



Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași
Institutul de Cercetări Interdisciplinare



Aplicații ale plasmelor pulsate în știința materialelor și propulsia spațială

CS II dr. Vasile TIRON

Rezumatul Tezei de Abilitare

Iași, 2023

Această teză de abilitare prezintă cele mai importante rezultate științifice obținute de către autor în implementarea, dezvoltarea și optimizarea de noi tehnologii pentru procesarea materialelor cu plasmă și propulsia electrică în spațiu. Rezultatele științifice prezentate în această teză sunt structurate în două secțiuni principale. În prima secțiune, sunt prezentate studii cuprinzătoare privind dezvoltarea tehnicii **HiPIMS** (*eng. High Power Impulse Magnetron Sputtering*) pentru aplicații în domeniul procesării materialelor cu ajutorul plasmei. Sunt descrise principalele caracteristici și strategii de control ai parametrilor plasmei folosind diferite moduri de operare sau configurații de impulsuri, precum și principalele aplicații ale HiPIMS în procesarea materialelor sub formă de straturi subțiri. Sunt prezentate diferite strategii de îmbunătățire a eficienței și stabilității procesului, precum și a proprietăților straturilor subțiri.

Pulverizarea magnetron în impulsuri de mare putere (HiPIMS) este o tehnică emergentă de pulverizare fizică din fază de vapori (PVD) care conferă o ionizare substanțială a fluxului de material pulverizat, ceea ce permite sinteza de materiale avansate. Cauza dezvoltării rapide a tehnologiei HiPIMS a fost cererea din ce în ce mai mare de filme subțiri funcționale de înaltă calitate în domenii de aplicare pe scară largă, incluzând acoperiri dure și rezistente la uzură și acoperiri cu caracteristici specifice pentru aplicații în fuziunea nucleară și conversia energiei solare. Cu toate acestea, din cauza caracteristicilor particulare ale descărcării HiPIMS, cum ar fi *densitatea foarte mare de putere, gradul ridicat de ionizare al materialului pulverizat, fenomenul de auto-pulverizare, transportul lateral de ioni și efectul de rarefiere a gazului*, există două dezavantaje principale asociate acestei tehnici de depunere: *reducerea vitezei de depunere și trecerea descărcării în arc*.

Activitatea mea de cercetare științifică s-a concentrat în principal pe găsirea de soluții pentru a depăși principalele neajunsuri ale tehnologiei HiPIMS și pentru a găsi condiții optime pentru sinteza materialelor avansate. Prin urmare, scopul studiilor mele și ale colaboratorilor a fost acela de a face din procedeul HiPIMS o tehnică de depunere viabilă din punct de vedere industrial pentru sinteza eficientă de straturi subțiri metalice și compozite de înaltă calitate. Acest lucru a fost realizat prin dezvoltarea și înțelegerea proceselor asociate descărcării HiPIMS care funcționează în diferite moduri (*de exemplu: monopolar, bipolar și multi-puls*) și prin sinteza de materiale atât metalice cât și compozite, cum ar fi: oxizi, nitruri, oxinitruri și carburi. O înțelegere amănunțită a proceselor de pulverizare HiPIMS a fost realizată prin studierea influenței parametrilor de descărcare, cum ar fi configurația de pulsuri și câmpuri magnetice, presiunea gazului și compoziția amestecului de gaze, asupra comportamentului plasmei și proprietăților straturilor subțiri depuse. O mulțime de tehnici de diagnostică a plasmei

și de caracterizare a materialelor au fost utilizate pentru a controla parametrii plasmei și, în consecință, proprietățile straturilor subțiri depuse.

Strategiile adoptate de autorul tezei pentru a crește rata de depunere a materialului pulverizat, fără a compromite însă unul dintre cele mai importante avantaje ale tehnicii HiPIMS, și anume gradul mare de ionizare al materialului pulverizat, au fost de a găsi configurațiile optime de pulsuri și câmpuri magnetice. Rezultatele experimentale au arătat că folosirea de pulsuri de scurtă durată, valori mici ale intensității curentului pe puls, câmp magnetic suplimentar sau diferite grade de debalansare magnetică a catodului magnetron facilitează creșterea ratei de depunere și obținerea de straturi subțiri de înaltă calitate. În cazul pulverizării HiPIMS asistate de câmp magnetic extern, valorile ratei de depunere pentru unele materiale (de exemplu Al, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn) au fost aproape aceleași sau chiar mai mari în comparație cu cele măsurate în dcMS, la același putere medie. Avantajele tehnicii HiPIMS au fost exploatate pentru obținerea de acoperiri dure și rezistente la uzură (metale pure, carbon diamantat, carburi și nitruri). S-a demonstrat că modul de operare HiPIMS multi-puls asistat de câmp magnetic extern reprezintă o soluție excelentă pentru depunerea de straturi subțiri cu proprietăți topologice, structurale, mecanice și tribologice îmbunătățite.

Teza prezintă, de asemenea, o strategie de suprimare a fenomenului de apariție a arcurilor electrice și de stabilizare a proceselor de depunere în modul de pulverizare reactivă prin limitarea energiei per puls folosind pulsuri de durată foarte scurtă. S-a demonstrat că o selecție adecvată a configurației pulsurilor permite reducerea la minimum a probabilității de apariție a arcului în timpul procesului HiPIMS reactiv și facilitează obținerea de straturi subțiri cu performanțe optice și mecanice îmbunătățite.

Autorul tezei a adus contribuții importante pentru o mai bună înțelegere a mecanismului de accelerare a ionilor, evidențiind avantajul tehnicii bipolare HiPIMS în controlul energiei ionilor și a proprietăților straturilor subțiri fără a polariza substratul. S-a dovedit că tehnica HiPIMS bipolar permite un control excelent asupra energiei și fluxului de ioni către substrat prin alegerea corectă a configurației de pulsuri. S-a constatat că gradul ridicat de ionizare al plasmei HiPIMS, combinat cu un proces eficient de accelerare a ionilor, poate controla și îmbunătăți proprietățile structurale și mecanice ale straturilor subțiri depuse, indiferent de natura substratului (conductor sau izolator electric). Procedul HiPIMS bipolar poate fi comparat cu procedul HiPIMS convențional asistat de polarizarea sincronizată a substratului și poate fi utilizat cu succes pentru accelerarea selectivă a ionilor.

Pentru a dovedi capacitatea tehnicii HiPIMS bipolar de a depune acoperiri de înaltă calitate pe substraturi neconductoare electric, tehnologia de depunere asistată de ioni asociată

cu HiPIMS bipolar a fost utilizată pentru sinteza carbonului diamantat (DLC) și a nitrurii de crom (CrN).

A fost demonstrată, deasemenea, capacitatea tehnicii HiPIMS reactive de a îngusta banda optică interzisă a semiconductorilor pe bază de oxizi metali, cum ar fi ZnO și TiO₂, prin dopare cu atomi de azot. Sa demonstrat că un factor cheie în controlul conținutului de azot în depunerea reactivă HiPIMS a filmelor de oxinitură este conținutul scăzut de oxigen din amestecul de gaze de lucru. Cantitatea scăzută de oxigen injectată în descărcare duce la o încorporare insuficientă a atomilor de oxigen în stratul subțire depus, permițând astfel atomilor de metal neoxidați să se lege cu atomii de azot mai puțin reactivi. În plus, prin utilizarea de pulsuri HiPIMS scurte, atât efectul de histerezis, cât și fenomenul de apariție a arcurilor electrice ar putea fi drastic suprimate, asigurând o mai bună stabilitate a procesului de depunere fără a utiliza abordări speciale sau sisteme de control de tip feedback. Rezultatele au evidențiat, pe lângă rolul important al benzii interzise înguste, rolul structurii cristaline în îmbunătățirea activității fotocatalitice a semiconductorilor în domeniul vizibil.

Pe lângă aplicațiile binecunoscute în depunerea de straturi subțiri, descărcarea magnetron în impulsuri de mare putere, a fost utilizată pentru a imita aspecte critice ale interacțiunii plasmă-perete în condiții relevante de fuziune nucleară, densitatea de putere instantanee aplicată pe catodul magnetronului fiind comparabilă cu cea din regiunea divertorului din instalația ITER ($\sim 10 \text{ MW/m}^2$). Pentru aplicații în domeniul fuziunii nucleare, captarea gazului în straturile subțiri depuse HiPIMS permite imitarea aspectelor critice ale interacțiunii plasmă-perete obținute în condiții relevante de fuziune nucleară. Gradul ridicat de ionizare al plasmei HiPIMS, combinat cu accelerarea eficientă a ionilor în timpul pulsului pozitiv, recomandă tehnica HiPIMS bipolar pentru producerea de mostre de referință cu straturile de W re-depuse în instalațiile de fuziune nucleară, în timpul funcționării acestora cu impurități de Ar și Ne. Rezultatele experimentale au arătat că procesul de includere a Ne și Ar în straturile subțiri de W co-depuse poate fi optimizat utilizând o presiune scăzută a gazului, valori ridicate ale tensiunii negative și pozitive, pulsuri negative scurte și pulsuri pozitive relativ lungi.

În a doua secțiune, sunt prezentate principiul de funcționare și **aplicațiile descărcării arcului termoionic în vid (TVA) în procesarea materialelor și propulsia electrică în spațiu**. De asemenea, sa subliniat implementarea și dezvoltarea cu succes a TVA pulsată în cadrul grupului IPARC.

O caracteristică importantă a arcului termoionic în vid este faptul că potențialul plasmelor este foarte pozitiv și, în condiții adecvate, plasma anodică este înconjurată de o structură de potențial bine definită, indicând formarea unui puternic strat dublu (DL). Apariția unui strat dublu puternic în descărcarea TVA și faptul că ionii metalici câștigă energie cinetică corespunzătoare căderii de potențial pe DL au fost raportate pentru prima dată de grupul nostru. Una dintre cele mai importante aplicații ale plasmelor în care apar straturi duble reiese din capacitatea acestora de a accelera ioni și de a produce fascicule energetice de ioni metalici fără a utiliza grile de accelerație sau a polariza substratul. Aceste beneficii permit utilizarea tehnicii TVA pentru depunerea de acoperiri cu aplicații în fuziunea nucleară și conversia energiei solare, precum și în utilizarea acestora în propulsia spațială.

Pe lângă faptul că metoda de depunere TVA este o tehnologie de depunere fizică din fază de vapori (PVD) prietenoasă cu mediul, rentabilă și facilă, avantajele clare sunt ratele mari de depunere, puritatea ridicată a filmelor subțiri și aderența bună a acestora la substrat. În această teză s-a aratat că arcul termoionic în vid este o tehnică viabilă de depunere a straturilor subțiri cu proprietăți topologice, structurale și mecanice îmbunătățite, cu aplicații în fuziunea nucleară. Mai mult, tehnica de depunere TVA în regim pulsat (PTVA) a fost dezvoltată și raportată în literatură de specialitate pentru prima dată de către grupul nostru. Studiile preliminare au arătat că operarea descărcării TVA în regim pulsat crește semnificativ gradul de ionizare al vaporilor metalici (până la 20%), precum și energia ionilor (până la 2 keV), îmbunătățind astfel fluxul fasciculului de ioni. Beneficiile tehnicii TVA pulsate au fost explorate pentru a sintetiza ZnO nanostructurat cu aplicații în degradarea fotocatalitică a poluanților organici. S-a demonstrat că tehnica de depunere TVA în impulsuri este o metodă favorabilă și facilă pentru fabricarea nanostructurilor unidimensionale (1-D) de ZnO, de tip nanorod, cu performanțe fotocatalitice remarcabile în fotodegradarea UV a contaminanților organici. Activitatea fotocatalitică superioară a ZnO nanostructurat sintetizat prin tehnica PTVA ar putea fi atribuită structurii cristaline ridicate, suprafeței specifice mari și separării mai bune a electronilor și golurilor pe diferite fațete de cristal. În plus, acoperirile nanostructurate de ZnO sintetizate cu ajutorul PTVA par a fi o soluție excelentă pentru alte aplicații în conversia energiei solare, cum ar fi celulele fotovoltaice și generarea de H₂ prin fotodescompunerea apei.

Pe lângă implementarea în procesarea materialelor cu plasma, tehnologia PTVA a fost pentru prima dată propusă de către grupul nostru pentru aplicații în propulsia spațială, ca propulsor cu ioni metalici. Invenția se referă la o abordare inovatoare pentru dezvoltarea unui nou sistem de propulsie electrică, capabil să controleze independent, într-o gamă largă de

valori, forța de propulsie și impulsul specific, fără a utiliza combustibili scumpi sau grile de accelerare. Prin operarea TVA în regim pulsant, atât gradul de ionizare al plasmăi, cât și energia ionilor sunt îmbunătățite semnificativ, ceea ce duce la obținerea de parametri de performanță (forța de propulsie, impuls specific și eficiență) comparabili sau chiar superiori celor corespunzători altor sisteme clasice de propulsie electrică.

La finalul tezei sunt prezentate obiectivele și perspectivele viitoare în domeniul de cercetare studiat. Activitatea de cercetare științifică se va concentra în principal pe dezvoltarea și optimizarea tehnicilor HiPIMS bipolar și TVA pulsant pentru aplicații în procesare cu plasmă a materialelor și în propulsia spațială. O atenție deosebită va fi acordată întăririi colaborărilor, resursei umane și infrastructurii de laborator din cadrul grupului prin antrenarea tinerilor cercetători și doctoranzilor în activități de cercetare în domeniul temelor propuse și prin atragerea de resurse financiare prin participarea la programele naționale și internaționale de acordare de granturi de cercetare.