

ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

Д.Б. Золотухин, А.В. Тюнков, Ю.Г. Юшков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия,
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

Описан эксперимент и приведены экспериментальные результаты по осаждению защитных углеродсодержащих покрытий на внутреннюю поверхность диэлектрической полости в результате возбуждения внутри нее пучково-плазменного разряда, вызванного инжекцией непрерывного электронного пучка энергией 3 кэВ и током 50 мА в среднем вакууме (10 Па). Рабочим газом служила смесь аргона и ацетилена, электронный пучок формировался непрерывным форвакуумным плазменным источником электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом. Внутри диэлектрической полости отсутствовали какие-либо электроды либо приспособления для нейтрализации инжектируемого отрицательного заряда. Углеродсодержащие покрытия, осажденные на контрольные кремниевые пластинки, размещенные на дне и внутренних стенках полости, исследовались с применением оптического микроскопа и рамановского спектрометра, а масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы – квадрупольным масс-спектрометром RGA-100.

Ключевые слова: углеродсодержащие покрытия; пучково-плазменный разряд; средний вакуум; форвакуумные плазменные источники электронов.

BEAM-PLASMA DEPOSITION OF CARBON-CONTAINING COATINGS ON THE INTERNAL SURFACE OF DIELECTRIC CAVITY

Denis Zolotukhin, Andrey Tyunkov, Yuriy Yushkov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia
zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru

The article describes an experiment and presents experimental results on deposition of protective carbon-containing coatings on an internal surface of dielectric cavity as a result of ignition inside this cavity the beam-plasma discharge caused by the injection of continuous electron beam with energy of 3 keV and current of 50 mA in medium vacuum (10 Pa). The working gas was the mixture of argon and acetylene, electron beam was formed by a continuous fore-vacuum plasma-cathode electron source based on a glow discharge with hollow cathode. Inside the mentioned dielectric cavity, no electrodes or other devices were placed in order to neutralize the injecting negative charge. The coatings adhesion to the cavity walls was improved by the intensive bombarding by the flow of ions, generated within the beam-produced plasma and accelerated towards the bottom and the sidewalls of the cavity by not only a dc sheath but also by a electromagnetic field induced as a result of the beam-plasma discharge. The carbon-containing coatings, deposited on control silicon plates placed on the bottom and on the internal sidewalls of the cavity, were examined using optical microscope and raman spectroscopy, the mass-to-charge composition of ions in beam plasma was studied by a quadruple mass spectrometer RGA-100.

Keywords: carbon-containing coatings; beam-plasma discharge; medium vacuum; fore-vacuum plasma-cathode electron sources.

Введение

Осаждение углеродсодержащих покрытий, в частности, аморфных алмазоподобных пленок, на внутренние поверхности диэлектрических (стеклянных или полимерных) сосудов [1] активно используется для повышения газо-барьерных свойств и коррозионной стойкости материалов их стенок [2]. Для нанесения такого рода покрытий, как правило, используются ВЧ либо импульсный тлеющий разряды, недостатками которых являются либо необходимость согласования импедансов генератора и плазмы, либо необходимость введения электрода внутрь объема полости, ионное распыление которого неминуемо ведет к загрязнению ее поверхности. Ранее [3] нами был предложен альтернативный метод генерации плазмы в полости путем инжекции в нее непрерывного электронного пучка в диэлектрическую полость при давлениях среднего вакуума, причем без введения внутрь каких-либо электродов. Нейтрализация избыточного заряда в таких условиях становится возможной, благодаря

ионному потоку с поверхности плотной пучковой плазмы, создаваемой ионизацией газа ускоренным до 1-10 кэВ электронным пучком, формируемым форвакуумным источником электронов при давлениях 1-15 Па. Такая пучковая плазма в диэлектрической полости обычно имеет повышенную концентрацию и электронную температуру [3]. Эти параметры могут быть еще сильнее увеличены созданием в полости условий, благоприятных для возбуждения и устойчивого существования пучково-плазменного разряда, интенсифицирующего передачу энергии от пучка в плазму за счет коллективных взаимодействий. Таким образом, настоящая работа направлена на изучение возможности осаждения углеродсодержащих покрытий на внутреннюю поверхность диэлектрического сосуда из плазмы пучково-плазменного разряда, возбуждаемого в полости при напуске в рабочую камеру инертного (аргон) и углеродсодержащего (ацетилен) газов при давлениях среднего вакуума (1-15 Па).

Техника и методика эксперимента

Эксперименты проводились на установке, схематично изображенной на рис. 1. Непрерывный электронный пучок 3 создавался форвакуумным плазменным источником электронов [4] на основе тлеющего разряда между полым катодом 1 и анодом 2, ускорялся напряжением U_a между анодом 2 и экстрактором, и фокусировался магнитной катушкой. Сформированный электронный пучок инжектировался внутрь тонкостенной кварцевой полости 6, создавая внутри пучковую плазму 4. Полость была укреплена на манипуляторе, позволяющем отодвигать ее из-под пучка для измерения тока пучка коллектором 8.

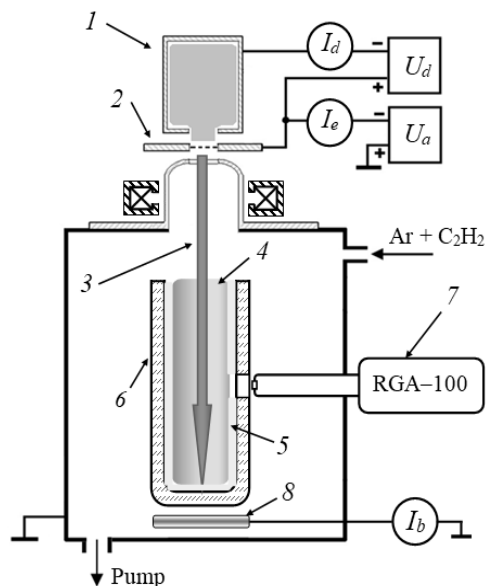


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – полый катод; 2 – анод форвакуумного плазменного источника электронов, 3 – электронный пучок, 4 – пучковая плазма в полости, 5 – углеродсодержащие покрытия, 6 – диэлектрическая полость, 7 – масс-зарядовый анализатор RGA-100, 8 – коллектор

Fig. 1. Experimental setup: 1 – hollow cathode, 2 – anode of the fore-vacuum plasma-cathode electron source, 3 – electron beam, 4 – beam plasma in dielectric cavity, 5 – carbon-containing coatings, 6 – dielectric cavity, 7 – mass-to-charge analyzer RGA-1000, 8 – electron beam collector

Варьированием тока, степени фокусировки и энергии пучка, а также давлением газа, создавались благоприятные условия для зажигания пучково-плазменного разряда внутри полости; его зажигание оценивалось визуально по скачкообразному повышению интенсивности свечения плазмы в области кроссовера пучка. Рабочим газом служила смесь из аргона и ацетилена, поступающая в вакуумную камеру из резервуаров с одинаковым давлением; рабочее давление устанавливалось в диапазоне 10 Па после откачки камеры форвакуумным насосом до предельного давления 1 Па. Масс-зарядовый состав ионов плазмы исследовался модернизированным квадрупольным масс-спектрометром 7 модели RGA-100; входная апертура прибора располагалась напротив отверстия в боковой стенке полости.

Углеродсодержащие покрытия осаждались из газо-плазменной среды на внутреннюю поверхность полости. Анализ покрытий производился с двух кремниевых пластин площадью около 1 см² каждая, размещенных на дне и посередине боковой стенки внутри полости. Покрытия на пластинах исследовались оптическим микроскопом и рамановским спектрометром.

Результаты и их обсуждение

Масс-зарядовый спектр ионов пучковой плазмы в полости приведен на рис. 2.

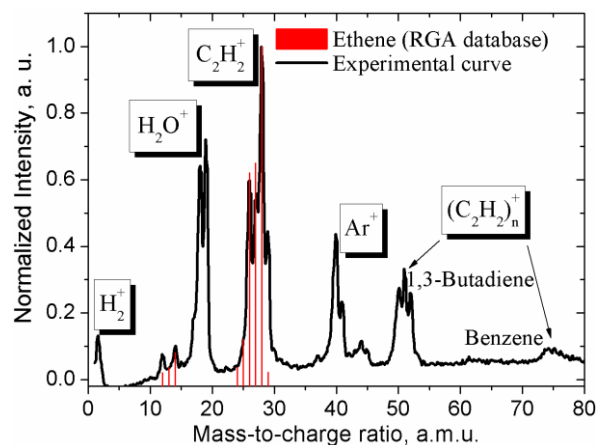
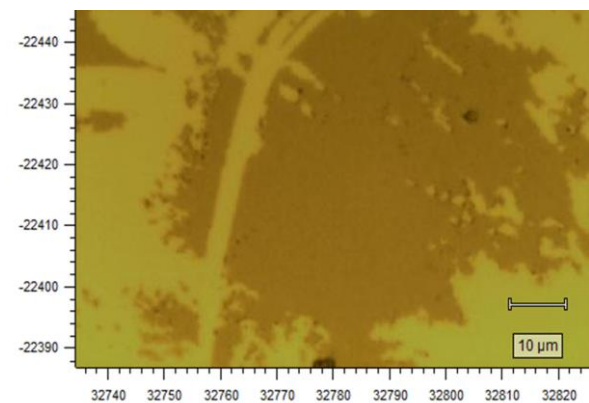


Рис. 2. Масс-зарядовый спектр ионов аргон-ацетиленовой пучковой плазмы в полости. Давление смеси 10 Па, ток пучка 50 мА, энергия пучка 3 кэВ, режим пучково-плазменного разряда (ППР)

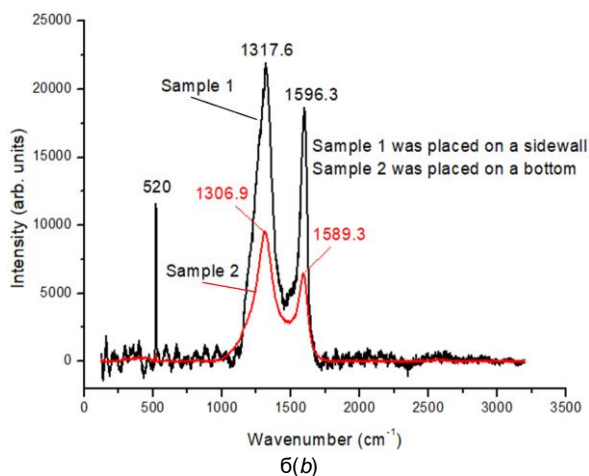
Fig. 2. Mass-to-charge spectra of ions of argon-acetylene beam plasma produced inside a cavity. Gas mixture pressure 10 Pa, beam current 50 mA, beam energy 3 keV, beam-plasma discharge regime

Из рис. 2 видно, что в составе ионной компоненты пучковой плазмы в полости присутствуют однозарядные положительные ионы напускаемых газов: атомов аргона (Ar^+), молекул ацетилена ($C_2H_2^+$) и сопутствующих углеводородов (1,3-бутадиена и бензена), водорода (H_2^+) а также остаточной атмосферы (H_2O^+). При этом главные пики в спектре пучковой плазмы ацетилена полностью совпадают с пиками, имеющимися в базе данных анализатора. Упомянутые ионы углеводородов, будучи ускоренными в придонном и пристеночном слое, а также в поле пучково-плазменного разряда, формируют ускоренный поток по направлению ко дну и стенкам полости, способствуя улучшенной адгезии осаждаемых из плазмы покрытий.

Фотография поверхности, а также рамановский спектр таких покрытий с поверхности кремниевых пластин приведен на рис. 3. Из рис. 3 следует, что в рамановском спектре, помимо сигнала, соответствующему материалу пластин – кремнию ($\sim 520\text{ см}^{-1}$) присутствуют характерные для аморфных гидрогенизированных углеродсодержащих пленок пики, а именно D ($\sim 1310\text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1580\text{ см}^{-1}$) пики [5]. Следует отметить отсутствие пика 2D ($\sim 2620\text{ см}^{-1}$), свидетельствующего о наличии заметного количества графеновых слоев; по-видимому, содержание sp² кристаллических структур в этих аморфных пленках незначительно.



a(a)



б(b)

Рис. 3. Результаты исследования углеродсодержащих покрытий: а – фотография поверхности; б – рамановский спектр. Покрытия осажжены на пластины, размещенные (1) – на боковой стенке, и (2) – на дне полости

Fig. 3. Results of study of carbon-containing coatings: a – photo of the coating surface; b – raman spectrum. The coatings were deposited on silicon plates, placed (1) – on a sidewall, and (2) – on a bottom of the cavity

Заключение

Углеродсодержащие защитные покрытия могут быть успешно осажжены на поверхности диэлектрических полостей из плазмы пучково-плазменного разряда, возбуждаемого внутри инъекцией непрерывного пучка форвакуумного источника электронов в среднем вакууме (около 10 Па), причем без применения специальных устройств для нейтрализации инжектируемого в полость заряда, или для сообщения ионам дополнительной энергии. Для характеристики полезных свойств этих покрытий (газо-барьерные свойства, износостойкость, повышенная твердость) необходимы дальнейшие исследования.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ), грантом № 18-38-00009 мол_a.

Библиографические ссылки / References

1. Deilmann M., Halfmann H., Steves S., Bibinov N., Awakowicz P. Silicon Oxide permeation barrier coating and plasma sterilization of PET bottles and foils. *Plasma Process. Polym.* 2009; 6: S695–S699.
2. Sakudo N., Ikenaga N., Ikeda F., Nakayama Y., Kishi Y., Yajima Z. Simultaneous sterilization with surface modification of plastic bottle by plasma-based ion implantation. *AIP Conference Proceedings*. 2011; 1321(266): 266-269.
3. Zolotukhin D.B., Burdovitsin V.A., Oks E.M. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015; 25 (2): 015001.
4. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. *Laser and particle beams* 2008; 26(4): 619-635.
5. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*. 2002; 37: 129-281.