

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 52.20.-j, 52.70.Nc, 52.77.Dq, 52.80.Yr, 68.55.Nq, 81.15.Gh

Динамика поведения капельной фазы в плазменных потоках, формирующихся в разрядных промежутках вакуумно-дуговых разрядов с рабочим газом аргоном

Н. Е. Свавильный

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

В работе рассмотрена динамика поведения микрокапельной фазы материала катода при функционировании вакуумной дуги в присутствии пассивного рабочего газа Ar. С помощью методики многосеточного электростатического анализатора показано, что в плазменных потоках, распространяющихся от катода, присутствуют и положительно, и отрицательно заряженные микрочастицы. Положительный заряд на микрочастицах обусловлен их термоэмиссией. Интенсивность испарения свободно летящих капель, которые приобретают положительный заряд, определяется в основном плотностью и энергией ионного потока на них и зависит от значения электронной температуры плазмы в разрядном промежутке. Для вычисления скоростей испарения капель требуется знать как точный вид функций распределения по энергии для одно- и многозарядных ионов в потоке вдоль всей траектории движения капли, так и начальные значения температур и траектории микрочастиц, покидающих катод. На скорость испарения микрокапли при очень интенсивных энергетических потоках на неё сильное влияние может оказывать наличие парогазовой мишени, возникающей вокруг капли во время её испарения.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое нанесение, заряд капель, титановые плёнки, микрокапельная фаза, функция распределения ионов, электро-

Corresponding author: Mykola Yevgenovych Svavil'nyi
E-mail: myksvavil@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: M. Ye. Svavil'nyi, Dynamics of Behaviour of the Droplet Phase in the Plasma Flows Formed in Discharge Gaps of Vacuum–Arc Discharges with Working Argon Gas, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 247–265 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.02.0247.

статический анализатор.

В роботі розглянуто динаміку поведінки мікрокраплинної фази матеріалу катоди при функціонуванні вакуумної дуги в присутності пасивного робочого газу аргону. За допомогою методики багатосіткового електростатичного аналізатора показано, що в плазмових потоках, які поширюються від катоди, є в наявності і позитивно, і негативно заряджені мікрочастинки. Позитивний заряд на мікрочастинках зумовлений їх термоемісією. Інтенсивність випаровування крапель, що летять вільно і які набувають позитивного заряду, визначається в основному густиною й енергією йонного потоку на них, а також залежить від значення електронної температури плазми в розрядному проміжку. Для розрахунку швидкостей випаровування крапель необхідно знати як точний вигляд функцій розподілу за енергією для одно- і багатозарядних йонів у плазмовому потоці вздовж всієї траєкторії руху краплі, так і початкові значення температур і траєкторії мікрочастинок, що покидають катоду. На швидкість випаровування мікрокраплі при дуже інтенсивних енергетичних потоках на неї великий вплив може чинити парогазова мішень, що виникає навколо краплі під час її випаровування.

Ключові слова: вакуумно-дугове нанесення, заряд крапель, титанові плівки, мікрокраплинна фаза, функція розподілу йонів, електростатичний аналізатор.

This investigation attempts to consider the dynamics of cathode material microdroplets' phase behaviour during vacuum-arc operation in the presence of passive working gas of argon. Using the multigrid electrostatic analyser technique, it is shown that both positively and negatively charged microparticles are present in plasma flows propagating from the cathode. The positive charge on microparticles is determined by their thermal emission. The evaporation intensity of freely flying droplets, which become positively charged, is mainly determined by both density and energy of ion flux on them and depends on the values of the plasma electron temperature in the discharge gap. For the calculation of drop evaporation rate, the value of explicit view of the energy distribution function for the singly and multiply charged ions in the flux along the trajectory of the drops, and initial values of the temperature and trajectories of microparticles, which leave cathode are required. Under very intensive energy flows on microdroplet, the presence of a gas-vapour target occurring around the drop during evaporation may cause a strong influence on the microdroplets' evaporation rate.

Key words: cathodic vacuum-arc deposition, charge of drops, titanium films, microdroplet phase, ion distribution function, electrostatic analyser.

(Получено 24 марта 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые разряды широко используются в различных областях техники для нанесения функциональных покрытий самого

широкого спектра назначений [1]. Ввиду большого распространения этого метода получения тонких плёнок и покрытий, как физическим процессам, имеющим место в объёме плазмы, генерируемой катодными пятнами распыляемого твердофазного катода вакуумной дуги, так и процессам на подложке посвящено огромное число работ (очень обширное и довольно полное цитирование их приведено в монографиях [1–5]). Изучению вакуумной дуги технологических устройств много времени и усилий уделено харьковской школой физиков, в частности, и авторами монографий [1, 4].

В потоках плазмы паров твердофазных веществ, генерируемых вакуумными дугами и осаждаемых на подложки самого различного назначения, всегда содержится микрокапельная фаза материала распыляемого катода [2, 5]. От микрокапельной фазы в вакуумно-дуговых разрядах в принципе избавиться полностью невозможно. Необходимо отметить, что наличие микрокапель в плазменных потоках дуг является нежелательным, когда хотят синтезировать покрытия из высокодисперсных фаз внедрения (нитриды, карбиды, оксиды металлов), и, наоборот, желательным, когда необходимо перенести в покрытие не только сложный химический, но и фазовый состав сплава распыляемого катода. Так, в работах [6, 7] было показано, что микрокапельная компонента продуктов дугового распыления катода способна сохранять и переносить на подложку состав сложных гетерофазных сплавов (эвтектики, сплавы с памятью формы, интерметаллиды), из которых изготавливали распыляемый катод. Другие же методы получения покрытий, например, магнетронные методы напыления [8], практически не позволяют сохранить его характерный фазовый и химический состав.

Следует отметить ещё одну положительную особенность микрокапельной составляющей при формировании покрытий. Микрокапли, перегретые до различных температур выше ликвидус, при ударе о «холодную» (150–200°C) подложку, претерпевают быстрое охлаждение со скоростями порядка 10^3 – 10^4 °C·с⁻¹, что ограничивает диффузионную подвижность атомов перед фронтом кристаллизации и приводит к существенной диспергации структуры и, соответственно, улучшению механических свойств покрытия.

С другой стороны, от капельной фазы стараются избавиться в случаях, когда на подложке надо получить плотное, беспористое, однородное по структуре покрытие. Вследствие очень большого отличия масс и зарядов капель и ионизованных атомов (ионов) распыляемых материалов, можно тем или иным образом отделить (или отфильтровать, отсепарировать) капельную компоненту [9, 10]. Но тогда процесс осаждения следует осуществлять обязательно в хороших вакуумных условиях (не хуже $\cong 10^{-6}$ Торр), иначе на свойства покрытия начинает оказывать существенное влияние остаточный газ, вступающий в химическое взаимодействие с наносимым

на подложку материалом. Таким образом, в условиях сепарации потоков распыляемых материалов процесс получения плёнок большой толщины (порядка десятков микрон) с помощью дугового распыления становится и технологически, и энергетически очень невыгодным.

Но из-за того, что вакуумная дуга генерирует очень широкий спектр микрочастиц, в смысле их геометрических размеров, это открывает возможности получения нанопорошков практически любых проводящих материалов. Поэтому капельная компонента плазменных потоков вакуумных дуг часто может быть весьма полезной фракцией испаряемых материалов.

Очень важно понимание физических процессов, имеющих место на поверхности свободно летящей микрочастицы в любых плазменных потоках, образующихся, в частности, и при испарении анодов дуговыми разрядами, широко использующимися при получении углеродных нанотрубок (УНТ) [11]. Такое понимание может существенно помочь в трактовке результатов синтеза УНТ этим методом [12, 13].

Данная работа посвящена изучению динамики поведения микрокапельной фазы в потоках плазмы с испаряемыми твердофазными катодами в вакуумно-дуговых разрядах как в относительно высоком (техническом) вакууме, так и с добавлением в разрядный промежуток инертного рабочего газа.

2. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты проводились на промышленной установке ионно-плазменного напыления типа «Булат» НВВ-6,6 схематически представленной на рис. 1.

Вакуумная дуга зажигалась между заземлённым анодом (А) и катодом (К) Ø65 мм, в магнитном поле, создаваемом фокусирующей (8) и стабилизирующей (9) катушками, т.е. в одном из стандартных [1] плазменно-дуговых устройств (ПДУ). Анодная полость указанного разрядного промежутка в большинстве экспериментов закрывалась фланцем (7), разделяющим пространство разрядного промежутка и объём вакуумной камеры (4). Фланец (7) электрически изолирован от анода (А). На этом фланце закреплялся четырёх-сеточный электростатический анализатор (10), (принцип работы подобных анализаторов подробно описан в [14]), с входным отверстием Ø10 мм (размер ячейки сетки 125×125 мкм), который позволяет получать функцию распределения по энергиям заряженных компонент плазмы. Методика многократно проводившихся, с помощью подобного анализатора, измерений детально описана, в частности, в [15, 16].

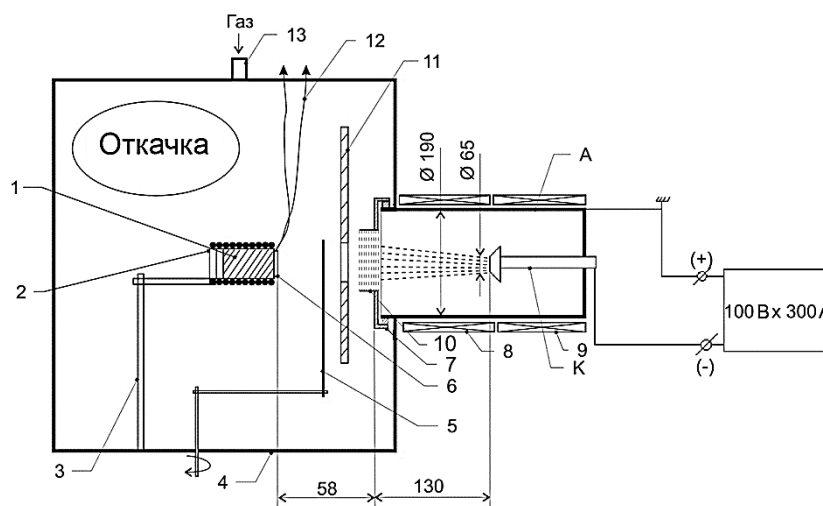


Рис. 1. Схематическое изображение установки.

Fig. 1. Simplified scheme of the apparatus.

Анализатор выполнял также функцию задержки заряженных микрокапель в испаряемом с катода потоке вещества. Все сетки анализатора (10) сделаны из немагнитной нержавеющей стали, прозрачность сеток была 60%. Первая сетка находилась всегда под плавающим потенциалом (т.е. электрически соединялась с фланцем (7)), вторая выполняла функцию сетки, разрывающей плазму, третья имела такой же потенциал, как и первая, т.е. она восстанавливала энергию анализируемых частиц до её значения на входе в апертуру анализатора. Четвертая сетка выполняла функцию либо коллектора с функцией задержки заряженных частиц (тогда это просто пластинка из нержавеющей немагнитной стали), либо была защитной (т.е. играла роль антидинаatronной сетки) от возможного накопления пространственного заряда на пути заряженных частиц к горячей подложке (6). Соответствующий потенциал на эту сетку подавался, когда поток исследовался на предмет содержания в нем капельной фазы того или иного знака заряда. Прошедший сквозь анализатор поток частиц, (фактически комбинированный, состоящий в различных экспериментах из ионов, атомов и микрочастиц) осаждался на нагреваемую кремниевую подложку (6) толщиной 0,25 мм. Она закреплялась на штоке (1) $\varnothing 24$ мм, нагреваемом с помощью нагревателя (2), изготовленного из алундовой трубки, на которую навивалась молибденовая проволока. Вся система нагрева подложки крепилась на отдельной стойке (3). Между анализатором (10) и подложкой (6) расположены также медный водоохлаждаемый экран (11) и вращающаяся заслонка (5). Температура подложки (6) контролировалась с

помощью термопары ВР5–ВР20 (12), помещённой в отверстие нагреваемого штока (1) на расстоянии 1,5 мм от задней плоскости подложки (6). Во время проведения экспериментов измерялись напряжение и ток разряда, плавающий потенциал фланца (7), напряжения и токи всех четырёх сеток анализатора (10), подложки (6) и заслонки (5). Рабочий газ аргон подавался через отверстие (13).

Микрокапли на поверхности подложек, а также вид покрытия исследовались с помощью растрового микроскопа JEOL JSM 6700F.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В динамике поведения микрокапель важно установить, какой заряд они на себе несут, начиная от момента образования на поверхности катода и заканчивая моментом осаждения на подложку.

Для определения величины и знака заряда на каплях была выбрана методика электростатического задержания капель с помощью тормозящего электрического поля. При этом, знак тормозящего поля можно изменять, подавая на вторую сетку электростатического анализатора (11), которая разрывает плазму, либо отрицательный, либо положительный по отношению к потенциалу плазмы, потенциал. Эксперименты проводились в стандартных технологических режимах нанесения покрытий из титана. Влияние давления рабочего газа аргона исследовалось, поэтому, в основном, в двух режимах функционирования разряда: при условно «низком» давлении, это около 10^{-4} Торр, и условно «высоком» — около 10^{-2} Торр.

О динамике поведения капельной фазы можно сделать достаточно много заключений из электронно-микроскопических данных вида покрытий, осаждённых на кремниевой подложке, нагретой до $\cong 650^\circ\text{C}$, полученных в растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов. Такая высокая температура подложки была выбрана для того, чтобы капли, если бы они отчасти охлаждались при пролёте разрядного промежутка и анализирующего пространства, все же осели бы на подложку, а не отскакивали от неё при ударе о её холодную поверхность. При отскакивании капли остаётся лишь её след на поверхности подложки и нельзя ничего сказать ни о её виде, ни о её точных размерах.

Типичный вид покрытия титана на подложке из кремния в случае распыления материала катода при низком давлении рабочего газа аргона, для двух значений задерживающего потенциала сетки, разрывающей плазму, приведён на рис. 2.

Для случая рис. 2, а потенциал на разрывающей сетке был достаточно большим, чтобы приводить к отражению ещё на входном отверстии в анализатор подавляющего числа отрицательно заряженных капель. Этот факт обычно проявляется в виде уменьшения вклада капельной фазы на поверхности подложки при подаче на неё

отрицательного потенциала [1, 17].

Действительно, свободно летящие в плазменной среде капли заряжаются отрицательно, поскольку в обычной плазме (не специально приготовленной) электронная её компонента всегда более подвижна по сравнению с ионной.

Важной является собственная кинетическая энергия капли возле задерживающей сетки (полученная ещё в момент взрыва эмиссионного пятна на катоде). Капли с большой кинетической энергией имеют большой шанс преодолеть даже значительные задерживающие потенциалы. Но, всё же, в целом тенденция уменьшения капельной фазы при отрицательном потенциале подложки должна иметь место. Довольно детально влияние большого числа возможных факторов на фазовое состояние свободно летящего в плазме тела и его заряд рассмотрено в ряде работ [18–23]; поэтому детально анализировать снова все эти факторы не имеет смысла. Однако в этих работах мало уделено внимания некоторым важным моментам физики процессов, имеющих место непосредственно на поверхности микрочастиц, и на этих моментах мы остановимся подробно.

Из данных, приведённых на рис. 2 видно, что в условиях нашего эксперимента, для случая отрицательного задерживающего потенциала на разрывающей сетке анализатора, на подложке присутствует, как и в случае для положительного его значения, достаточно большое количество капель. Но если ожидать, что капли, в основном, должны быть заряжены отрицательно, то при подаче положительного потенциала на разрывающую сетку количество ка-

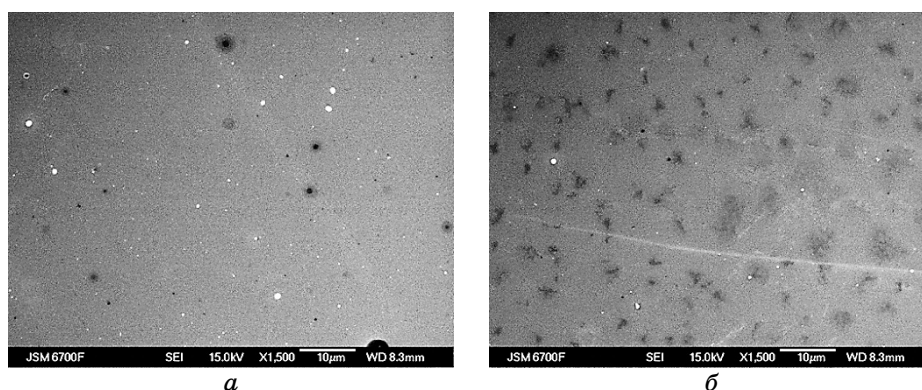


Рис. 2. Изображение поверхности подложек из кремния после напыления титана. Потенциал разрывающей сетки анализатора: -250 В (а), $+80$ В (б). $P_{Ar} = 2 \cdot 10^{-4}$ Торр. Ток разряда — 65 А. Время напыления — 90 с.

Fig. 2. SEM image of the silicon substrate surface after titanium deposition. The grid break potential of the analyser: -250 V (a), $+80$ V (b). $P_{Ar} = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr. Discharge current is 65 A. Deposition time is 90 s.

пель на подложке должно быть заметно больше.

Этот результат свидетельствует о том, что либо капли разного размера, будучи заряженными, в основном, отрицательно, имеют неправдоподобно высокую кинетическую энергию движения и поэтому преодолевают столь значительную задержку, либо многие из них несут на себе положительный заряд (поэтому лишь ускоряются сеткой с отрицательным потенциалом), либо, наконец, все они, в основном, нейтральны (поэтому не чувствуют никаких электрических полей). Последнее, казалось бы, совсем уж противоречит хорошо известным и твёрдо установленным представлениям об элементарных процессах в плазме [24].

Электростатический анализатор, с помощью которого получены эти данные, работает корректно. Так, из данных рис. 2 можно видеть, что когда на разрывающей сетке большой «минус» и все ионы могут свободно достигать подложки, на подложке осаждена довольно толстая плёнка титана, покрывшая однородно всю поверхность подложки (рис. 2, *а*). Однако при положительном, задерживающем для ионов потенциале разрывающей сетки, плёнка на поверхности подложки, как видно из (рис. 2, *б*), очень тонкая. Это происходит потому, что она формируется только нейтральной компонентой потока, т.е. паром атомарного титана. Эта небольшая часть общего потока в виде паровой компоненты не чувствует никаких электрических полей, но, вследствие низкой собственной интенсивности, она не в состоянии за время напыления закрыть всякие неоднородности поверхности кремниевой подложки. Отчётливо видно также, что отдельные капли отскакивают от поверхности подложки при ударе об неё, оставляя на плёнке титана тёмные следы (они видны на обеих подложках). Вероятней всего эти капли либо, имея высокую температуру, имели совсем низкую энергию движения или, что более вероятно, были достаточно холодными. На поверхности также есть притемнённые капли, прилетевшие на подложку в первые моменты процесса напыления и поэтому, в большей или меньшей степени, покрытые тонкой плёнкой титана.

Следует также обратить внимание на капли несколько вытянутые, эллипсоидные (рис. 2, *а*), они прилетели на поверхность в жидком виде и растеклись по ней, имея касательную к поверхности составляющую скорости своего движения. Эти вытянутые капли имели очень высокую температуру на входном отверстии в анализатор. Она была для материала титана явно выше температуры электронной эмиссии капли. Но тогда, для таких капель, отрицательный потенциал сетки является ускоряющим, поскольку эмиссия электронов с них может привести к положительному заряду капель [20]. Однако, при напуске в камеру буферного газа, при его высоком давлении, таких перегретых (вытянутых) капель на подложке не видно (рис. 3, *а*, *б*). Их отсутствие здесь может быть обусловлено

следующими причинами:

- имеет место интенсивное их охлаждение за счёт частых соударений с холодным буферным газом;
- недостаточна энергия, приносимая на них нагревающей (ионной) компонентой потока во время их дрейфа в разрядном промежутке;
- капли имеют при самом рождении на поверхности катода более низкую стартовую температуру и поэтому не успевают перегреться во время дрейфа к подложке.

В приобретении положительного потенциала капель, летящей в плазме и остывающей за счёт излучения и соударений с газом, наибольшая роль принадлежит ионной компоненте плазмы, но не столько потому, что каждый ион, прилетевший на каплю, приносит с собой на неё положительный заряд. Подвижные плазменные электроны, поток которых на единичную площадь в единицу времени на два порядка (или даже больше) превышает поток ионов, немедленно скомпенсировали бы этот положительный заряд на капле — дело в перегреве капли энергией, приносимой на каплю ионами. С приходом на каплю даже только однозарядного иона (а в плазме дуги, кроме них, очень много многозарядных ионов [25–27]), он приносит на неё энергию:

$$E = E_{\text{кин}} + e\varphi_{\text{рек}} + k(T_i + T_e), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, $\varphi_{\text{рек}}$ — потенциал ионизации титана за вычетом (это очень часто упускают! [19]) работы выхода электрона с ма-

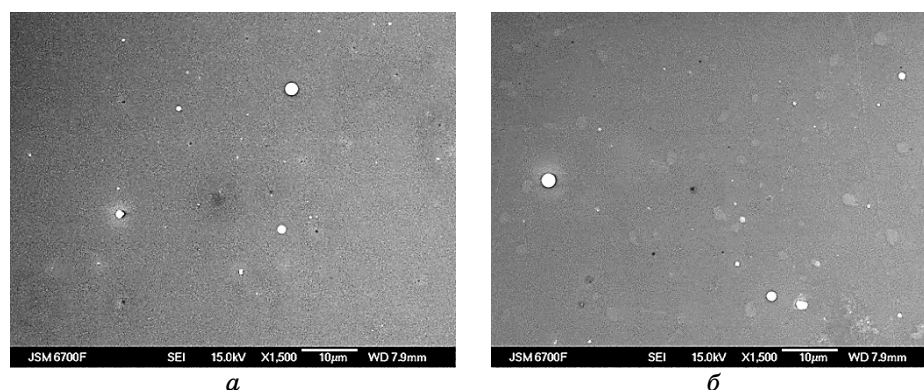


Рис. 3. Изображение поверхности подложек из кремния после напыления титана. Потенциал разрывающей сетки анализатора: -250 В (а), $+80$ В (б). $P_{\text{Ar}} = 10^{-2}$ Торр. Ток разряда — 65 А. Время напыления — 90 с.

Fig. 3. SEM image of the silicon substrate surface after titanium deposition. The grid break potential of the analyser: -250 V (a), $+80$ V (b). $P_{\text{Ar}} = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Discharge current is 65 A. Deposition time is 90 s.

териала микрочастицы, k — постоянная Больцмана, T_i — температура ионов плазмы, T_e — соответственно электронная температура.

Третий член в уравнении (1) — это сумма тепловой энергии иона и его энергии за счёт ускорения в бомовском слое, всегда возникающем возле изолированного тела (зонда) в плазме [28] (летающая свободно капля также является изолированным телом). Величина третьего члена уравнения в технологических плазмах типа рассматриваемых здесь, обычно мала, по сравнению с суммой предыдущих первых двух членов, хотя для каждого конкретного случая температуру электронов надо знать (измерять) точно, ибо она будет зависеть от многих параметров разряда. Например, если равновесная температура плазменных электронов достигает 10 эВ, то ускорение в бомовском слое может быть около 20–30 эВ. Этим, конечно же, пренебрегать нельзя, наоборот, в некоторых случаях ускорение в бомовском слое будет основным источником высокой энергии, приносимой на микрокаплю ионами.

Отдельного рассмотрения заслуживает величина $E_{\text{кин}}$. Это кинетическая энергия направленного движения конкретного иона (однозарядного или многозарядного), приобретённая им за все время пролёта, начиная от момента рождения атома твердофазного вещества, который впоследствии ионизируется, и до прихода иона на каплю (или на подложку), независимо от механизмов получения ионом этой энергии. Значения энергий ионов в дуговых разрядах весьма велики и во многих случаях являются экспериментально надёжно измеренными [25–27]. Однако, твёрдо установленных механизмов ускорения ионов до довольно больших, наблюдающихся на эксперименте энергий, в плазме вакуумных дуговых разрядов рассматриваемого здесь типа, на настоящий момент, к сожалению, не существует. Поэтому, для полной определённости, распределение ионов по энергиям в нашем плазменном потоке измерялось нами непосредственно с помощью описанного выше электростатического анализатора.

Вид функций распределения ионов $f(v_i)$ в потоках обсуждаемой здесь плазмы, по компоненте, совпадающей с направлением движения потока, можно видеть из данных, приведённых на рис. 4, а, б.

Функции распределения ионов получены из кривых задержек ионного тока путём дифференцирования последних. Из сравнения данных по $f(v_i)$ (рис. 4) можно видеть, что на энергию ионного потока очень существенное влияние оказывает давление буферного газа. Так, в нашем случае, при малых давлениях рабочего газа средняя энергия потоковых ионов почти в пять раз выше аналогичной величины для больших давлений. На кривых задержки обращает также на себя внимание то, что, когда величина ионного тока становится равной нулю (т.е. после задержки всех ионов внутри анализатора), в коллекторе анализатора начинает проявляться небольшая электронная компонента тока (ток с обратным знаком на кривых задер-

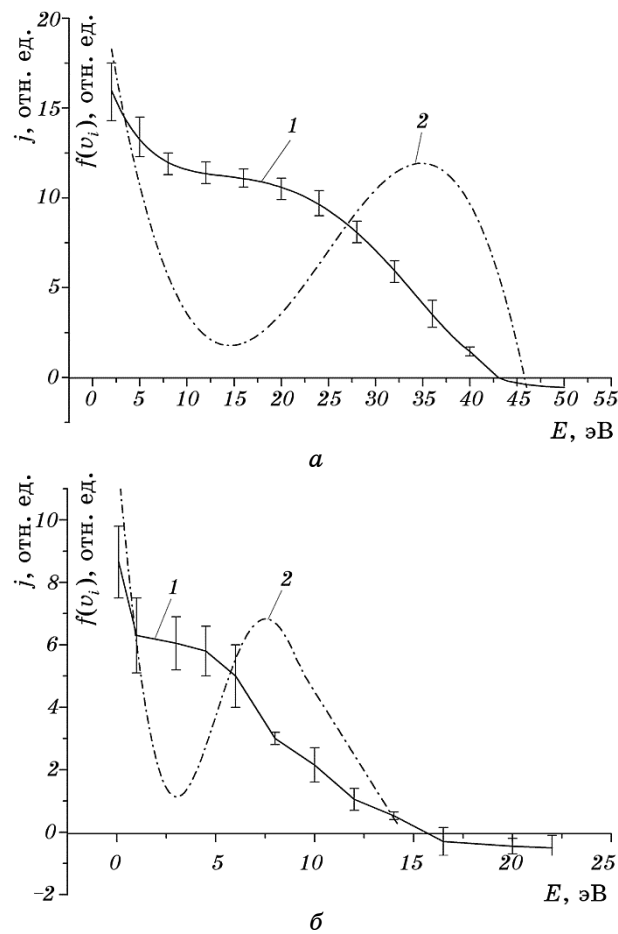


Рис. 4. Кривые задержки ионного тока (1) и функции распределения ионов (2) при давлении аргона $P = 10^{-4}$ Торр (а) и $P = 10^{-2}$ Торр (б).

Fig. 4. Ion current delay curves (1) and ion distribution function (2) at argon pressure $P = 10^{-4}$ Torr (a) and $P = 10^{-2}$ Torr (b).

жек в области энергий больше 42 эВ и 16 эВ). Это не электронный ток паразитной плазмы, каким-то образом появившейся в объеме за фланцем (7), который закрывает разрядный промежуток. Это также и не ток утечки по изоляторам анализатора, и не ток вторичных электронов из сеток анализатора (это всё специально проверялось).

После указанных проверок можно прийти к заключению, что наиболее вероятно коллектор анализатора фиксирует ток отрицательно заряженных капель, все же прорвавшихся через задерживающую их вторую сетку анализатора. На фоне относительно большого положительного тока ионов (когда были ещё малы задержи-

вающие потенциалы коллектора), этого отрицательного тока микрочастиц в коллекторе просто не было видно. Когда же ионный ток стал равным нулю после задержки всех ионов — проявился не очень большой электронный ток (ток обратного знака), образуемый отрицательно заряженными микрокаплями, которые достигли коллектора.

Здесь следует особо обратить внимание, что в отдельных случаях, например, в импульсном дуговом разряде с медным катодом отрицательно заряженные капли практически отсутствовали — фиксировались только положительные [20], хотя, с другой стороны, также давно и надёжно установлено [1, 17], что подача отрицательного потенциала на подложку значительно понижает содержание капель на ней (заряжены они отрицательно).

Надо сказать также, что измерения любых стационарных параметров плазмы очень трудно проводить в разрядах, подобных рассматриваемым здесь, т.е. в разрядах, функционирующих на катодных пятнах. Это плазма сильно шумящего, принципиально релаксационного типа разряда, возникающего спонтанно из быстро перемещающихся по поверхности катода и быстро затухающих катодных пятен. Поэтому может возникнуть сомнение в корректности проведённых измерений. В этой связи для полной определённости на кривых задержки показан естественный, довольно большой разброс значений величин ионного тока. И всё же, приведённая усреднённая картина кривых задержки достаточно объективно отражает реальную зависимость ионного тока от потенциала задержки, а, следовательно, и вид функции распределения ионов, и тенденции поведения ионных потоков в разных экспериментальных условиях.

Таким образом, имея измеренные значения энергий ионной компоненты исследуемой плазмы, из выражения (1) можно видеть, что каждый потоковый ион, приходящий на каплю приносит с собой, с учётом величины потоковой энергии иона $E_{кин}$ и энергии рекомбинации $e\varphi_{рек}$, очень большую энергию, эквивалентную, если пересчитать на температуру иона, не менее $\sim 10^5$ К. Конечно, в этих условиях многие капли, даже с учётом процессов охлаждения, нагреваются до температуры термоэмиссии.

Рассмотрим детально динамику поведения заряда на свободно летящей капле при обычном стационарном поступлении на неё плазменных электронов, заряжающих её отрицательно, но при постепенном её нагреве. Если бы любая микрочастица нагревалась, пусть независимым источником тепла (например, каким-нибудь внешним излучателем), до какого-нибудь стационарного значения температуры эмиссии, то появляющиеся эмиссионные электроны тут же стали бы извлекаться из микрочастицы более высоким потенциалом плазмы, окружающей «плавающую» микрочастицу. При этом динамически равновесный отрицательный заряд капли

несколько уменьшался бы, т.е. приближался к потенциалу плазмы именно за счёт заряда термоэмиссионных электронов, покидающих каплю в единицу времени. Иначе говоря, увеличился бы плавающий потенциал капли, и поэтому разность плавающего потенциала капли и потенциала плазмы уменьшилась бы. Если температура капли ещё возрастёт, то возрастёт также поток зарядов с неё и её плавающий потенциал тоже возрастёт. Так будет до тех пор, пока поток электронов из плазмы на каплю не сравняется с потоком отрицательных зарядов из капли. Заметим, что все это время заряд капли остаётся отрицательным.

Если же частица продолжает греться и суммарная плотность электронного тока эмиссии с неё (вместе с током ионов на неё) начинает превышать плотность электронного тока на неё из плазмы, только тогда она начинает приобретать потенциал положительный по отношению к потенциалу плазмы. Но как только положительный потенциал капли превысит потенциал пространства, с этого момента к работе выхода электронов из материала капли надо добавлять потенциал, равный превышению плавающего потенциала капли над плазменным, поскольку термоэлектронам теперь надо преодолеть и этот потенциал для того, чтобы выйти в плазму. Именно это увеличение эффективной работы выхода материала капли и приведёт к насыщению значения её положительного (по сравнению с плазменным) потенциала. Максимальное превышение положительного потенциала капли над плазменным будет зависеть от температуры капли, ибо самые быстрые термоэлектроны из капли все же имеют возможность преодолеть возникающий отрицательный для них потенциальный барьер. Однако такое превышение будет не сильно отличаться от значения температуры электронной эмиссии материала капли.

В реальной плазме динамика потоков на каплю несколько сложнее рассмотренной идеализированной, поскольку капля греется не каким-то проходящим извне излучением, а проходящими положительно заряженными ионами. Положительный её потенциал обеспечивается суммарным потоком заряда ионов на каплю и термоэлектронов с капли. Если энергия ионов высока и превышает возникший за счёт термоэмиссии положительный потенциал капли (у нас это превышение выполняется с большим запасом), то ионы имеют возможность преодолеть этот потенциал. Они продолжают высаживаться на капле, одновременно, нагревая её и подавляя всё более термоэмиссию с неё за счёт роста положительного потенциала капли (термоэмиссия подавляется положительными зарядами ионов, несмотря на то, что капля приобретает всё более высокую температуру по отношению к начальной!).

В вакуумных дуговых разрядах реализуются, в основном, случаи, когда капля с эмиссионного пятна материала катода поступает в

плазму разрядного промежутка в перегретом состоянии (но она перегрета сильно возле поверхности катода, а как её температура будет далее изменяться при дрейфе — это вопрос динамики процессов её нагрева и охлаждения). В этом случае на ней сразу же появляется положительный заряд [20] (и соответствующий положительный потенциал). Но если в разрядном промежутке есть ионы, способные преодолеть этот положительный потенциал капли, то у неё есть шанс ещё более перегреться. Это происходит за счёт того, что, как уже отмечено, термоэлектроны будут подавляться, а приходящие вместо них ионы хоть и будут оставлять положительный заряд капли почти неизменным, но все более будут греть каплю. В конечном итоге, динамическое значение положительного потенциала капли всё равно будет таким, чтобы при заданной температуре капли поток термоэлектронов с капли, вместе с потоком ионов на каплю, почти уравнивались бы с потоком плазменных электронов на каплю. Поток электронов из плазмы есть: $j \propto n\nu$, где n — плотность плазмы, ν — скорость электронов, определяемая их температурой.

Оценки показывают, что даже для очень плотных плазм, т.е. для $n \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, плотность тока плазменных электронов на каплю не выше $\approx 5 \text{ А/см}^2$, а из формулы Ричардсона [29] следует, что достичь такой плотности эмиссионного тока с капли можно уже при температуре (например, для титана) $\approx 1600^\circ\text{C}$ (она сильно зависит от значения работы выхода выбранного материала). Это не очень высокая температура, она близка к температуре плавления титана. Капли, генерируемые катодным пятном, будут иметь начальную температуру возле катода даже выше указанной. Однако, если микрочастица с катода достаточно холодна, то перегреть её можно только в том случае, если приходящие на неё ионы, участвующие в создании положительного заряда, приносят с собой минимальный заряд, но очень большую энергию (имеют большую потоковую энергию). Связать перегрев с потенциалом капли и, соответственно, с её зарядом можно через соотношение [20]: $Q_p/\phi_p = 4\pi\epsilon R_p$, где Q_p — заряд капли, ϕ_p — её потенциал, ϵ — диэлектрическая постоянная, R_p — радиус капли.

Значит, для изучения процессов испарения капель важно знать точную функцию распределения ионной компоненты, а также величину динамической разности потенциалов плазмы и плавающего. Если величина этой разности известна, то можно рассчитать величину потенциала (и заряда) капли для каждого значения её эмиссионной температуры. Начальная же разность плавающего потенциала и потенциала плазмы определяется видом функции распределения плазменных электронов.

Итак, перегрев капли на некотором этапе её нагрева может привести к началу её испарения. Далее все зависит от свойств материала капли. Так, для капель с низкой температурой испарения (у них мало шансов зарядиться положительно, поскольку их температура

испарения ниже температуры эмиссии или же они должны быть очень перегреты) процесс испарения является главным ограничивающим фактором роста температуры, поскольку радиационное излучение из таких капель низкое. Для тугоплавких материалов при выделении на капле достаточной энергии, связанной с ионной компонентой, наоборот, важную роль в процессе охлаждения будет играть и радиационное охлаждение.

Сам же процесс испарения играет двойную роль в ограничении максимальной температуры капли из любого материала. Во-первых, испаряющиеся атомы уносят с собой энергию с капли. Во-вторых, они при достаточной скорости испарения способны создать парогазовую мишень вокруг неё. При достаточной плотности пара на этой мишени будут рассеиваться ионы, идущие на каплю. Это рассеяние является важным фактором ограничения максимальной температуры капли и скорости её испарения, ибо потоковые ионы, рассеиваясь, будут терять энергию и перезаряжаться на атомах мишени [30], и часть из них будет достигать поверхности капли уже только в виде нейтральных атомов и медленных ионов. Давление паров материала капли, например, для титана составляет единицы Торр уже при температуре $\cong 2200^\circ\text{C}$ [29]. Это довольно высокое давление пара при не слишком высоком уровне перегрева капли. Для более легкоплавких материалов парогазовая мишень вокруг испаряющейся капли будет играть ещё большую роль.

Таким образом, возникает ещё одно важное ограничение на скорость испарения капли (разумеется, при достаточных плотностях энергии потоковых ионов на каплю) — величина давления паров материала капли вблизи её поверхности. Если размеры рождающихся капель достаточно большие (это зависит от режима разряда, т.е. от условий эксперимента), а длина их дрейфа к подложке мала — капли даже относительно легкоплавких материалов могут не успеть испариться.

Итак, при расчётах процессов испарения капли, кроме обычных термодинамических характеристик плазмы разряда, важно иметь:

- точный вид функции распределения ионной компоненты, причём и для многозарядных ионов, ибо доля их очень велика в дуговых разрядах [26];

- начальные значения температур капель, рождающихся на катоде.

Конечно, не все капли приобретут в плазменных потоках положительный заряд. В процессе свободного полёта капля может оставаться отрицательно заряженной, вплоть до её осаждения на подложке, при таких условиях:

- если начальная температура капли (или твёрдой частицы, образовавшейся в результате взрыва эмиссионного центра) не очень высокая;

- плотность плазмы, в которой находилась капля во время дрей-

фа, недостаточно высока;

- температура термоэмиссии материала (т.е. работа выхода) капли высокая;
- процессы охлаждения (радиационное излучение и столкновения с холодным рабочим газом) интенсивны;
- давление паров материала вокруг капли высокое.

Таким образом, как следует из проведенного выше анализа, капли на входе в анализатор, вследствие сложной динамики нагрева и охлаждения, могут иметь потенциал и соответствующий заряд:

- близкий к плавающему (термоэмиссия с них, в силу тех или иных причин, низкая и заряжены они отрицательно);
- близкий к плазменному (термоэмиссия с этих капель почти полностью компенсирует поток плазменных электронов, заряд на них близкий к нулевому);
- положительный, превышающий потенциал плазмы, и величина его зависит от значения эмиссионной температуры материала капли (заряд на ней также положительный).

В динамике поведения капли в разрядном промежутке очень важную роль играет также место рождения капли: в центре катода, где средняя плотность плазмы наибольшая и поэтому высокая приносимая на каплю энергия от плотного потока ионов при дрейфе капли к подложке, либо на периферии разряда (катода), где плотность плазмы низка.

Приведенный выше ряд важнейших факторов обязательно должен быть учтен педантично при описании процесса нагрева и испарения капель в конкретных технологических условиях, т.е. при описании динамики их поведения по мере движения от поверхности катода к подложке. Очевидно, что точно учесть все эти факторы очень трудно, для этого нужны скрупулёзные, на самом деле очень сложные экспериментальные измерения всех отмеченных, сильно отличающихся по своей природе, параметров комбинированных плазменных потоков. По этим причинам так трудно проводить точные расчёты по испарению капель, и обычно приходится фактически ограничиваться оценками.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенных выше экспериментальных результатов следует, что в потоке дуговой плазмы, генерируемой поверхностью катодов из твердофазных веществ, присутствуют микрочастицы нескольких типов: несущие на себе либо отрицательный, либо положительный заряд, а также возможны частицы почти нейтральные, т.е. с очень малым зарядом и того, и другого знака. Положительный заряд может возникнуть на микрокапле исключительно в условиях, когда поток термоэмиссионных электронов с капли и поток ионов на неё

почти уравниваются с потоком плазменных электронов на каплю. Максимальная величина положительного заряда микрочастицы определяется величиной работы выхода её материала, температурой капли, видом функций распределения плазменных электронов и ионов, поступающих на каплю.

Определяющими факторами поведения микрочастиц в потоке плазмы разрядного промежутка являются их заряд и испарение. Скорость испарения микрокапель зависит от величины энергии потока ионов, греющих каплю (при фиксированных давлениях буферного газа), и величины давления парогазовой мишени, возникающей возле капли во время её испарения.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует также, что для эффективной фильтрации капель на подложке с помощью отрицательного смещения на ней, надо подложку располагать подальше от катода, чтобы капли успевали остыть до температуры, ниже температуры эмиссии распыляемого материала катода. Тогда на каплях будет появляться отрицательный заряд, обусловленный приходящими на них плазменными электронами, и капли будут эффективно тормозиться.

При осаждении покрытий из сплавов сложного состава, когда нужно максимально сохранить капельную фазу, подложку надо располагать на возможно меньших расстояниях от поверхности катода, и в местах разрядного промежутка, где находится максимум диаграммы направленности капельной фазы. При этом подложку следует оставлять под плавающим потенциалом.

Автор выражает благодарность А. И. Хоминич за помощь в подготовке рукописи и В. Е. Панарину за полезные дискуссии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, *Вакуумная дуга* (Киев: Наукова думка: 2012).
2. R. L. Vohman, P. J. Martin, and D. M. Sanders, *Handbook of Vacuum Arc: Science and Technology* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ.: 1995).
3. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (Eds. A. Anders and A. Willey) (New York: Interscience Publ.: 1995).
4. И. И. Аксенов, *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы* (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2005).
5. И. Г. Кесаев, *Катодные процессы электрической дуги* (Москва: Наука: 1968).
6. В. Е. Панарин, *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки* (Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та: 2006), ч. 1, с. 191.
7. В. Е. Панарин, Е. В. Дабижа, *Сверхтвёрдые материалы*, № 6: 41 (2001).
8. А. И. Кузьмичев, *Магнетронные распылительные системы* (Киев: Аверс: 2008).

9. И. И. Аксёнов, *Вакуумно-дуговые источники фильтрованной плазмы: история, теория, практика, перспективы* (Харьков: ННЦ «ХФТИ», Константа: 2003).
10. M. Keidar, I. I. Beilis, R. Aharonov, D. Arbilly, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, No. 21: 2972 (1997).
11. А. В. Елецкий, *УФН*, **172**, № 4: 401 (2002).
12. Н. Е. Свавильный, В. Е. Панарин, А. И. Хоминич, *Инженерный журнал «Нанотехника»*, **21**, № 1: 45 (2010).
13. Н. Е. Свавильный, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 11: 1485 (2010).
14. Н. И. Ионов, *ЖТФ*, **34**, № 5: 769 (1964).
15. Л. И. Романюк, Н. Е. Свавильный, *УФЖ*, **21**, № 6: 981 (1976).
16. В. В. Копышинский, Н. Е. Свавильный, В. Ф. Семенюк, В. Н. Хоминич, Д. Л. Чернолуцкий, *Технология и конструирование электронной аппаратуры*, № 1: 38 (1997).
17. E. Erturk and H. J. Heuvel, *Thin Solid Films*, **153**, Nos. 1–3: 135 (1987).
18. R. L. Boxman and S. Goldsmith, *J. Appl. Phys.*, **52**, No. 1: 151 (1981).
19. Z. Cheng, M. Wang, and J. Zou, *Surf. Coat. Technol.*, **92**, Nos. 1–2: 50 (1997).
20. F. Rysanek, R. L. Barton, and M. Keidar, *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit (Sacramento, California: 2006)*, p. 4499.
21. M. Keidar, I. Beilis, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **24**, No. 1: 226 (1996).
22. M. Keidar, I. Beilis, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, Pt. 1: 415 (1996).
23. В. В. Кунченко, В. Г. Падалка, В. М. Хороших, *ЖТФ*, **54**, № 8: 1530 (1984).
24. А. Энгель, *Ионизованные газы* (Москва: ГИФМЛ: 1959).
25. А. А. Плюгто, В. Н. Рыжков, А. Т. Капина, *ЖЭТФ*, **47**, № 2: 494 (1964).
26. I. B. Brown, *Rev. Sci. Instr.*, **65**, No. 10: 3061 (1994).
27. W. D. Davis and H. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, **40**, No. 5: 2212 (1969).
28. М. Д. Габович, *Физика и техника плазменных источников ионов* (Москва: Атомиздат: 1972).
29. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин* (Москва: Атомиздат: 1976).
30. А. Мюллер, В. П. Шевелько, *ЖТФ*, **50**, № 5: 985 (1980).

REFERENCES

1. I. I. Aksyonov, A. A. Andreyev, V. A. Belous, V. Ye. Strel'nitski, and V. M. Khoroshikh, *Vakuumnaya Duga* [The Vacuum Arc] (Kiev: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
2. R. L. Boxman, P. J. Martin, and D. M. Sanders, *Handbook of Vacuum Arc: Science and Technology* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ.: 1995).
3. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (Eds. A. Anders and A. Willey) (New York: Interscience Publ.: 1995).
4. I. I. Aksyonov, *Vakuumnaya Duga v Eroziionnykh Istochnikakh Plazmy* [The Vacuum Arc in the Erosion Plasma Sources] (Kharkov: NSC 'KhPhTI': 2005) (in Russian).
5. I. G. Kesayev, *Katodnyye Protsessy Elektricheskoy Dugi* [The Cathode Phenomena of the Vacuum Arc] (Moscow: Nauka: 1968) (in Russian).
6. V. Ye. Panarin, *Tekhnologii Remonta, Vosstanovleniya i Uprochneniya Detaley Mashin, Mekhanizmov, Oborudovaniya, Instrumenta i Tekhnologicheskoy*

- Osnastki* [The Technology for Repairs, Recovering and Strengthening of the Machines Component, Machinerys, Equipment, Instrument and Technological Tools] (Saint Petersburg: Izd-vo Politekhnicheskogo Un-ta: 2006), Pt. 1, p. 191 (in Russian).
7. V. Ye. Panarin and Ye. V. Dabizha, *Sverkhтвердые Materialy*, No. 6: 41 (2001) (in Russian).
 8. A. I. Kuz'michov, *Magnetronnye Raspylitelnye Sistemy* [The Magnetron Sputtering Systems] (Kiev: Avers: 2008) (in Russian).
 9. I. I. Aksyonov, *Vakuumno-Dugovyye Istochniki Filtrovannoy Plazmy: Istoriya, Teoriya, Praktika, Perspektivy* [The Vacuum-Arc Sources of Filtered Plasma: History, Theory, Practice, Prospects] (Kharkov: NSC 'KhPhTI', Konstanta: 2003) (in Russian).
 10. M. Keidar, I. I. Beilis, R. Aharonov, D. Arbilly, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, No. 21: 2972 (1997).
 11. A. V. Yeletskiy, *Usp. Fiz. Nauk*, **172**, No. 4: 401 (2002) (in Russian).
 12. N. Ye. Svavil'nyi, V. Ye. Panarin, and A. I. Khominich, *Inzhenernyy Zhurnal 'Nanotekhnika'*, **21**, No. 1: 45 (2010) (in Russian).
 13. M. E. Svavilnyj, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 11: 1485 (2010) (in Russian).
 14. N. I. Ionov, *Zh. Tekh. Fiz.*, **34**, No. 5: 769 (1964) (in Russian).
 15. L. I. Romanyuk and N. Ye. Svavil'nyi, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **21**, No. 6: 981 (1976) (in Russian).
 16. V. V. Kopyshinskiy, N. Ye. Svavil'nyi, V. F. Semenyuk, V. N. Khominich, and D. L. Chernolutskiy, *Tekhnologiya i Konstruirovaniye Elektronnoy Apparatury*, No. 1: 38 (1997) (in Russian).
 17. E. Erturk and H. J. Heuvel, *Thin Solid Films*, **153**, Nos. 1–3: 135 (1987).
 18. R. L. Boxman and S. Goldsmith, *J. Appl. Phys.*, **52**, No. 1: 151 (1981).
 19. Z. Cheng, M. Wang, and J. Zou, *Surf. Coat. Technol.*, **92**, Nos. 1–2: 50 (1997).
 20. F. Rysanek, R. L. Barton, and M. Keidar, *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit (Sacramento, California: 2006)*, p. 4499.
 21. M. Keidar, I. Beilis, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **24**, No. 1: 226 (1996).
 22. M. Keidar, I. Beilis, R. L. Boxman, and S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, Pt. 1: 415 (1996).
 23. V. V. Kunchenko, V. G. Padalka, and V. M. Khoroshikh, *Zh. Tekh. Fiz.*, **54**, No. 8: 1530 (1984) (in Russian).
 24. A. Engel, *Ionizovannyye Gazy* [The Ionized Gases] (Moscow: GIFML: 1959) (in Russian).
 25. V. V. Plyutto, V. N. Ryzhkov, and A. T. Kapina, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **47**, No. 2: 494 (1964) (in Russian).
 26. I. B. Brown, *Rev. Sci. Instr.*, **65**, No. 10: 3061 (1994).
 27. W. D. Davis and H. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, **40**, No. 5: 2212 (1969).
 28. M. D. Gabovich, *Fizika i Tekhnika Plazmennyykh Istochnikov Ionov* [The Physics and Engineering of the Plasma Ions Sources] (Moscow: Atomizdat: 1972) (in Russian).
 29. I. K. Kikoin, *Tablitsy Fizicheskikh Velichin* [The Tables of Physical Quantities] (Moscow: Atomizdat: 1976) (in Russian).
 30. A. Myuller and V. P. Shevel'ko, *Zh. Tekh. Fiz.*, **50**, No. 5: 985 (1980) (in Russian).