

УДК 539.21

## Структура и некоторые свойства пылевых частиц из плазмы дугового разряда

Н.А. Смоланов, Н.А. Панькин, В.В. Батин, Е.П. Павкин

*Исследованы порошки на основе карбонитрида титана, полученные из плазменной среды вакуумного дугового разряда. Установлено, что они обладают свойствами, присущими нанокристаллическим материалам. Структура и свойства порошков зависят от режимов распыления, особенно величины потенциала межэлектродного пространства и давления реакционных газов – азота и ацетилена. Обсуждаются возможные механизмы формирования структур при эволюции плазменного потока от катодного пятна до стенок вакуумной камеры.*

PACS: 52.80.Vp, 61.10.-i, 68.37.Hk

*Ключевые слова:* дуговой разряд, низкотемпературная плазма, катодное пятно, капельная фракция, морфология поверхности, фазовый и элементный состав, наноструктуры.

### Введение

Наиболее информативным и доступным материалом, который может содержать информацию о процессах, протекающих вблизи распыляемого катода и у стенок вакуумной камеры, являются пылевые частицы, извлекаемые из установок для дугового распыления. Распыление материалов в дуговом разряде представляет интерес как одна из технологий получения разнообразных типов и форм наноструктур, в том числе и углеродных [1, 2]. В основе их образования лежат процессы в катодном пятне, приводящие к эмиссии в поток плазмы атомов, ионов, электронов и других частиц, включая мелкодисперсную капельную фракцию. При взаимодействии низкотемпературной плазмы со стенками газоразрядного промежутка (вакуумной камеры) происходит образование пылевых структур (сажи) в виде твердых отложений и воспринимаемых ранее просто как грязь [3].

Пыль, сажу и сажевые структуры принято считать «вредными» материалами, как в низкотемпературной, так и в термоядерной плазме. В токамаках пылевые частицы образуются как результат эрозии графитовых и металлических стенок. При этом, как было отмечено в [4], пылевые частицы в токамаках не образуют пылевую плазму в классическом понимании, так как единичные пылинки в плазме токамаков быстро испаряются. В основе их синтеза лежат, как и в дуговом разряде, процессы появления мелкодисперсной капельной фракции плазмы. Сравнительный анализ пылевых структур из токамака и дугового разряда был проведен нами в работах [5–7].

Смоланов Николай Александрович, доцент.

Панькин Николай Александрович, доцент.

Батин Виталий Викторович, доцент.

Павкин Евгений Петрович, студент.

Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева.

Россия, 430005, Саранск, ул. Большевикская, 68.

Тел.: 8(8342)290513.

E-mail: smolanovna@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 12 января 2013 г.

© Смоланов Н. А., Панькин Н.А., Батин В.В., Павкин Е.П., 2014

Исследования последних лет показали, что пыль в плазменных технологиях может обладать интересными и полезными свойствами благодаря малым размерам и высокой химической активности. Поэтому в прикладных исследованиях пылевой плазмы образовались два основных направления [8]. Первое – модификация поверхностей пылевыми частицами (напыление, поверхностная активация, травление или разделение пылевых комплексов в плазме), а второе – получение новых наноструктурных материалов, в частности, тонких пленки с включением частиц нанометрового размера. В данной работе плазма дугового разряда рассматривается как суперпозиция обычной газоразрядной плазмы и металлической плазмы, в которой происходят плазмохимические реакции с участием углерода, азота, и, возможно, водорода. Процессы приводят к образованию наноструктур различных типов, изучение которых дало новому направлению в материаловедении – плазмохимии поверхности твердого тела [9].

Целью работы является изучение структуры и свойств пылевых частиц, осажженных на стенках вакуумной камеры из низкотемпературной плазмы дугового разряда в интересах возможных практических применений.

### Методика эксперимента

Порошки получали на стенках вакуумной камеры установки ННВ-6.6И4 (метод КИБ [10]) при следующих режимах осаждения: ток дуги – 75 А, потенциал смещения в пределах 200–250 В (при разогреве и ионной очистке 500–600 В). Материал катода – титановый сплав ВТ1-0.

Микроструктуру и элементный состав исследовали на растровом электронном микроскопе ЛЭТИ при ускоряющем напряжении 20 кВ. Гранулометрия частиц производилась на анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-3101. Рентгенографические исследования атомно-кристаллической структуры и фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrian в медном фильтрованном излучении.

Таким образом, были исследованы 3 группы порошков, осажженных на стенках вакуумной камеры. При этом 1-я

и 2-я – магнитная и немагнитная фракции, полученные при подаче потенциала на подложку, 3-я группа – полученная без подачи потенциала (см. рис. 1).

### Результаты

#### Гранулометрия и морфология частиц

Проведенное сопоставление дисперсности частиц, полученных при различных режимах работы катодного узла (межэлектродного потенциала, тока фокусирующей катушки) показало неодинаковый характер их распределения. Для частиц, собранных со стенок вакуумной

камеры, характерны распределения типа гауссова, либо описываемые убывающей степенной функцией. Вид распределения зависит, в первую очередь, от параметров процесса осаждения. Например, наиболее характерный вид распределения по размерам немагнитных частиц для режима с подачей на подложку потенциала –250 В показан на рис. 1, б. Размеры частиц, полученных при подаче потенциала на подложку до магнитной сепарации, находятся в пределах 5–100 мкм. При осаждении частиц без подачи потенциала (анод – стенки вакуумной камеры) их основное число находится в пределах 70–130 мкм.

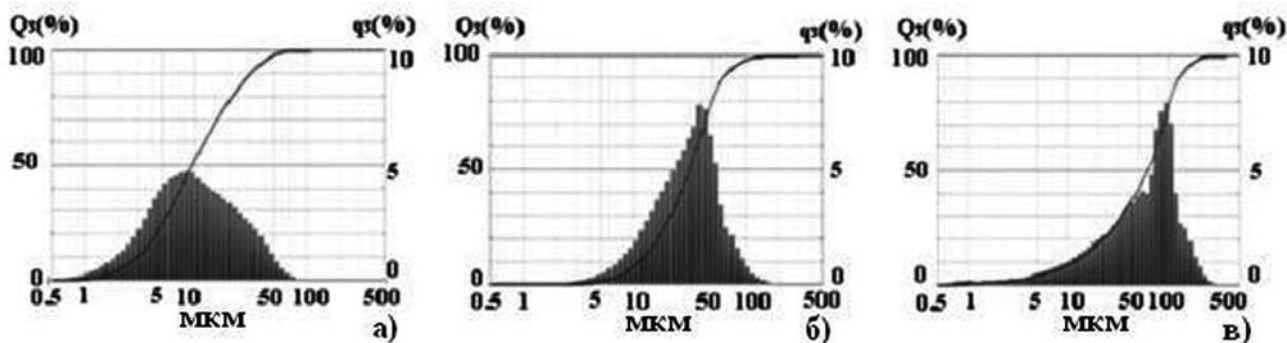


Рис. 1. Результаты гранулометрии порошков (а – магнитная фракция, б – немагнитная фракция, в – полученная без потенциала на подложке).



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения порошков.

Исследования морфологии порошков показали, что их структура (сферической или неправильной формы (см. рис. 2), определяется режимом работы катодного узла. Отметим, что подобная уникальная морфология полученных нанокомплексов (лепестки, «цветная капуста», диски и др.) была получена другими методами, в частности, упорядочением нестехиометрических соединений переходных металлов IV и V групп. Возможные механизмы их роста описаны в ряде работ [11–18]. Сферическая форма указывает на то, что они, вероятно, образовались из капельной фракции плазмы дугового разряда. Основой частиц неправильной формы являются твердые микрочастицы катода, эмиссия которых может происходить вследствие возникновения термоупругих напряжений в области катодного пятна. Источником микрочастиц неправильной формы в порошковом материале может быть и материал подложки, расплываемый в режиме ионной очистки.

Отметим, что по морфологии частицы из камеры дугового разряда во многом похожи на пылевые частицы

из плазмы токамака [19–21]. Однако следует учитывать, что одинаковые морфологии – не доказательство одинаковых физических процессов [4, 19]. Необходимо подробное изучение фрактальности структур [21]. Оно в данной работе не проводилось, и данные будут представлены позднее. Хотя предварительные результаты, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, указывают на фрактальный характер рассеивающих объектов. Рассеивающие рентгеновские лучи частицы имеют значение фрактальной размерности  $D = 2,62$  и их можно отнести к массовым фракталам, т.е. к частицам (кластерам), линейные размеры которых 5–55 нм с развитой поровой структурой, достаточно сильно изрезанной поверхностью [22].

#### Рентгенография и элементный анализ

Рентгеноструктурный анализ порошков, полученных при различных технологических режимах работы катодного узла, выявил заметные различия в атомно-кристаллической структуре частиц, полученных при

различных режимах работы катодного узла. Участки рентгенограмм порошков представлены на рис. 3. Результаты анализа рентгенограмм и эмиссионных исследований свидетельствуют о сложном фазовом и элементном составе получаемых мелкодисперсных порошков, содержащих магнитную и немагнитную фракции. Можно предположить, что полученные порошки из титан-азот-углеродной низкотемпературной плазмы представляют собой многофазные смеси составов  $TiO_2$ ,  $TiN$  (ГЦК-структура),  $TiNC$  (ГПУ-структура),  $Ti_xO_yN_z$  с различными периодами решеток.

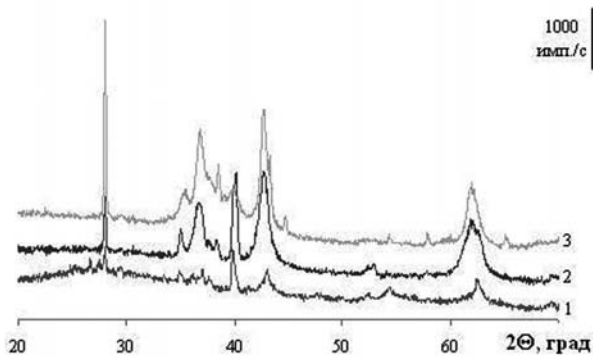


Рис. 3. Участки рентгеновской дифракционной картины порошков (1 – магнитная фракция, 2 – немагнитная фракция, 3 – полученная без потенциала на подложке).

Особый интерес представляют результаты, полученные при сравнении элементного состава пылевых частиц, образующихся при различных режимах работы катодного узла. Принципиально новый и важный, на наш взгляд, факт: установлено, что при распылении титана в атмосфере азота и ацетилена при получении карбонитридных пленок на подложке без подачи потенциала на них, в пылевых частицах, осаждаемых на стенках камеры, практически отсутствует связанный азот. Это подтверждается результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, данными ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также методами ДТА и ТГА [5, 6, 22, 27].

Следует также отметить, что рентгенографический анализ не показал заметного различия в спектрах пылевых частиц, полученных при  $U=0$  В и  $U=250$  В. Это, вероятно, является следствием примерного равенства атомных радиусов внедренных элементов при образовании тугоплавких фаз внедрения [23].

### Обсуждение

Причиной возникновения исследуемых частиц является наличие отрицательного заряда у плазменно-пылевых жидких капель (частиц) и у стенок вакуумной камеры. Вторым источником пылевых частиц является процесс ионной бомбардировки или травления подложки. В зависимости от энергии образования частиц в катодном пятне существует различное фазовое состояние совокупности макрочастиц: газообразное, жидкое или твердое. В получаемой структуре из капель возникают твердые растворы и «необычные» [24] кристаллические фазы, обусловленные неравновесными условиями их получения – быстрой скоростью перехода пар-жидкость-кристалл или пар – кристалл, с наложением электрического и магнитного полей.

Полученные результаты исследования структур на основе карбонитрида титана обсудим с позиций твердофазных реакций, в которых учитывается взаимодействие ионов в различных состояниях. Роль азота в образовании соединений в плазмохимических процессах до конца не изучена и вызывает ряд дискуссий [25]. Известно [26], что внедрение атомов металлоидов (С, N, O) в решетку атомов переходных металлов приводит к образованию сильных химических связей между металлом и неметаллом, что существенно влияет на химические и физические свойства. В работе [23] приводится ряд химических аргументов в пользу представления о твердорастворной природе тугоплавких фаз внедрения, определяющей роли в них состояния Me–Me-связей, формирующих металлический каркас решетки. Однако в ряде работ утверждается, что ответственными за их высокую твердость являются трехмерные решетки типа NaCl, но образованы они ковалентными связями.

Таким образом, рассматривая возможные кристаллические структуры фаз титана с ковалентно-металлическими связями (С, N, O, H), следует учитывать соотношения атомных радиусов. Кроме того, при изучении вопроса о характере связей нужно учитывать условия и технологию синтеза соединений типа карбонитридов. Спектральная диагностика плазмы дугового разряда, проведенная нами при нанесении пленок  $Ti(C,N)$  на нержавеющую сталь и стекло показала [27], что повышение давления азота в камере приводит к появлению таких частиц. Аналогичные структуры из плазменной среды дугового разряда были обнаружены недавно в работе [28].

### Заключение

Установлено, что порошки, полученные при осаждении из низкотемпературной металлической плазмы, по большинству признаков обладают свойствами, присущими нанокристаллическим материалам.

На основании исследования структур и свойств осажденных вдоль плазменного потока материалов (конденсата около катода, тонких пленок на подложке, пылевых структур на стенках вакуумной камеры) в работе рассмотрены возможные механизмы эволюции плазмы от катодного пятна до ее рекомбинации на подложке и стенках вакуумной камеры в условиях одновременного наложения электрического и магнитного полей.

### Литература

1. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
2. Кареев И.Е., Бубнов В.П., Федутин Д.Н. // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. № 11. С. 134.
3. Морозов, А.И. Введение в плазмодинамику. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
4. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., Свечников Н.Ю., и др. // УФН. 2010. Т. 180. № 10. С. 1055.
5. Смоланов Н.А., Панькин Н.А. // Тезисы докладов XXXIX Международной конференции по физике плазмы и УТС. – М.: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2012. С. 154.
6. Смоланов Н.А., Панькин Н.А. // Материалы VIII Российской конференции «Современные средства диагностики плазмы и их применение». – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. С. 113.

7. Смоланов Н.А. // Вакуумная наука и техника. Материалы XVIII научно-технической конференции. – М.: МИЭМ, 2012. С. 250.
8. Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Петров О.Ф. // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495.
9. Низкотемпературная плазма, Т. 3. Химия плазмы. – Новосибирск: Наука, 1991.
10. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. // Украинский физический журнал. 1979. Т. 24. № 4. С. 515.
11. Третьяков Ю.Д. Микро- и наномир современных материалов. – М.: Химфак МГУ, 2006.
12. Хороших В.М. // ФИП. 2004. Т. 2. № 4. С. 200.
13. Gidalevich E., Goldsmith S., Boxman R.L. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. No. 6. P. 2969.
14. McClure G.W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. No. 5. P. 2078.
15. Gray E.W., Pharney J.R. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. No. 2. P. 667.
16. Shiao M.-H., Shieu F.-S. // Thin Solid Films. 2001. V. 386. P. 27.
17. Раховский В.И., Ягудаев А.М. // ЖТФ. 1969. Т. 39. № 2. С. 317.
18. Boxman R.L., Goldsmith S. // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 52. P. 39.
19. Залавутдинов Р.Х., Городецкий А.Е., Захаров А.П. // ВАНТ. сер. Термоядерный синтез. 2011. вып. 1. С. 39.
20. Цытович В.Н., Винтер Дж. // УФН. 1998. Т. 168. № 8. С. 899.
21. Будаев В.П., Грашин С.А., Карнов А.В., и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 92. № 5. С. 90.
22. Смоланов Н.А., Неверов В.А., Панов А.А. // Быстрозакаленные материалы и покрытия. Труды 12-ой Всероссийской конференции с международным участием научно-технической конференции. – М.: МАТИ, 2013. С. 362.
23. Жильев В.А. // Материаловедение. 2012. № 4. С. 3.
24. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. Вып. 1. С. 57.
25. Смоланов Н.А. // Горение и плазмохимия. 2011. № 9. С. 189.
26. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969.
27. Смоланов Н.А., Панькин Н.А., Четвертакова О.Ф. // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сборник трудов. – Иваново: Ивановский гос. хим-технол. университет, 2008. С.526.
28. Ушаков А.В., Карнов И.В., Лепешев А.А. // Материаловедение. 2012. № 3. С. 48.

### Structure and some properties of dust particles in the arc discharge plasma

N. A. Smolanov, N. A. Pankin, V. V. Batin, and E. P. Pavkina

Mordvinian State University  
68 Bolshevistskaya str., Saransk, 430005, Russia  
E-mail: smolanovna@yandex.ru

Received January 12, 2013

***Titanium carbonitride powders investigated. They are derived from the plasma of a vacuum arc discharge. Installed- they have the properties of nanocrystals. Structure and properties of powders depends on the spray modes. Strongly influences the magnitude of the substrate potential and the gas pressure. Possible mechanisms of formation of the structures are discussed. Motion of the plasma from the cathode spot to the vacuum chamber walls examined.***

PACS: 52.80.Vp, 61.10.-i, 68.37.Hk

**Keywords:** arc discharge, low-temperature plasma, cathode spot drop fraction, surface morphology, phase and elemental composition, nanostructure

### References

1. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
2. I. E. Kareev, V. P. Bubnov, and D. N. Fedutin, *Tech. Fiz.* **79**, No. 11, 134 (2009).
3. A. I. Morozov, *Introduction in Plasmodynamics* (Fizmatlit, Moscow, 2008) [in Russian].
4. V. I. Krauz, Yu. V. Martynenko, N. Yu. Svechnikov, et al., *Phys.-Usp.* **180**, 1055 (2010).
5. N. A. Smolanov and Pan'kin, in *Proc. XXXIX Intern. (Zvenigorod) Conf. Plasma Phys.* (ZAO PLAZMAIOFAN, Zvenigorod. 2012), p. 154.
6. N. A. Smolanov and Pan'kin, in *Proc. VIII Russian Conf. on Modern Plasma Diagnostics* (MEPhI, Moscow, 2012), p. 113.
7. N. A. Smolanov, in *Proc. XVIII Conf. on Vacuum Science and Techn.* (MIEM, Moscow, 2012), p. 250.
8. V. E. Fortov, A. G. Khrapak, et al., *Phys.-Usp.* **174**, 495 (2004).
9. *Low-Temperature Plasma. Vol. 3. Chemistry of Plasmas* (Nauka, Novosibirsk, 1991) [in Russian].
10. I. I. Aksenov, A. A. Andreev, V. G. Bren', et al., *Ukr. J. Phys.* **24**, 515 (1979).
11. Yu. D. Tret'yakov, *Micro- and Nanoworld of Modern Materials* (Moscow State University, Moscow, 2006) [in Russian].
12. V. M. Khoroshikh, *FIP*, **2**, No. 4. С. 200 (2004).
13. E. Gidalevich, S. Goldsmith, and R. L. Boxman R.L., *J. Appl. Phys.* **95**, 2969 (2004).
14. G. W. McClure, *J. Appl. Phys.* **45**, 2078 (1974).
15. E. W. Gray and J. R. Pharney, *J. Appl. Phys.* **45**, 667 (1974).
16. M.-H. Shiao, F.-S. Shieu, *Thin Solid Films.* **386**, 27 (2001).
17. V. I. Rakhovskii and A. M. Yagudaev, *Tech. Fiz.* **39**, No. 2, 317 (1969).

18. R. L. Boxman and S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.* **52**, 39 (1992).
19. R. Kh. Zalavutdinov, A. E. Gorodetskii, and A. P. Zakharov, *Vopr. At. Nauki Tekhn. Ser. Thermonuclear Fusion.*, No. 1, 39 (2011).
20. V. N. Tsytovich and J. Winter, *Phys.-Usp.* **168**, 899 (1998).
21. V. P. Budaev, S. A. Grashin, A. V. Karpov, et al., *JETP Lett.* **92**, No. 5, 90 (2012).
22. N. A. Smolanov, V. A. Neverov, and A. A. Panov, in *Proc. XII All-Russian Conf. (MATI, Moscow, 2013)*, p. 362.
23. V. A. Zhilyaev, *Materialovedenie*, No. 4, 3 (2012).
24. R. A. Andeievskii, *Russian Chemical Reviews*, **66**, No. 1, 57 (1997).
25. N. A. Smolanov, *Gorenie i Plazmokhimuya*, No. 9, 189 (2011).
26. U. V. Samsonov, *Nitrides* (Naukova Dumka, Kiev, 1969) [in Russian].
27. N. A. Smolanov, N. A. Pan'kin, et al., in *Proc. V Intern. Symposium on Plasmochimistry* (Ivanovo State University, Ivanonovo, 2008), p.526.
28. A. V. Ushakov, I. V. Karpov, and A. A. Lepshev, *Materialovedenie*, No. 3, 48 (2012).