

УДК 537.5

СОЗДАНИЕ РЕЛЬЕФА НА МОЛИБДЕНОВЫХ ПЛАСТИНАХ В РАЗРЯДАХ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ИЗЛУЧЕНИЕМ ГИРОТРОНА В ПОРОШКАХ МЕТАЛЛ—ДИЭЛЕКТРИК

Н. Н. Скворцова^{1,3}, В. Д. Степахин¹, Д. В. Малахов¹, А. А. Сорокин², Г. М. Батанов¹,
В. Д. Борзосекон¹, М. Ю. Глявин^{2*}, Л. В. Колик¹, Е. М. Кончечков¹, А. А. Летунов¹,
А. Е. Петров¹, И. Г. Рябикина³, К. А. Сарксян¹, А. С. Соколов³, В. А. Смирнов³,
Н. К. Харчев¹

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва;

² Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород;

³ Московский госуниверситет информационных технологий, радиотехники и электроники,
г. Москва, Россия

Показана возможность создания металлического микрокристаллического рельефа (микро- и наноразмеров) на пластинах молибдена в плазменно-газовой фазе разряда, инициируемого излучением гиротрона в порошках молибден—диэлектрик.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и использование частиц веществ с микро- и наноразмерами является одним из основных направлений современного материаловедения. К ряду наиболее перспективных методов создания, модификации и обработки таких частиц относятся плазменные методы. Во многих случаях они основаны на использовании разрядов разного типа: искровых, дуговых, тлеющих, высокочастотных, микроволновых. Использование плазменных методов описано, в частности, в работах [1–3], где в роли исходного диэлектрика использовался бор (В), в роли металла — молибден (Мо).

Микроволновые разряды для целей материаловедения могут быть созданы или инициированы различными микроволновыми источниками, в том числе и гиротронами. Известно значительное число работ, посвящённых технологическим комплексам на основе гиротронов [4], в том числе для выращивания алмазных плёнок и дисков методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-технология) [5], однако эксперименты по созданию новых материалов или покрытий на основе бора и молибдена с использованием излучения гиротронов ранее не проводились.

Следует отметить, что гиротроны обладают целым рядом характеристик, важных для микроволновых технологий [4, 6, 7]: широким интервалом длин волн излучения, от сантиметровых до субмиллиметровых; большие мощности излучения в миллиметровом диапазоне длин волн (например, 1 МВт для длины волны 1,7 мм); возможность работы в импульсном, периодическом и непрерывных режимах (длительность импульса от сотен наносекунд); большой удельный поверхностный энерговклад в единицу времени ($0,01 \div 0,1$ МВт/см²); равномерное вложение энергии (как на большую поверхность, так и в объём материалов); возможность инициировать возбуждение колебательных и вращательных состояний сложных молекул, что является существенным для плазмохимических реакций.

В предыдущих работах [8] была показана возможность возникновения инициированного излучением гиротрона разряда в смеси порошков металл—диэлектрик. Эти эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении, когда исходные вещества помещались между двумя

* glyavin@appl.sci-nnov.ru

кварцевыми пластинами. После пробоя в объёме порошков возникает плазма с температурой до 10^4 К и высокой концентрацией заряженных частиц (около 10^{17} см $^{-3}$), которая эффективно поглощает излучение гиротрона.

В последние годы выяснилось, что в режиме разряда при высоком (атмосферном) давлении при воздействии на порошок с открытой поверхностью и свободном газодинамическом разлёте веществ после пробоя по окончании работы гиротрона наблюдается длительное развитие разряда [9]. По длительности оно в десятки и сотни раз превышает длительность импульса гиротрона и характеризуется протеканием над порошком экзотермических химических и плазмохимических реакций, которые поддерживают высокую температуру в сильно неравновесной газоплазменной смеси испарившихся компонент порошка и вновь образовавшихся продуктов. Такую стадию разряда можно назвать фазой послесвечения (в отличие от фазы в поле гиротрона). Основными её характеристиками являются длительное свечение в оптическом диапазоне с развитыми молекулярными спектрами и синтез новых веществ. В настоящее время показана возможность использования излучения гиротронов для инициации разрядов при синтезе структур с микро- и наноразмерами в различных смесях порошков металла и диэлектрика в воздухе и азоте [7, 10].

Для исследований вновь образовавшихся веществ в ИОФ РАН был создан плазмохимический реактор, конструкция которого позволяла собирать полученные в результате синтеза материалы для дальнейшего анализа. В фазе послесвечения таких разрядов нами были синтезированы структуры различных веществ с микро- и наноразмерами [11]. Например, в порошке титан—бор в атмосфере азота были синтезированы два соединения с микро- и наноразмерами: гексагональный нитрид бора и диборид титана, который кристаллизовался в виде столбчатых и сферолитических образований с размерами от десятков нанометров до нескольких десятков микрон [12].

Естественным развитием таких исследований является воздействие (осаждение, напыление, наплавление, травление и др.) вновь образовавшихся веществ на поверхность материала для изменения её структуры и свойств. Отметим, что способов воздействия на поверхность существует очень много, некоторые из них доведены до широкого технологического применения. Например, в книге [13] подробно описаны магнетронные напылительные установки, плазмохимические установки для травления тонких плёнок и технологические особенности их использования. Однако создание микрорельефа в разрядах, иницируемых излучением гиротрона в порошках металл—диэлектрик, к настоящему времени не изучено. В то же время создание металлического микрорельефа на поверхности диэлектрика может быть полезно, например, для разработки катодов с низковольтной автоэлектронной эмиссией [14]. Например, в работе [15] описаны острийные вольфрамовые полевые эмиттеры с активированными фуллереновыми покрытиями и получены данные, свидетельствующие о возможности использования таких покрытий в качестве защиты от разрушающего воздействия ионной бомбардировки.

Целью представленного в настоящей работе эксперимента является исследование возможности создания металлического рельефа (с микро- и наноразмерами) на пластинах молибдена в разряде, инициированном гиротроном в смеси порошков молибдена с бором в воздухе при атмосферном давлении. Подобные структуры, в перспективе, могут быть использованы для создания многоострийных полевых эмиттеров, способных работать в условиях технического вакуума.

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Эксперименты по воздействию на поверхность были проведены с использованием одного гиротрона (рабочая частота 75 ГГц, длительность импульса до 10 мс, мощность до 600 кВт), который является частью комплекса электронно-циклотронного нагрева плазмы МИГ-3 стелларатора Л-2М [16]. Элементы экспериментального стенда представлены на рис. 1 (плазмохимический ре-

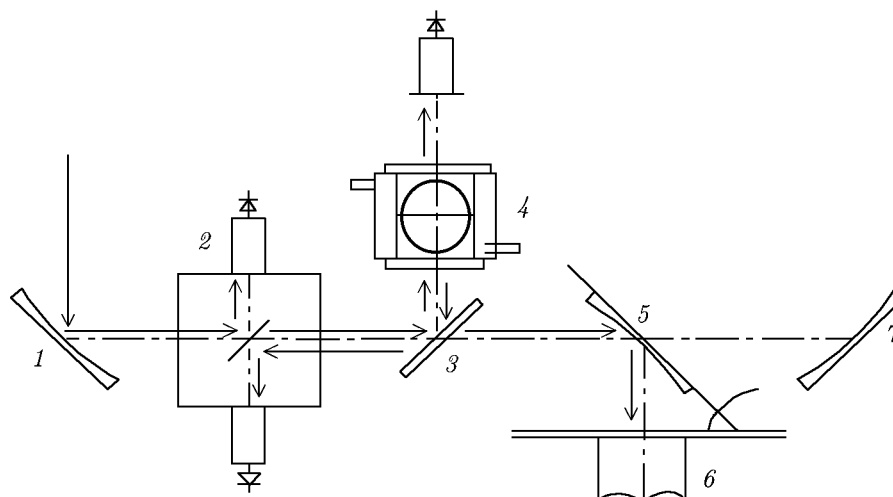


Рис. 1. Стенд для синтеза веществ: 1, 7 — зеркала квазиоптического тракта, 2 — квазиоптический ответвитель, 3 — зеркало калориметра, 4 — плазмохимический реактор, 5 — зеркало калориметра, 6 — калориметр

актор, квазиоптический ответвитель для абсолютных измерений отражённого, проходящего и поглощённого сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения и поточный калориметр с зеркалом для контроля мощности гиротрона). Плазмохимический реактор с поворотным зеркалом был размещён между зеркалами квазиоптического тракта комплекса МИГ-3.

Молибденовые образцы представляли из себя пластинки с размерами 10×10 мм. Для установки образцов в плазмохимический реактор использовались две кварцевые пластинки с длиной 76 мм и шириной 26 мм. В этих пластинках были прорезаны 7 отверстий с глубиной 6 мм и расстоянием между отверстиями 5 мм. Данные кварцевые держатели устанавливались в кварцевый цилиндр на высоте 10 мм от поверхности порошка, при этом молибденовые пластинки располагались в 30 мм от поверхности. Кварцевые держатели можно было располагать на разных расстояниях от поверхности порошка, для этого были подготовлены несколько кварцевых цилиндров с прорезами на разных высотах. На рис. 2 показан плазмохимический реактор с установленными в кварцевый цилиндр держателями для пластин. На рис. 3 показан кварцевый цилиндр с установленными над смесью порошков молибдена и бора двумя пластинами молибдена.

Облучение образцов могло выполняться как одиночными импульсами с длительностью $2 \div 10$ мс, так и сериями до 100 импульсов с такой же длительностью со скважностью 20 с. Мощность излучения гиротрона составляла 350 кВт, что соответствовало интенсивности излучения в порошке порядка 8 кВт/см^2 . Пучок микроволн с гауссовой формой с характерным радиусом 40 мм проходил через реактор и поглощался в керамических поглотителях, расположенных на удалении 60 см за верхней кварцевой пластиной реактора.

На кварцевую пластинку насыпался слой порошка бора с толщиной около 1 мм, поверх него — слой порошка молибден—диэлектрик с толщиной $0,5 \div 0,7$ мм. Процентное содержание молибдена в таких порошках составляло 40 % (по объёму). Порошки послойно уплотнялись придавливанием плоской кварцевой пластиной. Использовались аморфные порошки бора с размером частиц около 1 мкм и порошок молибдена с размером частиц около 5 мкм. Эксперименты выполнялись в воздухе при атмосферном давлении.

Верхняя поверхность порошка оставалась открытой, что обеспечивало свободный газодинамический разлёт продуктов реакции и движение нагретого газа в кварцевом цилиндре. Вещества, заполняющие реактор в фазе послесвечения разряда, осаждались на стенки кварцевого цилиндра

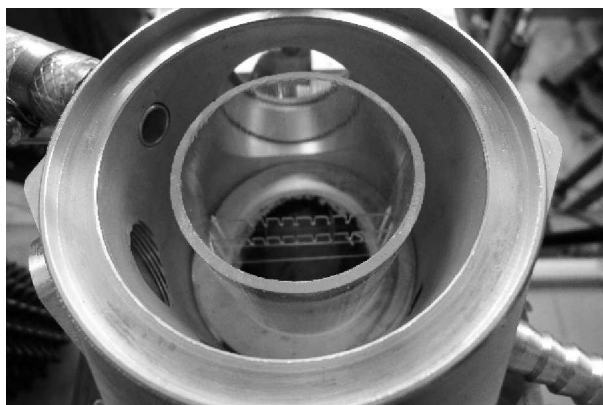


Рис. 2. Плазмохимический реактор



Рис. 3. Кварцевый цилиндр с установленными над смесью порошков молибдена и бора двумя пластинами молибдена

и пластины молибдена.

В экспериментах мощность гиротрона измерялась поточным калориметром. Регистрация эволюции прямого и отражённого излучения гиротрона в процессе развития микроволнового разряда проводилась системой СВЧ детекторов (рис. 1) [17], которые калибровались по калориметру.

Наблюдения за свечением микроволнового разряда, порошка и синтезированных веществ проводились через обзорные окна в плазмохимическом реакторе. Эволюция интегрального свечения микроволнового разряда и фазы послесвечения регистрировалась с помощью высокоскоростной камеры «Fastec Imaging IN250M512», синхронизированной с тактовой частотой измерений трёх спектрометров. Излучение разряда в оптическом диапазоне длин волн регистрировалось с помощью трёх спектрометров «Ava-Spec» в диапазоне $370\div 920$ нм с разрешением 0,7 и 0,3 нм и в диапазоне $250\div 800$ нм с разрешением 0,8 нм. По полученным спектрам анализировалась эволюция свечения разряда во времени как в интегральном свете, так и в отдельных спектральных интервалах. Проводилась идентификация атомных и ионных линейчатых спектров с использованием базы атомных и ионных линий NIST [18]. Отмечались времена возникновения спектров с молекулярными полосами двухатомных молекул. Измерение температуры плазмы и плазменно-газового слоя вблизи порошка проводилось несколькими методами [19]: по относительной интенсивности атомных линий, по континууму, по форме молекулярных спектров.

После серии СВЧ импульсов пластины молибдена извлекались из реактора для дальнейшего анализа. Для получения изображений поверхности образцов была использована растровая электронная микроскопия. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6390LA». Элементный микроанализ материала выполнялся при помощи входящего в комплектацию микроскопа энерго-дисперсионного спектрометра EX-54175JMX. При определении количественного состава образцов использовался безэталонный метод.

2. ЭВОЛЮЦИЯ РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО ИЗЛУЧЕНИЕМ ГИРОТРОНА В ПОРОШКАХ МОЛИБДЕН—БОР В ВОЗДУХЕ

Развитие разряда, инициируемого излучением гиротрона в порошках молибден—бор в воздухе при атмосферном давлении, превышает по длительности импульс гиротрона только при превышении определённых пороговых параметров: мощности СВЧ излучения, длительности импульса гиротрона и содержания молибдена в порошке. В данной работе все эти пороги были превышены. При мощности гиротрона 350 кВт, длительности импульса 2 мс и содержании молибдена в поро-

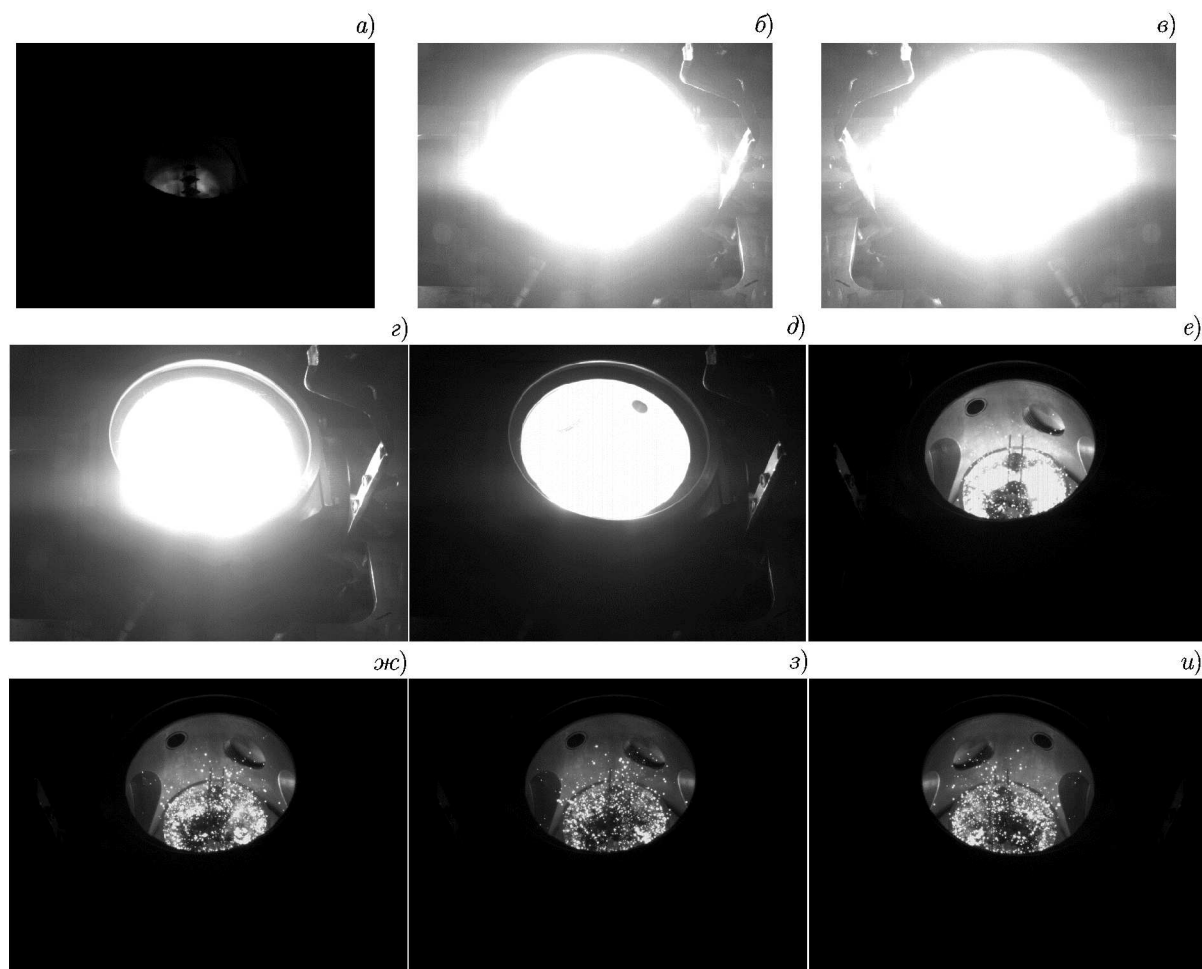


Рис. 4. Эволюция во времени свечения разряда по видеонаблюдению. Начало разряда (а), разряд во время СВЧ излучения ($t = 4$ мс, (б) и $t = 8$ мс, (в)), разряд после выключения излучения ($t = 12$ мс, (г), $t = 16$ мс, (д), $t = 28$ мс, (е), $t = 40$ мс, (ж), $t = 48$ мс, (з), $t = 56$ мс, (у)). Длительность импульса гиротрона 10 мс. Экспозиция 0,2 мс

шке 40 % длительность фазы послесвечения разряда в десятки и сотни раз превышала длину импульса гиротрона. На рис. 4 представлена эволюция свечения разряда (при длительности импульса излучения гиротрона 10 мс) во времени по видеонаблюдению (экспозиция 0,2 мс, скважность 4 мс).

На снимках отчётливо виден поверхностный микроволновый пробой внутри порошка металл—диэлектрик, который затем развивается во взрывной процесс (по типу кулоновского взрыва) в течение действия СВЧ излучения и сразу после выключения гиротрона. Потом наблюдается разлёт горячих частиц (вероятнее всего, кластеров бора) на фоне протекания над порошком экзотермических химических и плазмохимических реакций. Эти реакции характеризуются появлением горячей пыли и взвеси в реакторе, свечение которой не такое яркое, как свечение отдельных частиц, поэтому на данных кадрах его почти не видно. Экзотермические реакции поддерживают в реакторе высокую температуру в неравновесной газовой-плазменной смеси испарившихся компонент порошка и вновь образовавшихся продуктов. Длительность фазы послесвечения для данного разряда составляет более 200 мс. Отметим, что пыль и взвесь в реакторе оседают гораздо дольше, в течение десятков секунд.

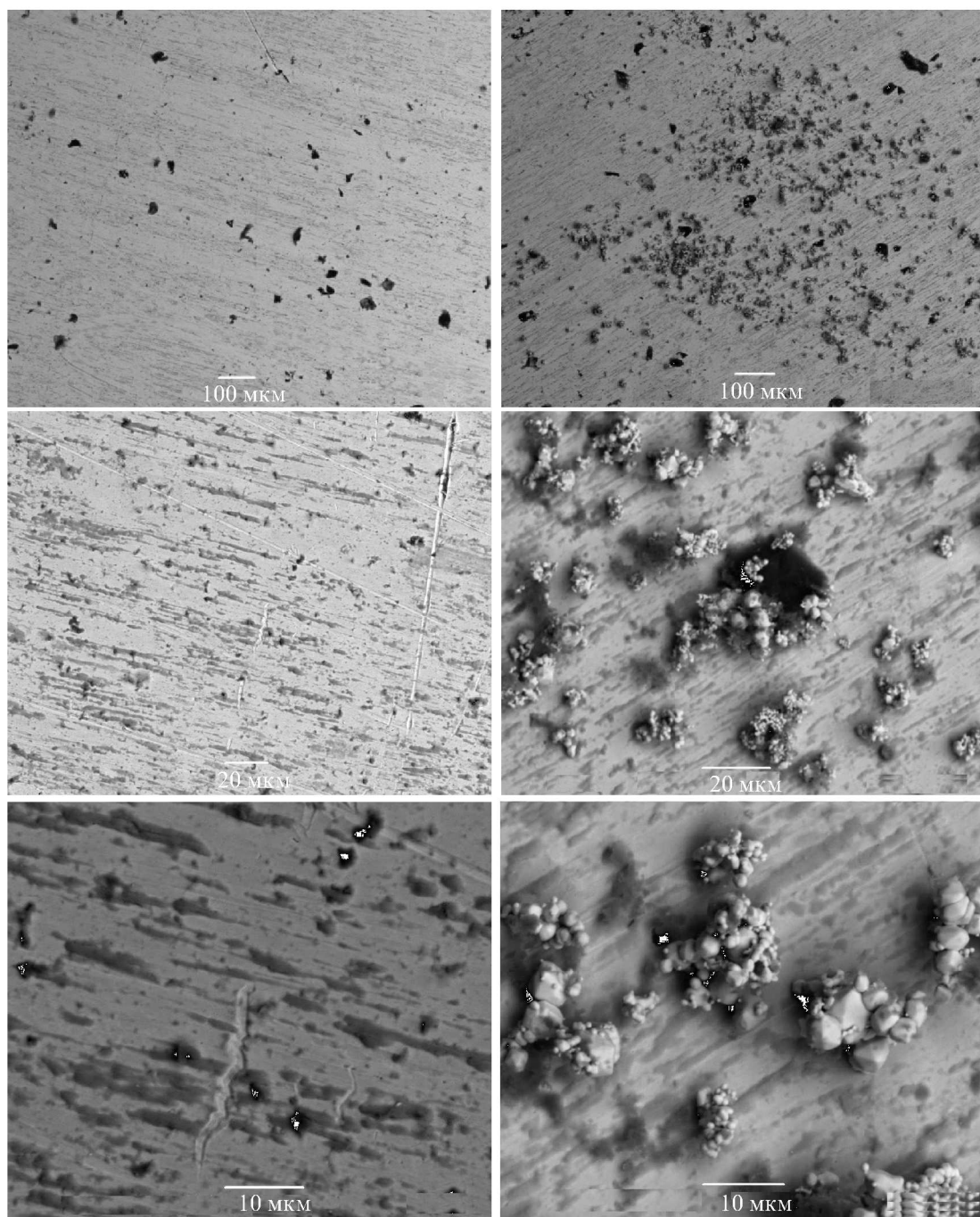


Рис. 5. Изображения поверхности пластин после серий из 10 импульсов с длительностью 2 мс (а) и 10 мс (б) в различных масштабах

В разряде изменяется температура порошка и температура неравновесной газовой-плазменной смеси над его поверхностью. Для длительности импульса гиротрона 2 мс температура при СВЧ пробое составляет около 4500 К, затем она возрастёт до 5200 К через 8 мс после выключения излучения и спадает до 1000 К через 50 мс. При длительности импульса гиротрона 10 мс температура при СВЧ пробое составляет 5000÷6000 К, затем спадает до 1000 К через 50÷100 мс.

Таблица 1. Элементный состав, определённый по всей площади образца

Элемент/спектральная линия	Массовая доля, %	Ошибка, %	Атомная доля, %
В/К	15,47	0,01	41,17
С/К	8,1	0,24	19,40
О/К	11,01	0,35	19,80
Мо/L	65,42	0,36	19,62

Таблица 2. Элементный состав тёмных пятен

Элемент/спектральная линия	Массовая доля, %	Ошибка, %	Атомная доля, %
В/К	12,15	0,01	38,12
О/К	17,46	0,24	37,01
Мо/L	70,38	0,28	24,87

Таблица 3. Элементный состав светлого фона

Элемент/спектральная линия	Массовая доля, %	Ошибка, %	Атомная доля, %
В/К	15,94	0,01	58,07
С/К	0,17	0,21	0,56
О/К	3,38	0,30	8,32
Мо/L	80,52	0,31	33,06

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

После серии СВЧ импульсов пластины молибдена извлекались из реактора для дальнейшего анализа. На пластинах визуально (в оптический микроскоп) было видно изменение первоначально полированной поверхности. На рис. 5 приведены изображения поверхности пластин после серий 10 импульсов с длительностью 2 и 10 мс в различных масштабах.

После разряда, инициируемого излучением гиротрона при длительности СВЧ импульса 2 мс, на поверхности образца не наблюдается частиц. Поверхность имеет текстуру в виде системы областей, имеющих форму сильно вытянутых в параллельных друг другу направлениях пятен с нечёткими границами. В отражённых электронах пятна темнее молибденовой подложки, что указывает на их относительную обогащённость легкими элементами. Можно считать, что это плоские образования с иным элементным составом, расположенные на поверхности подложки, но не фрагментированные на частицы. Текстура, вероятно, задана исходной текстурой поверхности металла. В табл. 1–3 показан элементарный состав поверхности образцов.

Можно утверждать, что тёмные области отличаются повышенным содержанием кислорода, т. е. образованы окисленным материалом. В некоторых пробах из тёмных областей обнаруживается также некоторое количество углерода.

После разряда, инициируемого излучением гиротрона при длительности СВЧ импульса 10 мс, на поверхности образца наблюдаются частицы. Они распределены по поверхности подложки в виде пятен, концентрация частиц в которых спадает от центра к периферии. Сами частицы являются агломератами кристаллических зёрен, сильно отличающихся по размеру: от менее 0,5 мкм до нескольких микрон. В табл. 4, 5 приведён элементарный состав поверхности образцов, из которого следует, что частицы в агломератах свободны от углеродного загрязнения. На более крупных зёрнах, входящих в агломераты, наблюдается огранка. На рис. 6 показаны такие агломераты кристаллов (можно предположить, что это кристаллы молибдена).

Таблица 4. Элементный состав, определённый по всей площади образца

Элемент/спектральная линия	Массовая доля, %	Ошибка, %	Атомная доля, %
В/К	16,58	0,01	41,54
С/К	10,07	0,19	22,72
О/К	10,65	0,27	18,04
Mo/L	62,70	0,29	17,71

Таблица 5. Элементный состав, определённый точно в пределах кристаллического зерна частицы

Элемент/спектральная линия	Массовая доля, %	Ошибка, %	Атомная доля, %
В/К	21,15	0,01	64,03
О/К	5,32	0,29	10,89
Mo/L	73,53	0,30	25,09

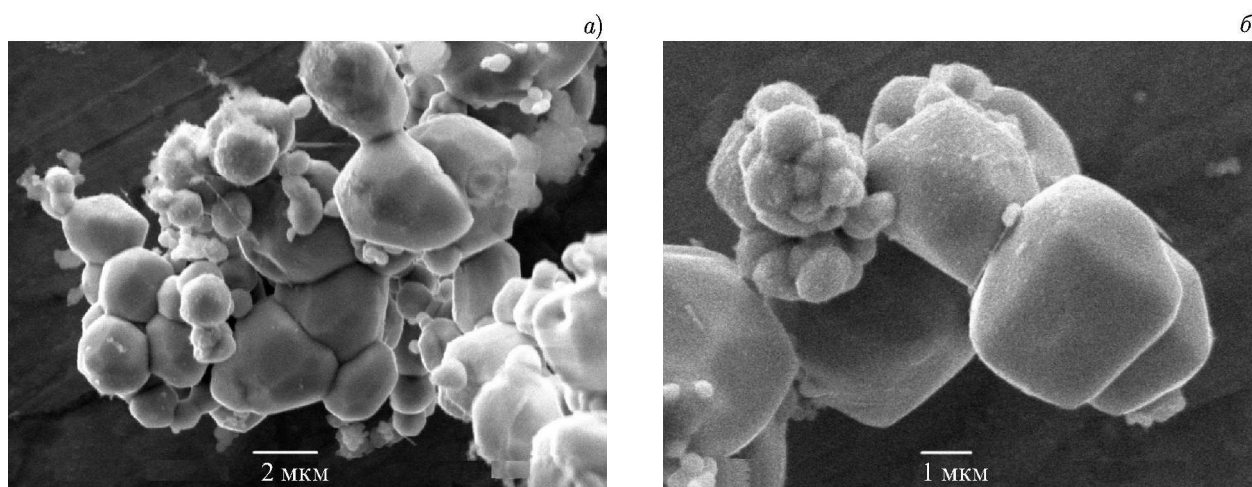


Рис. 6. Агломераты кристаллов на поверхности молибденовой пластины

ВЫВОДЫ

В плазменно-газовой фазе разряда, инициируемого гиротроном в порошках молибден—бор в воздухе при атмосферном давлении при мощности излучения 350 кВт, длительности импульса 10 мс и содержании молибдена в порошке 40 %, происходит создание рельефа на поверхности полированных пластин молибдена. Микрорельеф образуется частицами, которые распределены по поверхности подложки неоднородно. Сами частицы (можно предположить, что это кристаллы молибдена) являются агломератами кристаллических зёрен, сильно отличающихся по размеру: от менее 0,5 мкм до нескольких микрон. На более крупных зёрнах, входящих в агломераты, наблюдается огранка.

Указанный микрорельеф сохраняется в течение нескольких месяцев в обычных условиях в воздухе при атмосферном давлении. Качество адгезии кристаллов молибдена к поверхности молибдена исследуется в настоящий момент, однако оно было достаточно для транспортировки пластин на значительное (сотни километров) расстояние без применения каких либо мер предосторожности и без истощения осаждённого материала. В дальнейшем созданные образцы предполагается исследовать на различие в работах выхода электронов с гладких пластин и пластин с микрорельефом. Результаты экспериментов позволяют предположить, что описанный метод

может быть использован для получения поверхностей с микрорельефом в работах по созданию многоострийных полевых эмиттеров [20].

Авторы выражают благодарность Г.Г. Соминскому (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет) за плодотворные дискуссии и формулировку прикладной задачи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 14-08-00753, 14-07-31278, 15-08-05455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boron Science. New technologies and Applications / Ed. N.S. Hosmane. CRC Press, Tayler and Francis Group, New York, 2012. 825 p.
2. Ивановский А.Л. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 3. С. 203.
3. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренко Н.А., Береснев В.М. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179, № 1. С. 35.
4. Bykov Yu., Eremeev A., Glyavin M., et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2004. V. 32, No. 1. P. 67.
5. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., et al. // Diamond and related materials. 2006. V. 15, No. 4-8. P. 502.
6. Bykov Yu., Denisov G., Glyavin M., et al. // J. Japan Soc. Infrared Sci. Technol. 2002. V. 12, No. 1. P. 60.
7. Skvortsova N., Batanov G., Borzosekov V., et al. // 8 Int. Conf. Plasma Phys. Plasma Technol. (PPPT-8), 14-18 September 2015, Minsk, Belarus. 2015. V. 2. P. 388.
8. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А. и др. // Журн. техн. физ. 2001. Т. 71, вып. 7. С. 119.
9. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Борзосеков В.Д. и др. // Физика плазмы. 2013. Т. 39, № 10. С. 942.
10. Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D.V., et al. // J. Nanophoton. (in print).
11. А. с. 2523471 РФ, МКИ. Способ получения нанодисперсных порошков нитрила бора и диборида титана. / Батанов Г.М., Колик Л.В., Харчев Н.К. Заявл. 16.05.2014.
12. Batanov M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., et al. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. V. 8. P. 58.
13. Берлин Е., Сейдман Л. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 522 с.
14. Архипов А.В., Габдуллин П.Г., Гнучев Н.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 23. С. 58.
15. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г. // Журн. техн. физ. 2013. Т. 83, вып. 7. С. 121.
16. Батанов Г.М., Белоусов В.И., Бондарь Ю.Ф. и др. // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 79.
17. Батанов Г.М., Борзосеков В.Д., Конечков Е.М. и др. // Инженерная физика. 2013. № 10. С. 56.
18. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
19. Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Рябикина И.Г. и др. // Инженерная физика. 2013. № 9. С. 35.
20. Соминский Г.Г., Тумарева Т.А., Тарадаев Е.П. и др. // Журн. техн. физ. 2015. Т. 85, вып. 1. С. 138.

Поступила в редакцию 23 июня 2015 г.; принята в печать 30 сентября 2015 г.

RELIEF CREATION ON MOLYBDENUM PLATES IN DISCHARGES INITIATED BY GYROTRON RADIATION IN METAL-DIELECTRIC POWDER MIXTURES

N. N. Skvortsova, V. D. Stepakhin, D. V. Malakhov, A. A. Sorokin, G. M. Batanov, V. D. Borzosekov, M. Yu. Glyavin, L. V. Kolik, E. M. Konchekov, A. A. Letunov, A. E. Petrov, I. G. Ryabikina, K. A. Sarksyian, A. S. Sokolov, V. A. Smirnov, and N. K. Kharchev

The possibility of creating a metal microcrystalline relief (micro- and nano-sized) on molybdenum plates in the plasma-gas stage of a discharge initiated by gyrotron radiation in molybdenum-dielectric mixtures is shown.