облучения контактов. При этом ВАХ контактов, исключая образцы с дозой легирования $B^+ D_1 = 6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, были линейными и симметричными относительно начала координат, т.е. контакты были омическими.

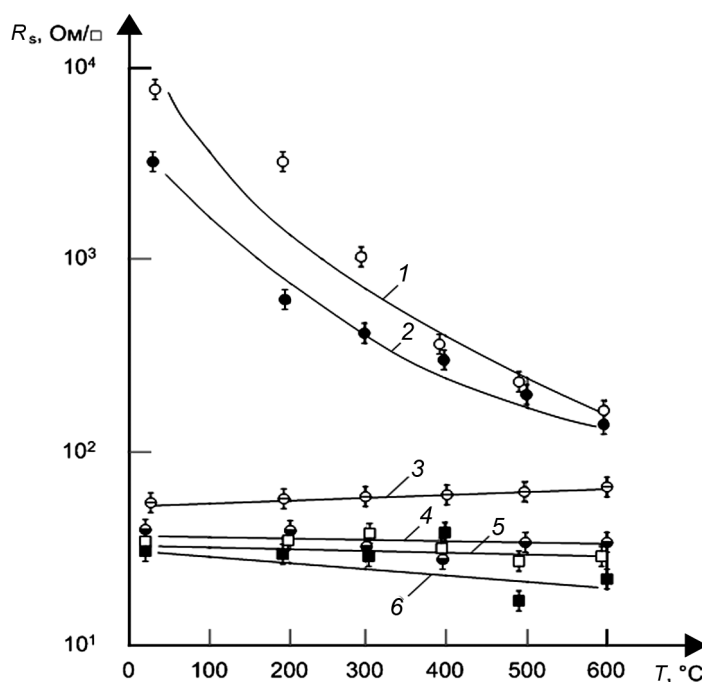


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления кремния от температуры отжига контактов Mo/ p^+ Si и Mo/ n^+ Si, облученных ионами B^+ , P^+ , Ag^+ (при $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$): кр. 1 – Mo/ p^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ag^+); кр. 2 – Mo/ p^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (B^+); кр. 3 – Mo/ p^+ Si; кр. 4 – Mo/ n^+ Si; кр. 5 – Mo/ n^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ag^+); кр. 6 – Mo/ n^+ Si, $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (P^+)

Зависимости ρ_k контактов Mo/ n^+ Si от температуры отжига представлены на рис. 3.

До облучения ионами изменение ρ_k контактов имеет такой же характер, как и в случае контактов Mo/ p^+ Si. При дозе $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ρ_k контактов при отжиге уменьшается в 2.5 раза (рис. 3, кривая 2), а при дозах $6.25 \cdot 10^{14}$ и $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ увеличивается в 3.0 и 12.5 раз (рис. 3, кривые 3, 5). Однако по сравнению с контактами Mo/ p^+ Si облучение контактов Mo/ n^+ Si ионами P^+ приводит к несколько иным зависимостям изменения их ρ_k от температуры отжига.

Так, при дозе легирования кремния $D_1 = 6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ионами P^+ облучение контактов как ионами P^+ , так и ионами Ag^+ дозой $D_2 = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при энергии $E_2 = 100 \text{ кэВ}$ приводит к увеличению ρ_k почти на порядок, а после отжига при температуре до 500 °С – лишь к некоторому снижению величины ρ_k на 20–30 % (рис. 3, кривая 1), как и в случае облучения контактов Mo/ p^+ Si ионами Ag^+ . В диапазоне доз легирования Si $D_1 = 6.25 \cdot 10^{14} - 4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами P^+ , после облучения контактов ионами P^+ увеличения ρ_k не наблюдается. Отжиг в диапазоне температур 200–500 °С приводит к уменьшению ρ_k в 2–5 раз (рис. 3, кривые 4, 7). На графике R_s кремния (рис. 2) в этом случае отсутствует скачок сопротивления после облучения контактов Mo/ n^+ Si ионами Ag^+ и P^+ (рис. 2, кривые 5, 6). Снижение ρ_k контактов Mo/ n^+ Si после облучения ионами P^+ было подтверждено в работе [5]. Разница состоит в том, что в данном случае аналогичный эффект был получен при гораздо меньших дозах облучения и температурах отжига контактов. При дозе легирования

кремния ионами P^+ $D_1 = 6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ после отжига контактов, облученных ионами P^+ , происходит увеличение ρ_k приблизительно в 6 раз (рис. 3, кривая 6).

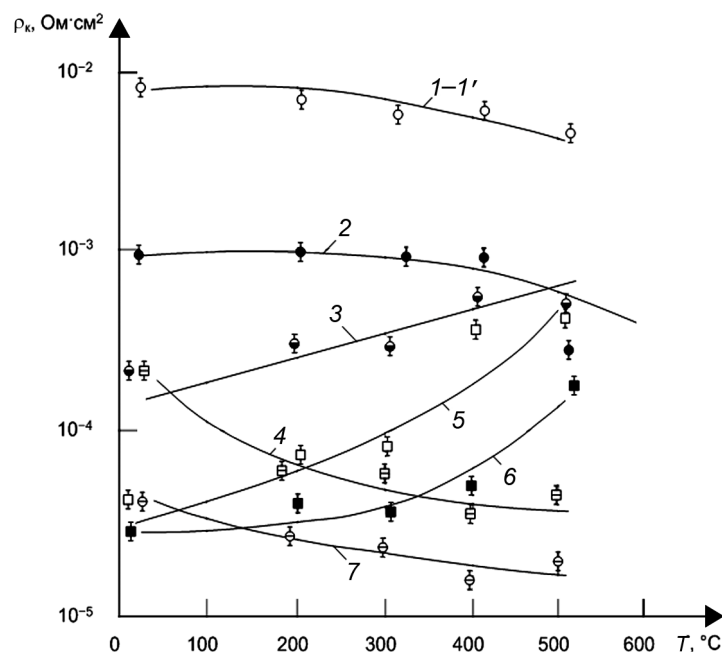


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления Mo/n^+Si контактов от температуры отжига. Доза легирования кремния ионами P^+ D_1 : кр. 1–1', кр. 2 – $6.25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; кр. 3, 4 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; кр. 5, 6 – $6.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; кр. 7 – $4.375 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Доза облучения контактов D_2 : кр. 1, 4, 6, 7 – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (P^+); кр. 1' – $6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (Ag^+)

В результате исследования структуры переходного слоя контактов Mo/Si установлено, что облучение контактов ионами B^+ , P^+ и Ag^+ приводит к появлению размытых рефлексов от пленки Mo и от поверхностного слоя Si , что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки Mo и поверхностного слоя Si , в результате чего значительно возрастает ρ_k контактов. В процессе отжига происходит упорядочение структуры и формирование в переходном слое контактов новых фаз – силицидов Mo_3Si , $MoSi_2$, боридов молибдена MoB , MoB_2 – при облучении ионами бора, дисилицида $MoSi_2$ с тетрагональной кристаллической решеткой, Si_3Mo_5 с гексагональной кристаллической решеткой, сверхструктуры Mo_3Si и фосфида молибдена $MoP_{0.75}$ при облучении ионами фосфора [3]. При этом ρ_k контактов уменьшается. Существенное отличие системы Mo/n^+Si , облученной ионами P^+ по сравнению с необлученной, это то, что в ней уменьшение соотношения длины среднего проективного пробега ионов P^+ к толщине пленки Mo от 1 до 0.7 (таблица) при имплантации приводит к снижению количества дефектов в приповерхностном слое P^+ под пленкой металла. Об этом же говорят и результаты исследования структуры ионнолегированных слоев кремния методом ПЭМ [3]. Этим объясняется отсутствие скачкообразного увеличения поверхностного сопротивления кремния и ρ_k после облучения ионами P^+ (рис. 2, 3) и значительное уменьшение величины ρ_k по сравнению с необлученными контактами.

Для определения степени влияния ионного облучения ионами P^+ контактов Mo/n^+Si на параметры активных структур, сформированных в Si , были проведены измерения токов утечки p – n -переходов коллектор–база $I_{КБО}$, эмиттер–база $I_{ЭБО}$ и участка коллектор–эмиттер $I_{КЭО}$, сопротивления эмиттера $R_э$, коэффициента усиления $h_{21э}$, постоянного напряжения эмиттер–база $U_{ЭБ}$ транзисторов КТ637А-2. Установлено, что величина токов утечек p – n -переходов транзисторов после облучения омических контактов к эмиттеру не изменяется. Изменения $R_э$ и величины падения $U_{ЭБ}$ не зарегистрировано. Происходит снижение $h_{21э}$ по сравнению с необлученными контактами. Результаты исследований позволили разработать новый способ изготовления транзистора [6].

Заключение

Выполнены работы по созданию и облучению с помощью пучков ускоренных частиц определенной энергии в область границы раздела сформированных омических контактов Mo/ n^+ Si к эмиттерам транзистора КТ637А-2. Установлено, что в диапазоне доз легирования кремния ионами фосфора $6.25 \cdot 10^{14}$ – $4.375 \cdot 10^{15}$ см⁻² отжиг при температуре 400–500 °С облученных ионами фосфора контактов Mo/ n^+ Si приводит к снижению величины удельного сопротивления по сравнению с необлученными более чем на 2 порядка, а облучение ионами аргона приводит к необратимому увеличению удельного сопротивления. Исследования фазового состава переходного слоя в системе Mo/Si методами электронографии показали, что имплантация ионов фосфора через пленку Mo приводит к сложным структурным и фазовым изменениям переходного слоя в результате смешивания материала покрытия с материалом подложки. Исследования структуры ионнолегированных слоев кремния методом ПЭМ продемонстрировали снижение дефектности кремния под пленкой Mo за счет подлегирования сформированных областей эмиттеров ионами фосфора через пленку металла в область границы раздела. Это дает возможность целенаправленно управлять свойствами имплантированного кремния и улучшать параметры дискретных приборов и ИС с глубиной залегания p – n -переходов менее 1 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.С. // Литовский физический сб. – 1981. – Т. 21. – № 4. – С. 23–44.
2. Tsaur B.Y., Liao Z.L., and Mayer J.W. // Appl. Phys. Lett. – 1979. – V. 34. – P. 168.
3. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П., Соловьев Я.А. // Материалы VII Всерос. науч.-технич. конф. по обмену опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем (СВЧ-2018). Омск. 17–18 апреля 2018 г. – С. 253–288.
4. Буренков О.Н., Комаров Ф.Ф., Кумаков М.А., Темкин М.М. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей: (теория, метод расчета, таблицы). – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 348 с.
5. Chiang S.W., Chow T.P., Reihl R.F., and Wang K.L. // J. Appl. Phys. – 1981. – V. 52. – P. 4027.
6. Снитовский Ю.П., Нелаев В.В., Ефремов В.А. Способ изготовления транзистора // Патент BY 15265. – Оpubл. 30.12.2011.

ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
г. Минск, Белоруссия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Снитовский Юрий Павлович, к.т.н., e-mail: yu.snitovsky@tut.by.

Y.P. SNITOVSKY

THE FORMATION OF OHMIC CONTACTS OF MOLYBDENUM/SILICON AT ION IMPLANTATION INTO THE INTERFACE REGION

Formation of Mo/Si contacts by implantation of boron, phosphorus, argon ions was studied. The results of studies the effect of boron, phosphorus ions irradiation, at a dose ranging between $6.25 \cdot 10^{13}$ and $3.125 \cdot 10^{15}$ cm⁻², argon – $6.25 \cdot 10^{14}$ cm⁻² and an annealing in vacuum on the value of contact resistivity of Mo/Si and on the structure of the transition layer are presented. Based on the studies by four-probe method is shown that an annealing at the temperature of 400–500 °C, irradiated by ions of boron of contacts Mo/ p^+ Si and ions of phosphorus of contacts Mo/ n^+ Si leads to a decrease in the value of contact resistivity in comparison with non-irradiated in 5–10 times and more than 2 orders of magnitude, respectively, and by the argon ions irradiation leads to irreversible increase of contact resistivity. Measuring I–V characteristics of the contacts showed ohmic behavior in the irradiated samples, expect for samples with a dose of doping of silicon with boron $6.25 \cdot 10^{13}$ cm⁻². Studies of transition layer by electron diffraction analysis showed that a mixing of the Mo layer with the silicon layer accompanied by structural changes is observed. Studies of ion-doped silicon layers by TEM showed that defectiveness of silicon under the Mo layer decreases. When testing the developed modes of forming ohmic contacts on microwave transistors, the degradation of the parameters of transistors was not revealed.

Keywords: ohmic contacts, molybdenum/silicon contacts, ion implantation, molybdenum compounds, contact resistivity, microwave transistor, epitaxial silicon structures.

УДК 539.211

*М.В. ЖИДКОВ¹, А.Е. ЛИГАЧЕВ², Г.В. ПОТЕМКИН³, С.С. МАНОХИН^{1,4}, Г. Е. РЕМНЕВ³, Ю.Р. КОЛОБОВ^{1,4}***СТРУКТУРА ДЕФЕКТОВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ
СТАЛИ 12Х18Н10Т В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО
ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА***

Методом растровой электронной микроскопии исследована топография поверхности стали 12Х18Н10Т после воздействия мощного импульсного ионного пучка ионов углерода (ускоритель ТЕМП, 100 нс, энергия ионов 250 кэВ, плотность тока 100 – 300 А/см²). Изготовлена тонкая фольга из поперечного сечения кратера и с помощью просвечивающей электронной микроскопии исследована её структура.

Ключевые слова: сталь, мощный импульсный ионный пучок, кратер, структура.

Введение

Известно, что после воздействия мощных импульсных ионных пучков (МИИП) на поверхность конструкционных материалов на их поверхности и в приповерхностном слое формируются дефекты в виде кратеров. К настоящему времени пока еще нет однозначного понимания механизмов возникновения таких дефектов (например, [1, 2]). В настоящей работе нами выполнены исследования топографии поверхности и микроструктуры кратеров, образовавшихся после облучения МИИП поверхности стали.

Материалы и методики

В качестве материала для исследований выбрана нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, поверхность которой шлифовалась и полировалась на установке LaboPol-5 (Struers). Облучение проводили на ускорителе «ТЕМП» [1] потоком ионов С^{m+} при давлении остаточных газов внутри камеры 4–5·10⁻² Па. Режим облучения: энергия 250 кэВ, длительность импульса ~ 100 нс, плотность тока в импульсе 150–200 А/см², количество импульсов – 10, плотность энергии в импульсе варьировалась от 0.5 до 3 Дж/см². Топографию поверхности облученного образца исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Ultra plus. Исследуемый объем материала кратера, вырезанный из поперечного сечения кратера в виде тонкой фольги (фольга получена с помощью ионного утонения сфокусированным ионным пучком материала кратера на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Helios 660), исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 20F S-T (FEI).

Результаты и их обсуждение

После облучения стали МИИП на поверхности формируются элементы рельефа – одиночные кратеры округлой формы (рис. 1) диаметром 10–30 мкм. С увеличением плотности энергии ионов от 1 до 3 Дж/см² на поверхности исследуемой стали диаметр кратеров не изменяется. В центре каждого кратера хорошо видно отверстие диаметром не более 1–2 мкм. Часть кратеров соприкасается друг с другом.

Для энергий МИИП соответствующей 1 и 3 Дж/см² средний диаметр кратеров различается незначительно и составляет примерно (20±2) и (25±2) мкм соответственно. При этом их количество (объемная доля на поверхности) значительно возрастает с увеличением плотности энергии воздействия и составляет соответственно 2.7·10⁴ и 4·10⁴ см⁻². Пространственное распределение кратеров достаточно однородно по всей облученной поверхности стали.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что внутренняя структура кратера состоит из столбчатых, вытянутых по направлению к поверхности зерен ($D_{\text{ср}} \sim 1.7$ мкм, $K_{\text{H3}} \sim 3$), что может свидетельствовать о протекании процессов плавления и быстрой кристаллизации приповерхностного слоя стали во время образования кратера (рис. 2). Под областью

* Работа выполнена при поддержке Программы РАН «Фундаментальные основы сильноточной импульсной эмиссионной электроники», а исследование структуры кратера методом ПЭМ выполнено при поддержке государственного задания Министерства образования ВУЗам № 3.3144.2017/ПЧ.

столбчатых зерен обнаружены достаточно равноосные субмикросталлические зерна со средним размером порядка 250 нм.

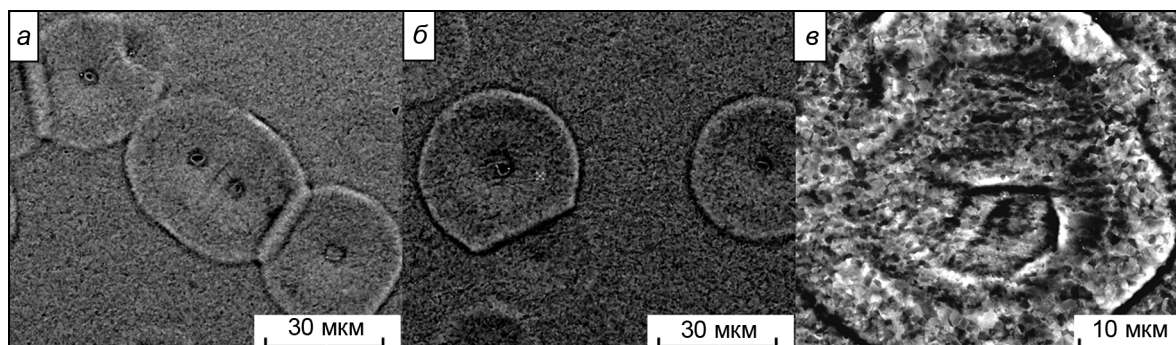


Рис. 1. Изображения кратеров (а–в) в стали 12Х18Н10Т после импульсного ионного облучения, 1 Дж/см². Черными стрелками на рисунке отмечены центральные отверстия кратеров, черным пунктиром – линии соприкосновения кратеров

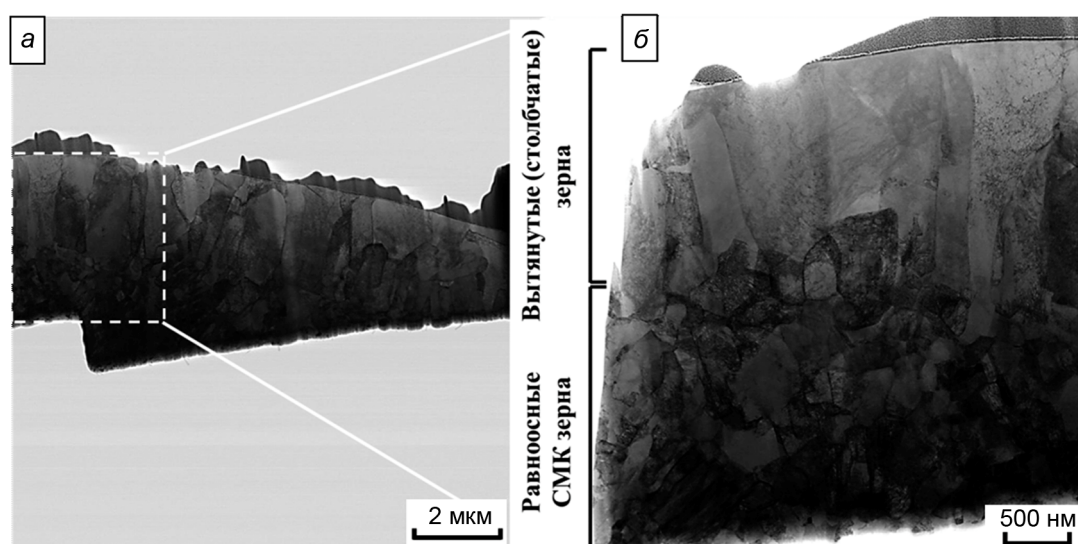


Рис. 2. Структура поперечного сечения кратера стали 12Х18Н9Т после облучения МИИП

Методом энергодисперсионного микроанализа на ПЭМ выявлено, что в центре кратера (рис. 3) концентрация хрома уменьшается более чем в 4 раза (от 15 до 4 вес. %, что может быть

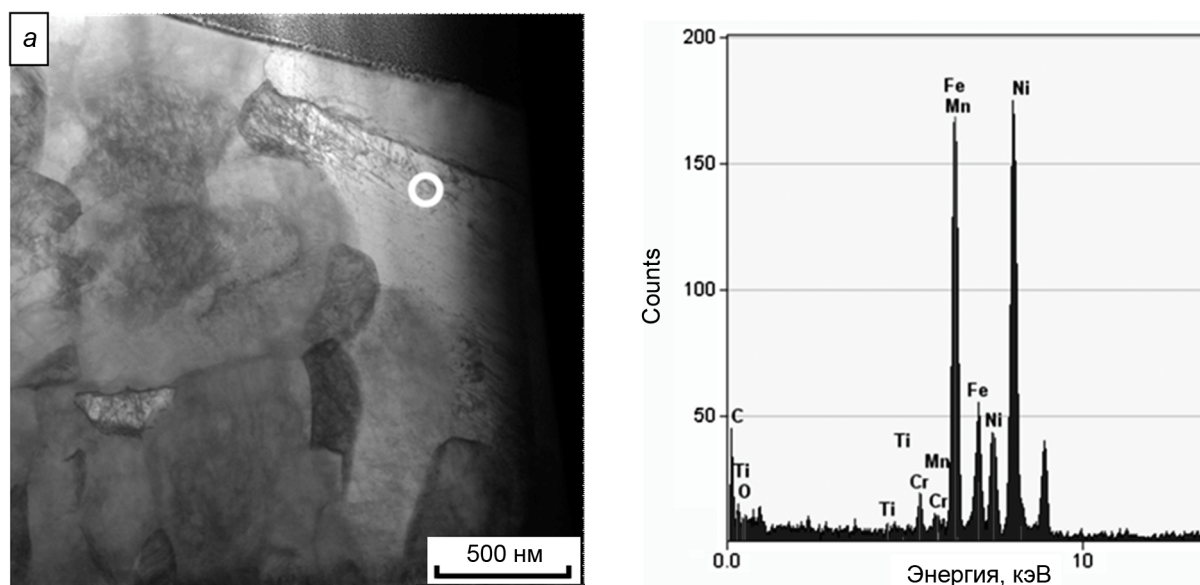


Рис. 3. Результаты элементного анализа приповерхностного слоя (область центра кратера)

связано с высоким значением упругости пара этого химического элемента) и почти в 2 раза увеличивается концентрация никеля (от 10 до 19 вес. %). Содержание углерода в исследуемой области составляет ~ 1 вес. %.

Заключение

В результате воздействия МИИП на поверхности стали формируются кратеры округлой формы. Структура поперечного сечения кратера состоит из столбчатых зерен, вытянутых по направлению к облученной МИИП поверхности стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., and Remnev G.E. // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – V. 185. – P. 38–49.
2. Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П. // *ЖТФ.* – 2002. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 34–43.
3. Isakov I.F., Kolodii V.N., Orekunov M.S., et al. // *Vacuum.* – 1991. – V. 42. – No. 1–2. – P. 159–162.

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Поступила в редакцию 18.06.18.
г. Белгород, Россия

² Институт общей физики им. А.Н. Прохорова РАН, г. Москва, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

⁴ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

Жидков Михаил Владимирович, к.т.н., мл. науч. сотр., e-mail: zhidkov@bsu.edu.ru;

Лигачев Александр Егорович, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр., e-mail: carbin1947@mail.ru;

Потемкин Гелий Валерианович: к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: ep.gvp@yandex.ru;

Манохин Сергей Сергеевич к.т.н., науч. сотр., e-mail: manohin@bk.ru;

Ремнев Геннадий Ефимович, д.т.н., зав. лабораторией, e-mail: remnev06@mail.ru;

Колобов Юрий Романович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией, e-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

M.V. ZHIDKOV¹, A.E. LIGACHEV², G.V. POTEMKIN³, S.S. MANOKHIN^{1,4}, G.E. REMNEV³, Y.R. KOLOBOV^{1,4}

THE STRUCTURE OF DEFECTS FORMED IN THE SURFACE LAYER OF STEEL 12CR18NI10TI AFTER IMPACT OF HIGH-POWER PULSED ION BEAM

The surface topography of steel 12X18H10T after exposure to a high-power pulsed ion beam of carbon ions (accelerator TEMP, 100 NS, ion energy 250 keV, current density 100–300 A/cm²) was investigated by scanning electron microscopy. A thin foil is made from the cross section of the crater and its structure is investigated by means of transmission electron microscopy.

Keywords: steel, high-power pulsed ion beam, crater, structure.

УДК 538.9; 681.5; 617

*Д.Л. АЛОНЦЕВА, А.В. РУСАКОВА, Н.В. ПРОХОРЕНКОВА***РАЗРАБОТКА РОБОТИЗИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИЦИНСКИЕ ИМПЛАНТАТЫ***

Представлены основные результаты разработки новой технологии нанесения двухслойных покрытий из титана и гидроксиапатита на медицинские имплантаты из титанового сплава с использованием роботизированного комплекса микроплазменной обработки. Микроплазменное напыление покрытий из титановой проволоки и порошка гидроксиапатита на подложки из медицинского титанового сплава было проведено на опытном участке микроплазменной обработки материалов на основе промышленного робота Kawasaki RS-010LA (Kawasaki Robotics, Япония) с использованием микроплазматрона МПН-004 производства Института электросварки им. Е.О. Патона (Украина). Были разработаны режимы микроплазменного напыления двухслойных покрытий на титановые имплантаты и композиция покрытий, включающая подслой из пористого титанового покрытия толщиной 200–300 мкм с размером пор 150–300 мкм и верхний слой гидроксиапатита с высокой степенью кристалличности (88–98 %). Структурно-фазовый состав покрытий и исходных порошков гидроксиапатита был исследован методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Разработано программное обеспечение и технологические рекомендации для внедрения роботизированной технологии микроплазменного напыления биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты.

Ключевые слова: *роботизированное микроплазменное напыление, биосовместимые покрытия, титановое покрытие, гидроксиапатит.*

Введение

В настоящее время покрытия, нанесенные методами плазменного термического напыления, имеют обширную область применения: от восстановления поверхности изношенных деталей до использования в медицине [1–3]. Сам процесс газотермического напыления, в ходе которого расплавленные в струе плазмы частицы проволоки или порошков переносятся в атмосфере инертного газа-носителя и ударяются о подложку, закрепляясь на ней и формируя покрытие, обладает важной для формирования покрытий из биосовместимых материалов особенностью, а именно, он обеспечивает формирование пористых и шероховатых покрытий. При этом размеры и распределение пор в материале покрытия определяются главным образом параметрами напыления: скоростью перемещения плазменного источника, силой тока в плазменной струе, объемом материала, подаваемого в плазменную струю в единицу времени и т.д. [1,4]. Пористая структура и шероховатая поверхность покрытия способствуют эффективному прорастанию костной ткани в поры имплантата и его надежной фиксации в кости, что особенно важно для эндопротезов, врастающих в кость, как, например, дентальные имплантаты или детали имплантатов тазобедренных суставов. Несмотря на тот факт, что покрытия из гидроксиапатита или из титана давно и успешно используются в практике создания эндопротезов [2, 3, 5], до сих пор остается нерешенным ряд вопросов, связанных с развитием и внедрением данных технологий. Есть необходимость прогнозировать структурно-фазовые превращения в материалах покрытий, происходящие как в процессе напыления [7–9], так и в процессе эксплуатации эндопротеза в организме [10, 11]. Безусловно, поведение имплантата с покрытием в живом организме зависит также от материалов, из которых они изготовлены.

В настоящее время в качестве эндопротезов чаще всего используют имплантаты из титана [5, 9, 10]. К сожалению, существует вероятность отторжения имплантатов организмом человека и соответственно, вероятность дальнейших осложнений в лечении. Чтобы предотвратить отторжение, важно между имплантатом и костью создать переходную зону, состоящую из биосовместимого покрытия, максимально совпадающего с составом натуральной кости человека. В качестве материала для такого рода покрытий применяют, главным образом, синтезированный гидроксиапатит (ГА), приближая его структурно-фазовое состояние и свойства к параметрам костной ткани, для

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки МОиН Республики Казахстан по научно-технической подпрограмме 0006/ПЦФ-17 «Выпуск титановой продукции для дальнейшего использования в медицине»

лучшей совместимости между ними. Гидроксиапатит (ГА) – это кальцийфосфатный минерал $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из группы апатита. Под воздействием жидкостей живого организма на имплантат с ГА-покрытием происходит растворение из покрытия таких фаз, образовавшихся в результате процесса плазменного напыления ГА-порошка, как аморфный ГА и β -фаза три-кальций фосфата (ТКФ) [6, 11], что определяет условия фиксации имплантата и его последующее поведение. Поэтому определение влияния основных факторов процесса плазменного напыления порошка гидроксиапатита на количество формирующихся в покрытиях аморфной и β -ТКФ фаз является необходимым для разработки технологии. Относительно размера пор, обеспечивающих лучшее прорастание костной ткани, единого мнения до сих пор не сформировалось, однако в ряде работ [5, 9, 10] отмечается, что для успешного врастания костной ткани и кровеносных сосудов необходимы поры размером не менее 150 мкм.

Целью данного исследования была разработка композиции биосовместимых покрытий и непосредственно режимов роботизированного микроплазменного напыления покрытий из биосовместимых материалов на титановые имплантаты, изготовленные из медицинского титанового сплава марки ELI Grade 5, обеспечивающих формирование желаемого структурно-фазового состояния в покрытиях.

Материал и методы эксперимента

В настоящее время в Восточно-Казахстанском государственном техническом университете им. Д. Серикбаева осваивается опытное мелкосерийное производство медицинских имплантатов из сплавов, производимых казахстанскими металлургическими предприятиями. Данное исследование выполнено с целью повышения биосовместимости этих имплантатов, испытания на людях и на животных не проводились. Для микроплазменного напыления двухслойных покрытий использовали микроплазматрон МПН-004, изготовленный специалистами Института электросварки им. Е.О. Патона (Киев, Украина) и установленный на руке промышленного робота-манипулятора (Kawasaki RS-010LA, Kawasaki Robotics, Япония). Подложками служили образцы из титанового сплава марки Grade 5 ELI, стандартного состава, мас. %: (max) Ti – основа, Fe – 0.25–0.40, N – 0.05, O – 0.13–0.20, Al – 5.50–6.75, C – 0.08, V – 3.50–4.50, H – 0.015. Для нанесения первого слоя покрытия была использована проволока диаметром 0.3 мм из титана марки BT-1-00 (ГОСТ 19807-91), содержание в мас. % (max): Ti – основа, Al – 0.3, Fe – 0.15, Si – 0.08, C – 0.05, N – 0.03, H – 0.003, O – 0.12. Для нанесения второго слоя покрытия использовали ГА-порошок с молярным соотношением Ca/P 1.67, со средним размером частиц, варьирующимся в пределах 50–80 мкм, с насыпной плотностью 1.07 и плотностью частиц 2.995 г/см³.

Исследования структурно-фазового строения покрытий и подложек проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на JEM-2100 (JEOL, Япония) и рентгеноструктурного анализа на дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды). Исследования элементного состава материалов, микроструктуры покрытий и морфологии поверхности проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JSM-6390LV (JEOL, Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания). Для оценки пористости покрытий изображения их микроструктуры, полученные методами СЭМ, обрабатывались с помощью компьютерной программы Marker 2. Образцы покрытий для ПЭМ-исследований готовили с использованием прецизионной полировальной системы PIPS 691 (Гатан, США). Образцы ГА-порошков для ПЭМ-исследования готовили с использованием стандартных методик. Проводили сравнительный анализ данных о фазовом составе, полученных методами ПЭМ и рентгеноструктурного фазового анализа. Интерпретация рентгеновских дифрактограмм проводилась с помощью лицензионных данных PCP DFWIN (140000 соединений) и Diffracts Plus, картотеки ASTM

Результаты и обсуждение

На основе анализа литературных данных [2, 5, 8, 9] нами была предложена композиция двухслойного покрытия титан/ГА. Для прорастания костных тканей предложено формировать на поверхности предварительно обработанного газоабразивным методом имплантата пористое титановое покрытие толщиной 200–300 мкм с величиной пор порядка 150 мкм. Для повышения биосовместимости имплантата поверх титанового подслоя предложено наносить покрытие из гидроксиапатита. Наличие титанового подслоя с развитой морфологией поверхности (рис. 1) повышает

прочность сцепления слоя гидроксиапатита с поверхностью имплантата. Подробное описание микроструктуры подложки из титанового сплава и параметров ее газоабразивной обработки можно найти в нашей работе [7]. Параметры микроплазменного напыления определялись на основе многофакторного эксперимента с вариацией параметров: сила тока, расход плазмообразующего газа, дистанция напыления и скорость подачи проволоки или порошка [7]. Скорость перемещения плазмотрона подбирали экспериментально. Плазмообразующим и перемещающим газом служил аргон, дополнительный нагрев подложки не проводился. В таблице приводятся параметры, при которых достигается желаемая пористость титанового подслоя порядка $3.7 \cdot 10^4$ пор/см², с характеристиками: средний размер пор 150 мкм, объемная доля пор в покрытии порядка 30 % (рис. 2), а также желаемая степень кристалличности ГА-слоя: 93 мас. % кристаллической фазы, 2 мас. % аморфной фазы, 5 мас. % фазы β -ТКФ.

Параметры микроплазменного напыления покрытий

Параметры	Материал покрытия и значение параметров	
	Ti-проволока	ГА-порошки
Сила тока, А	16	45
Расход плазмообразующего газа Ar, л/ч	140	60
Дистанция напыления, мм	40	160
Расход проволоки, м/мин или порошка, г/мин	3	0.4
Скорость перемещения плазмотрона, мм/с	50	50

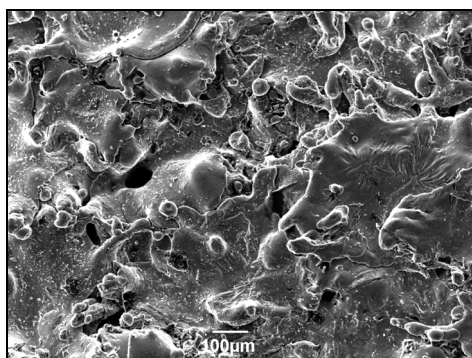


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности Ti-покрытия, нанесенного методом микроплазменного напыления на подложку из титанового медицинского сплава

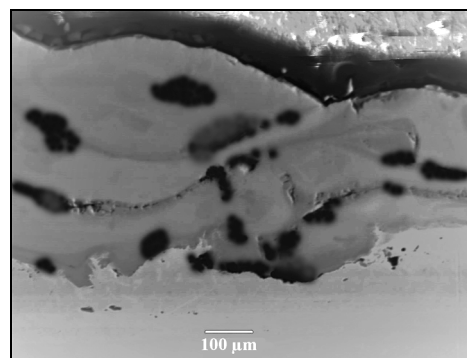


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения микроплазменного Ti-покрытия на подложке из титанового медицинского сплава

Результаты рентгеноструктурного и ПЭМ-анализа исходного ГА-порошка не показывают в нем наличия аморфной фазы (рис. 3), она возникает в процессе микроплазменного напыления, ее доля в покрытии зависит от режимов напыления. Мы полагаем, что этот вопрос требует более тщательного изучения и сравнения в будущем с результатами клинических испытаний, так как сейчас нельзя однозначно оценить влияние количества аморфной фазы в ГА-покрытии на свойства биосовместимости. Структура ГА-покрытия также пористая (рис. 4), причем уже сформированные в титановом подслое крупные поры не забиваются мелкими оплавленными частицами ГА-порошка при напылении, что обеспечивает пористость двухслойного покрытия в целом. В то же время суммарная толщина покрытия позволяет избежать образования сквозной пористости и нежелательного контакта и взаимодействия металла имплантата со средой живого организма.

Основной трудностью в реализации технологии микроплазменного нанесения покрытий на поверхность имплантатов было обеспечение равномерного напыления на поверхности сложной формы с поддержанием угла напыления в пределах 75–90° к поверхности. Новизна предлагаемой технологии в основном лежит в области разработки алгоритмов управления и программного обеспечения для осуществления перемещения робота-манипулятора с заданной скоростью по заданным 3D-траекториям [12]. В целом для внедрения технологии микроплазменного напыления биосовместимых покрытий надо обеспечить требуемые шероховатость поверхности, дисперсность

частиц и текучесть порошка гидроксиапатита, а также автоматизированные манипуляции с плазмотроном и/или подложкой, чтобы наносить покрытия с заданными параметрами напыления.

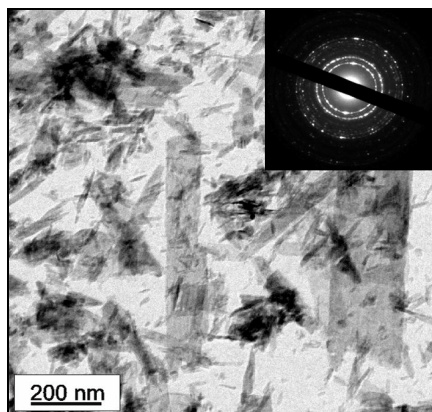


Рис. 3. ПЭМ-изображение исходного ГА-порошка с соответствующей картиной микродифракции

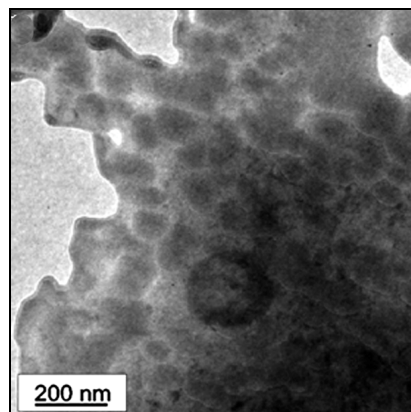


Рис. 4. ПЭМ-изображение ГА-покрытия, нанесенного микроплазмой на титановый подслоя

Выводы

Разработана композиция и подобраны режимы микроплазменного нанесения покрытий из биосовместимых материалов титан/ГА на поверхность титановых имплантатов, обеспечивающие заданную толщину слоев, пористость титанового подслоя и степень кристалличности ГА-слоя. Разработаны технологические рекомендации и программное обеспечение для внедрения роботизированной технологии микроплазменного напыления биосовместимых покрытий. Результаты представляют интерес для широкого круга исследователей и разработчиков технологий производства медицинских имплантатов и плазменного напыления покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vardelle A., Moreau Ch., Nickolas J., and Themelis A. // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2015. – V. 35. – P. 491–509.
2. Heimann R. B. // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201(5). – P. 2012–2019.
3. Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Lyasnikov V.N., and Dudareva O.A. // *Mech. Composit. Mater.* – 2016. – V. 51. – No. 6. – P. 801–804.
1. Tucker R. C. *Introduction to Coating Design and Processing ASM, Thermal Spray Technology: Handbook.* – 2013. – V. 5A. – P. 76–88.
5. Hench L.L. and Polak J.M. // *Science.* – 2002. – V. 295. – P. 1014–1017.
6. Xina R., Lenga Ya., and Wangb Ni. // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V. 289. – P. 339–344.
7. Алонцева Д.Л., Войнарович С.Г., Кислица О.Н. и др. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2018. – Т. 15. – № 1. – С. 135–142.
8. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Войнарович С.Г. и др. // *Автоматическая сварка.* – 2008. – № 4. – С. 15–20.
9. Ющенко К.А., Борисов Ю.С., Борисова А.Л. и др. // *Порошковая металлургия.* – 2013. – Вып. 36. – С. 261–268.
10. *Hydroxylapatite Coatings in Orthopedic Surgery* / eds. R.G.T. Geesink and M.T. Manicy. – N.Y.: Raven Press Ltd., 1993. – P. 1–319.
11. Fazan F. and Marquis P.M. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2000. – V. 11. – P. 787–793.
12. Alontseva D.L., Krasavin A.L., Russakova A.V., and Kadyroldina A.T. // *Int. J. Electr. Electron. Eng. & Telecommunicat.* – 2018 (в печати).

Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 18.06.18.

Алонцева Дарья Львовна, д.ф.-м.н., профессор, профессор каф. приборостроения и автоматизации технологических процессов, e-mail: dalontseva@mail.ru;

Русакова Алена Викторовна, к.ф.-м.н., доцент каф. приборостроения и автоматизации технологических процессов;

Прохоренкова Надежда Валерьевна, к.ф.-м.н., доцент каф. энергетики.

D.L. ALONTSEVA, A.V. RUSSAKOVA, N.V. PROKHORENKOVA,

DEVELOPMENT OF ROBOTIC MICROPLASMA SPRAYING TECHNOLOGY FOR APPLYING BIOCOMPATIBLE COATINGS ON MEDICAL IMPLANTS

The paper presents the main results of development of a new technology for applying two-layer titanium and hydroxyapatite coatings on medical implants made of titanium alloy using a robotic complex of microplasma processing. Microplasma spraying of the coatings from titanium wires and hydroxyapatite powders onto substrates made of medical titanium alloy has been carried out at the microplasma processing pilot area based on the industrial robot Kawasaki RS-010LA (Kawasaki Robotics, Japan) with the use of microplasmatron MPN-004 manufactured by E.O. Paton Electric Welding Institute (Ukraine). The modes of microplasma spraying of two-layer coatings on titanium implants and the composition of coatings, including a sub-layer of a porous titanium coating with a thickness of 200–300 μm with a pore size of 150–300 μm and an upper layer of hydroxyapatite with a high degree of crystallinity (88–98%) have been developed. The structural-phase compositions of coatings and initial hydroxyapatite powders have been studied by electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Technological guidelines and software have been developed enabling to implement the robotic microplasma spraying technology for applying biocompatible coatings on medical implants.

Keywords: *robotic microplasma spraying, biocompatible coatings, titanium coating, hydroxyapatite.*

УДК 537.525.99

*А.И. МЕНЬШАКОВ^{1,2}, Д.Р. ЕМЛИН^{1,2}, Н.В. ГАВРИЛОВ¹, Ю.С. СУРКОВ¹, С.О. ЧОЛАХ²***ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ СИЛЬНОТОЧНОГО РАЗРЯДА С САМОНАКАЛИВАЕМЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ***

Исследован способ низкотемпературного ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) осаждения покрытий на основе SiCN в камере большого объема (0.3 м^3) разложением кремнийорганического прекурсора в азотной плазме разряда с самонакаливаемым полым катодом и удаленно расположенным анодом (40 см) при давлении $\sim 0.06\text{ Па}$. Изучено влияние тока разряда (10–30 А), потока газовой смеси ($3\text{--}6\text{ см}^3\text{ атм/мин}$ – гексаметилдисилазан и $30\text{ см}^3\text{/мин}$ – азот) и расположения образцов в камере на скорость осаждения (до 5 мкм/ч), микротвердость ($3\text{--}9\text{ ГПа}$), внутренние напряжения ($1\text{--}2\text{ ГПа}$). Определены размеры зоны обработки образцов ($h300\times d120\text{--}D180\text{ мм}$), в которой неоднородность покрытия по толщине не превышает 20 %. Проведен анализ состава покрытий методом ИК-спектроскопии и анализ состава плазмы оптической эмиссионной спектроскопией. Показано, что с ростом тока увеличивается степень разложения молекул прекурсора. Максимальная твердость достигнута при токе разряда 20 А на образцах, расположенных на расстоянии 12 см от испарителя.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, функциональные покрытия, самонакаливаемый полый катод, дуговой разряд, кремнийорганические соединения, химическое осаждение из газовой фазы.

Введение

Среди современных методов получения SiCN-покрытий перспективным является химическое осаждение из газовой фазы (CVD), где в качестве компонента рабочей среды используются летучие кремнийорганические соединения (OSC) – малотоксичные жидкости, в молекулах которых присутствуют все необходимые для формирования SiCN элементы и связи. При этом активация парогазовой среды происходит термическим разложением исходных соединений либо плазменной стимуляцией (PECVD). В то время как традиционные (термические) методы CVD требуют высоких температур ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), плазменная активация газовой фазы позволяет снизить температуру процесса осаждения до $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, что открывает возможность нанесения покрытий на низкотемпературные материалы, например полимеры.

В качестве источников плазмы при нанесении SiCN-покрытий методом PECVD чаще всего используются радиочастотные либо микроволновые генераторы [1], что обусловлено как эффективным возбуждением и разложением молекул OSC в таких разрядах, так и простотой реализации этого метода, когда на обрабатываемые образцы подается RF-потенциал, а пары OSC напускаются вблизи их поверхности. Общая площадь обрабатываемой поверхности в этом случае обычно ограничена площадью электрода-антенны. Для формирования пленок, содержащих как Si–C – связи, так и Si–N, важно контролировать степень разложения исходных молекул. Однако при использовании RF-генератора фактически единственным изменяемым параметром является мощность разряда; нельзя управлять независимо плотностью тока и энергией активных частиц, что не позволяет регулировать степень разложения молекул OSC и разграничить влияние этих параметров на характеристики покрытий.

Для обработки изделий с большой суммарной площадью поверхности целесообразно использовать устройства, обеспечивающие генерацию объёмной пространственно однородной плазмы, например, за счёт зажигания в рабочей камере газового разряда. Перспективным для этих целей является разряд с самонакаливаемым полым катодом (SHNC) [2], достоинствами которого являются большой (сотни часов) ресурс в химически-активных газовых смесях, широкий диапазон токов (от единиц до сотен ампер) и рабочих давлений газовой среды ($0.01\text{--}10\text{ Па}$), стабильность горения и низкая степень загрязнения плазмы продуктами эрозии катода. Данная работа посвящена получению покрытий на основе SiCN разложением паров OSC в плазме разряда с SHNC в осесимметричной геометрии и с радиальным распространением паров OSC, при котором образцы размещаются в большом объеме активной плазмы, а молекулы прекурсора проходят области с градиен-

* Работа выполнена в рамках темы госзадания № 0389-2015-0023 и при поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН (проект № 18-2-2-7).

тами энергии электронов (от нескольких десятков вольт в центре потока до единиц вольт на периферии [7]), плотности плазмы и отношения концентраций ионов плазмообразующего газа и молекул прекурсора. Это позволяет в рамках одного эксперимента исследовать влияние различных условий на свойства осаждаемых покрытий.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в газоразрядной системе (рис. 1), в которой плоский анод 2 располагался напротив самонакаливаемого катода 1 ($d = 12$, $h = 70$) на расстоянии 40 см. Пар кремнийорганического прекурсора поступал через испаритель 3, расположенный по оси разрядной системы на расстоянии $h = 17$ см от катода. Образцы 4 (20×10 мм², AISI321) располагались на заземленном сетчатом цилиндрическом ($\varnothing 32$ см) электроде 5 (потенциал электродов разрядной системы был плавающим относительно него) на разной высоте, по всей длине окружности, а также в плоскости испарителя на различном удалении r от оси (8–16 см). Для оценки скорости осаждения покрытий гравиметрическим методом по всему объему камеры располагались образцы из медной фольги размером $30 \times 35 \times 0.02$ мм.

В качестве прекурсора при получении SiCN-покрытий использовался гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (далее HMDS) ($P_{\text{насыщ. пар}} = 17.2$ мм рт. ст. при $T = 20$ °C), в составе которого присутствуют все необходимые элементы и связи, формирующие покрытия (S–C, Si–N, C–N). В катодную полость подавался газ ($Q = 30$ см³/мин) и зажигался тлеющий разряд между катодом 1 и удаленным анодом 2, обеспечивающий перевод катода в термоэмиссионный режим. Температура испарителя 3 под действием плазменной струи поднималась выше температуры кипения HMDS ($T_{\text{кип}} = 126$ °C). В результате, поток пара определялся скоростью подачи HMDS и составлял $Q = 6$ см³/мин (максимальный поток, при котором разряд горел стабильно при всех токах разряда) либо 3 см³/мин.

Образцы промывались растворителем в ультразвуковой ванне и очищались травлением в импульсно-периодическом разряде (50 кГц, $I_d = 20$ А, 200 В) в среде аргона ($Q_{\text{Ar}} = 30$ см³/мин) в течение 20 мин. Плавающий потенциал образцов относительно анода составлял 50–70 В. Содержание азота в молекуле HMDS мало (~ 8.7 %) для образования стехиометрического SiCN, поэтому для увеличения содержания азота в покрытии в качестве плазмообразующего газа использовался N₂. Покрытие осаждалось при $P = 0.06$ Па, $T \leq 200$ °C, $t = 2$ ч и токе разряда 10–30 А.

Микротвердость полученных покрытий измерялась динамическим микротвердомером Shimadzu DUN-211s с нагрузкой 10 мН. Толщина покрытий измерялась на приборе Calotest. ИК-спектры покрытий регистрировались с помощью ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением до 1 см⁻¹ и усреднялись по 16 кадрам. Анализ плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии (OES) проводился с использованием спектрографа ИСП-30 с многоканальным фотоприемником МОРС-6 (спектральный диапазон 200–950 нм). Внутренние напряжения в покрытии оценены по изгибу металлической фольги (Fe–Ni, $2 \times 70 \times 0.13$ мм) с покрытием [3]. Масса образцов измерялась аналитическими весами Госметр ВЛ-210 (220 г/ 0.0001 г).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Были получены покрытия толщиной до 10 мкм, оттенок которых менялся с бесцветного (светло-желтого) при $I = 10$ А до темно-коричневого при $I = 20$ и 30 А. Скорость осаждения покрытий, оцененная взвешиванием, монотонно снижается с удалением от оси (рис. 2) и от катода. Скорость роста покрытий в 1.5–2 раза меньше, чем оцененная из предположения о сферическом разлёте частиц $\sim (1/4\pi R^2)$, что может быть связано с одновременным распылением ионной бомбардировкой и осаждением покрытия. Вблизи испарителя ($R < 10$ см), скорость роста покрытия оказыва-

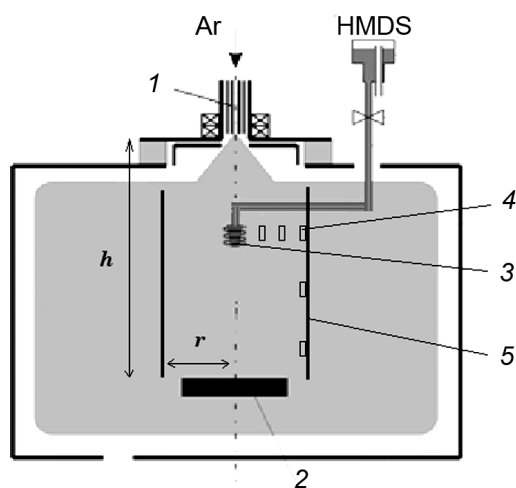


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения SiCN-покрытий

лась в $\sim 3-4$ раза меньше расчетной, что способствовало выравниванию скорости осаждения покрытий в разных участках камеры. В объеме, ограниченном размерами $r12 \times R18 \times h30$ см при токе разряда 20–30 А неоднородность распределения скорости роста не превышает 20 %, а значения отношения j_i/n_{HMDS} плотности тока ионов к числу исходных молекул прекурсора HMDS выходят на насыщение (рис. 3).

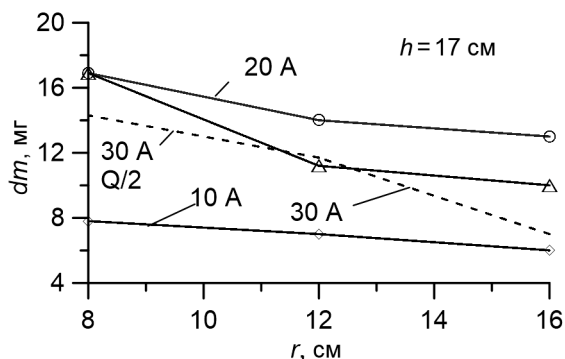


Рис. 2. Зависимость приращения массы покрытия от радиального расстояния до испарителя

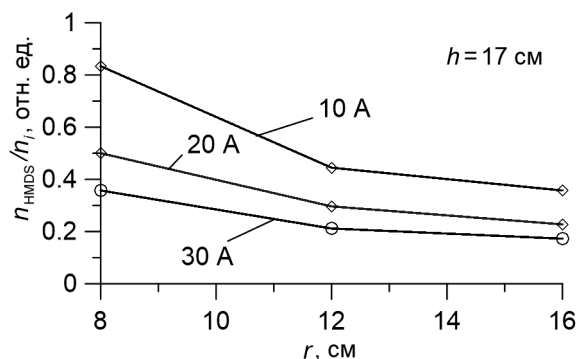


Рис. 3. Зависимость отношения количества молекул HMDS к числу ионов, поступающих на поверхность образца, от расстояния до испарителя

Величина j_i/n_{HMDS} различна для разных токов разряда и косвенно характеризует долю энергии, передаваемую одной молекуле прекурсора. Поскольку увеличение расстояния R от испарителя в два раза не приводит к снижению измеренной скорости в 4 раза ($\sim R^{-2}$) (скорость осаждения уменьшается на 20–30 %), то можно предполагать, что большой вклад в формирование покрытий вблизи распылителя вносят исходные слаботоразложившиеся молекулы прекурсора с большим числом водородных связей, которые в процессе осаждения повторно интенсивно испаряются, в то время как на удаленные образцы попадают уже «активированные» продукты разложения прекурсора, которые образуют стойкие химические соединения.

Как следует из прямых измерений толщины, плотность покрытий находится в пределах $1.5-3 \text{ г/см}^3$, что удовлетворительно согласуется с опубликованными данными [4]. Снижение потока кремнийорганического прекурсора в 2 раза приводит к уменьшению толщины только примерно

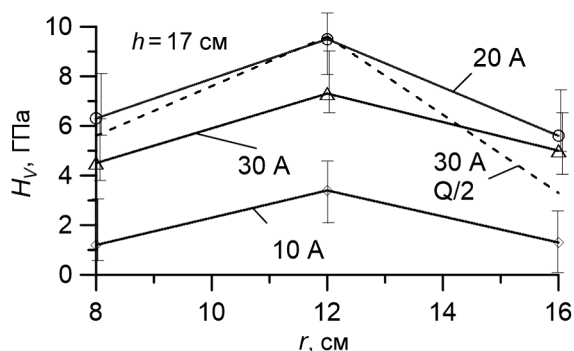


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытий от расстояния до оси при различных токах разряда

находятся пределах погрешности измерений ($< 0,35 \text{ ГПа}$).

Анализ ИК-спектров покрытий (рис. 5) показал, что в составе покрытий сохраняются основные фрагменты и типы связей, присутствовавшие в молекуле HMDS и характерные для системы SiCN(H) [5], полученной в низкотемпературном режиме: количество связей Si-CH₂-SiN (линия с волновым числом 1000 см^{-1}) увеличивается вплоть до полного поглощения излучения, а для CN-Si-NH (1175 см^{-1}), C-H (2900 см^{-1}) и N-H (3353 см^{-1}) с такой же скоростью снижается с увеличением R вплоть до ~ 20 см, т.е. вблизи оси системы покрытия характеризуются большим числом полимерных водородных связей и связей исходной молекулы, что объясняет меньшую микротвердость покрытий, полученных в центральной зоне [6]. Как показано в работе [6], максимальная

в 1.5 раза, возрастают плотность покрытия и микротвердость H_v . То есть увеличение j_i/n_{HMDS} способствует более эффективному использованию газовой смеси, а рост доли энергии, поступающей на подложку в расчёте на одну молекулу HMDS, способствует росту H_v и плотности покрытия. Наибольшие значения H_v (рис. 4) получены при токе 20 А. При этом зависимости $H_v(R)$ имеют немонотонный характер с максимумом на расстоянии $r \approx 12$ см, а при токе 20 или 30 А в отдельных точках значения твердости достигали 16–18 ГПа. С ростом тока разряда с 20 до 30 А напряжение сжатия в покрытии возрастает с 0.7 до 1.7 ГПа, что, вероятно, является одной из причин ухудшения адгезии при высоком токе разряда. При 10 А внутренние напряжения на-

микротвердость покрытий достигалась при примерно равном количестве Si-N и Si-C. В исследованных образцах интенсивность $J_{\text{SiC}}/J_{\text{SiN}} \sim 1$ достигается на расстоянии $R = 8\text{--}14$ см, что соответствует диапазону, в котором получена максимальная твердость. При токе 20 А этот диапазон наиболее широк, однако анализ спектров не указывает, что при этом токе покрытия должны приобрести максимальную микротвердость.

Изменение степени разложения молекул HMDS с ростом тока разряда подтверждается результатами анализа плазмы методом OES (рис. 6). В спектре плазмы разряда в смеси $\text{N}_2 + \text{HMDS}$ (рис. 6, а) наблюдается интенсивная линия возбужденного водорода H^* 656.3 нм, причем с увеличением тока от 10 до 30 А отношение интенсивностей $I_{\text{H}}/I_{\text{N}_2}$ линий водорода и нейтрального молекулярного азота N_2^* 357.6 нм, которое пропорционально относительному содержанию этих компонентов в плазме, растет практически линейно (рис. 6, б). Линейный ход зависимости $I_{\text{H}}/I_{\text{N}_2}(I_d)$ (без насыщения) может свидетельствовать об избытке прекурсора и его неполном разложении в указанном диапазоне токов.

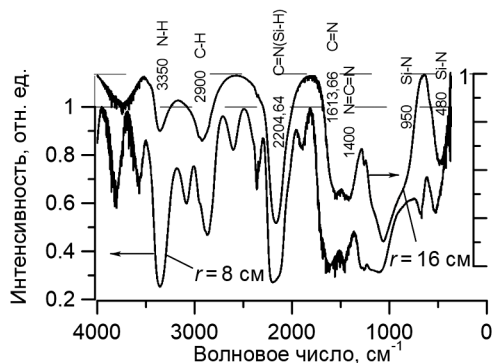


Рис. 5. Характерные ИК-спектры полученных покрытий

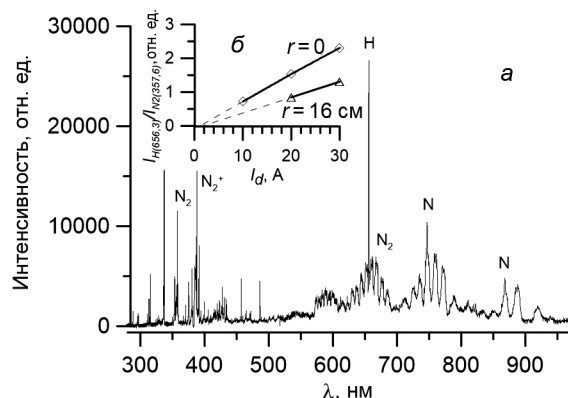


Рис. 6. Спектр плазмы разряда с СНПК в смеси $\text{N}_2 + \text{HMDS}$ (а) и зависимости $I_{\text{H}}/I_{\text{N}_2}$ от тока (б)

Заключение

Таким образом, показана возможность осаждения при низкой температуре в камере большого объема покрытий на основе SiCN разложением кремнийорганического прекурсора в азотной плазме разряда с самонакаливаемым катодом. Установлена зона разряда ($R \sim (12\text{--}18) \text{ см} \times 30 \text{ см}$), в которой скорости осаждения примерно постоянны. При токе разряда 20 А и скорости осаждения $\sim 2 \text{ мг/см}^3/\text{ч}$ при низких температурах получены покрытия с хорошей адгезией с твердостью на уровне 7–8 ГПа. На больших расстояниях скорости осаждения снижаются и становятся близкими для всех режимов. Изменение тока разряда приводит к изменению степени разложения молекул прекурсора, что, вероятно, является причиной изменения с током механических характеристик покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blaszczyk-Lezak M. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 7404–7411.
2. Delcroix J. and Trindad A. // Adv. Electronics and Electron Phys. – 1974. – V. 35. – P. 87–190.
3. Stoney G. G. // Proc. R. Soc. London. Ser. A. – 1909. – V. 82. – P. 172–175.
4. Wrobel D. et al. // Plasma Process. Polym. – 2011. – V. 8. – P. 542–556.
5. Файнер Н. И. // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82. – Вып. 1. – С. 47–56.
6. Bielinski D. I. and Wrobel D. // Tribology Lett. – 2002. – V. 13. – P. 71–76.
7. Гаврилов Н. В., Меньшаков А. И. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9/2. – С. 202–207.

¹ Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Меньшаков Андрей Игоревич, к.т.н., науч. сотр. лаб. пучков частиц;

Емлин Даниил Рафаилович, к.т.н., ст. науч. сотр. лаб. пучков частиц, e-mail: erd@iep.uran.ru;

Гаврилов Николай Васильевич, чл.-корр. РАН, д.т.н., зав. лаб. пучков частиц;

Сурков Юрий Сергеевич, науч. сотр. группы низкотемпературной плазмы;

Чолах Сеиф Османович, д.ф.-м.н., профессор каф. электрофизики ФТИ УрФУ.

A.I. MENSHAKOV^{1,2}, D.R. EMLIN^{1,2}, N.V. GAVRILOV¹, Yu.S. SURKOV¹, S.O. CHOLAKH²

DEPOSITION OF SILICON CARBONITRIDE COATINGS IN THE PLASMA OF HIGH-CURRENT DISCHARGE WITH SELF-HEATED HOLLOW CATHODE

The method of low temperature ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) deposition of thin films based on SiCN in a large volume (0.3 m^3) chamber, by decomposition of silicon-organic precursor in nitrogen plasma generated in discharge with self-heating hollow cathode and distantly (40 cm) placed anode was investigated. The working pressure was 0.06 Pa, the time of operation – 2 hours. The results of study of the influence of discharge current (10–30 A), of the gas mixture flow (hexamethyldisilazane 3–6 sccm/min and nitrogen 30 sccm/min) and of the arrangement of samples in the chamber on deposition rate (till 5 microns per hour), as well as microhardness (3–9 GPa), the internal tensions (1–2 GPa) and the coating density ($1.5\text{--}3\text{ g/cm}^3$) were reported. The dimensions of sample's processing zone ($h300\times d120\text{--}D180\text{ mm}$) within which the heterogeneity of coating thickness on specimens did not exceed 20% were determined. The structure of deposited films was analyzed by means of IR-spectroscopy, and the plasma composition – by optical emission spectroscopy. It was demonstrated that the increase of discharge current leads to growth of the rate of coatings deposition and the degree of decomposition of precursor molecules. The maximum microhardness of coatings (9, up to 18 GPa in some points) was achieved at the samples placed in $\approx 12\text{ cm}$ from the atomizer at discharge current 20 A.

Keywords: SiCN films, self-heating thermoemission hollow cathode, arc discharge, organosilicon compounds, PECVD.

УДК 621.311.62

*В.О. ОСКИРКО, А.П. ПАВЛОВ, В.А. СЕМЕНОВ, С.В. РАБОТКИН, А.Н. ЗАХАРОВ***МИНИМИЗАЦИЯ ЭНЕРГИИ ДУГИ В ПРОЦЕССЕ HIPIMS***

Высокая плотность мощности в процессах HIPIMS увеличивает вероятность образования дуг на мишени и усложняет задачу подавления дуги относительно традиционных режимов магнетронного распыления на постоянном и среднечастотном токе. Выходная индуктивность запасает большое количество остаточной энергии, которая передается в дугу после выключения управляющего транзистора и может вызвать образование микрокапель. Сравниваются HIPIMS-источники питания с точки зрения количества энергии, передаваемой в дугу. Показано, что при времени реакции источника питания менее 1 мкс энергия дуги практически полностью состоит из остаточной энергии, запасаемой в выходной индуктивности источника питания и кабеля. В зависимости от параметров схемы и настройки системы защиты обнаружение дуги по напряжению позволяет в 1.5–2 раза снизить энергию горения дуги относительно детектирования по току. Чтобы снизить энергию дуги до меньших значений, требуется снижение остаточной энергии. Продемонстрировано, что схема с топологией однотактного прямоходового мостового преобразователя обеспечивает рекуперацию остаточной энергии, что в конкретных экспериментальных условиях позволило в 4 раза снизить энергию дуги с 175 до 42 мДж.

Ключевые слова: HIPIMS, HPPMS, источник электропитания, электрическая дуга, подавление дуги.

Введение

Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS) является новой технологией ионизированного физического осаждения покрытий из паровой фазы (IPVD) [1], способной обеспечивать высокую плотность ионного воздействия на растущее покрытие.

Одной из проблем HIPIMS является образование электрических дуг, провоцируемых локальными неоднородностями распределения электрического поля и диэлектрическими включениями на поверхности мишени магнетронной распылительной системы (МРС) [2]. Переход магнетронного разряда в дугу сопровождается образованием катодных пятен на поверхности мишени и микрокапель в потоке распыленного вещества, которые попадают на подложку и образуют дефекты в покрытии. Повышение плотности мощности на мишени МРС увеличивает вероятность возникновения дуг относительно традиционных режимов магнетронного распыления на постоянном (DC) и среднечастотном токе (MF).

Для предотвращения образования дефектов в покрытии в случае возникновения дуги необходимо ограничивать её энергию и время существования. Большая величина разрядного тока в HIPIMS усложняет решение этой задачи. Стандартные способы подавления дуги основываются на быстром детектировании дуги и прерывании подачи электроэнергии в нагрузку путем размыкания ключа [3–6]. При высоком токе в HIPIMS индуктивность источника и кабеля запасает большое количество энергии, которой достаточно для поддержания дуги после размыкания ключа, разогрева катодного пятна и образования микрокапель. Чтобы уменьшить энергию дуги, необходимо не только увеличивать скорость реакции источника питания, но и уменьшать величину остаточной энергии, запасаемой в выходной индуктивности.

В данной работе рассматриваются два формирователя выходных импульсов (ФВИ), работающих в составе HIPIMS-источников питания. Описывается принцип действия схем и проводится их сравнение с точки зрения энергии, передаваемой в дугу. Разработана математическая модель, позволяющая рассчитать энергию дуги в различных режимах обнаружения, установлена взаимосвязь энергии дуги с такими параметрами источника питания, как величина выходной индуктивности и время задержки реакции источника питания.

Устройство и принцип действия источника питания HIPIMS

В процессах HIPIMS используются специализированные источники питания, способные постепенно накапливать электроэнергию и передавать её в нагрузку в течение коротких промежутков

* Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-42-703005.

времени, т.е. длительности импульса. Задачей формирования выходных импульсов высокой мощности непосредственно занимается блок ФВИ, располагающийся в выходной части источника.

На рис. 1 представлены два варианта ФВИ. ФВИ-1 построен на основе управляющего транзистора VT_1 и обратного диода VD_1 (рис. 1, а) [9]. Помимо коммутации емкости с нагрузкой VT_1 ограничивает максимальную величину выходного тока. С помощью датчика (А) система управления (СУ) отслеживает величину тока в транзисторе и выключает его, если происходит превышение порогового значения. Таким образом, обеспечивается защита транзистора от перегрузки по току и осуществляется прерывание дуги. В случае возникновения дуги происходит быстрое увеличение выходного тока. Поскольку система обладает задержкой реакции, скорость роста выходного тока необходимо ограничивать на безопасном уровне. Эту функцию в схеме выполняет собственная индуктивность формирователя L_1 и индуктивность кабеля L_K .

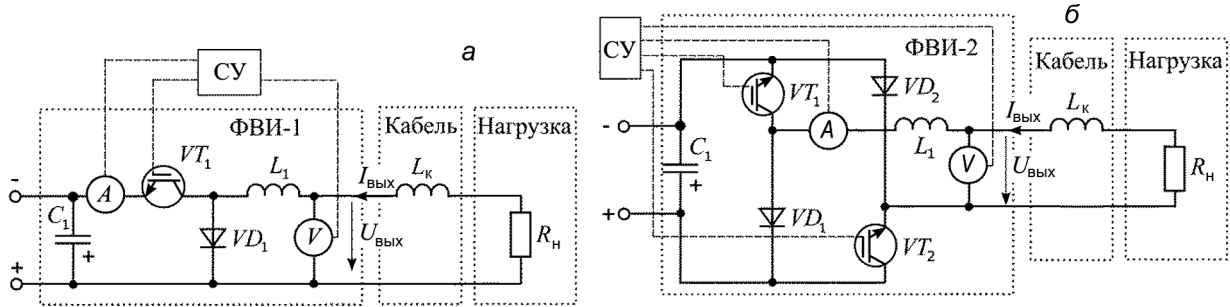


Рис. 1. Схемы источников питания на основе формирователя импульсов с одним транзистором с обратным диодом (а) и формирователя импульсов с топологией двухтранзисторного прямоходового одноконтурного преобразователя (б)

Для защиты транзистора от перенапряжения используется обратный диод VD_1 , через который протекает ток L_1 и L_K , когда транзистор переходит в запертое состояние. Напряжение на VT_1 в этом случае ограничивается на уровне напряжения накопительной емкости U_{C1} , но вся остаточная энергия L_1 и L_K переходит в нагрузку.

На рис. 1, б представлен другой вариант формирователя – ФВИ-2 [7, 8]. Он обладает топологией одноконтурного прямоходового мостового преобразователя. В отличие от предыдущей схемы ФВИ-2 позволяет рекуперировать энергию выходной индуктивности обратно в C_1 после завершения импульса. В состав ФВИ-2 входит два транзистора VT_1 и VT_2 , работающих синхронно, и два обратных диода VD_1 и VD_2 . Формирование импульсов происходит при замыкании транзисторов. После выключения транзисторов индуктивности L_1 и L_K формируют напряжение, отпирающее диоды VD_1 и VD_2 . В результате энергия, запасенная в L_1 и L_K , рекуперирована обратно в накопительную емкость C_1 .

На рис. 2, а приведены эпюры тока и напряжения на выходе формирователей в нормальном режиме (без дуг). Большое влияние на форму выходных импульсов напряжения и тока оказывает суммарная величина выходной индуктивности $L_{\text{вых}} = L_1 + L_K$. Увеличение $L_{\text{вых}}$ приводит к росту длительности фронта t_f и спада $t_{\text{сп}}$ импульса тока.

Подавление электрической дуги в НРІМС

На рис. 2, б, в представлены эпюры тока и напряжения на выходе ФВИ-1 и ФВИ-2 в случае возникновения дуги в режиме детектирования по току. Общую энергию дуги можно определить, как сумму энергий, передаваемых на различных интервалах. Если принять, что в процессе горения дуги параметры $L_{\text{вых}}$, U_{C1} , $U_{\text{вых}}$, $U_{\text{дуг}}$ остаются неизменными, и пренебречь потерями мощности в схеме, энергию дуги в режиме детектирования по току можно определить следующим образом:

$$E_{\text{ФВИ1}(I)} = \frac{U_{\text{дуг}} L_{\text{вых}}}{2} \left(\frac{I_{\text{дет}}^2 - I_0^2}{U_{C1} - U_{\text{дуг}}} \right) + t_{\text{зад}} U_{\text{дуг}} \left(I_{\text{дет}} + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{2 L_{\text{вых}}} t_{\text{зад}} \right) + \frac{L_{\text{вых}}}{2} \left(I_{\text{дет}} + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{L_{\text{вых}}} t_{\text{зад}} \right)^2; \quad (1)$$

$$E_{\text{ФВИ2}(I)} = \frac{U_{\text{дуг}} L_{\text{вых}}}{2} \left(\frac{I_{\text{дет}}^2 - I_0^2}{U_{C1} - U_{\text{дуг}}} \right) + t_{\text{зад}} U_{\text{дуг}} \left(I_{\text{дет}} + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{2 L_{\text{вых}}} t_{\text{зад}} \right) + \frac{L_{\text{вых}} U_{\text{дуг}}}{2 (U_{C1} + U_{\text{дуг}})} \left(I_{\text{дет}} + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{L_{\text{вых}}} t_{\text{зад}} \right)^2. \quad (2)$$

Как известно, источником информации для обнаружения дуги может быть выходное напряжение, поскольку образование дуги сопровождается резким падением выходного напряжения. Общая энергия дуги в этом случае равна:

$$E_{\text{ФВИ}(U)} = E_4 + E_5 = \left(I_0 + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{2L_{\text{ВЫХ}}} t_{\text{зад}} \right) U_{\text{дуг}} t_{\text{зад}} + \frac{L_{\text{ВЫХ}}}{2} \left(I_0 + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{L_{\text{ВЫХ}}} t_{\text{зад}} \right)^2; \quad (3)$$

$$E_{\text{ФВИ}(U)} = E_4 + E_7 = \left(I_0 + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{2L_{\text{ВЫХ}}} t_{\text{зад}} \right) U_{\text{дуг}} t_{\text{зад}} + \frac{L_{\text{ВЫХ}} U_{\text{дуг}}}{2(U_{C1} + U_{\text{дуг}})} \left(I_0 + \frac{U_{C1} - U_{\text{дуг}}}{L_{\text{ВЫХ}}} t_{\text{зад}} \right)^2. \quad (4)$$

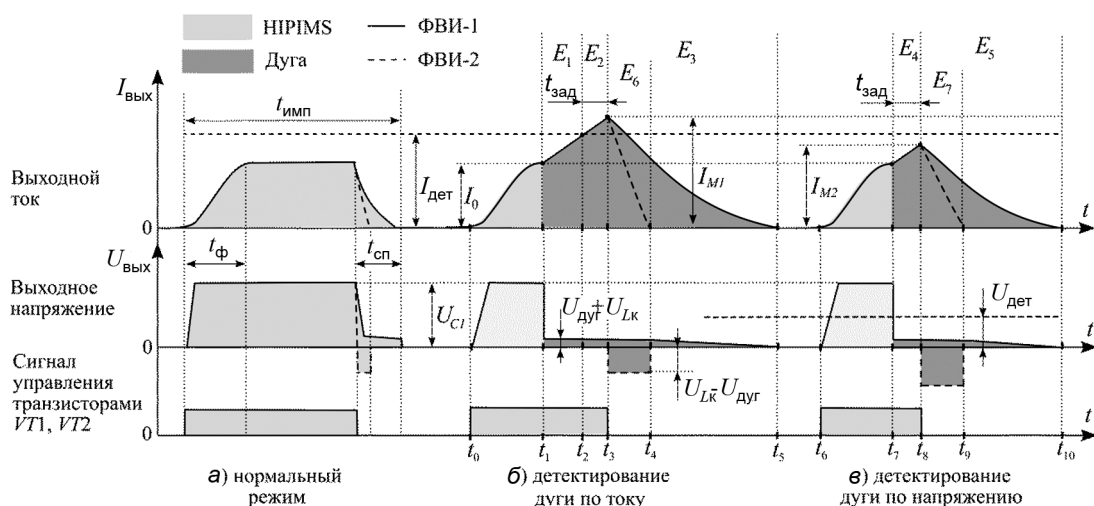


Рис. 2. Эпюры тока и напряжения на выходе формирователей импульсов в нормальном режиме (а) и при возникновении дуги (б, в)

Полученные зависимости показывают, что при малом времени реакции источника питания основной вклад вносит энергия, запасаемая в выходной индуктивности и передаваемая в нагрузку уже после выключения транзистора. Детектирование дуги по напряжению позволяет значительно снизить энергию дуги в среднем в 1.5–2 раза относительно режима детектирования по току. Особую роль играет рекуперация остаточной энергии в накопительную емкость, благодаря которой удается более чем в десять раз снизить энергию дуги в ФВИ-2, относительно ФВИ-1.

Для сравнения эффективности ФВИ-1 и ФВИ-2 были проведены эксперименты по подавлению дуги в процессе HIPIMS, в результате которых получены осциллограммы выходного тока и напряжения в момент возникновения дуги (см. рис. 3). Следует отметить, что реализованные на практике формирователи обладали отличными друг от друга параметрами, а именно, величиной

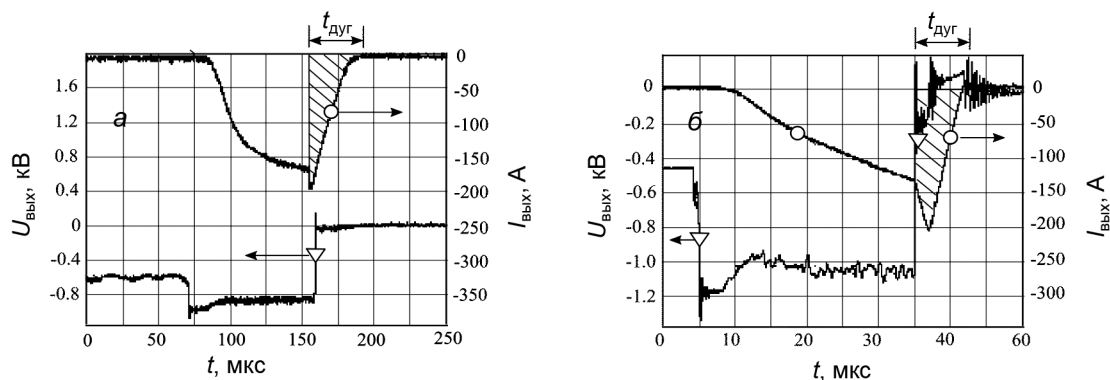


Рис. 3. Осциллограммы тока и напряжения на выходе ФВИ-1 (а) и ФВИ-2 (б) при возникновении дуги

выходной индуктивности и временем задержки реакции. В таблице представлены основные параметры формирователя. Детектирование дуги в процессе эксперимента осуществлялось по току, при этом максимальная величина в обоих случаях составляла 200 А.

Время горения дуги в ФВИ-1 в данных условиях было приблизительно в шесть раз больше, чем в ФВИ-2. При этом расчетное количество энергии, передаваемой в дугу в ФВИ-1, приблизительно в четыре раза выше, чем в ФВИ-2, несмотря на значительно более высокую скорость реакции и величину выходной индуктивности.

Настройки и параметры процесса подавления дуги

Схема	U_{C1} , В	I_{M1} , А	$I_{дет}$, А	I_0 , А	$L_{вых}$, мкГн	$t_{зд}$, нс	$t_{дуг}$, мкс	$E_{дуг}$, мДж
ФВИ-1	1000	200	180	160	10	200	35	175
ФВИ-2	1200		160	140	25	800	7	42

Заключение

Результаты расчетов показали, что в процессе подавления большая часть энергии передается в дугу уже после выключения управляющего транзистора в формирователе выходных импульсов. При малом времени реакции источника питания (менее 1 мкс) энергия дуги практически полностью состоит из остаточной энергии, запасаемой в выходной индуктивности источника питания и кабеля. В зависимости от параметров схемы и настройки системы защиты детектирование дуги по напряжению позволяет в 1.5–2 раза снизить энергию горения дуги относительно детектирования по току. Чтобы снизить энергию дуги до меньших значений, требуется снижение остаточной энергии. Продемонстрировано, что схема ФВИ-2 с топологией одноконтурного прямоходового мостового преобразователя обеспечивает рекуперацию остаточной энергии в процессе HIPIMS, что в конкретных экспериментальных условиях позволило приблизительно в четыре раза снизить энергию дуги со 175 до 42 мДж.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kouznetsov V., Macák K., Schneider J., et al. // Surf. Coat. Technol. – 1999. – V. 122. – P. 290.
2. Anders A. // Thin Solid Films. – 2006. – V. 502. – P. 22–28.
3. Siefkes J., Harpold J., and Schatz D. // US Patent 5,009,764. – 1991.
4. Manley B. and Billings K. // US Patent 5,682,067. – 1997.
5. Teschner G. // US Patent 5,192,894. – 1993.
6. Zahringer G. and Wiedfmuth P., and Rettich T. // US Patent 6,621,674. – 2003.
7. Sochugov N.S., Oskirko V.O., and Spirin R.E. // Instruments and Experimental Techniques. – 2013. – V. 56(2). – P. 178–184.
8. Осирко В.О., Павлов А.П., Соловьев А.А., Еньшин С.И., Семёнов В.А. // Патент на полезную модель РФ 152 232.У1. – 2014.

Институт сильноточной электроники СО РАН,
ООО «Прикладная электроника», г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Осирко Владимир Олегович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: oskirkovo@gmail.com;
Павлов Артем Павлович, директор ООО «Прикладная электроника», e-mail: tenzor85@gmail.ru;
Семенов Вячеслав Аркадьевич, инженер, e-mail: semenofvjacheslav@gmail.com;
Работкин Сергей Викторович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: rabotkin@yandex.ru;
Захаров Александр Николаевич, к.т.н., науч. сотр., e-mail: zare17@yandex.ru.

V.O. OSKIRKO, A.P. PAVLOV, V.A. SEMENOV, S.V. RABOTKIN, A.N. ZAKHAROV

MINIMIZATION OF THE ARC ENERGY IN HIPIMS

The high power density in HIPIMS increases the probability of arcs on the target surface and complicates the arc suppression problem, compared to the conventional direct current and mid-frequency magnetron sputtering. The output inductance stores a large amount of residual energy, which is transferred to the arc after turning off the control transistor and can cause the formation of microdroplets. In this work the HIPIMS power supplies are compared, in terms of the amount of energy transferred to the arc. It is shown that if the response time of a power source is less than 1 μ s, the arc energy consists almost entirely of the residual energy stored in the output inductance of the power supply and the cable. Depending on the parameters of the scheme and the setting of the protection system, the detection of the arc by voltage makes it possible to reduce the arc burning energy by 1.5–2 times, with respect to the detection of the arc by current. To reduce the arc energy to lower values, the residual energy must be reduced. It was demonstrated that the scheme with the topology of a single-ended forward bridge converter provides for the recovery of residual energy, which under certain experimental conditions allowed to reduce the arc energy fourfold from 175 to 42 mJ.

Keywords: *magnetron sputtering, HIPIMS, HPPMS, power supply, arc.*

УДК 621.793

Ч. СУНЬ, К.Е. ЕВДОКИМОВ, М.Е. КОНИЩЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКТИВНОЙ АТМОСФЕРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Диоксид титана широко применяется благодаря отличным физическим, механическим и биологическим свойствам. Тонкие пленки азотосодержащего диоксида титана $N-TiO_2$, полученные при разных режимах магнетронного напыления, были исследованы методами эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлена взаимосвязь между режимами напыления и характеристиками покрытий $N-TiO_2$, такими, как толщина, топография и шероховатость покрытий. Покрытия также напылялись на сосудистые стенты, и их хорошие адгезионные и механические свойства обеспечили отсутствие трещин или отслоений при открытии стента.

Ключевые слова: диоксид титана, магнетронное распыление, шероховатость, топография, скорость роста покрытия.

Введение

На сегодняшний день диоксид титана TiO_2 широко применяется в разных областях человеческой деятельности благодаря его уникальным свойствам: химической стабильности, механической прочности и износостойкости, высокой прозрачности, нетоксичности и биосовместимости [1, 2].

Тонкие пленки азотосодержащего диоксида титана $N-TiO_2$ имеют особое значение в медицине, так как способны улучшить гемосовместимость медицинских имплантатов. Нанесение пленок $N-TiO_2$ позволяет существенно уменьшить негативное влияние имплантатов на окружающие ткани, а физико-механические и химические свойства таких пленок обеспечивают долгосрочное применение покрытых ими имплантатов в биологической среде. Эксплуатационные свойства пленок зависят от многих факторов: кристаллической структуры, фазового состава, толщины, шероховатости, поверхностной энергии, смачиваемости и др. [3, 4]. Следовательно, исследование структурных свойств и характеристик пленок является необходимым этапом для разработки технологии производства пленок и модификации поверхности имплантатов.

В настоящее время для получения пленок на основе TiO_2 существует ряд методов, таких как химическое осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, импульсное лазерное осаждение, осаждение с помощью ионного пучка и т.д. Магнетронное распыление имеет преимущество перед другими методами, так как позволяет получить однородное покрытие на достаточно большой площади, с высокой адгезией к подложке, а также сравнительно легко контролируемой структурой и фазовым составом [5].

Целью данной работы является исследование толщины, топографии и шероховатости $N-TiO_2$ пленок, сформированных методом реактивного магнетронного напыления при различных режимах работы установки, а также установление взаимосвязи между этими режимами и характеристиками покрытия.

Материалы и оборудование

Пленки $N-TiO_2$ осаждались с помощью системы реактивного магнетронного распыления УВН-200МИ [6] на подложки из монокристаллического кремния, стекла и КВг, а также на сосудистые стенты из нержавеющей стали 316L. Распыление производилось в смешанной атмосфере аргон – кислород – азот с различным отношением расхода N_2/O_2 : 0.33, 0.75 и 2.55. Расход Ar составлял 1.4 мл/мин, а расходы N_2 и O_2 устанавливались так, чтобы во время осаждения суммарное давление в камере было равно 0.1 Па. Держатель с образцами устанавливался на расстоянии 10 см от катода, мощность разряда составляла 1 кВт, а время напыления было равно 60 мин. Для дополнительной бомбардировки образцов ионами из плазмы, на держатель через систему электрического смещения подавался импульсный потенциал с амплитудой –200 В, синхронизированный с импульсами питания магнетрона.

Для измерения толщины покрытий использовался эллипсометр Ellipse 1891 SAG. Топография и шероховатость поверхности пленок исследовались на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver HV в полуконтактном режиме сканирования. Использовались кантилеверы марки HA_HR серии Etalon, покрытые слоем W2C. Изображение стента было получено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JCM-6000.

Результаты

По результатам структурного анализа, полученные в условиях данного эксперимента пленки имеют аморфную структуру. В работе [7] проводилось исследование покрытий, осажденных в схожих условиях, но при отсутствии электрического смещения, и показано, что покрытия имели кристаллическую структуру. Таким образом, кристалличность пленки может зависеть от потенциала смещения на держателе образцов, вызывающего дополнительную ионную бомбардировку. Аналогичный результат был получен в работе [8], где наличие или отсутствие потенциала смещения влияло на размер зерна материала покрытия.

Толщина d и скорость роста v покрытий, полученных при разных соотношениях расходов N_2/O_2 , были изучены методом эллипсометрии. Топография поверхности и шероховатость пленки были исследованы на АСМ. В таблице приведены величины d , v , средней R_a и максимальной R_{max} шероховатости при различных значениях отношения расходов N_2/O_2 .

Толщина, скорость роста и параметры шероховатости пленок N–TiO₂ в зависимости от соотношения расходов N₂/O₂

Отношение расходов N ₂ /O ₂	d , нм	v , нм/мин	R_a , нм	R_{max} , нм
0.33	188.6±10,9	3.14±0.10	0.21	2.35
0.75	219.9±21,6	3.67±0.16	0.16	2.35
2.55	203.8±17,1	3.40±0.14	0.29	3.72

АСМ 3D-изображения поверхности пленок, осажденных при разных соотношениях N_2/O_2 , показаны на рис. 1.

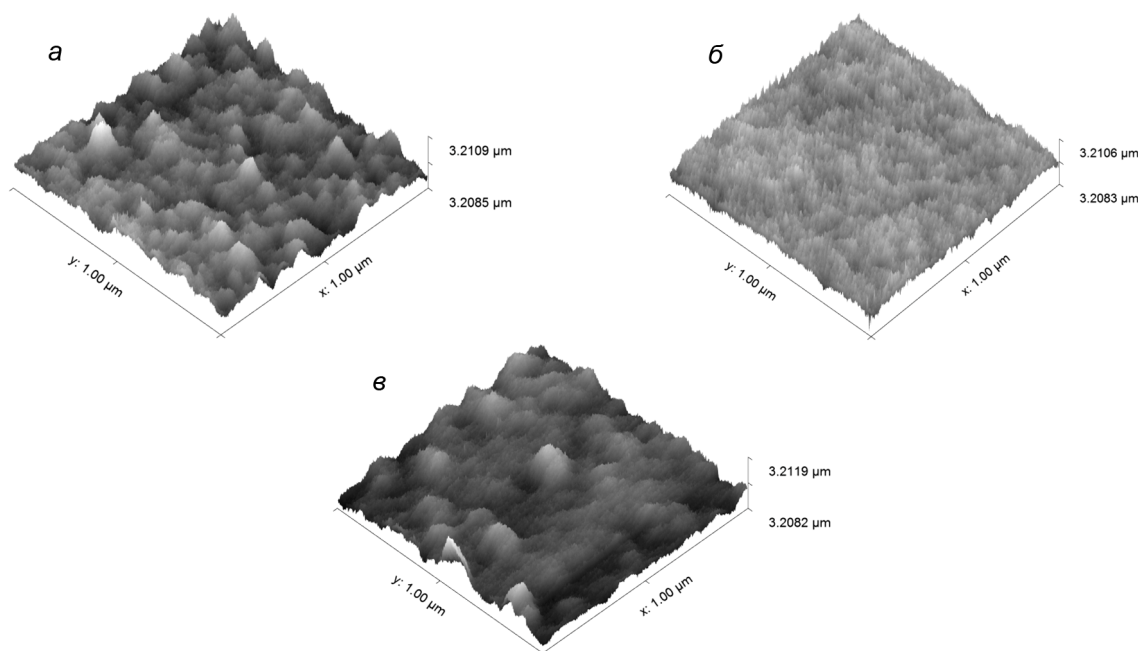


Рис. 1. Топография поверхности пленок N–TiO₂, осажденных при разных соотношениях расходов N_2/O_2 : а – 0.33; б – 0.75; в – 2.55

По сравнению с ранее полученными пленками при отсутствии аргона в плазме и смещения [7], в данной работе скорость роста пленок больше, что может быть связано увеличением скорости распыления мишени при наличии аргона. Наибольшая скорость осаждения наблюдалась при рас-

пылении со средним из рассмотренных соотношением расходов N_2/O_2 , равным 0.75. Это может быть связано с двумя факторами. С одной стороны, уменьшение содержания кислорода в плазме приводит к уменьшению доли поверхности катода, покрытой TiO_2 , и соответствующему росту потока распыленных атомов титана, вследствие меньшего коэффициента распыления TiO_2 по сравнению с TiN и чистым титаном [8]. С другой стороны, если расход кислорода падает ниже скорости его потребления на окисление металла, то скорость роста покрытия также уменьшается.

Величина максимальной и средней шероховатости поверхности данных пленок значительно меньше, чем у ранее полученных кристаллических, для которых характерны значения средней шероховатостью в диапазоне 1.6–1.9 нм [7].

На рис. 2 представлены графики зависимости R_a от соотношения расходов N_2/O_2 и скорости роста покрытия.

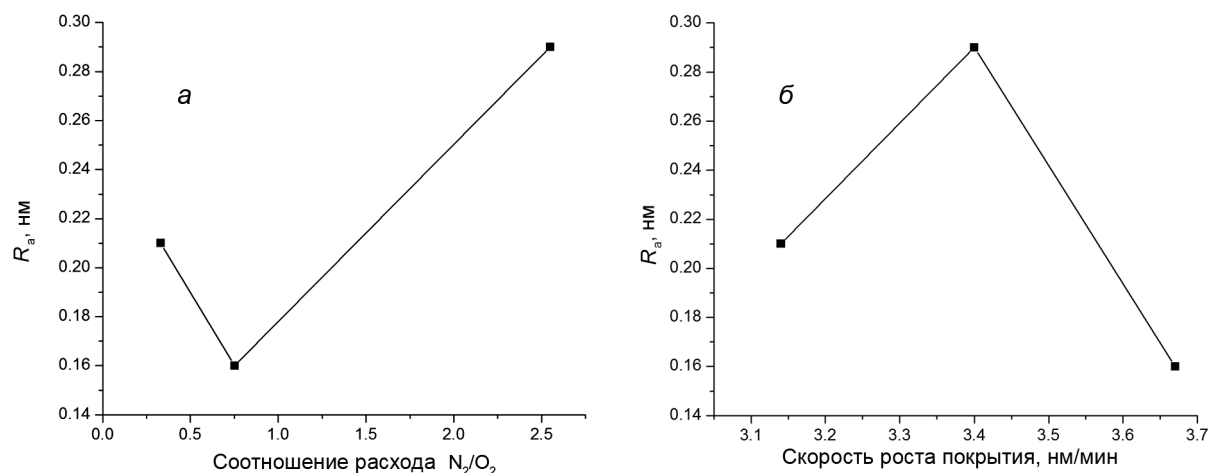


Рис. 2. Средняя шероховатость покрытия R_a в зависимости от соотношения расходов N_2/O_2 (а); скорости роста покрытия (б)

Для полученных в данной работе пленок явной зависимости шероховатости от этих параметров не наблюдается, что несколько не согласуется с полученными ранее результатами. Так, в работе [7] показано, что увеличение соотношения расходов N_2/O_2 приводит к более гладкой поверхности и меньшему размеру зерен. Кроме того, в статье [9] отмечено, что средняя квадратичная шероховатость почти линейно увеличивается с повышением скорости осаждения пленки. Это может быть связано как с эффектом перераспыления, вызванного ионной бомбардировкой подложки [10], так и с величиной скорости роста покрытия, поскольку высокая скорость не выгодна для укрупнения зерен и роста островов в процессе напыления [11]. Разная шероховатость может соответствовать разным режимам роста пленки, так, при росте по слоям наблюдается меньшая шероховатость, чем при режиме роста за счет образования островов [12].

В данной работе наименьшее значение R_a получено при максимальной скорости осаждения и среднем соотношении N_2/O_2 , что не соответствует приведенному выше. Можно предположить, здесь играют роль дополнительные факторы, для учета которых требуются дополнительные исследования.

При нанесении покрытий на сосудистые стенты важными являются адгезионные и упругие свойства пленок, так как при раскрытии стента покрытие подвергается деформации и возможно нарушение и отслоение покрытия от стента. На рис. 3 представлены полученные с помощью СЭМ изображения стента с покрытием в исходном состоянии и после раскрытия.

Отметим, что при раскрытии стента под давлением 0.6–1.9 МПа в пленке не возникли трещины и отслоения, что связано по всей видимости с аморфностью покрытия. Для пленок, полученных ранее при других режимах и обладающих относительно высокой объемной долей кристаллитов [7], наблюдалось разрушение покрытия после раскрытия стента. Для подтверждения этого необходимо дополнительно исследовать внутренние напряжения в покрытии, которые также влияют на стабильность пленок при деформации.

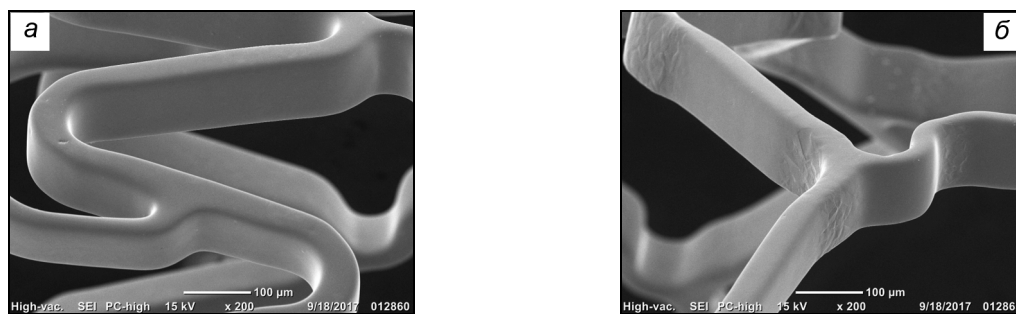


Рис. 3. Изображения сосудистого стента с покрытием, полученным при соотношении расходов $N_2/O_2 = 0.75$: *а* – до раскрытия; *б* – после раскрытия

Заключение

Представлены результаты исследования толщины, топографии и шероховатости покрытий $N-TiO_2$, осажженных методом реактивного магнетронного напыления при разных соотношениях расхода рабочих газов $N_2/O_2 = 0.33, 0.75$ и 2.55 . Наибольшая скорость осаждения наблюдается при соотношении расходов N_2/O_2 равном 0.75 . Исследование топографии пленок показало, что полученные покрытия имеют относительно высокий класс шероховатости, наименьшая средняя шероховатость, определенная на АСМ, получена в режиме с соотношением расходов N_2/O_2 равным 0.75 . Сравнение полученных с помощью СЭМ изображений стента с покрытием до и после раскрытия показывает, что при раскрытии стента не наблюдается нарушения или отслоения покрытия. Это указывает на хорошие адгезионные и упругие свойства пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francisco López-Huerta, Blanca Cervantes, Octavio González, et al. // *Materials*. – May 2014. – V. 7. – P. 4105–4117.
2. Guillén C. and Herrero J. // *Thin Solid Films*. – August 2017. – V. 636. – P. 193–199.
3. Kah-Yoong Chan and Bee-San Teo // *J. Mater. Sci.* – September 2005. – V. 40. – P. 5971–5981.
4. Chehung Wei, Wei-Ju Pan, and Min-Sheng Hung // *Surf. Coat. Technol.* – June 2013. – V. 224. – P. 8–17.
5. Prabitha B. Naira, V.B. Justinivictora, Georgi P. Daniela, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – October 2011. – V. 257. – P. 10869–10875.
6. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Морозова Н.С., Пичугин В.Ф. // *Изв. вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № . – С. 235–240.
7. Alla A. Pustovalova, Vladimir F. Pichugin, Nina M. Ivanova, and Michael Bruns // *Thin Solid Films*. – April 2017. – V. 627. – P. 9–16.
8. Конищев М.Е., Пустовалова А.А., Морозова Н.С. и др. // *Изв. вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № . – С. 35–40.
9. Kirill Bordo and Horst-Günter Rubahn // *Mater. Sci.* – December 2012. – V. 18. – P. 313–317.
10. Ling Yan Liang, Hong Tao Cao, Quan Liu, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – February 2014. – V. 6. – P. 2255–2261.
11. Chung-Yi Wu, Yuan-Ling Lee, Yu-Shiu Lo, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – September 2013. – V. 280. – P. 737–744.
12. Cristina Oliveira, R. Escobar Galindo, C. Palacio, et al. // *Thin Solid Films*. – August 2010. – V. 518. – P. 5694–5699.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

*Z. SUN, K.E. EVDOKIMOV, M.E. KONISCHEV***STUDY OF REACTIVE ATMOSPHERE INFLUENCE ON THE CHARACTERISTICS OF NITROGEN-DOPED TITANIUM DIOXIDE FILMS, DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD**

Titanium dioxide is widely applied due to its excellent physical, mechanical and biological properties. Nitrogen-doped titanium dioxide thin films were deposited by reactive magnetron sputtering system. These films have been investigated by spectroscopic ellipsometry, atomic force microscope, and scanning electron microscope. The paper presents the investigation results of the thickness, topography, and roughness of N-TiO₂ films formed under various deposition conditions, and the relationship between these regimes and the characteristics of the coating. The films were also deposited onto stents. The film adhesion and mechanical properties were well enough to provide no cracking or detachment after stent opening.

Keywords: *titanium dioxide, magnetron sputtering, roughness, surface topography, deposition rate.*

УДК 674.055, 539.23, 621

А.К. КУЛЕШОВ, В.В. УГЛОВ, В.М. АНИЩИК, Д.П. РУСАЛЬСКИЙ

СТРУКТУРА, СОСТАВ, ТВЕРДОСТЬ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ NbC НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

Исследованы ионно-плазменные покрытия из карбидов ниобия на твердом сплаве, сформированные с использованием предварительной более длительной по времени ионной обработки ниобием. Установлено, что увеличении времени ионной бомбардировки ниобием с 1 до 2, 3 мин позволяет создать переходный слой с толщиной до 0.8 мкм на основе карбида $(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})\text{C}_{0.7}$ с малыми значениями микро- и макронапряжений, высокой плотностью и твердостью до 50 ГПа за счет нагрева поверхности сплава до температур 1350 °С и ее ионного легирования ниобием. Последующее плазменное осаждение ниобия в среде метана создает покрытие из стехиометрического NbC, имеющего макронапряжения не более 1 ГПа, с размерами кристаллитов в интервале 80–150 нм и микронапряжениями в интервале 2.2–3.5 ГПа. Твердость этих слоистых покрытий на основе карбидов ниобия и вольфрама достигает высоких значений до 70 ГПа.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, твердый сплав, ионы ниобия, карбид ниобия, микронапряжения, твердость.

В настоящее время ведущие исследовательские центры и производители инструмента заменяют стальной инструмент на твердосплавной с осажденными на нем новыми типами упрочняющих покрытий (Ti, Cr, Al)N, TiN/Si₃N₄ и др., имеющих более высокую твердость по отношению к ранее изученным нитридным покрытиям [1, 2]. В то же время существует ряд карбидных систем, которые в качестве износостойких покрытий потенциально превосходят нитридные покрытия, так как имеют более высокую твердость и термостабильность, однако они еще недостаточно изучены. Одними из таких соединений в качестве износостойких покрытий являются карбиды ниобия [3]. В данной работе исследуется фазовый и элементный состав ионно-плазменных покрытий из карбидов ниобия, сформированных на твердом сплаве с использованием предварительной более длительной по времени ионной обработки ниобием. Предполагалось, что это приведет к более высокой температуре поверхности сплава и интенсивной взаимной диффузии ниобия и элементов сплава. В результате при последующем осаждении на эти подслои плазменных покрытий из NbC при высоком потенциале смещения будут сформированы слоистые карбидные покрытия на твердосплавном инструменте с высокой твердостью и адгезией.

Образцы твердого сплава в виде фрезерных деревообрабатывающих ножей состояли из карбида WC и связующего Co (3 ат. %) и имели твердость 17 ГПа. Ионно-плазменное осаждение покрытий при использовании катода ниобия на образцы сплава проводилось при следующих режимах: а) «стандартный режим», обозначенный как NbC1: ток горения катодно-вакуумной дуги на катоде из ниобия 180 А, время бомбардировки ионами ниобия 1 мин, потенциал ионной бомбардировки – 1 кВ, потенциал при осаждении покрытия 120 В, время осаждения 5 мин, давление метана при осаждении 10^{-1} Па; б) режим NbC2, в нем изменены следующие параметры по отношению к режиму NbC1, ионная бомбардировка – 2 мин, потенциал осаждения покрытия 200 В; в) режим NbC3: ионная бомбардировка – 3 мин, потенциал осаждения покрытия 200 В; г) режимы Ion_Nb2 и Ion_Nb3: проводилась только ионная бомбардировка в течение 2 и 3 мин соответственно ионами ниобия при токе горения катодной дуги 180 А, потенциале смещения 1 кВ без последующего осаждения покрытия.

Фазовый состав покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Ultima IV при CuK_α -излучении. Для определения и макро- и микронапряжений, размеров кристаллитов образующихся карбидов применялся модифицированный метод $\sin^2\psi$, с применением скользящего падения рентгеновских лучей в интервале углов 0.5–10°, в сочетании с методом расчета Халдера – Вагнера для ряда дифракционных пиков синтезированных карбидных соединений. Для определения распределения концентрации элементов по глубине в покрытиях и твердом сплаве изготавливались поперечные шлифы, и использовался метод растровой электронной микроскопии (прибор LEO 1455 VP). Микротвердость полученных покрытий на твердом сплаве измерялась методами Виккерса и Кнуппа на приборе Wilson Instruments 402MVD в интервале нагрузок 0.5–2.0 Н.

Результаты рентгеноструктурных исследований структурно-фазового состояния полученных карбидных покрытий с различными параметрами ионно-плазменного осаждения представлены на рис. 1.

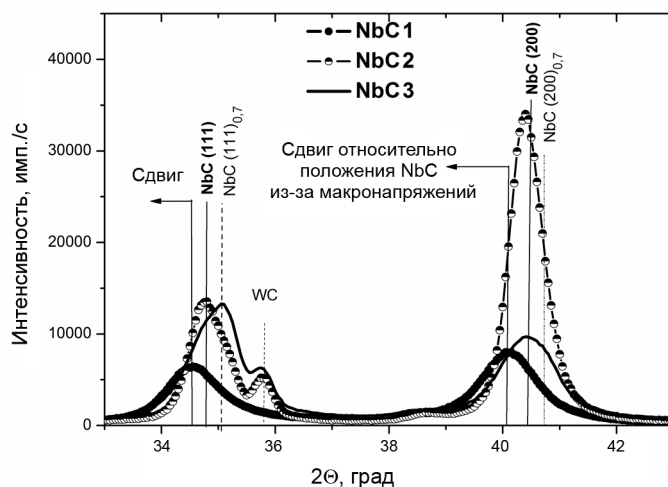


Рис. 1. Дифрактограммы образцов твердого сплава с осажденными на них покрытиями из NbC с различными временами ионной обработки: 1 мин – NbC1; 2 мин – NbC2; 3 мин – NbC3

Фазовый состав покрытия NbC1 представляет собой NbC. Дифракционные пики NbC этого покрытия смещены в область более малых значений углов относительно положений дифракционных максимумов поликристаллического NbC [4], следовательно, эти покрытия обладают значительным уровнем остаточных сжимающих макронапряжений. Для покрытия NbC2 сдвига экспериментальных пиков, обусловленных сжимающими макронапряжениями, не наблюдается. Дифракционные пики покрытий NbC₂ и 3 в области, соответствующей NbC, несимметричны. Гауссова аппроксимация этих дифракционных пиков покрытий NbC₂ и 3 позволяет выделить отличный от NbC дифракционный пик. На основании данных работы [5], в которой получена экспериментальная зависимость изменению параметра решетки карбидов ниобия в зависимости от содержания в них углерода, можно утверждать, что этот выделенный пик соответствует карбиду NbC_{0.7}. Также на основе данных рентгеноструктурного анализа установлено, что обработка твердого сплава ионами ниобия в течение 2 мин формирует на его поверхности слой из NbC_{0.7}. При увеличении времени ионной бомбардировки до 3 мин происходит увеличение толщины синтезируемых слоев карбидов.

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, уровень макронапряжений карбида NbC в покрытии, созданном при режиме NbC1, больше, чем в покрытиях NbC2 и NbC3. При ионном воздействии в течение 2 и 3 мин и увеличении потенциала смещения при осаждении значения микронапряжений в кристаллитах NbC увеличиваются. Рост времени ионной бомбардировки с 2 до 3 мин также приводит к увеличению значений микро- и макронапряжений в карбиде NbC_{0.7}, образующемся в покрытии Ion_Nb3.

Таблица 1

Микро- и макронапряжения, размер кристаллитов для карбида NbC в покрытиях, полученных при режимах NbC1, NbC2 NbC3, и для карбида NbC_{0.7} в покрытиях Ion_Nb2 и Ion_Nb3.
Интервалы погрешностей значений составили 15–35 %

Карбиды ниобия, /режим формирования/	Метод Халдера – Вагнера		Метод sin ² ψ
	Микронапряжения, ГПа	Размер кристаллитов, нм	Макронапряжения, ГПа
NbC, /NbC1/	1.9	195	3.1
NbC, /NbC2/	2.6	140	0.6
NbC, /NbC3/	3.4	83	1.1
NbC _{0.7} , /Ion_Nb2/	0.6	212	0.3
NbC _{0.7} , /Ion_Nb3/	1.5	106	1.2

Известно, что на значения макронапряжений в значительной мере влияет разница между температурами осаждения покрытия и температурой плавления материала основы. Основными при-

чинами возникновения микронапряжений являются температура осаждения, величина энергии активации поверхностной диффузии осаждаемых атомов. Увеличение времени ионного воздействия влияет на температуру осаждения. Поэтому были измерены температурные поля на образцах твердого сплава во время ионной бомбардировки ниобием с использованием оптического тепловизора. Результаты этих экспериментов показали, что ионная бомбардировка ниобием в режиме NbC1–NbC3 позволяет через 40 с ионного воздействия достичь температуры поверхности сплава в 1250–1350 °С. Дальнейшее увеличение времени ионного воздействия не изменяет значений достигнутых температур.

Результаты экспериментов показали, что использование режима NbC1 при ионной бомбардировке в течение 1 мин создает слабозаметную (не более 0.2 мкм) переходную область между покрытием и твердым сплавом (рис. 2, а). При применении режима NbC2 плазменного осаждения (рис. 2, б) переходной слой между твердым сплавом и осаждаемым покрытием отчетливо виден на СЭМ-изображении шлифа и толщина его возрастает до значений 0.5–0.8 мкм. В этом слое (рис. 2, в) наблюдается увеличение содержания W до 20–30 атомарных долей при одновременном уменьшении содержания Nb на такое же значение атомарных долей. Это означает, что между вольфрамом и ниобием образуется соединение. Подтверждением формирования переходного слоя с соединением Nb и W является также более светлый однородный, не имеющий выделений, элементный контраст в электронно-микроскопическом изображении этого слоя по отношению к контрасту изображения покрытия из NbC (рис. 2, а, б). Совокупность данных рентгеноструктурного анализа, элементного анализа позволяют уточнить фазовый состав переходных слоев образцов NbC2 и NbC3, в которые входит более сложный по составу карбид $(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})\text{C}_{0.7}$, чем упоминающийся выше NbC_{0.7}.

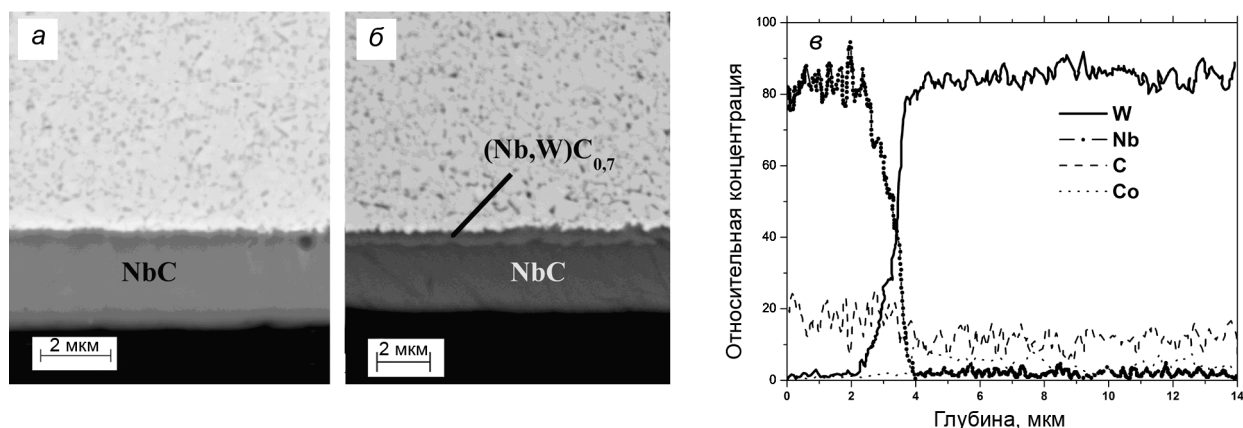


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения шлифов твердого сплава с ионно-плазменными покрытиями, созданными при режимах NbC1 (а); NbC2 (б). Распределение по глубине шлифа твердого сплава с покрытием, созданным при режиме NbC2, интенсивности характеристического рентгеновского излучения от элементов W, Nb, C, Co (в)

Результаты измерения твердости систем карбидных покрытий на твердом сплаве в зависимости от времени ионного воздействия, величины нагрузки, метода измерения твердости (Виккерс, Кнупп) представлены в табл. 2.

Максимальная глубина отпечатков при измерении твердости по методу Виккерса для значений твердости, представленных в табл. 2, находилась в интервале 0.4–1.7 мкм. Зная, что толщины покрытий с плазменным осаждением находятся в интервале 2.5–3 мкм, следует понимать, что методом Виккерса измеряется не «истинная» твердость покрытия, а твердость системы покрытий на твердом сплаве. Поэтому значения твердости в табл. 2, измеренные методом Виккерса, уменьшаются с ростом величины нагрузки. При измерении методом Кнуппа максимальная глубина проникновения индентора составила 0.1–0.3 мкм, что не менее, чем в 10 раз меньше толщин сформированных плазменных покрытий, поэтому эти данные определяют «истинное» значение твердости покрытий. Из сравнения данных твердости, полученных этими методами, следует, что при нагружении 100 г при использовании метода Виккерса значения твердости также соответствуют значению твердости покрытий. Таким образом, твердость плазменных покрытий из NbC, нанесенных на твердый сплав без формирования подслоев, содержащих карбиды ниобия и вольфрама, в результа-

те ионного воздействия достигает значений 36–40 ГПа. Значительное увеличение твердости слоистых карбидных покрытий до 70 ГПа происходит в результате создания ионной бомбардировкой подслоя, с более высокой плотностью, чем NbC (рис. 2), и твердостью (50 ГПа) в 2.5 раза большей, чем твердость самого сплава. Более высокая температура поверхности при режимах NbC2 и NbC3 перед плазменным нанесением уменьшила уровень макронапряжений в NbC по отношению к режиму NbC1, как было показано выше (табл. 1).

Таблица 2

Твердость систем покрытий из карбидов ниобия на твердом сплаве, которые были сформированы ионной бомбардировкой, плазменным осаждением в зависимости от времени ионного воздействия, величины нагрузки, метода измерения твердости (Виккерс, Кнупп)

Карбидные соединения в покрытиях /режим формирования/	Нагрузка, г (метод измерения)			
	Твердость, ГПа			
	50 (Кнупп)	100 (Виккерс)	150 (Виккерс)	200 (Виккерс)
NbC /NbC1/	37 ± 3	42 ± 6	37 ± 4	34 ± 3
NbC + (Nb _{0.8} W _{0.2})C _{0.7} /NbC2/	62 ± 5	68 ± 7	51 ± 3	50 ± 3
NbC + (Nb _{0.8} W _{0.2})C _{0.7} /NbC3/	68 ± 5	70 ± 7	58 ± 4	53 ± 3
(Nb _{0.8} W _{0.2})C _{0.7} /Ion Nb2/	41 ± 3	42 ± 5	40 ± 4	41 ± 3
(Nb _{0.8} W _{0.2})C _{0.7} /Ion Nb3/	48 ± 3	50 ± 4	48 ± 4	47 ± 3

Заключение

Установлено, что увеличению времени ионной бомбардировки твердого сплава ниобием с энергией 1 кэВ с 1 до 2 и 3 мин позволяет создать переходный слой с толщиной до 0.8 мкм на основе карбида (Nb_{0.8}W_{0.2})C_{0.7} с малыми значениями микро- и макронапряжений, высокой плотностью и твердостью до 50 ГПа за счет нагрева поверхности сплава до температур 1350 °С и ее ионного легирования ниобием. Последующее плазменное осаждение ниобия в среде метана при потенциале смещения 200 В создает покрытие из стехиометрического NbC, имеющего макронапряжения не более 1 ГПа, с размерами кристаллитов в интервале 80–150 нм и микронапряжениями в интервале 2.2–3.5 ГПа. Твердость этих слоистых покрытий на основе карбидов ниобия и вольфрама достигает высоких значений до 70 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouzakis K., Michailidis N., Skordaris G., et al. // Manufacturing Technol. – 2012. – V. 61. – P. 703–723.
2. Tkadletz M., Schalk N., Daniel R., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2016. – V. 285. – P. 31–46.
3. Кулешов А.К., Углов В.В., Анищик В.М., Русальский Д.П. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. трудов 12-й Междунар. науч.-технич. конф., Минск, 13–15 сентября 2017 г.: в 3 ч. / ФТИ НАНБ. – Минск, 2017. – Ч. 2. – С. 141–151.
4. JCPDS Data Cards, 72-0097 (International Center of Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1997).
5. Курлов А.С., Гусев А.И. // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – Вып. 12. – С. 2398–2405.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 18.06.18.

Кулешов Андрей Константинович, к.ф.-м.н., зав. лаб. физики ионно-плазменной модификации твердых тел, e-mail: kuleshak@bsu.by;

Углов Владимир Васильевич, д.ф.-м.н., зав. каф. физики твердого тела;

Анищик Виктор Михайлович, д.ф.-м.н., декан ФФ;

Русальский Дмитрий Петрович, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. лаб физики ионно-плазменной модификации твердых тел.

STRUCTURE, COMPOSITION, HARDNESS OF ION-PLASMA COATINGS BASED ON NBC ON A SOLID ALLOY

In present paper ion-plasma coatings of niobium carbides on a hard alloy formed using a preliminary longer niobium ions treatment are investigated. It is established that an increase in the time of ion bombardment with niobium from 1 to 2, 3 minutes makes it possible to create a transition layer with a thickness of up to 0.8 μm based on carbide $(\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2})\text{C}_{0.7}$ with small values of micro- and macrostresses, high density and hardness up to 50 GPa due to heating of the alloy surface to temperatures of 1350 °C and its ionic doping with niobium. Subsequent plasma deposition of niobium in a methane medium creates a coating of stoichiometric NbC having a macrostress of not more than 1 GPa, with crystallite sizes in the range of 80–150 nm and microstresses in the range 2.2–3.5 GPa. The hardness of these layered coatings based on niobium and tungsten carbides reaches high values up to 70 GPa.

Keywords: *ion-plasma coatings, hard alloy, niobium ions, niobium carbide, microstresses, hardness.*

УДК 621.793.18, 537,9

*А.С. ГРЕНАДЁРОВ, А.Н. ЗАХАРОВ, О.В. ОСКИРКО, К.В. ОСКОМОВ, А.А СОЛОВЬЁВ***СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ТАНТАЛА, НАНЕСЁННЫХ МЕТОДОМ СИЛЬНОТОЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ***

Приведены результаты экспериментов по осаждению тонких пленок тантала на кремниевые и стальные подложки методом сильноточного импульсного магнетронного распыления. Свойства полученных танталовых пленок сравнивались со свойствами пленок, полученных магнетронным распылением на постоянном токе.

Ключевые слова: тонкие пленки тантала, магнетронное распыление, удельное сопротивление.

Введение

Пленки тантала находят широкое применение в электронике для производства конденсаторов и резисторов, а также для создания эффективных барьерных слоёв между кремниевой подложкой и медными проводниками в интегральных схемах [1]. Толстые (до 10 мкм) пленки тантала благодаря сочетанию превосходных механических и химических свойств перспективны в качестве защитных покрытий на внутренней поверхности оружейных стволов [2]. Известны две кристаллические фазы тантала: стабильная объёмно-центрированная кубическая (α -Ta) и метастабильная тетрагональная (β -Ta). Свойства этих фаз сильно различаются. β -Ta обладает более высоким удельным сопротивлением ($1.5\text{--}2.1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) по сравнению с α -Ta ($1.5\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см) [3], она более твёрдая, но хрупкая и является нестабильной при температурах выше 750 °С. Для большинства применений фаза α -Ta более предпочтительна. На формирование β -фазы при магнетронном распылении танталовой мишени оказывают влияние такие параметры процесса, как вид используемого рабочего газа, ионная бомбардировка растущей плёнки, температура и материал подложки [4, 5]. В работе [2] отмечается, что ключевым параметром, определяющим структуру и свойства получаемых танталовых пленок, является ионная бомбардировка их поверхности в процессе напыления. Метод магнетронного распыления импульсами высокой мощности (high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS) способен обеспечить высокую плотность ионного воздействия на растущее покрытие. Имеются работы, показывающие, что позволяет контролировать формирование кристаллической фазы тонких танталовых плёнок, осаждаемых на кремниевые подложки [6]. В данной работе приведены результаты экспериментов по нанесению тонких плёнок тантала магнетронным распылением на постоянном токе в сильноточном режиме, а также в комбинированном режиме, когда сильноточные импульсы накладывались на постоянный разрядный ток.

Методика эксперимента

Нанесение тонких пленок тантала осуществлялось магнетронным распылением металлической мишени из Ta (99.95 %) диаметром 76 мм. Для питания магнетронной распылительной системы на постоянном токе использовался источник питания APEL-M-5PDC, в случае сильноточного импульсного распыления – источник APEL-M-HIPIMS (ООО «Прикладная электроника»), позволяющий проводить распыление мишени с частотой от 0.1 до 15 кГц, длительностью импульса напряжения от 5 до 250 мкс, и амплитудами напряжения и тока до 1000 В и 1000 А соответственно.

Вакуумная камера из нержавеющей стали объемом 25 л откачивалась турбомолекулярным насосом HiPace 300 Н до остаточного давления 10^{-4} Па. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния n -типа с удельным сопротивлением 1–10 Ом·см, а также металлические подложки из стали 85. Размер подложек составлял 20×20 мм. Подложки очищались в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны. Непосредственно перед процессом напыления покрытий проводилась очистка подложек ионным пучком, формируемым многоапертурным ионным источником с анодным слоем производства ИСЭ СО РАН. Время очистки составляло 5 мин

* Работа выполнена в рамках госзадания ИСЭ СО РАН.

при напряжении разряда 1700 В и токе разряда 65 мА. Расстояние мишень – подложка составляло 60 мм. Нагрев подложек в процессе осаждения плёнок тантала не осуществлялся. Мощность магнетронного разряда на постоянном токе составляла 500 Вт.

Средняя мощность сильнотоочного импульсного магнетронного разряда также составляла 500 Вт. Также были получены образцы покрытий в режиме, когда сильнотоочные импульсы накладывались на постоянный разрядный ток. В комбинированном режиме средние мощности сильнотоочного магнетронного разряда и разряда на постоянном токе составляли 250 Вт для поддержания суммарной средней мощности 500 Вт. Морфология полученных плёнок исследовалась при помощи атомно-силового микроскопа Solver P47. Кристаллическая структура плёнок определялась с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Удельное сопротивление тонких танталовых плёнок измерялось 4-зондовым методом. Толщина полученных плёнок определялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Наноотвёрдость плёнок измерялась по методу Оливера – Фарра с использованием наноиндентора Nanotest 600.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Осциллограммы тока и напряжения сильнотоочного магнетронного разряда приведены на рис. 1. Максимальный ток разряда составлял 200 А при напряжении разряда 830 В (рис. 1, а). Частота следования импульсов $f = 50$ Гц. Импульсная плотность мощности на мишени равнялась 3.68 кВт/см^2 при средней мощности разряда 500 Вт. В комбинированном режиме напряжение сильнотоочного разряда снижалось до 680, а максимальный ток до 180 А при средней мощности 250 Вт (рис. 1, б). При этом напряжение магнетронного разряда на постоянном токе составляло 255 В, а ток разряда 0.98 А (средняя мощность 250 Вт). В режиме на постоянном токе напряжение магнетронного разряда составляло 275 В, ток разряда 1.83 А ($P = 500$ Вт).

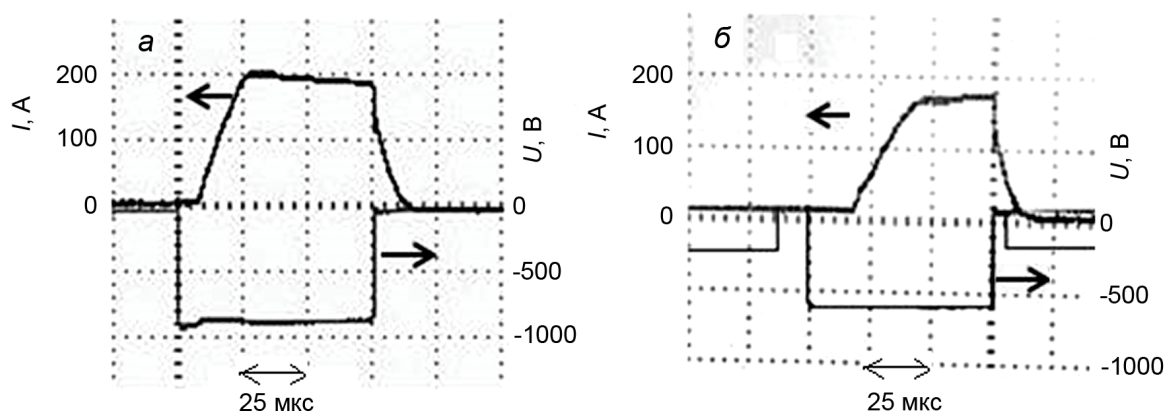


Рис. 1. Осциллограммы импульсов тока и напряжения в сильнотоочных режимах: HIPIMS (а) и HIPIMS +DC (б)

На рис. 2 приведены дифрактограммы танталовых плёнок толщиной 500 нм, полученных в различных режимах магнетронного распыления на металлических подложках без подачи напряжения смещения. На всех дифрактограммах наблюдается ярко выраженный пик β -Ta (002). Положение рефлекса для плёнок, полученных в сильнотоочном и комбинированном режимах, сдвинуто влево относительно эталонного положения β -Ta пика 33.72° [7], что можно объяснить ионной бомбардировкой в процессе их нанесения, приводящей к возникновению сжимающих напряжений в плёнке. Кроме рефлекса, соответствующего β -фазе тантала, на всех дифрактограммах присутствует слабовыраженный рефлекс объёмно-центрированной кубической (bcc) α -фазы (38.505°). Процентное содержание α -фазы тантала в плёнках определялось как отношение интенсивности пика объёмно-центрированной кубической (bcc) α -фазы Ta (110) к сумме интенсивностей пиков bcc-Ta (110) и β -Ta (002). В плёнках, полученных распылением на постоянном токе, содержание α -фазы составляло 25 %. Плёнки, полученные в комбинированном режиме содержали 16.7 % α -фазы тантала. При переходе к сильнотоочному режиму содержание α -фазы уменьшалось до 10.2 %.

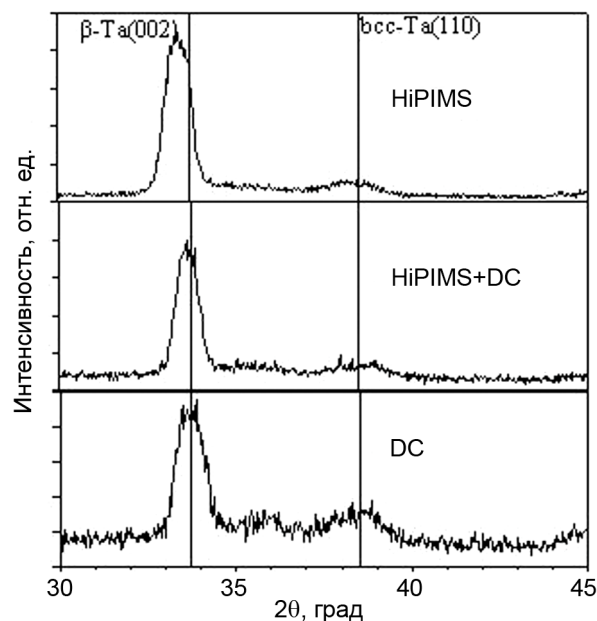


Рис. 2. Дифрактограммы танталовых плёнок, полученных в разных режимах напыления

В работе [6] было зафиксировано существование достаточно узкого диапазона смещений на подложке, при подаче которого происходило изменение кристаллической фазы осаждаемых танталовых пленок с тетрагональной β -фазы на объёмно-центрированную кубическую α -фазу. При оптимальной величине смещения на подложке равной -70 В удельное сопротивление танталовой плёнки снижалось со значений $2.0\text{--}2.6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см до величины $3.0 \cdot 10^{-5}$ Ом·см, соответствующей удельному сопротивлению α -фазы тантала.

На рис. 3 приведен график зависимости удельного сопротивления танталовых пленок, полученных в сильноточном режиме, когда на подложку подавалось постоянное напряжение смещения.

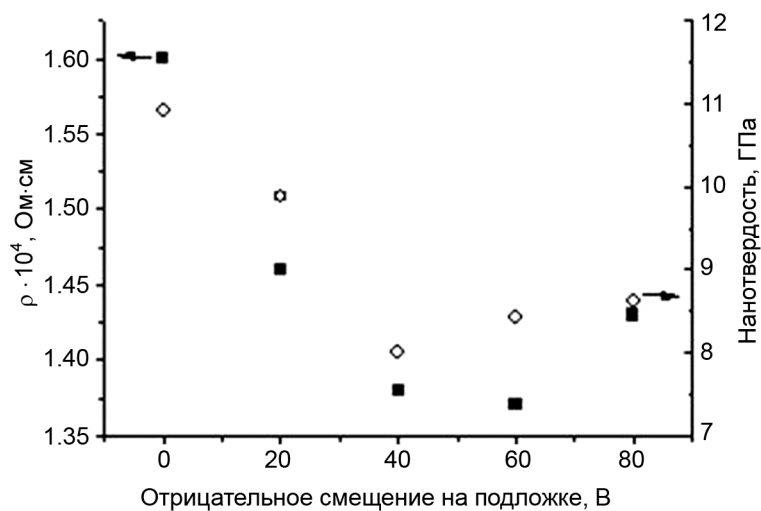


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления и нанотвёрдости танталовых плёнок от напряжения смещения на подложке

В нашем случае наблюдалось некоторое уменьшение удельного сопротивления танталовых плёнок при напряжении смещения -60 В, однако полного перехода к объёмно-центрированной кубической α -фазе тантала не происходило. На том же рисунке приведены значения нанотвёрдости танталовых плёнок в зависимости от величины напряжения смещения на подложке. Уменьше-

ние удельного сопротивления плёнок сопровождается снижением их твёрдости, что, по-видимому, связано с увеличением содержания α -фазы в плёнке тантала.

На рис. 4 приведены изображения поверхности танталовых плёнок на кремниевых подложках, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Танталовые плёнки были гладкие и обладали низкой шероховатостью. Среднеквадратичное значение шероховатости составляло 0.309 нм для плёнок, полученных на постоянном токе, 0.277 нм – для плёнок, полученных в сильноточном режиме, и 0.250 нм – в комбинированном режиме.

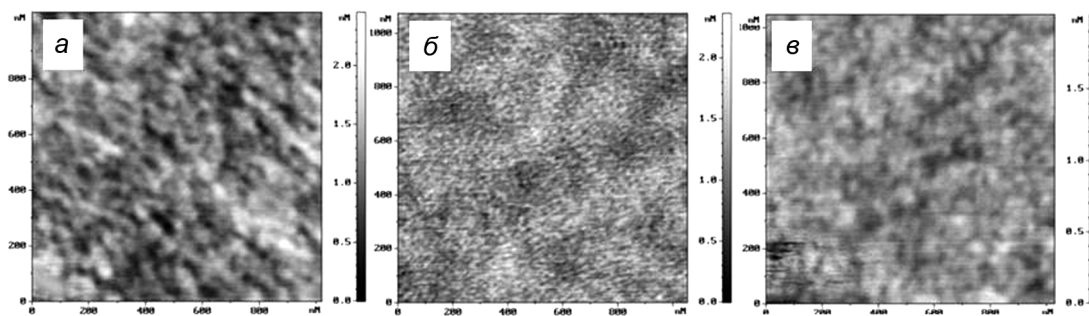


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности плёнок тантала, полученных в разных режимах магнетронного распыления: *а* – распыление на постоянном токе (DC); *б* – сильноточный режим (HIPIMS); *в* – комбинированный режим (HIPIMS+DC)

Предыдущие результаты авторов работы [6], можно объяснить, используя данные работы [3], в которой детально рассмотрены условия формирования фаз тантала на различных подложках на ранних стадиях осаждения тонких плёнок (до 10 нм). Авторы связывают образование α -фазы тантала в работе [6] с повышением температуры подложки до 140 °С в процессе нанесения плёнки, а не с режимом нанесения плёнки. В наших экспериментах температура подложек после нанесения плёнки тантала не превышала 50 °С.

Заключение

Методом магнетронного распыления получены тонкие плёнки тантала на металлических и кремниевых подложках. Показано, что в плёнках, полученных распылением мишени на постоянном токе, процентное содержание α -фазы тантала выше, чем в плёнках в сильноточном и комбинированном режимах. Измерения удельного сопротивления и твердости плёнок, полученных в сильноточном режиме, косвенно подтверждают увеличение содержания α -фазы при напряжении смещения на подложке –60 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catania P., Doyle J.P., and Cuomo J.J. // J. Vac. Sci. Technol. – 1992. – V. A 10. – P. 3318–3321.
2. Matson D.W., McClanahan E.D., Rice J.P., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2000. – V. 133–134. – P. 411–416.
3. Jonathan J., Colin I., Gregory Abadias, et al. // Acta Mater. – 2017. – V. 126. – P. 481–493.
4. Hallmann L. and Ulmer P. // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 282. – P. 1–6.
5. Kazuhide I., Toshikuni S., Takeo U., and Tadahiro O. // J. Vac. Sci. Technol. – 1997. – V. A 15. – P. 2627–2635.
6. Alami J., Eklund P., Andersson J.M., et al. // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – P. 3434–3438.
7. Leszek Gladczuk, Anamika Patel, Charanjeet Singh Paur, and Marek Sosnowski // Thin Solid Films. – 2004. – V. 467. – P. 150–157.

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Гренадёрв Александр Сергеевич, аспирант, e-mail: 1711sasha@mail.ru;

Захаров Александр Николаевич, к.т.н., науч. сотр., e-mail: zare17@yandex.ru;

Оскирко Владимир Олегович, к.т.н., науч. сотр., e-mail: oskirkovo@gmail.com;

Соловьёв Андрей Александрович, к.т.н., зав. лаб. прикладной электроники, e-mail: andrewsol@mail.ru;

Оскомов Константин Владимирович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: oskomov@lae.hcei.tsc.ru.

A.S. GRENADYOROV, V.O. OSKIRKO, A.N. ZAKHAROV, A.A. SOLOVYEV, K.V. OSKOMOV

PROPERTIES OF THIN FILMS OF TANTALUM DEPOSITED BY HIPIMS

The results of experiments on the deposit of thin films of tantalum on silicon and steel substrates by high power impulse magnetron sputtering are presented. The properties of the obtained tantalum films were compared with the properties of films obtained by direct current magnetron sputtering.

Keywords: *tantalum thin films, magnetron sputtering, resistivity.*

УДК 533.924, 537.525.5

Н.А. ПРОКОПЕНКО, О.В. КРЫСИНА, В.В. ШУГУРОВ

**СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ/КЕРАМИКА
ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

Проведён ряд экспериментов по нанесению многослойных металлокерамических покрытий оригинальным вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. В качестве металлического слоя выступал Ti, керамического – TiN. Переход от металлического слоя к керамическому производился посредством изменения параметров несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом. В ходе экспериментов были выявлены режимы синтеза многослойных (30 слоев) покрытий системы на основе титана и его нитридов с твердостью до 31 ГПа.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое плазменно-ассистированное осаждение, многослойные покрытия, источник газовой плазмы с комбинированным накаливаемым и полым катодом, титан, нитрид титана.

Введение

В современности, с увеличением сфер применения различных упрочняющих покрытий, растут и требования, предъявляемые к ним. Чтобы удовлетворить возросшие запросы, наряду с известными покрытиями, например TiN, TiAlN, TiCuN, стали применять многослойные покрытия, построенные по принципу металл/керамика [1, 2]. Данные покрытия обладают повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью в сравнении с однослойными покрытиями.

Одним из наиболее изученных и широко применяемых в промышленности покрытий, полученных ионно-плазменным методом, является нитрид титана (TiN). Покрытие из нитрида титана золотистого цвета может иметь твердость от 20 до 54 ГПа в зависимости от параметров его получения [3].

В настоящее время одним из основных методов получения многослойных покрытий является метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ). В КИБ-методе переход между слоями осуществляется изменением состава рабочей смеси газов, например от химически инертного Ag к реакционному газу N₂. В результате переход от металлического слоя к нитриднему может занимать до единиц секунд. Это снижает повторяемость толщины и состава получаемых покрытий.

Метод нанесения многослойных покрытий, применяемый в данной работе, позволяет избежать данного недостатка. В работе предложен малоинерционный вакуумно-дуговой метод плазменно-ассистированного напыления покрытий (ПАНП). Суть метода заключается в следующем: давление и состав рабочей смеси газов остаются постоянными, также не изменяется ток электродугового испарителя, изменяется ток дугового разряда источника газовой плазмы «ПИНК-П» с комбинированным накаливаемым и полым катодом. Это приводит к увеличению доли ионов азота в плазменном промежутке и, в свою очередь, к увеличению концентрации азота в покрытии.

Целью данной работы является синтез многослойных покрытий системы металл/керамика (Ti/TiN) и выявление влияния режимов вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения на структуру и свойства синтезируемых покрытий.

Методика проведения экспериментов

Эксперименты проводились на вакуумной ионно-плазменной установке «КВИНТА». Для нагрева образцов, финишной очистки и активации их поверхности использовался плазмогенератор на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом «ПИНК-П» [4]. Для нанесения покрытий применялся электродуговой испаритель «ДИ100» [5, 6]. В качестве распыляемого катода использовался титан марки ВТ1-0. Подложками для наносимых покрытий выступали твердый сплав ВК-8, молибден марки МЧ и полированный кремний.

Обрабатываемые образцы закреплялись на оснастке, которая располагалась на планетарно вращающихся сателлитах в центре вакуумной камеры. Происходила откачка камеры до $\sim 10^{-3}$ Па. После этого производилась финишная очистка и нагрев поверхности подложек в газоразрядной плазме плазмогенератора «ПИНК-П» при давлении 0.3 Па, отрицательном напряжении смещения

990 В и коэффициенте заполнения импульсов 50 %. Затем на образцы напылялись различные покрытия с помощью вакуумно-дугового испарителя «ДИ-100».

Начальным этапом исследовательской работы было определение оптимальных режимов нанесения покрытий, в результате были подобраны следующие параметры. Во время нанесения всех покрытий ток дугового испарителя составлял 130 А, давление в камере было равно 0.15 Па. Во время нанесения титановых плёнок напряжение смещения равнялось 35 В, тогда как при нанесении нитрида титана оно было 250 В.

При нанесении покрытий КИБ-методом ток разряда «ПИНК-П» был равен 0 А. Соотношение рабочих газов Ar/N_2 при напылении металлического покрытия составляло 1/0, керамического 5/95.

При нанесении покрытий ПАНП-методом, ток разряда «ПИНК-П» был равен 0 А во время нанесения металлического покрытия и 100 А – при напылении нитрида титана. При этом варьировался состав газовой смеси Ar/N_2 от 50/50 до 90/10 (или парциальное давление азота в смеси от 0.015 до 0.075 Па).

Для определения свойств, состава и скорости напыления наносимых покрытий предварительно были получены однослойные Ti- и TiN-покрытия толщиной 3 мкм. Завершающим этапом стало получение многослойных покрытий, общая толщина покрытия составила 3 мкм, толщина каждого слоя – 100 нм.

Для исследования свойств, структуры и состава покрытий использовались следующие методики и оборудование. Толщина покрытий измерялась методом калотест (Calotest CAT-S-0000). Для измерения микротвердости применялись твердомер PMT-3 ($P_n=500$ мН); нанотвердости, модуля Юнга, степени упругой деформации – нанотвердомер NanoTest 100 ($P_n=50, 100$ мН). Исследование структуры, фазового состояния и величины упругой деформации проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Морфологию поверхности и структуру поперечных сколов изучали с помощью микровизора металлографического $\mu\text{Vizo-MET-221}$ и сканирующих микроскопов Philips SEM-515 и Quanta 3D.

Результаты и их обсуждение

Было обнаружено, что однослойное покрытие, полученное при вакуумно-дуговом испарении титанового катода в чистом аргоне без плазменного ассистирования (без «ПИНК-П»), содержит только фазу $\alpha\text{-Ti}$. А покрытие, полученное в чистом азоте без использования «ПИНК-П», содержит две фазы: TiN (97.5 %) и $\alpha\text{-Ti}$ (2.5 %). Микротвердость таких однослойных покрытий на образцах из ВК-8 составила 8 и 21 ГПа соответственно. Многослойное покрытие (30 слоев), состоящее из чередующихся слоев Ti и TiN, толщиной 100 нм каждый, имело микро- и нанотвердость $\text{HV}_{0.5} = 15$ ГПа и $\text{HV}_{0.1} = 16$ ГПа соответственно.

Результаты исследований однослойных покрытий на основе Ti и TiN, сформированных в режиме с плазменным ассистированием с различным составом газовой смеси Ar/N_2 , приведены в табл. 1. Видно, что «металлическое» покрытие, полученное при парциальном давлении азота 0.045 Па, имеет не монофазный состав, так как 86 % объемной доли покрытия составляет фаза Ti_2N , остальные 14 % принадлежат $\alpha\text{-Ti}$. «Нитридное» покрытие, полученное в этой же смеси, но в режиме с плазменным ассистированием, содержит следующие фазы: TiN (86 %); $\alpha\text{-Ti}$ (11 %); Ti_2N (3 %). При уменьшении парциального давления азота в смеси до 0.015 Па качественно фазовый состав «металлического» покрытия не меняется (Ti_2N и $\alpha\text{-Ti}$), но увеличивается объемная доля альфа-титана в покрытии, до 22 % (табл. 1). «Нитридное» покрытие, сформированной в этой же смеси, имеет в составе только две составляющие фазы: TiN и $\alpha\text{-Ti}$ с объемной долей 74 и 26 % соответственно.

Микротвердость монослойных «металлических» покрытий, полученных в режиме с плазменным ассистированием, находится в диапазоне 13.5–18.0 ГПа в зависимости от парциального давления азота в газовой смеси. Такое высокое значение твердости титанового покрытия объясняется наличием твердой фазы Ti_2N . Микротвердость «нитридных» покрытий, полученных в режиме с плазменным ассистированием, находится в диапазоне 20.6–26.2 ГПа, что соответствует общепринятой твердости покрытий нитрида титана стехиометрического состава.

Таблица 1

Характеристики и фазовый состав однослойных покрытий на основе Ti и TiN

p_{N_2} , Па	Цвет		Твердость HV _{0.5} , ГПа		Фазовый состав	
	без «ПИНК-П»	с «ПИНК-П»	без «ПИНК-П»	с «ПИНК-П»	без «ПИНК-П»	с «ПИНК-П»
0.075	желто-серебристый	золотой	-	-	-	-
0.060	желто-серебристый	золотой	-	-	-	-
0.045	серебристый	золотой	13.50	20.60	Ti ₂ N (86 %); α -Ti (14 %)	TiN (86 %); α -Ti (11 %); Ti ₂ N (3 %)
0.030	серебристый	золотой	18.0	26.20	-	-
0.015	серебристый	серебристо-желтый	15.10	24.40	Ti ₂ N (78 %); α -Ti (22 %)	TiN (74 %); α -Ti (26 %)

Результаты измерения твердости многослойных покрытий на основе Ti и TiN, полученных в режиме с плазменным ассистированием, приведены в табл. 2. Микротвердость, измеренная при нагрузке на индентер 1 Н, увеличивается от 20.4 до 27.5 ГПа при уменьшении парциального давления азота от 0.045 до 0.015 Па. При нагрузке 0.5 Н наблюдается аналогичная тенденция: микротвердость увеличивается от 22.8 до 31.0 ГПа. Максимальная микротвердость была получена у покрытия, синтезированного в смеси Ag/N₂ с соотношением 90/10. Она наблюдается при $p_{N_2} = 0.015$ Па и составляет 31 ГПа.

Таблица 2

Твердость многослойных покрытий на основе Ti и TiN

p_{N_2} , Па	Твердость HV, ГПа			
	HV _{1.0}	HV _{0.5}	HV _{0.1}	HV _{0.05}
0.150	13.0	15.1	16.3	14.2
0.045	20.4	22.8	31.0	27.5
0.030	22.6	27.8	30.1	25.1
0.015	27.5	31.0	26.5	23.1

Нанотвердость многослойных покрытий была измерена при нагрузках 50 и 100 мН, характерные кривые нагрузки-разгрузки для них приведены на рис. 1, а и б соответственно. Нанотвердость многослойных покрытий, синтезированных в режиме плазменного ассистирования, находится в диапазоне 26.5–31.0 ГПа при нагрузке 100 мН и 23.1–27.5 ГПа при нагрузке 50 мН (табл. 2). Зна-

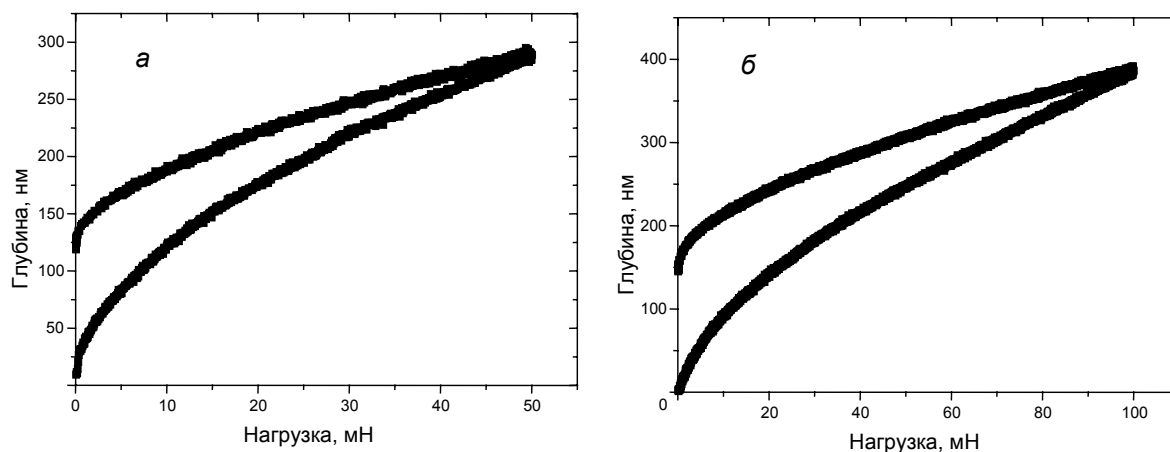


Рис. 1. Кривые нагрузки-разгрузки, полученные методом наноиндентации, для многослойного покрытия Ti/TiN, напыленного в режиме плазменного ассистирования при $p_{N_2} = 0.030$ Па: а – нагрузка 50 мН; б – 100 мН

чение модуля Юнга для этих покрытий находится в диапазоне 302–370 ГПа, т.е. индекс пластичности, характеризующий стабильность материала к упругой деформации разрушения, составил $H/E \approx 0.1$. Это говорит о хорошей износостойкости многослойных покрытий, синтезированных в режиме с плазменным ассистированием.

Как показали результаты исследований, полученные ПАНП-методом покрытия, где переход от металлического к нитриднему слою осуществлялся изменением параметров дугового разряда источника газовой плазмы с комбинированным накаливаем и полым катодом при постоянном давлении газовой смеси и постоянном токе разряда электродугового испарителя, обладают высокой твердостью (до 31 ГПа) и хорошим индексом пластичности, но не являются в пределах отдельного «металлического» или «нитридного» слоя монофазными. Для получения многослойных покрытий в режиме с плазменным ассистированием, где чередующиеся слои являются монофазными: металлический содержит α -Ti, а нитридный состоит из нитрида титана стехиометрического состава, и имеют резкую границу перехода от слоя к слою, требуется более низкое рабочее давление ($\sim 10^{-2}$ Па). Этого можно достичь при модернизации плазменного источника с комбинированным накаливаем и полым катодом, например, вводом в конструкцию дополнительного поджигающего электрода, для стабильного горения дугового разряда при низком рабочем давлении. Это требует дополнительных исследований и является целью дальнейших работ.

Заключение

Показана возможность синтеза многослойных покрытий на основе титана и его нитридов в смеси аргона и азота вакуумно-дуговым методом в режиме с плазменным ассистированием при постоянном давлении газовой смеси. Переход от «металлического» к «нитриднему» слою осуществлялся изменением параметров дугового разряда источника газовой плазмы с комбинированным накаливаем и полым катодом при постоянном давлении газа и постоянном токе разряда электродугового испарителя. Максимальная микротвердость покрытий на основе Ti и TiN, состоящих из 30 слоев и сформированных в режиме с плазменным ассистированием на образцах из твердого сплава ВК-8, составила 31 ГПа. Однако состав слоев не является монофазным, как в случае традиционного метода осаждения. При парциальном давлении азота в смеси от 0.015 до 0.045 Па, качественно фазовый состав «металлического» слоя – Ti_2N и α -Ti; «нитридный» слой имеет в составе основные фазы: TiN; α -Ti. Для получения многослойных покрытий в режиме с плазменным ассистированием, где чередующиеся слои являются монофазными, требуется понизить рабочее давление до $\sim 10^{-2}$ Па.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysin O.V., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2012. – V. 207. – P. 430–434.
2. Krysin O.V., Ivanov Yu.F., Goncharenko I.M., et al. // High Temperature Material Processes. – 2013. – V. 17(2–3). – P. 153–160.
3. Ivanov Yu.F., Krysin O.V., Petrikova E.A., et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 857. – P. 012013.
4. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2001. – Т. 44. – № 9. – С. 28–35.
5. Шугуров В.В., Коваль Н.Н., Прокопенко Н.А. // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/2. – С. 283–286.
6. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., et al. // Russ. J. General Chem. – 2015. – V. 85. – No. 5. – P. 1326–1338.

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 18.06.18.

Прокопенко Никита Андреевич, инженер ЛПЭЭ, e-mail: nick08_phantom@mail.ru;

Крысина Ольга Васильевна, к.т.н., науч. сотр. ЛПЭЭ;

Шугуров Владимир Викторович, мл. науч. сотр. ЛПЭЭ.

N.A. PROKOPENKO, O.V. KRYSSINA, V.V. SHUGUROV

SYNTHESIS OF MULTILAYER COATINGS OF THE METAL/CERAMIC SYSTEM BY VACUUM ARC METHOD WITH PLASMA ASSISTING

A number of experiments on the application of multilayer metal-ceramic coatings with an original vacuum-arc plasma-assisted method have been carried out. Ti is a metallic layer, TiN is a ceramic layer. The transition from the metallic layer to the ceramic layer was carried out by changing the parameters of the non-self-sustaining arc discharge with a combined heated and hollow cathode. During the experiments, the modes of synthesis of multilayer (30 layers) coatings of a system based on titanium and its nitrides with hardness up to 31 GPa were revealed.

Keywords: *vacuum arc plasma assisted deposition, multilayer coatings, source of a gas plasma with a combined heated and hollow cathode, titanium, titanium nitride.*

UDC 621.382.2

N.V. VOLKOV¹, N.I. KARGIN¹, S.P. TIMOSHENKOV², I.V. OLEYNIKOV¹, A.A. POLYANSKY¹, D.A. SAFONOV¹,
S.A. YASHIN¹, N.V. SYSOEVA¹

APPLICATION OF AN ION-ELECTRON TECHNOLOGY OF MODIFYING THE NEAR-SURFACE LAYERS OF A SILICON SUBSTRATE TO CREATE ELEMENTS OF MICRO MECHANICAL SYSTEMS

The possibilities of using the methods of ion modification of the silicon substrates and the ion raster microscopy as a treatment system to create the elements of microelectromechanical systems (MEMS) with characteristic sizes less than $1\ \mu\text{m}$ are considered in the paper. It is shown that the bombardment by a beam of He^+ and Ar^+ ions with a wide energy spectrum forms a modified layer, the thickness of which increases linearly with the radiation dose. In the silicon substrate alloyed by Be, Al, Ni, and Mo atoms, this method also allows creating layers at depths up to 50–100 nm using beams of He^+ and Ar^+ ions with a mean energy of 10 keV in the irradiation dose range of $(0.5\text{--}100)\cdot 10^{17}\ \text{ion/cm}^2$.

Keywords: ion, electron, beam, surface layer, silicon substrate, microelectromechanical system.

1. Introduction

The modern production technology of miniature precise mechanical systems on a silicon-based platform tends to transit to the creation of integrated devices on a crystal assembled into an evacuated housing. Integral sensors are manufactured using the integrated microelectromechanical system (iMEMS) technology that includes sensors themselves and circuits of signal amplification and control [1]. At that, MEMS nodes tend to be manufactured on a silicon substrate of small sizes with a minimum thickness of a single layer in the range of 0.1–10 μm . A typical scheme of the accelerometer with capacitive sensors of the position of the sensitive element (SE) and a photo of a MEMS product are shown in Fig. 1.

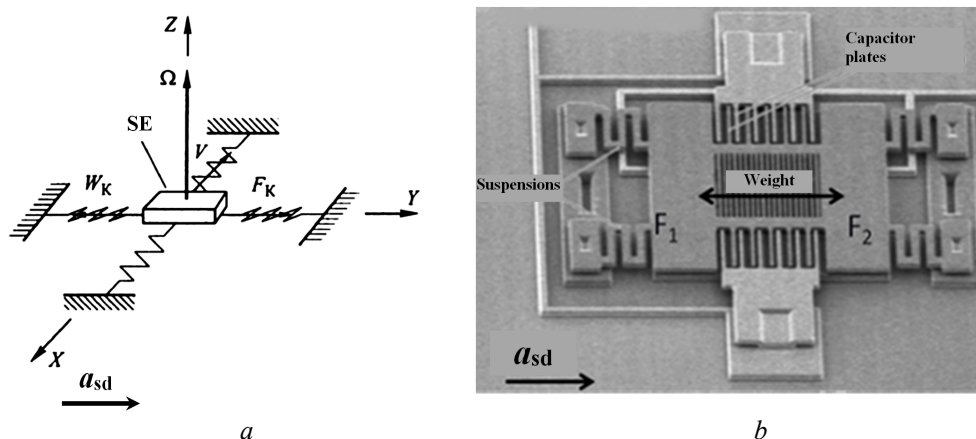


Fig. 1. A scheme of the three-axis accelerometer (a) manufactured using the MEMS technology and its photograph (b)

The present work shows the results of studying the possibility of applying the double beam technology (alignment of the electron and ion beams) to create MEMS precision elements with high-profile three-dimensional structures of medium complexity on silicon, of which the surface layer was preliminarily exposed to ion-beam treatment (modification). To adjust the electrophysical properties and improve the quality of milling during the manufacture of MEMS elements with sizes at the level of 0.1–1 μm , a method of irradiation by beams of He^+ and Ar^+ ions with mean energies and a wide energy spectrum [2], that provides a significant decrease of postradiation defects in the modified layer, was used. Spectral (RBS, SIMS) and optical methods were applied to estimate the state of the modified layers.

2. Irradiation conditions and materials

Ion modification was carried out with the use of an installation generating a beam of He^+ and Ar^+ ions with a Gaussian energy distribution of ions in the energy range $E = 4\text{--}13.7$ keV, at a mean energy $\langle E \rangle \approx 10$ keV [3]. He^+ and Ar^+ ions were directly implanted into the substrate targets of Si(110) to doses of 1×10^{18} ion/cm² at the beam current $j = 5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The near-surface layers of substrates were alloyed with Be, Al, Ni, and Mo atoms by ion mixing. The depth distribution profile of the implanted atoms of films was determined by two methods: by secondary ion mass spectrometry (SIMS) and with the help of the PHI-600 installation in which Ar^+ and O^+ ion beams with the energy $E = 4.6$ keV and Rutherford backscattering (RB) of fast ions (H^+ and He^+) with the initial ion energy $E = 1.6$ MeV were used. The depth error in determining the $C(x)$ dependence by the RB method did not exceed ± 5 nm, and it was less than ± 1 nm in the SIMS method. A change in the reflection spectrum of the optical radiation $R(\lambda)$ in the wavelength range of $0.2\text{--}1.4$ μm was used as a parameter to estimate the change in the state of the alloyed surface of Si substrates.

The double beam technology [4] was used at the FEI Versa 3D Dual Beam installation for the precision milling and the manufacture of MEMS elements under the following treatment parameters: the current of Ga^+ ions $i = 6\text{--}300$ pA, the accelerating voltage was 10, 20, and 30 kV, slope angles of the sample changed in the $0\text{--}52^\circ$ range, the residual gas pressure in the working chamber was less than $6 \cdot 10^{-5}$ Pa, and the actual instrumental resolution determined by ion and electron beams was 15–25 nm and 4–10 nm, respectively.

Fig. 2, *a* shows a photograph of a section of the silicon substrate after milling of rectangular grooves (Figs. 1, 2, 3, and 4) by an ion beam under various values of the accelerating voltage of 5, 10, 20, and 30 kV, respectively. As can be seen from the photograph, the best results on the quality of milling (compliance with the geometric parameters in the manufacture of grooves) are achieved with an accelerating voltage of 20 kV. In case of 30 kV, a decrease of sizes ($a \times l$) in depth is observed: at the surface level – 1×7 μm , at the bottom level of the groove – 0.7×6 μm . For the assessment of the manufacture quality of the simplest objects, for example, grooves, it is common to estimate the ratio of characteristic linear values: $v = h/a$ or $v = l/a$ or $v = l/h$, where a , l , and h are the width, the length, and the depth of the groove, respectively. The value of v is usually in the range of 10–100 rel. units.

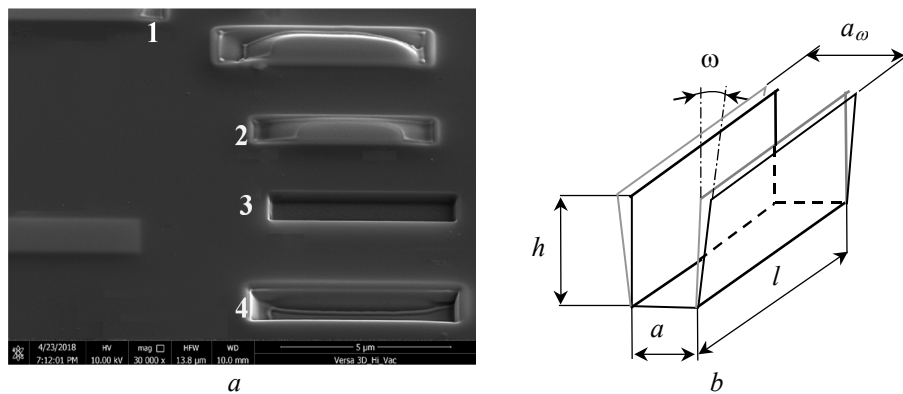


Fig. 2. A change in the specified geometric parameters at milling of the silicon substrate

The change in the geometric parameters because of the presence of uncontrolled processes (the effect of angular sputtering, self-sputtering, the temperature of the material in the treatment zone, chemical processes, etc.) can be estimated using the following formulas (Fig. 2*b*): the slope angle of the groove wall, which must be maintained at the lowest possible values, is $\omega = \arctg[(a_\omega - a)/2h]$ and the relative profile deviation is $v_\omega = 2h/(a_\omega - a)$.

3. Experimental results and their discussion

Implantation of He and Ar. The reconstructed Ar-distribution profiles $C(x)$ at various irradiation doses are shown in Fig. 3. As can be seen from the picture, the accumulation of Ar in Si varies with increasing the irradiation dose [5]. At the low irradiation dose (curves 1 and 2), the maximum concentration of Ar is close to the projective range ($R_p = 12$ nm at $E = 10$ keV) and it is $X_c = 10\text{--}20$ nm.

When the irradiation dose exceeds the value $\Phi = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (curves 3 and 4), the total content of the implanted Ar atoms decreases, presumably, due to the going out of the gas to the surface along the sinks [5–7]. It seems important that the position of X_m increases up to 90–100 nm with increasing the value of Φ . Similar dose dependences of $C(x)$ were obtained by implantation of He ions into Si. Table 1 summarizes the data of the change in the maximum concentration (X_c) and the maximum penetration depth (X_m) of He and Ar in Si.

Implantation of the film atoms in to the substrate. A typical distribution of implanted atoms of the film $C(x)$ in to the substrate is shown in Fig. 4 [5–8]. As can be seen from the picture for the case of implantation of Ni into Si, a significant penetration depth (X) of Ni atoms of 5–10 nm with an increase in the value of Φ is observed, i.e. it is 3–5 times higher both for the path of argon ions ($R_p = 3 \text{ nm}$) and for the primary knocked-on atoms of the Ni film. At that, the maximum penetration depth (X_m) of Ni atoms increases up to the values higher than 20–30 nm (curve 3). The position of the concentration maximum X_c with increasing the irradiation dose varies within the range of 5–15 nm, and the total content of implanted atoms decreases from 3 to 0.5 at. %.

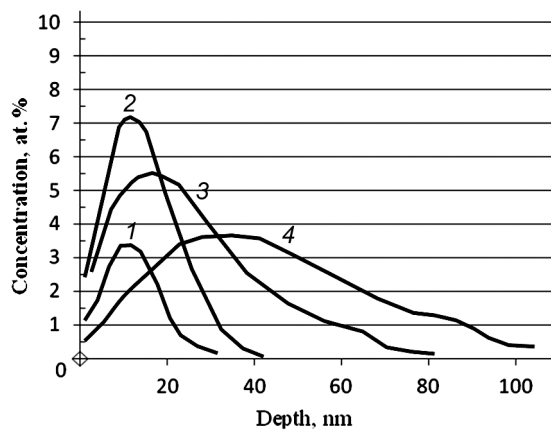


Fig. 3. The distribution of implanted Ar^+ ions in Si with a mean energy of 10 keV and at radiation doses of: 1 – $5.0 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$; 2 – $1.3 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$; 3 – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$; 4 – $1.4 \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^2$

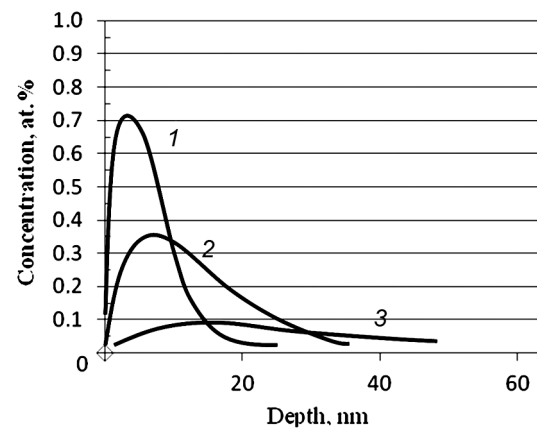


Fig. 4. The distribution of implanted Ni atoms in the Si substrate under irradiation by an Ar^+ ion beam with a mean energy of 10 keV and at irradiation doses of: 1 – $1.3 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$; 2 – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$; 3 – $1.4 \cdot 10^{18} \text{ ion/cm}^2$

Table 1 shows the values of X_c and X_m [5, 8] in case of the implantation of Be, Al, Ni, and Mo atoms into the Si substrates under irradiation by Ar^+ ions with a mean energy of 10 keV. A detailed analysis of the distribution $C(x)$ of implanted atoms shows that Be atoms are better implanted into the substrate (68 nm) compared to Al, Ni, and Mo atoms: 30, 25, and 26 nm, respectively [5, 6].

Table 1

The penetration depth of He^+ and Ar^+ ions, as well as the atoms of films in Si under irradiation by an ion beam with a mean energy of 10 keV

Implanted atom	Substrate	Irradiation dose $\cdot 10^{-17}, \text{ ion/cm}^2$	$X_c, \text{ nm}$	$X_m, \text{ nm}$
He	Si	0.5	3	33
		1.0	25	48
		5.0	31	63
		10.0	48	82
Ar	Si	0.5	7	23
		1.3	10	26
		7.0	26	42
		14.0	49	88
Be	Si	10.0	31	68
Al	Si	10.0	10	30
Ni	Si	10.0	9	25
Mo	Si	7.0	12	26

Change of the transmission spectrum. Fig. 5 shows the results of measuring the reflectance spectra of Si substrates in the following states: 0 – in the initial state, 2 and 3 – irradiated by Ar^+ ions with various doses, and 4 – alloyed by Be atoms with a concentration of up to 1 at. %. As can be seen from the presented dependences $R(\lambda)$, the ion irradiation and the alloying decrease the reflection coefficient due to an increase in the surface roughness and the accumulation of defects in the modified layer of the substrates [9, 10].

Fig. 6 presents a photograph of the substrate surface with milled grooves made by a Ga ion beam at the accelerating voltage of 20 kV. The depth of the grooves was specified from 0.3 to 2.4 μm with a width of 150 nm. As seen from the state of the structures obtained, an increase in the depth of milling leads to an increase in the width of the grooves near the surface by about 50 nm due to sputtering of the groove walls under the action of the reflected Ga atoms and knocked-on atoms of the substrate. At that, the wall boundary and the groove bottom are smooth (the edge rounding angle does not exceed 20 nm).

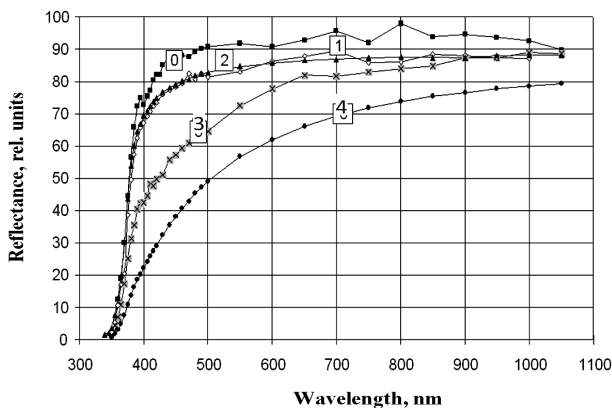


Fig. 5. A change in the reflectance spectrum of silicon samples under irradiation by Ar^+ ions and by implantation of Be atoms at the irradiation doses of samples of: 0 – in the initial state; 1 – $\Phi = 7.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; 2 – $\Phi = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; 3 – $\Phi = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$; 4 – atoms of Be, $\Phi = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

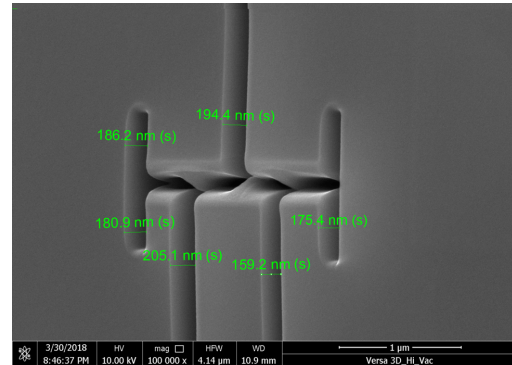


Fig. 6. An example of the formation of a three-dimensional structure as the basis for function MEMS elements on an ion-modified Si substrate (the depth and the width of grooves are 0.3–2.4 μm and 160–200 nm, respectively)

Conclusions

Thus, the experiments carried out with single-crystal Si substrates in the initial state, irradiated by He^+ and Ar^+ ions, exposed to surface alloying by Be, Al, Ni, and Mo atoms using ion mixing have shown that the best results in the accuracy of manufacturing "primitive" MEMS elements (grooves, tracks) with sizes up to 100 nm are achieved on Si substrates alloyed by Be atoms.

This can be explained by changing the physicomechanical properties of the near-surface layers due to a deeper penetration of Be atoms into the substrate (60–100 nm) in comparison with other implanted atoms and by a small atomic radius of Be atoms ($r_a = 0.113 \text{ nm}$) facilitating the migration of Be in the fields of compressive mechanical stresses arising in the modification zone.

REFERENCES

1. Kulikov K.V. and Lantsov V.N. Mikroelektromekhanicheskiye ustroystva sistem svyazi: ucheb. posobiye / Vladim. gos. un-t im. A.G. i N.G. Stoletovskh. – Vladimir: Izd-vo VIGU, 2014. – 96 p.
2. Volkov N.V. and Kalin B.A. // Poverkhnost'. – 2003. – No. 5. – P. 38–42.
3. Volkov N.V., Kalin B.A. // Sb.: Materialovedcheskiye voprosy atomnoy tekhniki. – M.: Energoatomizdat, 1991. – P. 64–67.
4. Tukmakov K.N. // Sb. trudov Molodyozhnoy nauchnoy shkoly po nanofotonike. Nanostructures: Physics and Technology. – Samara: SGU, 2012. – P. 10–13.
5. Sigmund P. and Gras-Marti A. // J. Nucl. Instrum Methods. – 1980. – V. 168. – P. 389–394.
6. Kirsanov V.V. // VANT. Ser.: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye. – 1984. – Iss. 1(28). – P. 35–45.
7. Komarov F.F. Ionnyaya implantatsiya v metally. – M.: Metallurgiya, 1990. – 216 p.
8. Kalin B.A., Altuhov A.A., Gladkov V.P., et al. // 12th Int. Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. – Tomsk: TPU, 2003. – P. 40–44.

9. Oleynikov I.V., Kalin B.A., Volkov N.V., et al. // *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya*. – 2006. – No. 10. – P. 5–10.
10. Volkov N.V., Oleynikov I.V., and Anan'yeva E.A. // *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya*. – 2011. – No. 3. – P. 35–39.

¹ National Research Nuclear University MEPhI

Article submitted June 18, 2018

(Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

² National Research University of Electronic Technology (MIET),
Zelenograd, Russia

Volkov Nikolay Viktorovich, D.Sc., Associate Professor of the Department of Materials Science, e-mail: nvvolkov@mail.ru;
Kargin Nikolay Ivanovich, D.Sc., Professor, Head of the Institute of Nanoengineering in Electronics, Spintronics and Photonics;
Timoshenkov Sergey Petrovich, D.Sc., Professor, Director of the Institute of Nano- and Microsystem Technology;
Oleynikov Igor Vladimirovich, Research Fellow of the Department of Materials Science;
Polyansky Arkady Aleksandrovich, Senior Lecturer of the Division of Nuclear Physics and Technologies;
Safonov Dmitriy Andreevich, Postgraduate of the Department of Materials Science;
Yashin Aleksandr Sergeevich, Postgraduate of the Department of Materials Science;
Sysoeva Nadezhda Viktorovna, Research Fellow of the Department of Materials Science.

УДК 538.9, 54.057

А.Ж. КАЙНАРБАЙ, Б. АБДРАМАН, Т.Н. НУРАХМЕТОВ, Д.Х. ДАУРЕНБЕКОВ, Ж.М. САЛИХОДЖА,
А.А. ЖУНУСБЕКОВ, Б.Н. ЮСУПБЕКОВА, К.Н. БАЛАБЕКОВ

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/CdS КАК «LUMINESCENT DOWN-CONVERTERS» ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК*

Разработан и исследован люминесцентный преобразователь на основе коллоидных квантовых точек полупроводников CdSe/CdS, роль которых сводится к трансформации падающего на лицевую поверхность солнечного элемента солнечного излучения, посредством переизлучения в красное и инфракрасное излучение. Люминесцентный преобразователь представляет собой тонкую пленку толщиной 30 мкм. Применение люминесцентного преобразователя приводит к увеличению КПД, улучшению фотоэлектрических параметров, действующих кремниевых фотоэлектрических преобразователей. Степень увеличения эффективности и улучшение других электрических параметров солнечного элемента зависит от количества наносимых слоев.

Ключевые слова: эффективность преобразования, солнечный элемент, трансформация, люминесцентный материал, квантовые точки, ядро – оболочка.

Введение

Как известно, существующие кремниевые солнечные элементы обладают небольшой эффективностью преобразования энергии солнечного излучения в электрическую равной 10–12 %. Низкие значения этого параметра обусловлены физическими свойствами используемого полупроводникового материала, который предполагает эффективное использование малого интервала длин волн 660–1100 нм для трансформации. Современные исследования по увеличению столь важного параметра в основном сконцентрированы в следующих направлениях. Увеличение эффективности преобразования солнечных ячеек становится возможным благодаря пассивации поверхностных дефектов кристаллического кремния [1]. Использование тонких слоев наночастиц, которые трансформируют спектр оптического поглощения [2, 3]. Реализация «*luminescent down-conversion*» (LDC), т.е. трансформации высокоэнергетической части солнечного излучения (СИ) при взаимодействии с пленкой, в результате которого наночастицы будут люминесцировать в низкоэнергетической области спектра. В работе [4] показано, что тонкая пленка, содержащая наночастицы кремния диаметрами 1 и 2.85 нм, при нанесении на лицевую поверхность солнечного элемента (СЭ) увеличивает ее эффективность преобразования света в ультрафиолетовой и синей областях спектра на 60 %. Замечено также увеличение напряжения холостого хода, мощности и эффективности преобразования в области видимого диапазона света на 10 % при использовании нанокремния диаметром 1 нм и на 3 % в случае 2.85 нм. Авторами [5] обнаружено увеличение эффективности преобразования для УФ-диапазона спектра на 60–70 %, для видимого диапазона – на 7–13 %. В [6] показано увеличение КПД кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на 12 % относительно первоначальной величины после нанесения пленки толщиной 400 нм из наночастиц кремния. Такое увеличение связано с двумя факторами: пассивацией поверхностных состояний и существенным уменьшением отражения света от поверхности ячейки. Кроме частиц нанокремния используются также коллоидные квантовые точки (КТ) полупроводников, например CdSe [7], CdTe [8], CdSe/CdS/ZnS [9], использование которых показывает весьма обнадеживающие результаты.

Проведение собственных исследований [10], а также литературный обзор существующих работ показал, что СЭ с LDC-слоями могут обеспечить улучшение электрических показателей СЭ. Однако увеличение КПД остается слабым из-за низкого квантового выхода люминесценции КТ. Следовательно, синтез высококачественных КТ является ключевой проблемой для повышения эффективности фотоэлектрических устройств с помощью LDC-слоев [9]. В настоящей работе по-

* Работа выполнена в рамках проекта ИРН AP05131725 «Люминесцентные преобразователи солнечного излучения на основе квантовых точек полупроводников для увеличения КПД действующих кремниевых солнечных элементов» Комитета науки МОН РК за 2018 г.

казана возможность увеличения эффективности преобразования ФЭП при нанесении на ее лицевую поверхность тонкой полимерной пленки, содержащей люминесцирующие КТ CdSe/CdS.

Методика эксперимента

В представленной работе исследовались солнечные элементы промышленного производства из пластин поликристаллического кремния. Для измерения электрических параметров фрагментов СЭ выбраны стандартные условия: температура ячеек 25 °С, при 1.5 АМ (Солнце находится под углом 45° к горизонту). Для формирования люминесцентных пленок использовались КТ CdSe/CdS. Ядра КТ получены модифицированным методом импульсной нуклеации, приведенным в работах [11–13]. Средний диаметр ядер наночастиц, определенный из спектров оптического поглощения, составлял 4.45 нм. Для наращивания оболочки из широкозонного полупроводника CdS использован метод последовательного добавления рассчитанного объема прекурсоров оболочки [14, 15]. Наночастицы обладают яркой фотолюминесценцией в красной области с квантовым выходом 8 %. Спектры люминесценции и возбуждения образцов КТ CdSe/CdS при комнатной температуре показаны на рис. 1. Люминесцентные пленки (ЛП) наносились на лицевую поверхность СЭ методом спин-коутинга зольей КТ CdSe/CdS однородно размешанных в полиметилметакрилате с последующим высушиванием на воздухе. Опционально толщина пленок варьировалась, повторным нанесением раствора КТ после высыхания предыдущего слоя. Средняя толщина пленки составляет 30 мкм. Концентрация КТ в ЛП является оптимальной, поскольку позволяет получить максимальную интегральную интенсивность люминесценции без потери прозрачности матрицы, необходимость сохранения прозрачности является важным фактором, который влияет на эффективность преобразования солнечного излучения. Однако количество слоев, наносимых на СЭ, не превышал трех, несмотря на большую интенсивность четырех слоев. Замечено, что падение прозрачности слоев ЛП неизменно приводит к падению выходной мощности СЭ. В качестве светового источника использовался солнечный симулятор SolAAA. Для регистрации вольт-амперных характеристик СЭ использовалась установка, состоящая из вольтметра Keithley 2400, платформы держателя пластин с температурным контролем PVIV-TC-VAC, теплообменника PVIV-CHILLER и др. Прохождение света через люминесцентные пленки, нанесенные на лицевую поверхность СЭ, моделировались посредством измерения спектров пропускания через аналогичные пленки, нанесенные на тонкие покровные стекла.

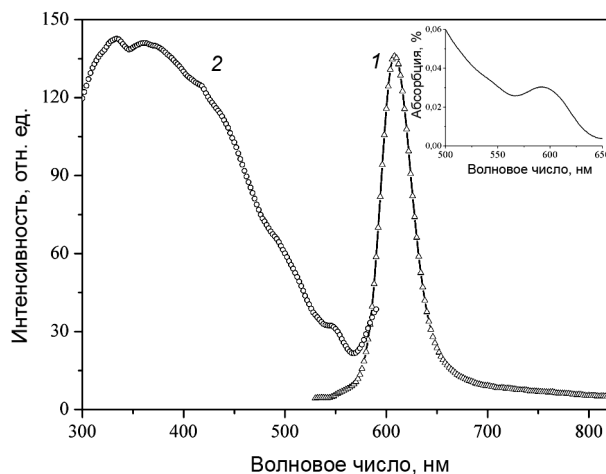


Рис. 1. Спектры люминесценции (1) и возбуждения (2) образцов КТ CdSe/CdS. На вставке – спектр оптического поглощения КТ

Результаты и обсуждение

Для изучения электрических параметров (ЭП) использован фрагмент СЭ с лицевой площадью 6.4 см². ЭП измерены до и после нанесения на лицевую поверхность СЭ первого, второго, третьего и четвертого слоя ЛП, содержащей КТ CdSe/CdS. ЭП СЭ определялись из вольт-амперных характеристик, интегральных по спектру излучения, освещающего его лицевую поверхность. В таблице приведены значения стандартных ЭП, таких, как напряжение разомкнутой цепи (V_{oc}), ток коротко-

го замыкания (I_{sc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), максимальный ток (I_{max}), максимальное напряжение (V_{max}), максимальная мощность (P_{max}), фактор заполнения (FF), эффективность преобразования (η). Как видно из таблицы, при нанесении первого слоя ЛП наблюдается ухудшение электрических показателей относительно исходных значений. Однако при нанесении второго слоя заметно увеличение η , при нанесении третьего слоя увеличение η достигает максимума. На рис. 2, а при-

Электрические параметры фрагмента ФЭП

СЭ	V_{oc} , мВ	I_{sc} , мА	J_{sc} мА/см ²	I_{max} , мА	V_{max} , мВ	P_{max} , мВт	FF	η
Исходный	482.09	49.07	7.57	41.01	385.50	15.81	66.84	11.35
Покрыт 1 слоем полимера	484.55	49.07	7.57	40.88	382.21	15.62	65.72	11.22
Покрыт 1 слоем ЛП	492.40	48.27	7.45	39.82	392.94	15.64	65.83	11.24
Покрыт 2 слоями ЛП	484.10	41.86	6.46	38.27	498.35	19.07	94.11	13.70
Покрыт 3 слоями ЛП	497.86	44.49	6.87	39.16	516.66	20.36	91.34	14.53
Покрыт 4 слоями ЛП	525.46	0.050	0.008	0.020	250.30	0.005	16.88	0.003

ведены вольт-амперные характеристики измеренные для первых трех случаев, указанных в таблице (чтобы не загромождать график), а также приведены значения мощности, выделяемой в нагрузку, в зависимости от напряжения на фрагменте (кривые 1', 2', 3'). Для сравнения результатов экспериментов СЭ покрывались полимером, не содержащим КТ.

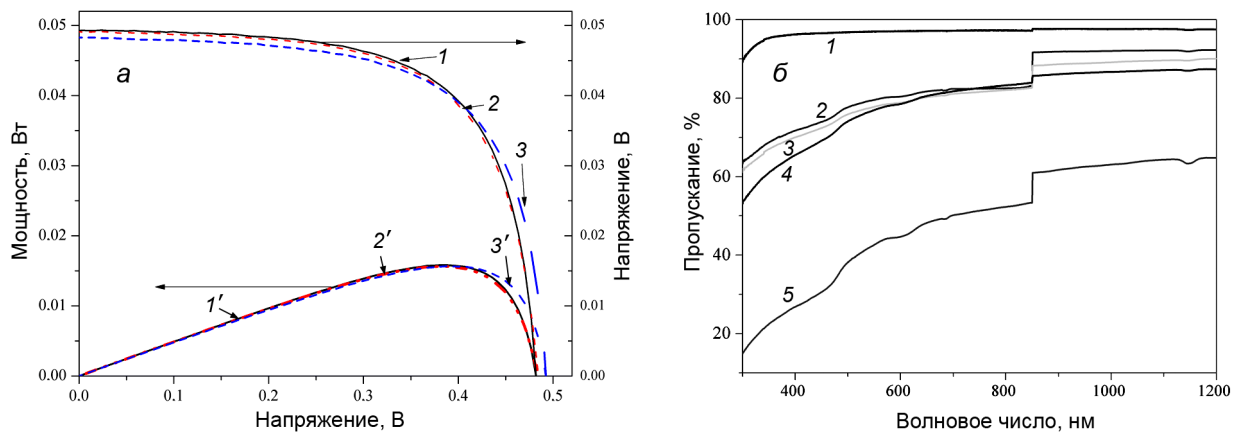


Рис. 2. Графики зависимости величин ЭП от количества наносимых слоев (а), спектры пропускания люминесцентного покрытия (б)

Как видно из рисунка, при нанесении первых трех слоев эффективность преобразования возрастает с 11.35 до 14.53 %, а нанесение четвертого слоя, когда общая толщина ЛП становится больше 150 мкм, приводит к значительному ухудшению. Аналогичная картина наблюдается для выделяемой мощности. Поскольку свет, отраженный от лицевой поверхности, уменьшает его эффективность, основной задачей покрытия является уменьшение такого отражения [6].

Причина этого кроется в резком уменьшении оптической прозрачности люминесцентного покрытия, приводящем к уменьшению проникающего светового потока несмотря на увеличение интенсивности люминесценции ЛП, а также к увеличению реабсорбции излучения КТ (рис. 2). Таким образом, нанесение на СЭ ЛП увеличивает эффективность преобразования на 27.2 % относительно первоначального значения при нанесении третьего слоя. По нашему мнению, совпадение полосы люминесценции и полосы спектральной чувствительности солнечной ячейки должно обеспечивать увеличение η для СЭ (рис. 3, б). На рис. 3, а показано схематичное изображение люминесцентного покрытия, нанесенного на лицевую поверхность ФЭП [16]. Поглощение высокоэнергетического СИ, а также отраженное от поверхности ФЭП излучение возбуждают содержащиеся в нем квантовые точки. После акта возбуждения квантовые точки люминесцируют в области, соответствующей максимуму спектральной чувствительности ФЭП, тем самым генерируя дополнительные электрон-дырочные пары, приводящие к увеличению выходной мощности, тока, напряжения и др. ЛП, оставаясь прозрачной в широкой области спектра, не препятствует достижению СИ поверхности ФЭП, кроме того, дополнительно создает поток излучения за счет люми-

несценции КТ. Таким образом, увеличение эффективности преобразования солнечной ячейки обеспечивается трансформацией излучения, что соответствует первой причине увеличения КПД СЭ. Вторая причина заключается, по нашему мнению, в следующем эффекте. Поскольку свет, отраженный от лицевой поверхности СЭ уменьшает его эффективность, одной из основных задач люминесцентного слоя является уменьшения степени его отражения. На том же рис. 3, б приведены спектры диффузного отражения исходной СЭ и покрытого одинарным, тройным слоем ЛП.

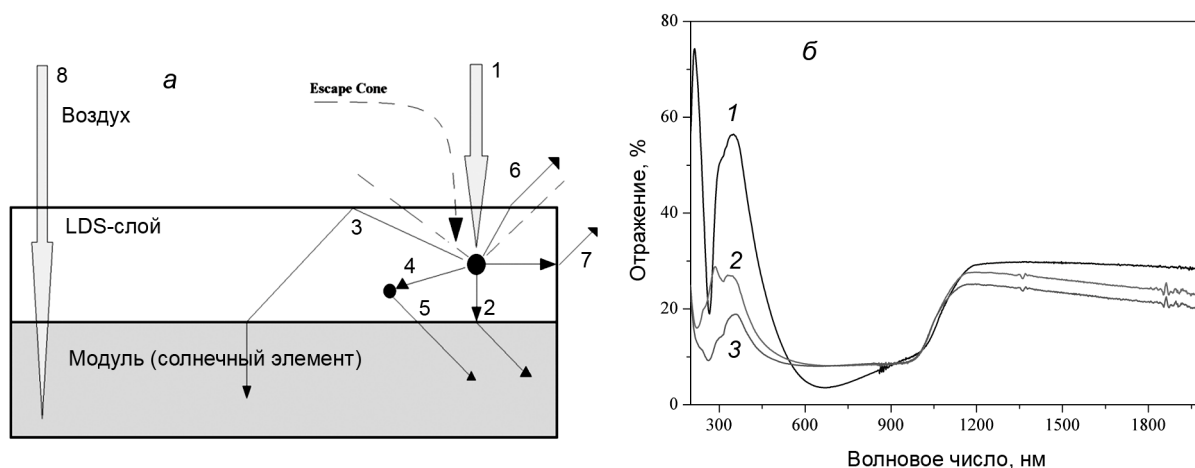


Рис. 3. Схематичное изображение пленки, нанесенной на лицевую поверхность СЭ [16] (а), спектры оптического диффузного отражения солнечной ячейки до и после нанесения пленки (б)

Из приведенных спектров следует, что при нанесении ЛП, содержащей КТ, на лицевую поверхность исходного СЭ (кривая 1) одного слоя (кривая 2), трех слоев (кривая 3) отражение уменьшается до 27 % (для 1-го слоя), до 17 % (для 3-го слоя) в ультрафиолетовой области 300–450 нм, и незначительно в ближней инфракрасной области спектра 1000–2000 нм.

Спад отражения в ультрафиолетовой части от СЭ с нанесенными люминесцентными покрытиями можно объяснить поглощением квантовых точек с последующим переизлучением. Максимум спектра возбуждения люминесценции квантовых точек приходится на УФ-область спектра (см. рис. 1). Замечено, что люминесцентное покрытие не искажает контур полосы отражения. Таким образом, изучение спектров диффузного отражения от лицевой поверхности солнечной ячейки выявило, что второй причиной увеличения эффективности ее преобразования является значительное уменьшение отражения падающего излучения от ее поверхности в ультрафиолетовой области спектра 300–450 нм при нанесении люминесцентной пленки, содержащей квантовые точки полупроводников.

Заключение

Нанесение люминесцентного покрытия, содержащего квантовые точки CdSe/CdS, ведет к увеличению эффективности преобразования кремниевых фотоэлектрических преобразователей примерно на 27.2 % относительно первоначальных значений. Установлено существование двух механизмов, обеспечивающих данный эффект: “down-conversion” и уменьшение отражения солнечного излучения от лицевой поверхности солнечной ячейки при нанесении люминесцентного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. – М.: Физматлит, 2011. – 648 с.
2. Барышникова К.В., Петров М.И., Бабишева В.Е. и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15. – № 5. – С. 767–774.
3. Cortes-Juan F., Chaverri Ramos C., Connolly J.P., et al. // J. Renewable and Sustainable Energy. – 2013. – V. 5. – P. 033116.
4. Stupca M., Alsalihi M., Al Saud T., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 063107 (3 p.).
5. Nayfeh M.N. and Militas L. // Nanosilicon / ed. by V. Kumar. – Elsevier Ltd., 2008. – Ch. 1. – P. 1–78.
6. Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Звероловлев В.М. и др. // ФТП. – 2014. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 375–383.

7. van Sark W.G.J.H.M., Meijerink A., Schropp R., et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cell. – 2005. – V. 87. – P. 395.
8. Pelayo E., Zazueta A., Lopez R., et al. // Mater. Renew. Sustain. Energy. – 2016. – V. 5. – P. 5.
9. Xuan T.-T., Liu J.-Q., Li H.L., et al. // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 7673–7678.
10. Kainarbay A.Z., Nurakhmetov T.N., Daurenbekov D.K., et al. // Optics. – 2018. – V. 169. – P. 341–347.
11. De Mello Donega C., Hickey S.G., Wuister S.F., et al. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 489–496.
12. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., et al. // Nano Lett. – 2001. – V. 1. – No. 4. – P. 207–211.
13. Qu L. and Peng X. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – P. 2049–2055.
14. Reiss P., Protiere M., and Li L. // Small. – 2009. – V. 5. – No. 2. – P. 154–168.
15. Chaudhuri R.G. and Paria S. // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – P. 2373–2433.
16. Klampaftis E., Ross D., McIntosh K.R., and Richards B.S. // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2009. – V. 93. – P. 1182–1194.

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
г. Астана, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 18.06.18.

Кайнарбай Асет, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: Kainarbai_azh@enu.kz;

Абдраман Балгын, магистрант 1 курса;

Нурахметов Турлыбек Нурахметович, д.ф.-м.н., профессор;

Дауренбеков Дулат, Ph.D.;

Салиходжа Жусупбек, к.ф.-м.н., доцент;

Жунусбеков Амангельды, к.ф.-м.н., доцент;

Юсупбекова Багила, магистр, старший преподаватель;

Балабеков Кайыржан, к.ф.-м.н., доцент.

*A.Z. KAINARBAY, B. ABDAMAN, T.N. NURAKHMETOV, D.K. DAURENBEKOV, Z.M. SALIKHODZHA,
A.A. ZHUNUSBKOV, YUSSUPBEKOVA, K.N. BALABEKOV*

SEMICONDUCTOR QUANDUM DOTS CdSe/CdS AS «LUMINESCENT DOWN-CONVERTERS» FOR SILICON SOLAR CELLS

A luminescent converter based on colloidal quantum dots of semiconductors CdSe/CdS was developed and investigated, whose role is reduced to the transformation of solar radiation by reradiation into red and near infrared radiation. The luminescent converter or luminescent down shifters is a thin film 30 μm thick. The luminescent converter is a polymer matrix contained quantum dots CdSe/CdS. The use of a luminescent converter leads to an increase in the efficiency, improvement of the photovoltaic parameters of silicon solar cells. Increasing the efficiency and improving other electrical parameters of the solar cell depends on the number of layers deposited.

Keywords: solar cell efficiency, luminescent down-converters, luminescent materials, quantum dot, core-shell.