

**ОБЛАДНАННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НА ОСНОВІ ВАКУУМНОГО
ВИПАРОВУВАННЯ АНОДА**

Наведено конструкцію та основні характеристики двох плазмохімічних реакторів. Описано роботу обладнання в різних режимах термокатада, з використанням магнітного поля й без нього, та з різними матеріалами і формою анода. Це дає можливість використовувати плазмохімічні реактори для різних технологій.

Стан проблеми. Плазмохімічна обробка поверхні в промисловості частіше за все проводиться в реакторах із височастотним збудженням плазми. Таке обладнання набуло широкого поширення перш за все через можливість плазмохімічного травлення. Для осадження плівок, які синтезуються за допомогою плазми, використовуються такі ж реактори. Проте для того, щоб плівка була однорідною, а процес продуктивним, потрібно застосувати підкладкотримачі спеціальної форми і створити плазму, що вимагає врахування багатьох факторів. У цьому випадку технологія безпосередньо пов'язана з формою підкладки. Тому на практиці плазмохімічне осадження відбувається на відносно малі плоскі деталі. Збуджувати плазму в розрідженому газі можна не тільки дорогими ВЧ-генераторами, але й простішими джерелами електроенергії. Це – джерела постійного струму, які, окрім ціни, мають перевагу в простоті обслуговування. Поєднуючи переваги іонного нанесення плівок і одночасного синтезу твердих речовин, які дають низький коефіцієнт тертя, можна осаджувати плівки і покриття, що використовуються в машинобудуванні. Мова йде про деталі, які під час тертя повинні щільно прилягати своїми поверхнями, тобто прецизійні деталі (наприклад плунжерні пари вакуумних або паливних насосів високого тиску).

Аналіз досліджень і публікацій. Плазмохімічні реактори на основі тліючого розряду були першими серед тих, в яких використовувались джерела постійного струму [1]. Однак продуктивність таких реакторів невисока, тому що обмежується силою струму газового розряду. В зв'язку з цим більш перспективним виглядає дуговий розряд.

Вакуумно-дуговий розряд із катодними плямами дає значну крапельну фазу в потоці плазми. Реактори на базі цього розряду не забезпечують достатню однорідність плівки. Тому ми не розглядаємо таке обладнання.

Існують два можливі дугові розряди у вакуумі, які можуть забезпечити синтез однорідної плівки: 1) розряд з катодом, який випаровується; 2) розряд з анодом, який випаровується. Спочатку дослідження проводились із використанням випаровування робочого матеріалу з катода [2]. Однак для багатьох технологій суттєвим недоліком є те, що катод, який є джерелом пари металу, повинен також випускати термоелектрони. А оптимальні умови для випаровування і термоемісії суттєво відрізняються. Поєднати їх для катода, що випаровує потрібні для технології метали, неможливо. Тому перспективними є плазмохімічні реактори на основі вакуумного дугового розряду з анодом, який рівномірно випаровується [3].

Постановка завдання. Синтез твердих сполук типу карбідів і нітридів продуктивно відбувається при високій енергії іонів, які вступають у хімічні реакції. Крім того, іони з плазми активують поверхню підкладки. При цьому відбувається виділення засмічення, порушення періодичної структури кристала і морфології тонкого поверхневого шару, поява в поверхневому шарі нових хімічних функціональних груп, зміна мікрорельєфу поверхні, що сприяє підвищенню адгезії плівки. Для активації поверхні теж потрібна висока енергія іонів у плазмі з компенсованим зарядом. Таку можливість дають прискорювачі плазми на основі вакуумного дугового розряду з розжареним катодом, які досліджувались нами [4, 5]. У цьому випадку плазма утворюється з матеріалу анода, який перейшов у пару. Напуск газу дає сполуку для синтезу, а також розширює об'єм плазми та змінює інші її параметри. Наша мета полягала в тому, щоб поєднати джерело іонів металу, яке має працювати в режимі прискорювача плазми, з напуском газу для створення плазмохімічного реактора.

Основні наукові результати. Нами розроблено кілька способів подачі робочого газу в простір електричного розряду. Два з них описані нижче: подача за допомогою кільця з радіальними отворами, що охоплює потік плазми матеріалу анода біля підкладки, і подача за допомогою сопла, розташованого поблизу анода так, щоб потік хімічно активного газу охоплював підкладку. Одночасно підкладка бомбардується іонами робочої речовини, що випаровується з анода. Газ, що напускається, істотно впливає на умови стаціонарного горіння електричного розряду в прискорювачі, умови випаровування, іонізації й конденсації матеріалу анода.

Конструктивні схеми пристроїв і системи їх електроживлення показані на рис. 1. Дослідження проводилися на двох типах реакторів: речовина, що випаровується, або завантажувалася у тигель-анод 1

(рис. 1, а), який охолоджувався водою, або подавалася до катода у вигляді прутка 1 (рис. 1, б) і випаровувалася електронами з термокатода 3. При досягненні тиску пари робочої речовини над розплавом $P^* \approx 1$ Па між анодом 1 і катодом 3 загорявся електричний розряд. Коефіцієнт іонізації α плазми в потоці міг збільшуватися шляхом накладання на розрядний проміжок магнітного поля соленоїда 4 з індукцією $B = 0 \div 0,06$ Тл і радіального електричного поля циліндра 5 діаметром 80 мм і висотою 100 мм. Над циліндром 5 розташовувалося заземлене кільце напуску газу 6 (рис. 1, а), або сопло Лавалю 6 (рис. 1, б), що були джерелами робочого хімічно активного газу в процесі синтезу плівки на підкладкотримачі з підкладкою 7. Перед процесом синтезу плівки (при відключеній напрузі між катодом і анодом) в розрядний проміжок міг подаватися інертний газ (аргон). Тим самим здійснювалося попереднє очищення підкладки іонами інертного газу. Граничний вакуум установки з включеними азотними пастками становив $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Діаметр дротового вольфрамового кільця катода безпосереднього розжарення становив 10 мм, діаметр дроту – 0,5...1,0 мм. Відстань анод-підкладка $L = 140 \dots 160$ мм. Основні результати наведені для титану й азоту як робочих речовин, інші випадки спеціально обумовлені.

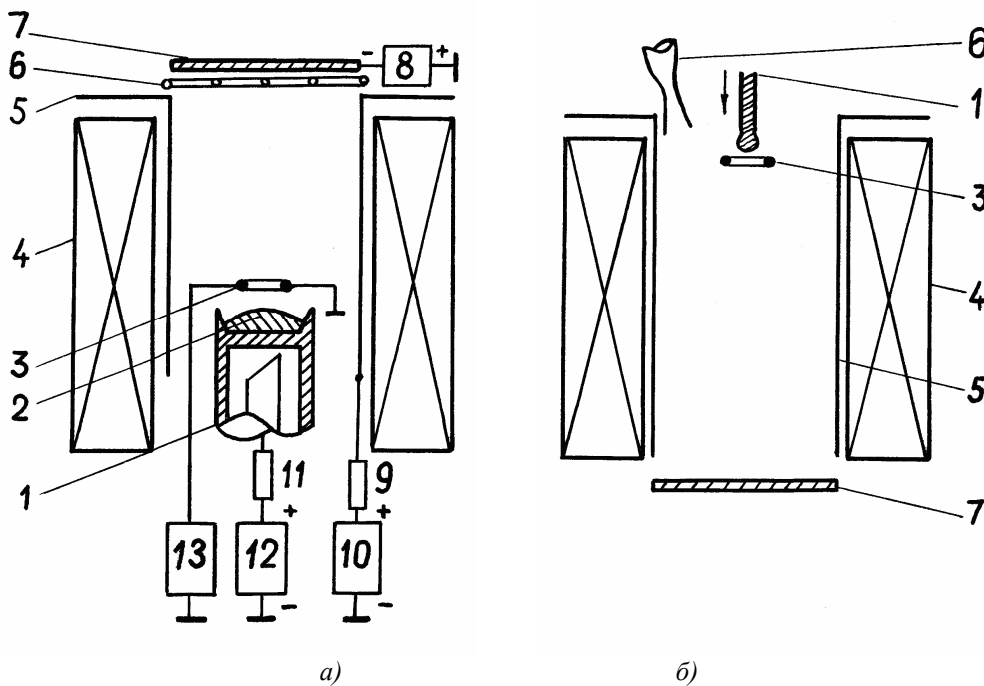


Рис. 1. Принципові схеми плазмохімічних реакторів:
 а) – водоохолоджений анод; б) – теплоізолюваний анод.
 1 – анод; 2 – робоча речовина; 3 – катод; 4 – соленоїд; 5 – циліндр; 6 – натікач газу;
 7 – підкладка (колектор іонів); 8, 10, 12, 13 – джерела електроживлення;
 9, 11 – обмежувальні опори.
 Стрілкою показаний напрям подачі прутка робочої речовини анода

Типова вольт-амперна характеристика діодного розряду з анодом, що випаровується у вакуумі, показана на рис. 2, а (крива 1). Вона відповідає вільному режиму роботи катода з негативним об'ємним зарядом біля поверхні вольфраму й описується аналітичним виразом [6]:

$$I_a U_a = W_a^* \approx \text{const}, \tag{1}$$

де I_a – розрядний струм, U_a – розрядна напруга, W_a^* – потужність, при якій відбувалося запалювання електричного розряду, коли $P^* \approx 1$ Па. Подача робочого газу в розрядний проміжок спочатку збільшувала U_a (крива 2), оскільки потенціал іонізації газу вище потенціалу іонізації металу.

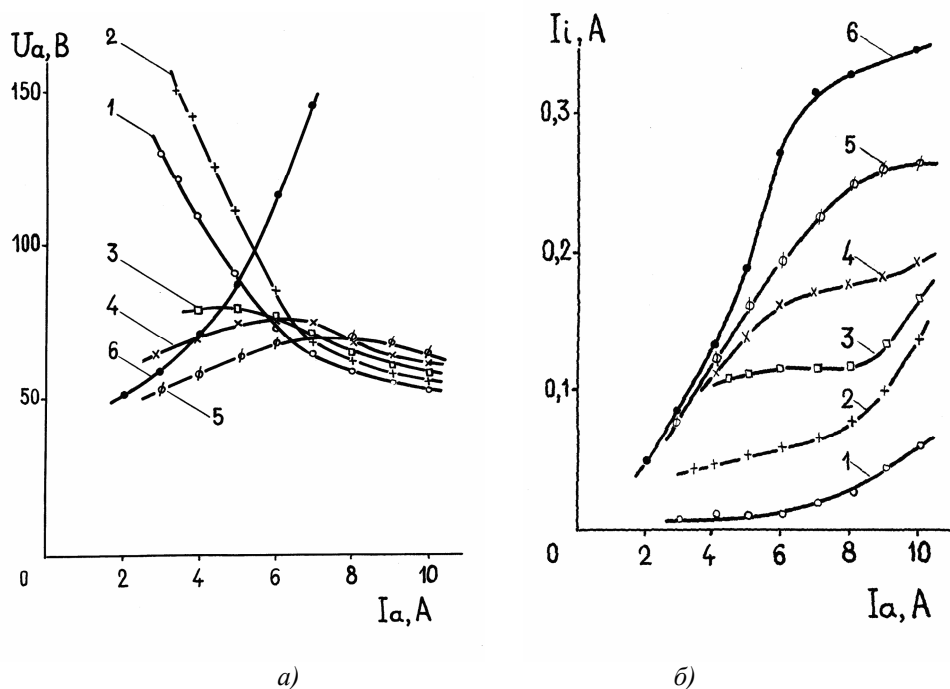


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики (а) і залежності іонного струму підкладки I_i (б) від струму розряду I_a . Газ – азот.

1 – $P = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $2,7 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 4 – $4 \cdot 10^{-2}$ Па; 5 – $5,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 6 – розряд в азоті, $P = 4 \cdot 10^{-2}$ Па

При збільшенні тиску газу в розрядній камері вище $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па відбувалося різке зменшення U_a і, як показали контрольні експерименти, розряд продовжував горіти при $I_a < 6$ А, коли основним компонентом плазми був газ. Із подальшим збільшенням I_a , $W_a > W_a^*$ підсилювалося випаровування анода, й розряд після цього горів на суміші газу й пари робочої речовини. Остання надходила до підкладки 7, і таким чином створювалися умови для синтезу хімічної сполуки на підкладці. Про те, що при $P > 3,3 \cdot 10^{-2}$ Па електричний розряд запалювався на газі, а потім переходив у розряд на паро-газовій суміші, свідчить зіставлення кривих 3–5 із кривою 6. З аналізу кривих 3–6 випливає, що розряд з анодом, який випаровується, раціонально збуджувати в режимі "газового запалювання" при знижених значеннях U_a . Це спрощує вимоги до системи електроживлення реактора порівняно із ситуацією, яка ілюструється кривою 1. Підтвердження цьому можна знайти на рис. 3, де згідно із кривими 3 і 4 в однорідному за тиском газі величина U_a носить граничний по P характер, що зберігається й при малих потужностях розряду W_a на метали при $I_a < 6$ А (крива 2). Таким чином, підйом вольт-амперної характеристики 1 на рис. 2 при зменшенні I_a обумовлений насамперед зменшенням тиску пари робочої речовини зі зменшенням I_a , що призводить до перебудови об'ємних зарядів у розрядному проміжку, а не простим зростанням прианодного стрибка потенціалу, як стверджується в [7]. Саме першим фактором пояснюється розходження в ході кривих 1 і 6 на рис. 2, а. З ходу кривих 1–6 на рис. 2, б видно, що через просторову неоднорідність плазми пари металу об'єм іонізації пар титану значно менший об'єму іонізації газу, тому I_i на кривій 1 значно менше I_i на кривих 5, 6. Більше того, ростом I_a при $P = 5,3 \cdot 10^{-2}$ Па потік іонів на підкладку можна збільшити лише до величини $I_i < 250$ мА. Далі ріст I_i припиняється (рис. 2, б, крива 5). Це говорить про те, що ефективними можуть бути реактори вже з невеликими розрядними струмами $I_a < 8$ А при тиску робочого газу $P < 6 \cdot 10^{-2}$ Па (рис. 3, криві 1'–4').

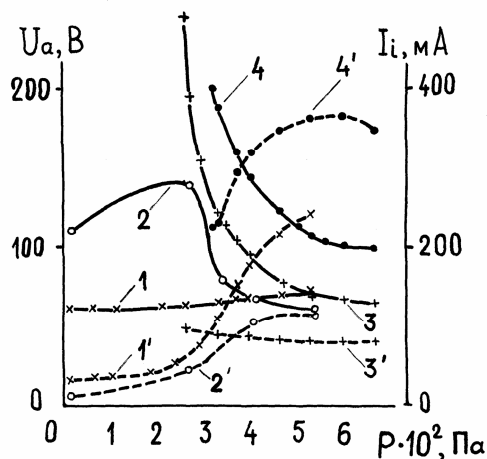


Рис. 3. Залежності напруги горіння розряду U_a та іонного струму на підкладку I_i від величини тиску азоту P у розрядній камері.
 1, 1' – $I_a = 8$ А; 2, 2' – 4,0 А; 3, 3' – 4,5 А; 4, 4' – 8 А.
 3, 3' і 4, 4' – розряд тільки в азоті

Величина індукції магнітного поля мало впливала на U_a при $B \geq 4 \cdot 10^{-3}$ Тл, але могла істотно збільшувати іонізацію в об'ємі, тобто величину I_i (рис. 4). При малих тисках газу $P < 10^{-2}$ Па оптимальною для іонізації була індукція $B < 10^{-2}$ Тл.

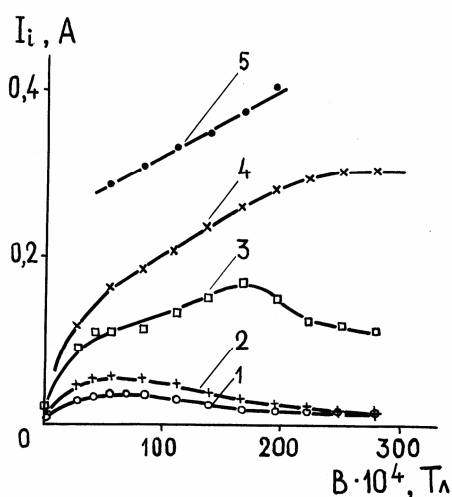


Рис. 4. Залежність I_i (1–5) від індукції магнітного поля B при $I_a = 8$ А.
 1 – $P = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 – $2,1 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 4 – $4,0 \cdot 10^{-2}$ Па;
 5 – $4 \cdot 10^{-2}$ Па (розряд в азоті).

Рис. 2–4 наведені для реактора, показаного на рис. 1, а. Вольт-амперні характеристики реактора (рис. 1, б) досліджені на хромі. Стійке горіння розряду спостерігалось при $I_a > 1,3$ А. Накладення магнітного поля на розряд інтенсифікує іонізацію лише при $I_a < 2,5$ А. При більших розрядних струмах краще працювати без магнітного поля.

Якщо реактор працював на матеріалі, що не сублимує, то був можливий випадок, коли з анодного стрижня відривалися краплі робочої речовини. Радіус краплі визначався силами поверхневого натягу й вагою краплі, а саме:

$$r_1 = \left(\frac{3d\sigma}{4\rho g} \right)^{\frac{1}{3}}, \tag{2}$$

де d – діаметр прутка, σ – коефіцієнт поверхневого натягу матеріалу краплі при температурі випару, ρ – густина краплі, g – прискорення вільного падіння. Іншим способом радіус краплі визначався швидкістю подачі робочої речовини v і швидкістю його випаровування Ω , а саме:

$$r_2 = \frac{d}{4} \left(\frac{\rho v}{\Omega} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

У рівноважному випадку $r_1 = r_2$. Знаходимо максимальне значення швидкості подачі робочої речовини:

$$v \leq 4 \left(\frac{6\sigma}{d^2 \rho g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\Omega}{\rho}, \quad (4)$$

або максимальна витрата робочої речовини:

$$\frac{dm}{dt} \leq \pi \left(\frac{6\sigma d}{\rho g} \right)^{\frac{2}{3}} \Omega, \quad (5)$$

при яких електричний розряд горить без зриву крапель робочої речовини.

На практиці стабільна робота реактора спостерігалася на речовинах, у яких тиск насиченої пари при температурі плавлення $P^* > 1$ Па, і коли виконувалися співвідношення (4), (5), зокрема на молібдені й вольфрамі. На нікелі розряд був нестійкий. Діаметр плазмового потоку на підкладку становив $60 \div 80$ мм. Він зменшувався зі збільшенням B і збільшувався зі зростанням відстані між підкладкою й анодом. При $B = 0$ діаметр плазмового потоку обмежувався циліндром 5 (рис. 1). Швидкість синтезу плівок нітриду титану становила $(1 \div 3) \cdot 10^{-9}$ м/с при $\alpha = (6 \div 70)$ %. Механізм прискорення іонів у нейтралізованому плазмовому потоці робочих речовин зберігався до тиску реактивного газу $P = 5 \cdot 10^{-2}$ Па.

Про те, що синтез нових матеріалів здійснювався саме на підкладці, свідчить утворення плівки нітриду титану жовтого кольору при випаровуванні титану з анода й покриванні окремої ділянки підкладки струменем азоту з вузького сопла [6]. Нітрид титану утворювався тільки в місці влучення азоту на підкладку й у такий спосіб можна було формувати золотистий малюнок плівки TiN на світлому фоні плівки титану. Іони Ti^+ , N^+ , N_2^+ , що активують синтез, утворювалися в об'ємі електричного розряду. Тому процеси іонізації й синтезу керувались параметрами електричного розряду, зокрема величинами I_a і B , а також величиною енергії іонів, що у випадку провідної підкладки задавалася потенціалом джерела 8 (рис. 1, а).

Отримані параметри реакторів наведені нижче:

1. Густина іонного струму на підкладці: $j = (0,1 \div 10)$ мА/см².
2. Енергія іонів у потоці плазми: $E = (10 \div 100)$ еВ.
3. Витрата робочої речовини: $dm/dt = (0,1 \div 0,5)$ мг/с.
4. Коефіцієнт іонізації плазми в потоці: $\alpha = (1 \div 80)\%$.
5. Швидкість синтезу плівок: $q = (10^{-5} \div 10^{-4})$ мкм/с.
6. Товщина плівок: $d = (0,1 \div 10)$ мкм.
7. Споживана потужність реактора: $Q = (0,1 \div 5)$ кВт.

У межах описаних параметрів реакторів був здійснений синтез нітридів і оксидів металів. Плівки безкрапельного нітриду титану використані в процесах виготовлення й реставрації плунжерних пар паливних насосів дизельних двигунів. Розроблені реактори можуть працювати у різних галузях промисловості, але особливо ефективно їх застосування у випадках щільного прилягання деталей, що труться, для одержання тонких високоадгезійних щільних плівок у мікротехніці, електротехніці, електроніці й інших галузях виробництва, де недопустимі краплі матеріалу робочої речовини, які генеруються у вакуумно-дугових реакторах [8].

Висновки:

1. Розроблено дві конструкції плазмохімічних реакторів синтезу плівок і покриттів, що є сполуками металів і газів.
2. Вивчено основні статичні характеристики реакторів (вольт-амперні, залежності від тиску хімічно активного газу й індукції магнітного поля), що дозволяють визначати технологічні умови синтезу плівок.
3. Можливе подальше вдосконалення реакторів з метою поліпшення їхніх параметрів, насамперед, підвищення потужності розряду й швидкості синтезу плівок.
4. Розроблено фізико-технічні основи створення й застосування нового класу плазмових приладів – плазмохімічних реакторів з анодом, що випаровується. Вони можуть відрізнятися конструкцією анода (водоохолоджений, теплоізолюваний), магнітною системою (соленоїд, постійний магніт), формою термокатада (циліндрична спіраль, плоска спіраль, кільце, нитка), системою подачі газу (кільце, сопло, трубка в різних частинах пристрою: біля підкладки, тигля, анода), але завжди використовують розряд з анодом, що випаровується в атмосфері розрідженого хімічно активного робочого газу.

ЛІТЕРАТУРА:

Рудніцький В.А. Обладнання плазмохімічного синтезу на основі вакуумного випаровування анода
Рудницкий В.А. Оборудование плазмохимического синтеза на основе вакуумного испарения анода
Rudnitsky V.A. The equipment of plasmachemical synthesis on the basis of vacuum evaporation of the anode

УДК621.793

Оборудование плазмохимического синтеза на основе вакуумного испарения анода / В.А. Рудницкий

Приведены конструкция и основные характеристики двух плазмохимических реакторов. Описана работа оборудования в разных режимах термокатода, с использованием магнитного поля и без него и с разными материалами и формой анода. Это дает возможность использовать плазмохимические реакторы для различных технологий.

УДК621.793

The equipment of plasmachemical synthesis on the basis of vacuum evaporation of the anode / V.A. Rudnitsky

The design and the basic characteristics of two plasmachemical reactors is resulted. Work of the equipment in different modes of thermocathode, with use of a magnetic field and without it and with different materials and the form of the anode is described. It enables to use plasmachemical reactors for various technologies.