

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ  
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

На правах рукописи



ЮШКОВ Юрий Георгиевич

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ НАНЕСЕНИЕ  
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ  
ФОРВАКУУМНЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ИСТОЧНИКАМИ**

01.04.04 – Физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук,  
профессор Окс Е.М.

Томск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1 ПУЧКОВЫЕ И ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ .....	17
1.1 Ионно-плазменные методы создания диэлектрических покрытий .....	17
1.1.1 Метод магнетронного распыления .....	17
1.1.2 Системы на основе катодной дуги .....	21
1.1.3 Плазмохимические методы нанесения покрытий .....	27
1.2 Пучковые методы нанесения диэлектрических покрытий .....	32
1.2.1 Лазерные методы нанесения покрытий .....	33
1.2.2 Электронно-лучевые методы создания покрытий .....	38
1.2.2.1 Нанесение покрытий методом электронно-лучевого испарения .....	39
1.2.2.2 Ионное азотирование, стимулированное электронным пучком .....	46
1.3 Генерация электронных пучков плазменными источниками в форвакуумной области давлений .....	49
1.3.1 Принцип функционирования и основные параметры форвакуумных плазменных источников электронов .....	50
1.3.2 Особенности диагностики параметров электронных пучков и пучковой плазмы в форвакуумной области давлений .....	55
1.3.3 Применение форвакуумных плазменных источников электронов для электронно-лучевой модификации диэлектрических материалов .....	60
1.4 Выводы и постановка задач исследований .....	64
ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ И ДИАГНОСТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ .....	68
2.1 Экспериментальная установка для получения диэлектрических покрытий .....	68
2.2 Экспериментальная установка для исследования плазмы и процессов азотирования поверхностей металлов .....	71
2.3 Форвакуумный плазменный электронный источник .....	73
2.4 Диагностика параметров электронного пучка и плазмы .....	82
2.4.1 Измерение параметров плазмы .....	82
2.4.2 Обращенный времяпролетный спектрометр .....	85

2.4.3 Масс-спектрометрия ионного состава плазмы на основе квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы.....	92
2.5 Оборудование для диагностики параметров покрытий .....	97
2.6 Выводы .....	100
<b>ГЛАВА 3 ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ</b>	
<b>ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ.....</b>	<b>102</b>
3.1 Электронно-лучевое испарение металлических мишеней.....	102
3.1.1 Особенности генерации плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумной области давлений .....	102
3.1.2 Влияние паров металла на параметры плазмы .....	106
3.1.3 Масс-зарядовый состав плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени .....	108
3.1.4 Генерация пучковой плазмы в форвакуумной области давлений при испарении металлической мишени в среде активных газов .....	111
3.1.5 Оценка долевого соотношения ионов газа и металла в потоке из плазмы на подложку.....	114
3.2 Электронно-лучевое испарение керамических мишеней.....	116
3.2.1 Исследование процессов электронно-лучевого испарения керамических мишеней в форвакуумной области давлений .....	116
3.2.2 Моделирование процесса электроно-лучевого нагрева керамики в форвакуумной области давлений .....	121
3.2.3 Скорость испарения и пространственное распределение паров при нагреве керамики электронным пучком в форвакуумной области давлений ...	124
3.2.4 Влияние газа на электронно-лучевой нагрев керамической мишени в форвакуумном диапазоне давлений .....	128
3.2.5 Оценка влияния давления и рода газа на электронно-лучевой нагрев керамики в форвакуумной области давлений .....	131
3.2.6 Электропроводность керамики при ее нагреве электронным пучком в форвакуумной области давлений .....	135
3.2.7 Распределение потенциала по поверхности непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений .....	138

3.2.8 Моделирование распределения потенциала при облучении диэлектрической мишени в форвакуумной области давлений .....	141
3.3 Электронно-лучевое испарение мишеней на основе бора .....	143
3.3.1 Исследование процессов электронно-лучевого испарения образцов на основе бора .....	144
3.3.2 Особенности электронно-лучевой обработки мишени из бора в форвакуумной области давлений для формирования защитных покрытий .....	150
3.4 Выводы .....	154
<b>ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ .....</b>	<b>156</b>
4.1 Диэлектрические покрытия, полученные в результате электронно-лучевого испарения керамики .....	156
4.1.1 Нанесение покрытий при испарении алюмооксидных керамических мишеней различного состава .....	165
4.1.2 Покрытия на основе алюмонитридной керамики .....	173
4.1.3 Исследование температурных характеристик полученных покрытий .....	176
4.1.4 Электроизоляционные свойства покрытий .....	181
4.1.5 Коррозионная стойкость покрытий на основе керамики $Al_2O_3$ и $AlN$ .....	190
4.1.6 Адгезия покрытий на основе керамики .....	192
4.2 Многослойные покрытия, получаемые в результате последовательного электронно-лучевого испарения керамики и металла .....	195
4.2.1 Схема эксперимента .....	195
4.2.2 Параметры и свойства покрытий .....	196
4.3 Борсодержащие покрытия .....	202
4.3.1 Получение борсодержащих покрытий с использованием магнетронного распыления .....	215
4.3.2 Параметры и характеристики борсодержащих покрытий .....	217
4.4 Выводы .....	221
<b>ГЛАВА 5 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ .....</b>	<b>223</b>
5.1 Схема эксперимента по электронно-лучевому азотированию титана в форвакуумной области давлений и характеристики полученных покрытий .....	223

5.2 Влияние температуры поверхности образца на процессы электронно-лучевого азотирования титана.....	232
5.3 Влияние ускоряющего напряжения на процессы электронно-лучевого азотирования титана.....	242
5.4 Выводы .....	246
ГЛАВА 6 ПРИМЕРЫ ВОЗМОЖНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ СОЗДАНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ .....	248
6.1 Нанесение борсодержащих защитных покрытий для улучшения характеристик микрокатодных дуговых двигателей .....	248
6.2 Синтез диэлектрических покрытий для улучшения теплоотвода изолированных монолитных интегральных схем .....	255
6.3 Нанесение диэлектрических покрытий на потенциальный электрод разрядной системы электрогидравлических установок .....	260
6.4 Выводы .....	267
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	268
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	273
ПРИЛОЖЕНИЕ. Документы, подтверждающие внедрение результатов диссертационного исследования .....	311

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Актуальность темы настоящей диссертационной работы определяется практической значимостью технологий модификации поверхностей деталей и устройств, функционирующих в условиях интенсивных механических, тепловых и коррозионных воздействий. Это в свою очередь стимулирует проведение комплексных научных исследований, направленных на разработку оборудования для создания функциональных, защитных и декоративных покрытий, изучение процессов их получения, свойств и характеристик. В настоящее время работы в этой области интенсивно ведутся как в отечественных научных организациях, так и за рубежом.

Среди различных покрытий особое место занимают покрытия на основе твердотельных соединений: оксидов, нитридов или боридов. Они, как правило, имеют высокую твердость, температурную и коррозионную стойкость и в большинстве случаев обладают высокими диэлектрическими свойствами. Для широкого применения в современной промышленности желательно, чтобы покрытия одновременно сочетали в себе эти свойства и относительно невысокую себестоимость их получения.

Оксид алюминия – химически инертный, коррозионно-стойкий материал с невысокой относительно других керамик стоимостью. Его твердость (15–20 ГПа) соответствует твердым сплавам, а удельное сопротивление ( $10^{14}$  Ом·см) – лучшим электроизоляционным материалам. Он пригоден для эксплуатации при температуре вплоть до 1500 °С. Именно поэтому покрытия на основе оксида алюминия нашли широкое применение в современном приборо- и машиностроении.

Значительный интерес представляют покрытия на основе соединений бора – нитрид бора и бориды металлов. Такие соединения обладают химической и температурной стойкостью, а также высокой твердостью. Твердость кубического нитрида бора превосходит твердость алмаза, а температура, при которой он начинает разлагаться, в 2 раза выше, чем у алмаза. В настоящий момент для создания борсодержащих слоев на поверхности наиболее широко применяется технология вжигания в нее обмазок или более современная технология с использованием летучих, но, как правило, ядовитых соединений бора.

Создание на поверхности металлических изделий нитридных покрытий и слоев обеспечивает существенное повышение их эксплуатационных характеристик.

В современной промышленности одним из наиболее хорошо отработанных методов упрочнения поверхности деталей и механизмов является технология азотирования. При азотировании в поверхностном слое металлических деталей образуются нитриды металлов. Как правило, они являются твердыми (например, твердость нитрида титана порядка 20 ГПа), тугоплавкими, устойчивыми к высоким температурам и коррозии соединениями, поэтому такие покрытия находят широкое применение в машиностроении, энергетике и химической промышленности, а также в космической и специальной технике. В последние десятилетия происходит замена устаревшей технологии атмосферного и жидкостного азотирования на более перспективную ионно-плазменную технологию в разрядах низкого давления, имеющую большие скорости обработки, а также более высокие показатели эффективности и экономичности.

Пучково-плазменные методы создания многофункциональных покрытий в вакууме или разреженном газе, такие как магнетронное распыление, нанесение покрытий на основе плазмы вакуумной дуги, плазмохимические методы и ряд других, находят применение для решения ряда практических задач. В широкой номенклатуре пучково-плазменных технологий создания покрытий метод электронно-лучевого испарения обладает более высокими скоростями нанесения и соответственно более высокой производительностью технологического процесса. Применение электронно-лучевого испарения для создания диэлектрических покрытий затруднено процессами зарядки поверхности испаряемой электронным пучком диэлектрической мишени. Для нейтрализации зарядки необходимо, по крайней мере, на начальном этапе технологического процесса использовать специальные методы и подходы. Но это усложняет технологическое оборудование, делает процесс менее управляемым и снижает его эффективность.

Форвакуумные плазменные электронные источники на основе разрядов с холодным катодом, обеспечивающие генерацию электронных пучков в области повышенных давлений форвакуумного диапазона (1–100 Па), являются эффективным инструментом для осуществления различных технологических процессов электронно-лучевой модификации материалов. Они обладают всеми известными преимуществами традиционных плазменных источников электронов: высокой плотностью тока, надежностью, не критичны к тяжелым вакуумным условиям и наличию активных газов. Образующаяся при повышенных давлениях форвакуумного диапазона в области

транспортировки электронного пучка плазма эффективно нейтрализует зарядку электронным пучком поверхности диэлектрической мишени. Это открывает принципиальную возможность использования форвакуумных плазменных источников электронов для электронно-лучевого испарения диэлектрических мишеней и создания соответствующих покрытий. Кроме этого, создаваемая в форвакуумной области давлений пучковая плазма может быть использована для ионно-плазменной модификации поверхности различных материалов.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

**Цель работы** заключалась в комплексном изучении процессов создания защитных и функциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий при электронно-лучевом испарении мишеней из материалов, обладающих низкой электрической проводимостью, с использованием форвакуумных плазменных источников электронов, а также в сочетании электронно-лучевого воздействия с процессами ионно-плазменного синтеза.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

– определены для форвакуумных плазменных источников электронов оптимальные параметры электронных пучков и пучковой плазмы, обеспечивающие наибольшую эффективность процессов электронно-лучевого синтеза многофункциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий при электронно-лучевом испарении мишеней из материалов с низкой электрической проводимостью;

– разработано и модифицировано диагностическое оборудование для исследования масс-зарядового состава плазмы, генерируемой электронным пучком в форвакуумной области давлений, в условиях электронно-лучевого синтеза диэлектрических покрытий;

– отлажены методики измерений параметров покрытий и контроля процессов их нанесения при электронно-лучевом испарении диэлектриков;

– детально изучены физические процессы электронно-лучевого синтеза многофункциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий, их структура, параметры, характеристики и свойства;

– продемонстрировано улучшение механических, коррозионных, тепловых и электроизоляционных свойств синтезированных покрытий на поверхности широкой номенклатуры материалов, выработаны предложения по возможному использованию полученных покрытий для решения актуальных практических задач.



### **Научная новизна**

1. Определены основные физические механизмы, обуславливающие процессы генерации пучковой плазмы форвакуумными плазменными источниками непрерывных электронных пучков, а также нейтрализацию отрицательного заряда, вносимого ускоренными электронами на поверхность испаряемой диэлектрической мишени, что обеспечило возможность её эффективного электронно-лучевого испарения, создания плазмы или нагрева поверхности при осуществлении электронно-лучевого азотирования.

2. Для источников электронов с плазменным катодом, функционирующих в форвакуумной области давлений, выявлены особенности процессов электронно-лучевого синтеза диэлектрических покрытий, а также электронно-лучевого азотирования.

3. Определены и реализованы условия, обеспечивающие эффективное нанесение оксидных, боридных и нитридных покрытий с наилучшими функциональными свойствами и характеристиками для их практического применения в технологиях модификации поверхности различных материалов, подверженной интенсивным механическим, тепловым и коррозионным воздействиям.

### **Научная и практическая значимость работы**

1. Решена крупная научно-техническая задача, заключающаяся в разработке с использованием форвакуумных плазменных источников электронов научных основ технологии электронно-лучевого синтеза многофункциональных покрытий на основе твердых соединений оксидов, боридов и нитридов, имеющих высокие эксплуатационные параметры, характеристики и свойства.

2. Результаты проведенных исследований вносят существенный вклад в понимание физических процессов генерации в форвакуумной области давлений пучковой плазмы, формирования в этой области давлений потоков заряженных частиц и нейтралов при осуществлении электронно-лучевого синтеза диэлектрических покрытий, а также при электронно-лучевом азотировании поверхности.

3. Существенно расширены возможности нанесения покрытий методом электронно-лучевого испарения за счет включения в номенклатуру испаряемых мишеней диэлектрических материалов, в том числе и высокотемпературных керамик.

4. Полученные результаты могут быть использованы для решения широкого круга задач науки и практики при нанесении функциональных покрытий твердотельных соединений типа карбидов, силицидов, теллуридов и др.

### **Методология и методы исследования**

Принципиальным отличием диссертационной работы, обуславливающим ее оригинальность и новизну, является использование для реализации целей и задач исследования уникального оборудования – форвакуумных плазменных источников электронов, обеспечивающих возможность непосредственного электронно-лучевого испарения диэлектрических материалов и создания таким образом оксидных, боридных и нитридных покрытий. В процессе выполнения диссертационной работы создано диагностическое оборудование для исследования масс-зарядового состава плазмы, генерируемой электронным пучком в форвакуумной области давления. Используются также известные и апробированные экспериментальные методики и оборудование для исследования характеристик газового разряда, плазмы и пучков заряженных частиц, модифицированные для условий электронно-лучевого синтеза диэлектрических покрытий. Для моделирования основных физических процессов генерации плазмы и формирования электронных пучков применялись численные методы.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Нанесение многофункциональных покрытий методом электронно-лучевого испарения твердотельных диэлектрических материалов эффективно реализуется с использованием форвакуумных плазменных источников электронов в диапазоне давлений 1–10 Па. При этом оптимальная для данного процесса плотность мощности электронного пучка составляет в зависимости от испаряемого материала 1–30 кВт/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности мощности электронного пучка выше оптимальных значений приводит к взрывному вскипанию материала мишени и загрязнению потока испаряемого материала капельной фракцией, а снижение плотности мощности уменьшает скорость процесса.

2. При электронно-лучевом испарении диэлектрических материалов в условиях интенсивного запыления диагностического оборудования измерение масс-зарядового состава генерируемой в этих условиях плазмы может быть обеспечено использованием обращенного времяпролетного масс-спектрометра, особенностью которого является отбор и ускорение ионов из находящейся под потенциалом, близким к потенциалу

земли, плазмы, а также масс-спектрометра, созданного в результате модернизации квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы, в котором ионизатор газа заменен на трехэлектродную ионно-оптическую систему отбора и формирования ионного потока из плазмы. При этом обращенный времяпролетный масс-спектрометр целесообразно использовать в качестве обзорного для мониторинга всех масс-зарядовых ионных компонентов плазмы, а квадрупольный анализатор – для детального измерения содержания в плазме ионов требуемых элементов и их изотопов.

3. При электронно-лучевом нагреве поверхности диэлектрических материалов в форвакуумной области давлений на начальном этапе роста температуры теплоотвод за счет теплопроводности рабочего газа преобладает над тепловым излучением поверхности диэлектрика, что дает возможность управлять процессом нагрева поверхности путем изменения давления и рода газа. При достижении температуры поверхности, близкой к температуре плавления керамики, влияние теплопроводности газа становится несущественным по сравнению с потерями на излучение. При оптимальной для керамик на основе оксида алюминия плотности мощности электронного пучка  $1-10 \text{ кВт/см}^2$  наибольшая скорость электронно-лучевого испарения в гелии составляет  $5 \text{ г/ч}$ .

4. При электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумном диапазоне давлений в области транспортировки электронного пучка генерируется многокомпонентная плазма, включающая ионы рабочего газа, ионы остаточной газовой атмосферы, а также ионы испаряемого металла. Концентрация пучковой плазмы пропорционально возрастает с повышением давления рабочего газа, а также с увеличением тока и энергии электронного пучка. При этом долевое содержание газовых ионов в плазме определяется давлением и родом используемого рабочего газа, а фракция компонента ионов металла – параметрами электронного пучка. Зависимость температуры электронов с повышением доли металлического компонента ионов в пучковой плазме имеет немонотонный характер. Такая зависимость может быть связана, с одной стороны, с повышением энерговклада электронного пучка в плазму, с другой – со снижением потерь на ионизацию из-за присутствия атомов металла с более низким потенциалом ионизации.

5. В форвакуумной области давлений в процессе электронно-лучевого испарения непрерывным электронным пучком непроводящей твердотельной мишени

максимальное абсолютное значение отрицательного потенциала  $\phi$  поверхности мишени и профиль его распределения по поверхности определяются плотностью тока пучка, его энергией, давлением и родом газа, а также материалом мишени. При энергии электронов порядка нескольких килоэлектронвольт увеличение плотности тока электронного пучка и повышение давления газа с определенных пороговых величин приводит к сглаживанию профиля распределения потенциала и уменьшению  $\phi$  до величин, близких к потенциалу земли.

6. В форвакуумной области давлений в процессе электронно-лучевого испарения алюмооксидной керамики формируются непроводящие покрытия, по своему составу соответствующие испаренному образцу. Характерная скорость нанесения покрытий при оптимальной плотности мощности пучка составляет величину порядка 0,5 мкм/мин толщина покрытий с высокой адгезией достигает нескольких микрометров при микротвердости 15 ГПа.

7. В форвакуумной области давлений синтез покрытия нитрида бора может быть получен как в результате электронно-лучевого испарения твердотельного бора в атмосфере азота, так и при испарении мишени из нитрида бора в инертном газе. В обоих случаях формируются покрытия с высокой поверхностной твердостью, достигающей 14 ГПа, что обеспечивает возможность использования таких покрытий для решения практических задач. Например, нанесение борсодержащего покрытия на поверхность межэлектродного изолятора микрокатодного плазменного дугового двигателя позволило многократно увеличить время его безаварийной работы.

#### **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждается систематическим характером исследований, использованием независимых дублирующих экспериментальных методик, удовлетворительным совпадением расчетных зависимостей и моделей с полученными экспериментальными данными, внутренней непротиворечивостью полученных результатов, их практической реализацией при модернизации и применении экспериментального и диагностического оборудования, а также созданием защитных и функциональных диэлектрических покрытий.

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались: на 44-й и 47-й международных конференциях IEEE по исследованию и применению плазмы (ICOPS, США, Нью-Джерси, 2017; Сингапур, 2020); 29-м международном симпозиуме по разрядам и электрической изоляции в вакууме (ISDEIV, Италия, Падуя, 2020); 23-м международном конгрессе по перспективным материалам (AMC, Швеция, Стокгольм, 2018); 13-й международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Беларусь, Минск, 2019); 10-й и 11-й международных конференциях по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы (Россия, Томск, 2010, 2012); на 16-м, 18-м и 20-м международных симпозиумах по сильноточной электронике (Россия, Томск, 2010, 2014, 2018); 13-й и 14-й международных конференциях «Газоразрядная плазма и ее применение» (Россия, Томск, 2017, 2019); VII международной конференции «Лучевые технологии и применение лазеров» (Россия, Санкт-Петербург, 2012); IV и V международных Крейнделевских семинарах «Плазменная эмиссионная электроника» (Россия, Улан-Удэ, 2012, 2015).

Созданное на основе проведенных исследований оригинальное оборудование – модернизированный форвакуумный плазменный источник непрерывного пучка электронов, обращенный времяпролетный спектрометр и квадрупольные масс-анализаторы – используется в лаборатории плазменной электроники кафедры физики ТУСУРа и лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН. Результаты исследований по формированию и транспортировке электронных пучков, генерируемых форвакуумными электронными источниками, применяются в научно-производственной компании «Томские электронные технологии» –ТЭТа, при проектировании электронно-лучевых установок, они также использовались при выполнении этой компанией совместно с ТУСУРом комплексного проекта «Создание производства нового поколения электронно-лучевого оборудования на основе различных эмиссионных систем для сварки, пайки, обработки поверхностей и аддитивных технологий» (2016 – 2017 гг.), реализуемого в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации № 218 от 9 апреля 2010 г. Результаты исследований по формированию электроизоляционных покрытий электронно-лучевым методом использовались на научно-производственном предприятии «Фотон», г. Томск, при создании излучателя для высоковольтной электрогидравлической установки РИУС-10. Полученные твердые

износостойкие борсодержающие покрытия нашли применение в микрокатодных двигателях Micro-CAT, разрабатываемых в Университете Джорджа Вашингтона, США.

Работы по тематике диссертации поддержаны:

– грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук «Исследование процессов нанесения функциональных керамических покрытий на поверхность металлов и сплавов электронно-лучевым методом» МК-154.2020.8;

– стипендиями Президента Российской Федерации для молодых ученых, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2013 – 2015, 2016 – 2018 гг.);

– грантами РФФИ, в которых автор диссертационной работы являлся руководителем: № 18-38-20007 мол\_а\_вед «Электронно-лучевое нанесение функциональных керамических покрытий в форвакуумной области давлений», № 16-38-60059 мол\_а\_дк «Фундаментальные основы создания металлокерамических покрытий методом электронно-лучевого испарения в форвакууме», № 20-08-00370\_а «Электронно-лучевой синтез магнитодиэлектрических покрытий на основе керамик и ферритов с использованием форвакуумного плазменного источника электронов», № 14-08-31090 мол\_а «Ионно-эмиссионные методы исследования пучковой плазмы, генерируемой плазменным источником электронов при повышенном давлении газа».

Работы по тематике диссертации выполнялись также в проектах, поддержанных:

– грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ № 14.Z57.16.6700-НШ;

– грантами РФФИ № 16-19-10034 «Генерация электроразрядной плазмы с высоким содержанием ионов бора для пучковых и плазменных технологий» (2016–2019, 2020–2021 гг.);

– программой «Развитие научного потенциала высшей школы» (№ 7.3101.2011), проект «Научные основы технологий синтеза и модификации керамических материалов электронными пучками, формируемыми плазменными источниками в области повышенных давлений» (2012 – 2014 гг.);

– Минобрнауки РФ в рамках государственных заданий № 3.49.2014/К «Создание нового поколения плазменных источников электронов, функционирующих в области повышенных давлений среднего вакуума, для электронно-лучевой обработки

диэлектрических материалов» (2014–2016 гг.), № 11.1550.2017/ПЧ «Модификация конструкционных и биосовместимых диэлектрических материалов (керамика, полимеры, стекла) и синтез диэлектрических покрытий электронными пучками, генерируемыми в форвакуумной области давлений» (2017–2019 гг.), № FEWM-2020-0038 «Физические аспекты исследований в актуальных направлениях развития плазменной эмиссионной электроники, фотоники, оптического и космического материаловедения» (2020–2022 гг.).

За разработку форвакуумных плазменных источников электронов и их использование для обработки диэлектрических материалов автор диссертационной работы в составе научного коллектива был удостоен в 2019 году премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники для молодых ученых.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора настоящей диссертационной работы состоит в определении направлений исследований, в подготовке, проведении и участии в экспериментах, в самостоятельном формулировании выводов и научных положений. В постановке отдельных задач исследований и обсуждении результатов активное участие принимал научный консультант д-р техн. наук, проф. Е.М. Окс, а в проведении ряда экспериментов, расчетов и обсуждении их результатов – канд. физ.-мат. наук Д.Б. Золотухин и канд. техн. наук А.В. Тюньков. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации. Все результаты, составляющие научную основу диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

### **Публикации**

Результаты исследований по диссертации обобщены в монографии и опубликованы в 34 статьях в журналах, входящих в Перечень ВАК и рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание учёных степеней кандидата и доктора наук. При этом 22 статьи опубликованы в зарубежных изданиях, из них 18 статей в журналах, входящих в первый и второй квартили базы данных научного цитирования Web of Science. Результаты исследований представлены также в виде 16 полнотекстовых докладов на международных и российских конференциях. Разработанные технические решения и методы защищены четырьмя

патентами РФ на полезную модель, двумя свидетельствами о регистрации программ для ЭВМ. В опубликованных работах материалы диссертации изложены достаточно полно.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения.

Первая глава является обзорной и представляет собой анализ исследований по тематике диссертации. На основании проведенного анализа сформулированы и обоснованы задачи исследований.

Вторая глава посвящена методике и технике проведения исследований. В ней представлено описание использованного экспериментального и диагностического оборудования, а также методов изучения свойств и измерения параметров покрытий.

В третьей главе изложены результаты исследования процессов электронно-лучевого нагрева и испарения материалов с высокими диэлектрическими свойствами – керамики и бора, проведено их сравнение с процессами испарения электропроводных материалов.

Четвертая глава посвящена получению диэлектрических покрытий испарением керамики, многослойных покрытий методом последовательного электронно-лучевого испарения керамики и металла и борсодержащих покрытий, а также исследованию параметров и свойств синтезированных покрытий в зависимости от условий и параметров процесса их нанесения, определению условий достижения наибольшей эффективности процесса нанесения.

В пятой главе описывается технология азотирования поверхности металла в плазме электронного пучка в условиях форвакуума, представлены результаты исследований полученных нитридных слоев.

В шестой главе приведены примеры применения полученных в результате диссертационных исследований покрытий, подтверждающие их перспективность для практического использования.

В заключении перечислены основные результаты диссертации.

Диссертация изложена на 321 странице, содержит 211 рисунков и 19 таблиц. Список литературы включает 427 источников.



## **ГЛАВА 1 ПУЧКОВЫЕ И ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

В настоящее время заметное внимание уделяется вопросам нанесения функциональных, защитных и декоративных неметаллических покрытий сложного состава (нитридов, оксидов, боридов и др.) на поверхности деталей и элементов устройств. По электрическим свойствам большая часть таких покрытий относится к диэлектрикам или полупроводниковым материалам с низкой проводимостью. Среди многообразия методов следует выделить пучковые и плазменные технологии нанесения покрытий. При этом для повышения эксплуатационных параметров и адгезионных свойств покрытий их нанесение осуществляется в условиях пониженного давления. Глава представляет собой обзор современного состояния исследований в области создания неметаллических (главным образом диэлектрических) покрытий с использованием низкотемпературной плазмы, лазерного излучения и электронных пучков. В ней представлен критический анализ методов и оборудования для создания диэлектрических покрытий и азотсодержащих слоев, на основе которого сформулированы задачи исследований настоящей диссертационной работы.

### **1.1 Ионно-плазменные методы создания диэлектрических покрытий**

Перспективность ионно-плазменных методов создания диэлектрических покрытий обусловлена возможностью получения покрытий с требуемыми параметрами и функциональными свойствами, высокой эффективностью использования расходуемого материала или рабочего газа, а также экологической чистотой технологического процесса.

#### **1.1.1 Метод магнетронного распыления**

Магнетронное распыление – метод нанесения тонких пленок на поверхность с помощью ионного распыления атомов мишени в плазме магнетронного разряда – тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, и переноса потока материала мишени на поверхность [1]. Принципиальная схема планарной магнетронной распылительной системы (МРС) приведена на рисунке 1.1 [2].

Магнетронное распыление является наиболее распространенным методом ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий на подложки большой площади, и это направление в последнее время интенсивно развивается [3]. Несмотря на большое количество разновидностей МРС [4–5], подавляющее их большинство представляет собой системы с плоскими (планарными) мишенями и магнитным полем арочной конфигурации [6]. Такие системы функционируют при давлении рабочего газа от  $10^{-2}$  до 1 Па и обеспечивают скорости нанесения различных металлических покрытий на поверхность порядка 50 нм/с [7]. Физические процессы в МРС при распылении металлической мишени в среде инертного газа для получения металлических покрытий на широкой номенклатуре поверхностей изучены достаточно хорошо и подробно рассмотрены, например, в работе [8].

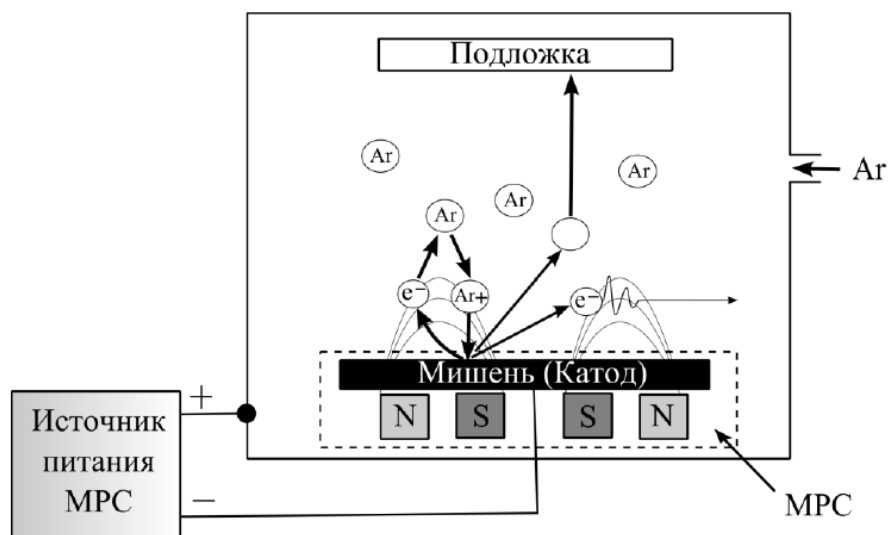


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема планарной магнетронной распылительной системы

Для получения диэлектрических покрытий приходится применять специальные методы и подходы, что, как правило, приводит к усложнению конструкции МРС, системы питания и самого процесса нанесения покрытий.

Методы получения диэлектрических покрытий на основе МРС можно условно разделить на три направления:

- реактивное магнетронное распыление с использованием химически активных газов;
- высокочастотное магнетронное распыление диэлектрической мишени;

– нагрев диэлектрической мишени для обеспечения достаточной электрической проводимости.

Принципиальная схема системы с реактивным магнетронным распылением представлена на рисунке 1.2 [9]. В этом случае в рабочую камеру к инертному газу добавляется химически активный газ (кислород, азот и др.), вступающий в реакцию с распыляемым материалом мишени и образующий на подложке диэлектрическую пленку. Таким способом можно осаждать сложные по составу покрытия на основе оксидов, нитридов, карбидов и других материалов [10–12].

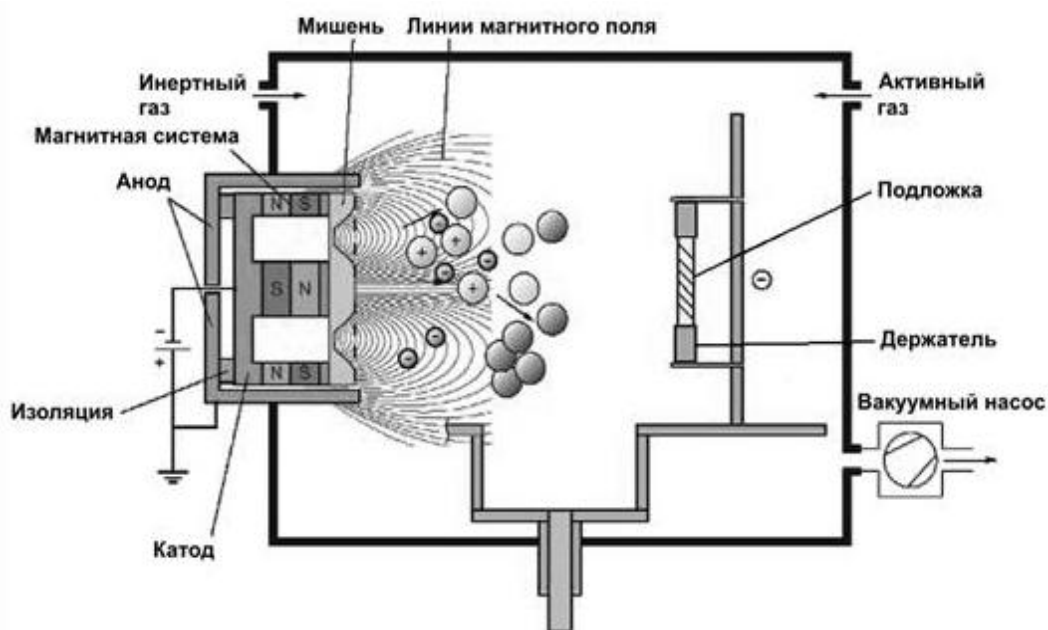


Рисунок 1.2 – Схема магнетронной системы распыления для получения диэлектрических покрытий с участием реакционного газа

Вместе с рядом достоинств, обуславливающих широкое применение реакционного магнетронного распыления [13], этот метод имеет ряд принципиальных недостатков. Прежде всего это проблема «исчезновения» анода при образовании на его поверхности диэлектрической пленки [14], а также «отравление» мишени МРС [15] и интенсивное дугообразование на ее поверхности [16]. Указанные проблемы частично решаются заменой стандартной системы МРС на дуальные, в которых реализуется более стабильный режим распыления [17], но в целом они приводят к ухудшению стабильности процесса нанесения покрытий и оказывают отрицательное влияние на качество покрытий.

Диэлектрическую мишень можно распылять в высокочастотном (ВЧ) магнетронном разряде, который по своей сути является безэлектродным. ВЧ-магнетрон позволяет распылять диэлектрики, состав которых близок к составу покрытия [18]. Наиболее часто используемая частота 13,56 МГц [19]. Такие системы используются при нанесении сегнетоэлектрических слоев для формирования конденсаторных структур в микро- и нанoeлектронике [20], защитных и отражающих слоев в оптических накопителях [21], а также находят применение при осаждении износостойких и коррозионно-стойких покрытий типа  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других химических соединений [22]. Однако из-за сложности согласования выходных параметров ВЧ-генератора с параметрами разрядного промежутка ВЧ магнетронное распыление практически не применяется для нанесения покрытий на подложки больших площадей. Кроме того, ВЧ-питание имеет более высокую стоимость, а скорость нанесения покрытий относительно мала и не превышает единиц нанометров в секунду [23].

В случае использования мишеней из бора или других материалов с низкой проводимостью при нормальных условиях, но достаточной для функционирования разряда проводимостью при высоких температурах нагрев мишени представляется в какой-то мере ожидаемым и очевидным подходом к решению проблемы. Такой подход реализован, например, в магнетронной разрядной системе с катодом-мишенью из чистого бора [24, 25] (материал с удельным сопротивлением при нормальных условиях около  $10^7$  Ом·см).

В данном случае (рисунок 1.3) [26] мишень из бора нагревалась за время 1–2 мин до температуры 600–700 °С вспомогательным постоянным слаботочным тлеющим разрядом, который инициируется даже на холодной мишени из бора. При таких температурах электрическая проводимость мишени повышалась до величины, достаточной для функционирования импульсного магнетронного разряда с амплитудой тока 20 – 50 А при длительности импульса до 150 мкс. При столь высоком токе разряда в МРС реализуется так называемый режим самораспыления [27], при котором доля ионов бора в плазме разряда может превышать 90 %. Таким способом возможно получение покрытия на основе боридов, однако главной проблемой является растрескивание и разрушение мишени из чистого бора вследствие механических напряжений при ее нагреве.

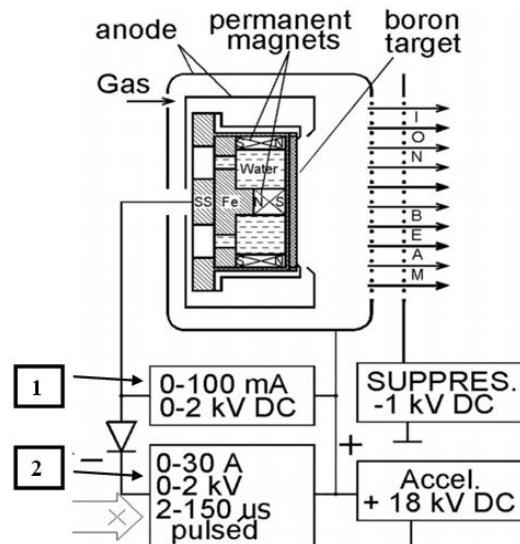


Рисунок 1.3 – Схема магнетронной системы распыления с катодом из чистого бора с извлечением ионного пучка: 1 – источник вспомогательного слаботоочного разряда; 2 – источник импульсного магнетронного разряда

Таким образом, несмотря на то что магнетронное распыление в настоящее время является самым распространенным методом ионно-плазменного нанесения тонкопленочных покрытий, его использование затруднено в случае осаждения с высокой скоростью диэлектрических покрытий на поверхности большой площади. Это стимулирует поиск альтернативных методов создания диэлектрических покрытий, в большей степени отвечающих современным требованиям.

### 1.1.2 Системы на основе катодной дуги

Вакуумное дуговое или катодно-дуговое нанесение покрытий – это метод создания покрытий в вакууме путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, генерируемых в катодном пятне вакуумной (катодной) дуги. Катодная дуга – сильноточный низковольтный разряд, функционирующий исключительно в парах материала катода [28]. В качестве материала катода используются металлы практически всей Периодической таблицы Менделеева и их сплавы, а также некоторые другие материалы с высокой электрической проводимостью. Вакуумный дуговой разряд реализуется в непрерывном режиме при токах от нескольких ампер до ста ампер, а в импульсном режиме в микросекундном диапазоне длительностей импульса – до десятков килоампер. Напряжение горения дуги обычно составляет несколько десятков

вольт [29]. Для вакуумной дуги характерен высокий уровень ионизации плазмообразующей среды (30–100 %) [30] и наличие в плазме многозарядных ионов [31]. Катодные пятна вакуумной дуги представляют собой ярко светящиеся области на поверхности катода, через которые обеспечивается перенос тока дугового разряда между катодом и анодом. Характерный размер катодного пятна  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  см при плотности тока в пятне  $j \approx 10^8 - 10^9$  А/см<sup>2</sup> [32]. Материал катода, испаряясь из пятна, ионизируется, а затем конденсируется на подложке, образуя покрытие [33]. Осаждение происходит в относительно глубоком вакууме:  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  Па. Принципиальная схема вакуумно-дугового испарителя представлена на рисунке 1.4 [34].

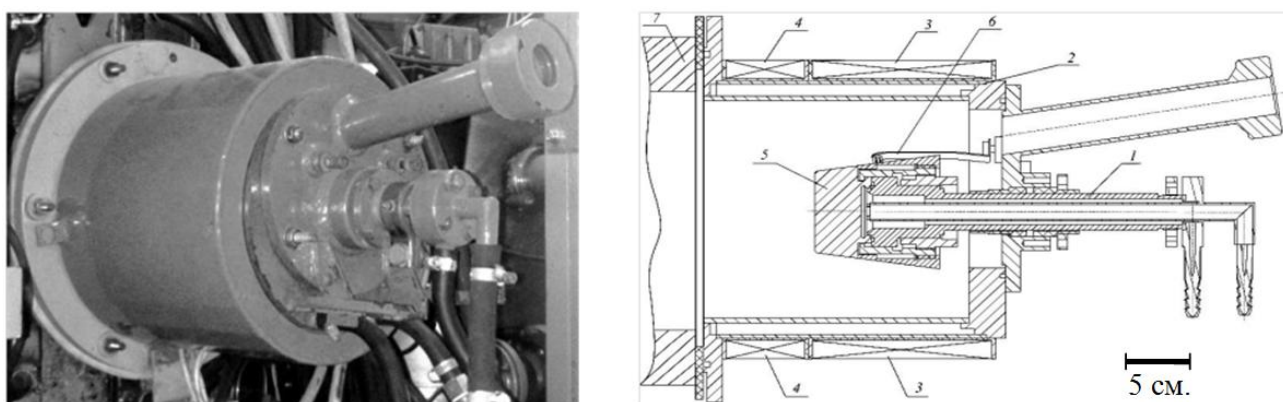


Рисунок 1.4 – Внешний вид и принципиальная схема электродугового испарителя:

1 – катододержатель; 2 – водоохлаждаемый корпус; 3 – стабилизирующая магнитная катушка; 4 – фокусирующая магнитная катушка; 5 – сменный катод; 6 – поджигающий электрод; 7 – анод (стенки камеры)

Несомненное достоинство вакуумного дугового метода нанесения покрытий состоит в высоких скоростях их осаждения, достигающих нескольких микрон в час [35], и хорошей адгезии покрытия с подложкой [36]. Во многом благодаря этим свойствам, электродуговые испарители нашли применение в промышленности [37–41]. Среди отечественных вакуумных дуговых систем для создания покрытий наиболее известными являются установки «Булат» [42]. С использованием вакуумно-дуговых систем получают металлические покрытия, а также покрытия на основе металлов, в том числе многослойные покрытия, комбинируя материалы катодов и количество источников дуговой плазмы [43–45].

Известным недостатком вакуумной дуги является генерация микрокапельной фракции материала катода, наличие которой существенно ограничивает области

возможных применений вакуумно-дуговых напылительных систем. Размеры капель могут достигать микронных значений, а скорости движения составлять порядка  $10^4$  см/с [46, 47]. Оседая на поверхности покрытий, микрокапли не только ухудшают их качество, но и, обладая достаточно высокой кинетической энергией, могут приводить к образованию кратеров в покрытиях и их частичному разрушению [48]. Проблему снижения влияния капельной фракции на свойства покрытий решают применением так называемых плазменных фильтров различных конструкций [49–53]. Наиболее часто фильтрация капель основана на пространственном разделении потоков плазмы и нейтральных частиц при повороте плазменного потока в магнитном поле четверти тороида. Схема такой установки представлена на рисунке 1.5 [54].

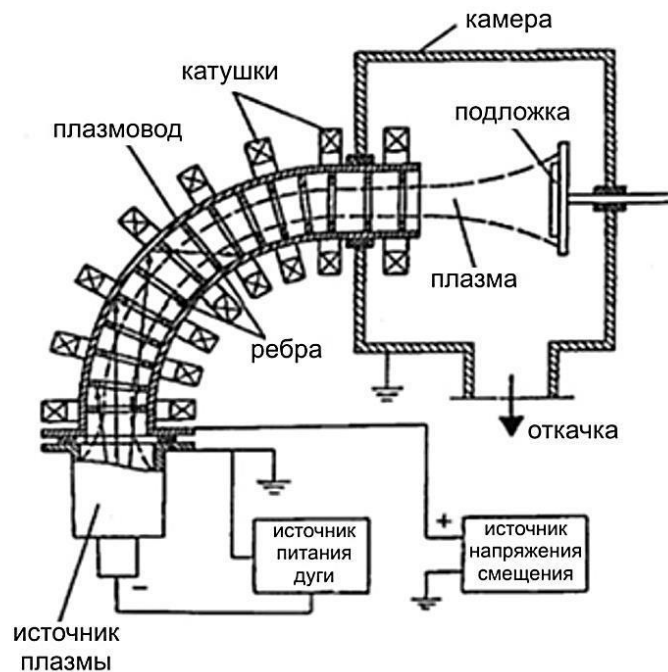


Рисунок 1.5 – Плазменный источник с криволинейным фильтром

Использование плазменных фильтров заметно ослабляет влияние капельной фракции на параметры и свойства покрытий. Вместе с тем фильтрация капель приводит к существенным (до 80 %) потерям скорости нанесения покрытий [55]. Такое уменьшение скорости нанесения покрытий нивелирует преимущества вакуумных дуговых напылительных систем перед МРС. Сравнение покрытий, полученных без фильтрации и с использованием фильтра, показано на рисунке 1.6 [56].

Для получения покрытий сложного химического состава, в том числе обладающих диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, так же как и в магнетронных

распылительных системах, в рабочую камеру вакуумной дуги подается реактивный газ (азот, метан или кислород) [57]. Один из примеров такого процесса с использованием дугового испарителя представлен на рисунке 1.7 [58].

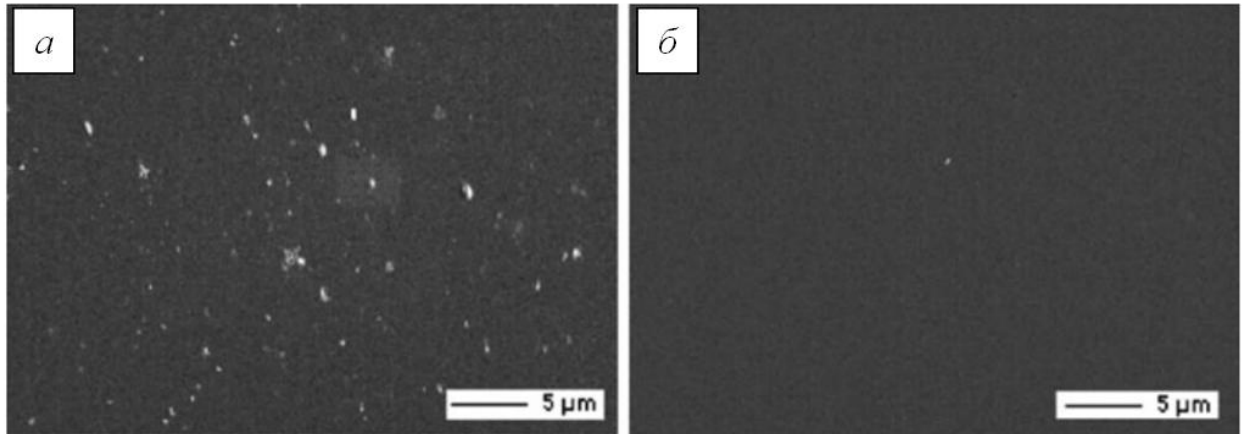


Рисунок 1.6 – Пример применения магнитного сепаратора для фильтрации микрокапель: *а* – без фильтра; *б* – с фильтром

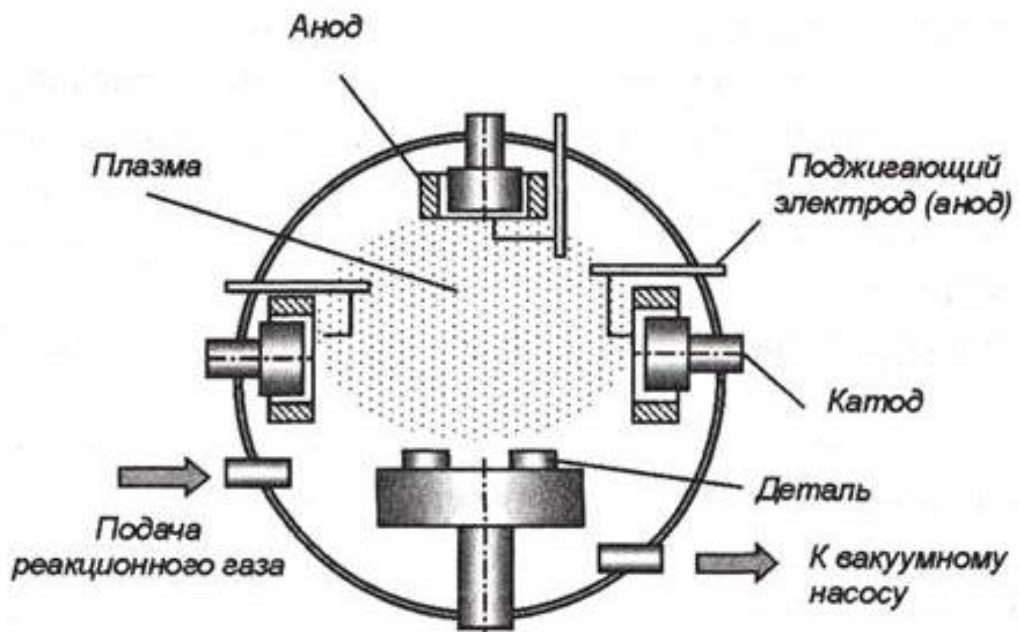


Рисунок 1.7 – Схема нанесения покрытий способом дугового испарения с напуском реакционного газа

Таким образом получают покрытия  $TiN$ ,  $AlTiN$ ,  $Ti_xO_y$ ,  $AlTiSiN$ ,  $TiCN$ ,  $Cr_xN_y$  и другие [59–62]. Первым этапом нанесения покрытий является ионная очистка поверхности, реализуемая при подаче на нее напряжения до нескольких киловольт от высоковольтного источника питания. После снижения напряжения до уровня 100 В



начинается конденсация напыляемых частиц на подложку в среде соответствующего реактивного газа. В качестве примера можно привести нанесение с использованием катодной формы дуги жаро- и эрозионно-стойких покрытий на лопатки турбин авиационных двигателей. Основой для таких покрытий является прочный никелевый сплав (85–75 % Ni; 10–15 % Al; 5–10 % Cr), на поверхности которого образуется оксид алюминия  $Al_2O_3$ , при этом защитные свойства сохраняются до температуры 1500 °C [63]. Получены пленки  $TiO_2$  со значением диэлектрической проницаемости 25–38 и с тангенсом угла диэлектрических потерь 0,01–0,02 [64], которые могут быть использованы в качестве оптических покрытий и диэлектриков конденсаторных структур для интегральных микросхем с многоуровневой разводкой. Скорость нанесения диэлектрических покрытий в дуговых системах с напуском химически активных газов составляет порядка 1 мкм/ч [65], что намного выше, чем в ВЧ магнетронных распылительных системах [66] или магнетронах с напуском реактивных газов [67]. Несмотря на присутствие микрокапельной фракции, использование вакуумной дуги для решения таких задач представляется целесообразным.

Так же как и в магнетронных распылительных системах, в дуговых испарителях возможно получение диэлектрических покрытий в результате инициирования катодного пятна на предварительно нагретом твердотельном катоде, который при нормальных условиях является диэлектриком или полупроводником с низкой электрической проводимостью. В качестве примера рассмотрим разрядную систему ионного источника на основе вакуумного дугового разряда с катодом из кристаллического бора [68]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.8 [69]. Функционирование вакуумно-дугового разряда между катодом 1, выполненным из чистого кристаллического бора, и полым анодом 2 осуществляется при остаточном давлении  $10^{-6}$  мм рт. ст. Высоковольтный пробой между катодом 1 и поджигающим электродом из вольфрама 3 по поверхности керамической вставки 4 приводил к инициированию катодных пятен вакуумной дуги. Для нагрева катода 1 до температуры порядка 600 °C с целью обеспечения его достаточной электропроводности при зажигании разряда используется спиральный нагреватель 5, изготовленный из вольфрамовой проволоки диаметром 0,7 мм, окружающей молибденовый катододержатель 6.

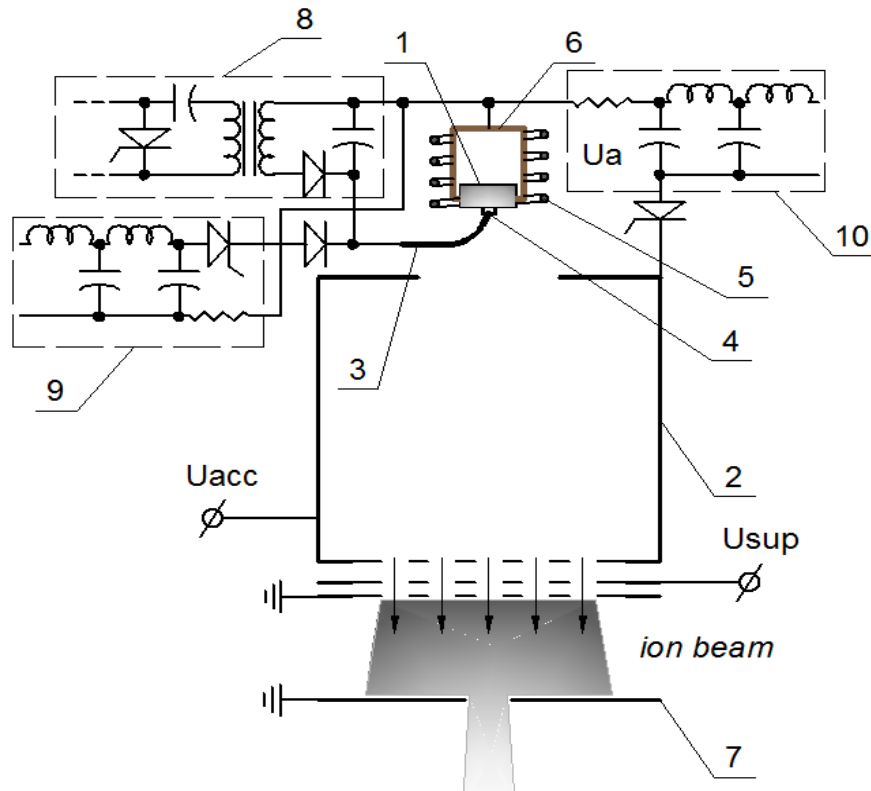


Рисунок 1.8 – Схема источника ионов бора на основе вакуумно-дугового разряда: 1 – катод; 2 – полый анод; 3 – поджигающий электрод; 4 – керамическая вставка; 5 – нагреватель; 6 – катододержатель; 7 – диафрагма на входе в магнит; 8 – источник высоковольтного поджигающего разряда; 9 – источник поддерживающего разряда; 10 – источник вакуумной дуги

Как отмечается в [70], при зажигании дуги с катодом из чистого бора из-за значительной разницы в электрической проводимости в месте инициирования катодных пятен и близлежащих областях катодные пятна практически неподвижны или перемещаются по поверхности катода с относительно небольшой скоростью. Это приводит к локальной эрозии катода и существенно большему по сравнению с металлическим катодом количеству микрокапель (рисунок 1.9) [70].

Некоторое снижение микрокапельной фракции в дуговой плазме бора было достигнуто благодаря многоточечному инициированию дугового разряда при использовании вместо диэлектрической вставки 5 вольфрамовой сетки и зажигании катодных пятен в местах контакта сетки с поверхностью катода [71].

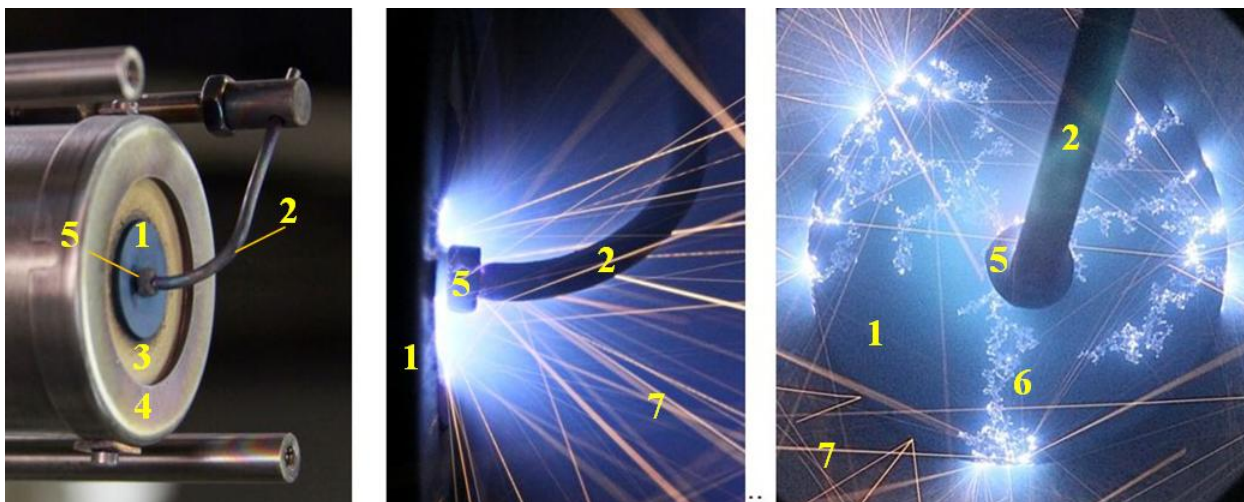


Рисунок 1.9 – Катодный узел вакуумного дугового ионного источника (слева) и фотографии (с открытым затвором) разряда параллельно (в центре) и перпендикулярно (справа) рабочей поверхности катода: 1 – катод из бора; 2 – поджигающий разряд электрод; 3 – держатель катода из нитрида бора; 4 – экранирующий электрод; 5 – изолятор поджигающего разряда; 6 – треки траекторий движения катодных пятен вакуумной дуги на рабочей поверхности катода; 7 – треки траекторий движения микрокапель из катодных пятен в разрядном промежутке

### 1.1.3 Плазмохимические методы нанесения покрытий

Все известные технологии нанесения покрытий на поверхности в вакууме могут быть сведены к трем основным направлениям:

– вакуумное напыление (PVD, physical vapour deposition) – напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы, при котором покрытие получается путём прямой конденсации пара наносимого материала [72];

– химическое осаждение из газовой фазы (CVD, Chemical vapor deposition), при котором пары веществ, вступая в реакцию, образуют на поверхности подложки покрытие [73];

– плазмохимический метод нанесения покрытий (PECVD, Plasma enhanced chemical vapor deposition, плазменное химическое осаждение из паровой фазы), при котором покрытие образуется в результате химической реакции, протекающей в плазме [74].

По сути, процесс PECVD схож с процессом CVD, но в PECVD дополнительно используют плазму для разложения веществ, участвующих в реакции, а также для активации поверхности подложки. Отличительной особенностью плазмохимического

метода по сравнению с большинством других методов является относительно низкая температура процесса, менее 400 °С. Этот факт значительно расширяет номенклатуру материалов, на которые наносят покрытия, включая полимеры [75]. Другим преимуществом процесса PECVD являются более высокие скорости осаждения [76, 77]. Как правило, плазмохимический метод нанесения покрытий включает три стадии:

- получение плазмы;
- химическую диссоциацию и разложение рабочего вещества в результате столкновений его молекул с электронами;
- формирование покрытия на подложке.

Для каждого из плазмохимических процессов нанесения покрытий необходимо прежде всего определить оптимальные параметры плазмы, которые обеспечивают его наибольшую эффективность. Существующие способы генерации плазмы для PECVD можно условно разделить на две группы: разрядные и пучковые. В первом случае генерация плазмы осуществляется в разрядах низкого давления, таких как тлеющий разряд [78], вакуумная дуга [79], ВЧ- [80] или СВЧ- [81] разряд. К пучковым методам следует отнести использование для получения плазмы электронных пучков [82], лазерного излучения [83] и в ряде случаев ионных пучков [84].

Создание плазмы электронным пучком имеет ряд принципиальных преимуществ, важнейшим из которых является высокая эффективность передачи энергии при воздействии на реакционный объем газа. Для электронного пучка практически отсутствуют ограничения на химический состав среды, в которую его инжектируют [85]. Он может генерироваться в полостях, что дает возможность наносить покрытия на внутренние поверхности изделий [86], позволяет вносить в реакционный объем твердые тела [87]. Электронный пучок может быть инжектирован не только в газ, но и в газовый поток [88], возможна также комбинация электронного пучка с другими источниками генерации плазмы [89].

Наряду с синтезом проводящих покрытий плазмохимические технологии нашли применение и для получения диэлектрических покрытий. Методом PECVD создают толстые алмазоподобные пленки [90], а также керамики на основе нитрида кремния [91], оксида кремния [92], оксида [93] и нитрида [94] алюминия. Одна из схем плазменного химического осаждения из паровой фазы с использованием электронного пучка для синтеза диоксида кремния приведена на рисунке 1.10 [95].

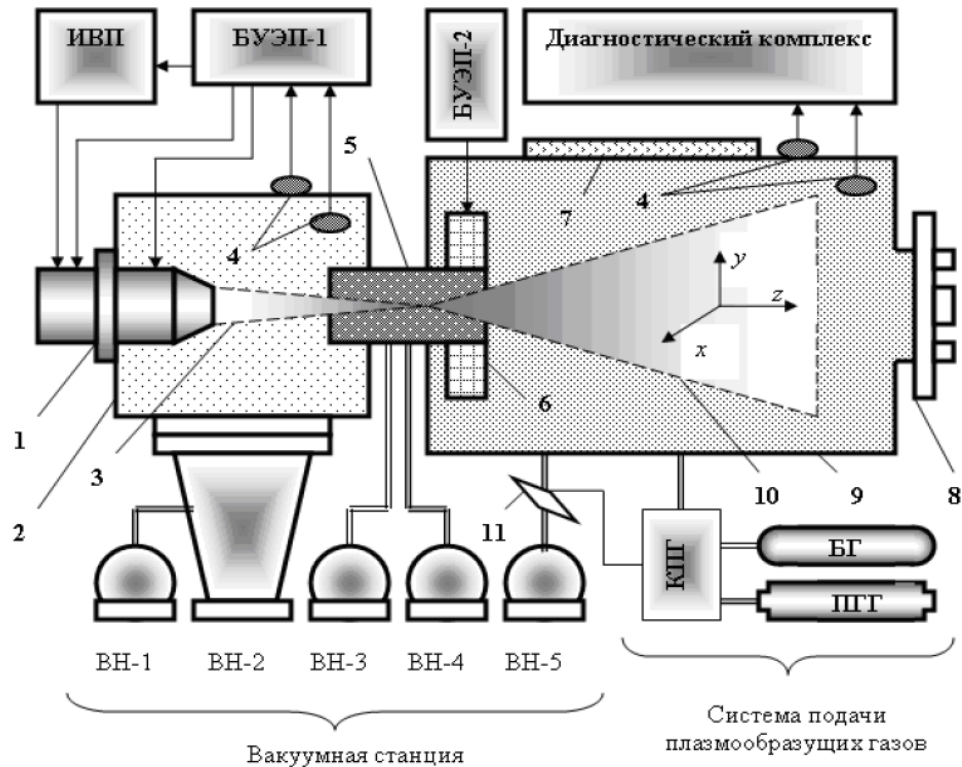


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема пучково-плазменного реактора:  
 1 – электронная пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – электронный пучок;  
 4 – сенсоры; 5 – выводное окно; 6 – отклоняющая система; 7 – смотровое окно;  
 8 – многофункциональный гермоввод; 9 – рабочая (реакционная) камера;  
 10 – облако электронно-пучковой плазмы; 11 – мотыльковый клапан;  
 КПГ – контроллер подачи газов; БГ – баллон газовый;  
 ПГГ – генератор газа; ВН – вакуумные насосы; БУЭП – блоки управления  
 электронным пучком; ИВП – источник высоковольтного питания

В таком реакторе электронный пучок 3, генерируемый электронной пушкой 1 с ускоряющим напряжением 30 кВ, током пучка 2 мА, формируется в вакуумной камере 2 объемом 20 л. Электронный пучок фокусируется в газодинамическом выводном окне 5 диаметром 2 мм, через которое он инжектируется в рабочую камеру реактора 9 объемом 150 л. В эту же камеру подаются компоненты плазмообразующей среды  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{O}_2$ . Электронный пучок, взаимодействуя с плазмообразующей средой в камере 9, формирует облако электронно-пучковой плазмы 10, в которое помещается образец. В результате взаимодействия электронного пучка с активной средой происходит эффективная диссоциация молекул газа при их взаимодействии с электронами. Образующиеся продукты реакции осаждаются на подложку и формируют покрытие. Рост диэлектрических покрытий в таких реакторах в процессе сложных химических

реакций может достигать десятков микрометров в час [96]. В таблице 1.1 приведены типичные параметры осаждения диэлектрических покрытий методом химического газофазного осаждения, ассистированного электронным пучком.

Таблица 1.1 – Параметры осаждения диоксида и нитрида кремния методом химического газофазного осаждения, ассистированного электронным пучком

Параметры процесса	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Температура подложки, °С	350	400
Отношение расхода газов	N <sub>2</sub> O/SiH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> :75/1/75	NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> :60/1/44
Давление, мм рт. ст.	0,25	0,35
Скорость осаждения, нм/мин	50	20
Параметры пучка электронов	4,7 кВ, 16 мА/см <sup>2</sup>	2,3 кВ, 13 мА/см <sup>2</sup>

На рисунке 1.11 [98] представлены фотографии поперечного сечения покрытия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности инструментальной стали, полученного с использованием электронно-пучкового плазменного реактора, принцип работы которого аналогичен установке, представленной на рисунке 1.10.

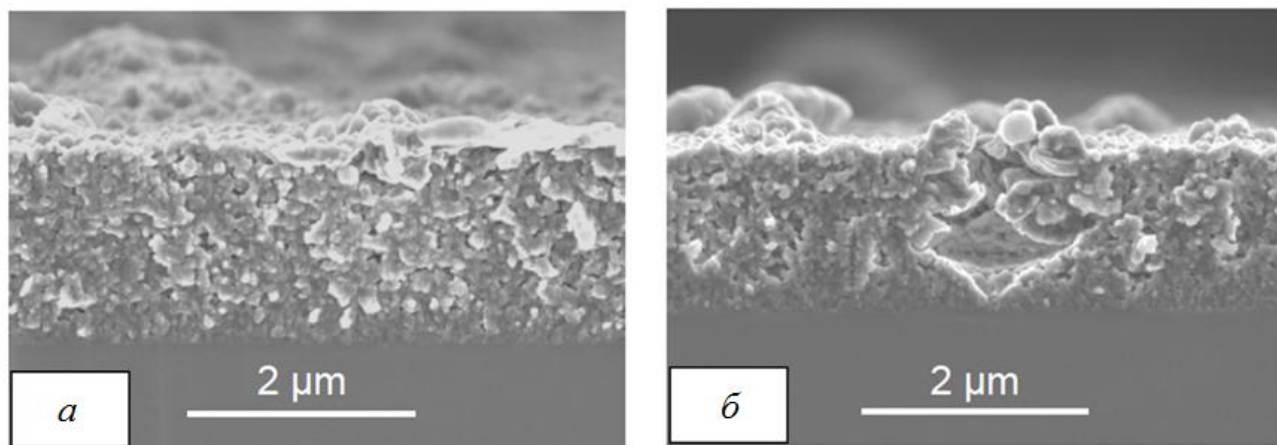


Рисунок 1.11 – Покрытие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *a* – поперечный срез покрытия на стали; *б* – поперечный срез покрытия на инструментальной стали с дефектом в нем

Существует принципиальная возможность получения диэлектрических покрытий с толщиной в единицы микрон плазмохимическим методом. Однако, наряду с плотной компоновкой частиц, в покрытиях наблюдаются поры диаметром в несколько десятков нанометров, а также более крупные поры – диаметром до 2 мкм. Таким образом, для

широкого применения плазмохимического метода при нанесении диэлектрических покрытий с высокой однородностью свойств требуется его дальнейшее развитие.

Другим недостатком плазмохимического метода является трудность контроля состава газов и паров при их разложении и, как следствие, наличие в покрытиях газовых примесей [75]. Кроме этого, достаточно сложно контролировать толщину и однородность покрытия [99]. Промышленный плазмохимический реактор представляет собой громоздкое и сложное оборудование, включающее дорогостоящие системы электропитания и вакуумной откачки [100]. В плазмохимических реакторах с электронным пучком наиболее часто используют термокатодные пушки. Поскольку области давлений для устойчивой работы электронных источников с термокатодом на 2–3 порядка ниже оптимальных давлений для плазмохимических реакций, то требуется создание сложных и дорогостоящих систем дифференциальной откачки.

Существенно упростить плазмохимический реактор с электронным пучком можно при использовании специальных источников электронов, которые обеспечивают генерацию ускоренных электронов непосредственно в области оптимальных рабочих давлений реактора. Таким условиям отвечают плазменные источники электронов, функционирующие в области повышенных давлений форвакуумного диапазона. Работы в этом направлении проводятся сотрудниками Лаборатории ВМС США (NRL). В результате ими была создана система плазменной обработки большой площади (LAPPS) [101], основанная на отборе и ускорении электронов из плазмы разряда с протяженным полым катодом и формировании в области транспортировки электронного пучка поверхностно-плоского образования типа «плазменный лист». Принципиальная схема установки LAPPS представлена на рисунке 1.12 [102, 103]. Ионы «плазменного листа» обеспечивают возможность обработки протяженных плоских изделий, включая травление, синтез покрытий, азотирование и др.

В установке LAPPS при давлениях 2–13 Па генерируется ленточный электронный пучок толщиной 1 см и протяженностью 30 см с плотностью тока в нем до  $10 \text{ мА/см}^2$  и энергией электронов до 2 кэВ. Плотность генерируемой электронным пучком плазмы составляет  $n = 10^9\text{--}10^{12} \text{ см}^{-3}$  при температуре её электронов  $T_e = 0,5 \text{ эВ}$ . Установка имеет достаточно узкий диапазон рабочих давлений, параметров электронного пучка и соответственно плазмы, что существенно ограничивает возможности эффективного применения систем типа LAPPS.

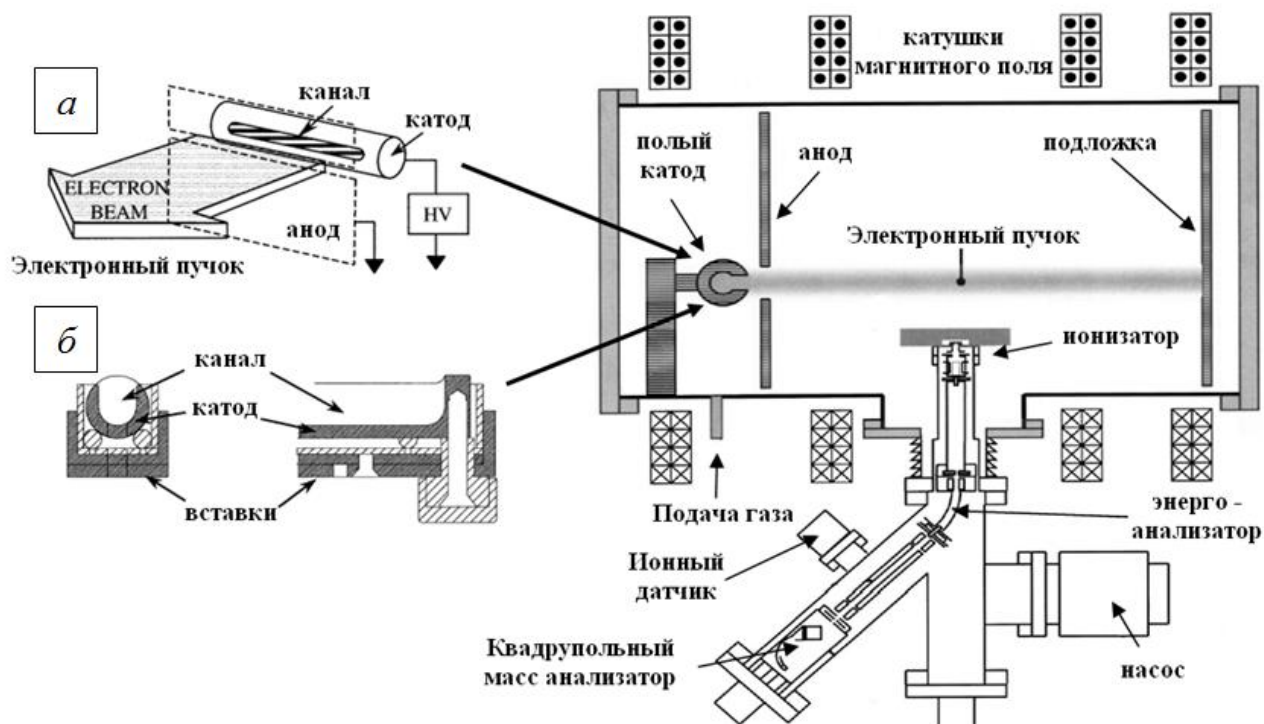


Рисунок 1.12 – Схема экспериментального реактора с электронным пучком LAPPS:  
*а* – расположение электронной плазменной системы;  
*б* – вид поперечного сечения линейной полой конструкции катода

Форвакуумные плазменные источники электронов [104] обеспечивают возможность генерации электронных пучков в более широком диапазоне давлений с существенно более высокими параметрами электронного пучка и пучковой плазмы. Использование таких устройств в плазмохимии представляется более перспективным.

## 1.2 Пучковые методы нанесения диэлектрических покрытий

Пучковые, или лучевые, методы нанесения покрытий основаны на использовании концентрированных потоков энергии. Нанесение покрытий такими методами позволяет значительно увеличить скорость их осаждения и качество. Особенностью пучковых методов нанесения покрытий является локальность, большие плотности мощности, достигаемые фокусировкой пучков, отсутствие прямого контакта между инструментом и изделием, широкий спектр варьирования параметров пучка. Относящиеся к этим методам лазерные и электронные процессы в настоящее время широко применяются в машиностроении, металлургии, медицине, приборостроении.



### 1.2.1 Лазерные методы нанесения покрытий

Лазерное нанесение покрытий заключается в абляции материала мишени под действием лазерного излучения с последующим осаждением паров материала на поверхность [105]. В настоящее время лазерные технологии применяются для получения покрытий различных материалов [106–110] в широком диапазоне давлений, вплоть до атмосферного. Среди покрытий, получаемых лазерной абляцией, можно выделить слои высокотемпературных сверхпроводников [111, 112], полупроводниковые структуры [113], диэлектрические покрытия на основе оксидных или других керамик [114, 115], а также алмазные покрытия [116]. Изменяя длину волны лазерного излучения, мощность, плотность энергии, а также длительность лазерного импульса, можно обеспечить контроль толщины и однородности получаемых покрытий [117].

Процессы синтеза диэлектрических покрытий с использованием лазера можно условно разделить на три группы: абляция металлов в среде химически активных газов [118]; «вжигание» или наплавка диэлектрических материалов (нанопорошков) в подложку [119, 120]; испарение непосредственно диэлектрической мишени [121]. Первый способ по своему принципу аналогичен ионно-плазменным методам нанесения диэлектрических покрытий, рассмотренным в пунктах 1.1.1–1.1.3. В этом случае лазерный луч используется либо для испарения металла в активном газе (кислороде, азоте) и осаждения непроводящих покрытий, например оксида титана, либо для возбуждения плазмы в плазмохимических реакторах. Метод лазерной наплавки является самым распространенным. Этим методом получают покрытия толщиной до нескольких миллиметров. Учитывая тематику настоящей диссертационной работы, следует более подробно остановиться на лазерном испарении твердотельных мишеней и осаждении покрытий на их основе.

Схема, поясняющая общий принцип создания покрытий при испарении мишени лазерным излучением, представлена на рисунке 1.13 [122]. Напыление покрытий осуществляется в режиме импульсного лазерного испарения при длине волны лазерного излучения  $\lambda = 1,06$  мкм или в непрерывном режиме при  $\lambda = 10,6$  мкм. Важнейшим физико-химическим параметром лазерного напыления является режим работы лазера. Он определяет температуру в зоне испарения, скорость испарения и соответственно механизм зародышеобразования, структуру и свойства покрытий. При использовании

непрерывного или импульсного лазера существенным становится взаимодействие пара испаренного вещества с излучением и мишенью. При этом большая часть энергии лазерного излучения тратится на разогрев пара и существенно меньшая – на его образование. Поэтому скорость испарения мишени при прочих равных условиях в случае непрерывного лазерного излучения значительно меньше, чем в случае импульсного излучения наносекундной длительности, когда экранирующей поверхностью мишени пар еще не успевает образоваться. Эффективное испарение полупроводников и диэлектриков имеет место при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны 1 мкм, частота 10 кГц, длительность импульса 200 нс и мощность в импульсе  $10^7$ – $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

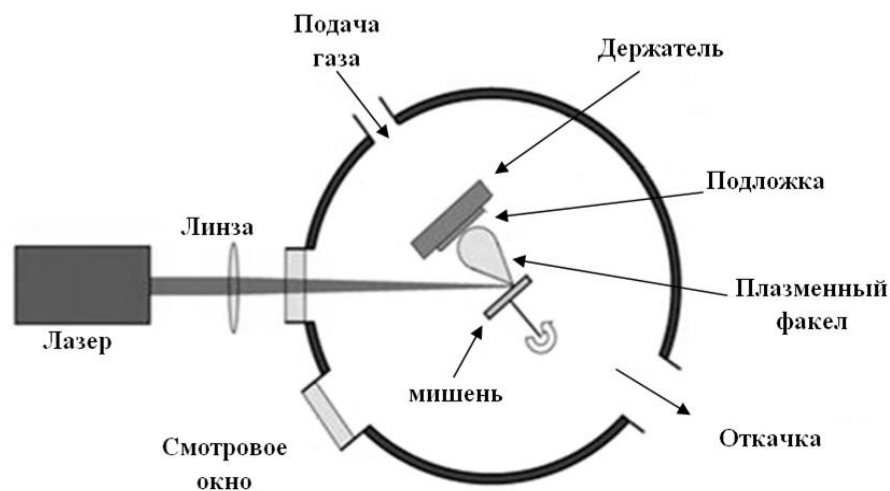


Рисунок 1.13 – Схема установки для нанесения диэлектрических покрытий методом лазерной абляции

Мощный лазер, как правило, расположен вне вакуумной камеры. При помощи оптической системы лазерный луч направляется в камеру через оптически прозрачное окно и фокусируется на мишени. Характерная глубина проникновения лазерного излучения в поверхность мишени составляет всего 10 нм. Только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения, в то время как температура остальной части мишени практически не изменяется. Это является главной особенностью абляции материала мишени при нанесении покрытий с использованием мощных импульсных лазерных систем. Результат воздействия лазерного излучения на вещество зависит главным образом от поверхностной плотности потока излучения

$$q = Q/(S\tau_{\text{л}}), \quad (1.1)$$

где  $Q$  – энергия лазерного излучения в импульсе;  $S$  – площадь пятна на поверхности твердотельной мишени, на которую фокусируется излучение лазера;  $\tau_{\text{л}}$  – длительность лазерного импульса. Величина  $q$  в современных лазерных системах может варьироваться в широких пределах – от  $10^5$  до  $10^{18}$  Вт/см<sup>2</sup>.

В зависимости от интенсивности и локализации лазерного излучения продуктами абляции могут быть либо атомы, ионы, молекулы вещества, либо сформированные кластеры и микрочастицы, движущиеся из зоны воздействия лазерного излучения на поверхность с высокими кинетическими энергиями. При воздействии излучения на поверхность мишени возможно появление капельной фракции, но эта проблема решается использованием фильтров, аналогичных используемым в вакуумных дуговых устройствах [123].

В работе [124] представлены результаты получения покрытия на основе диоксида циркония на кремниевые подложки. Схема эксперимента представлена на рисунке 1.14 [124].

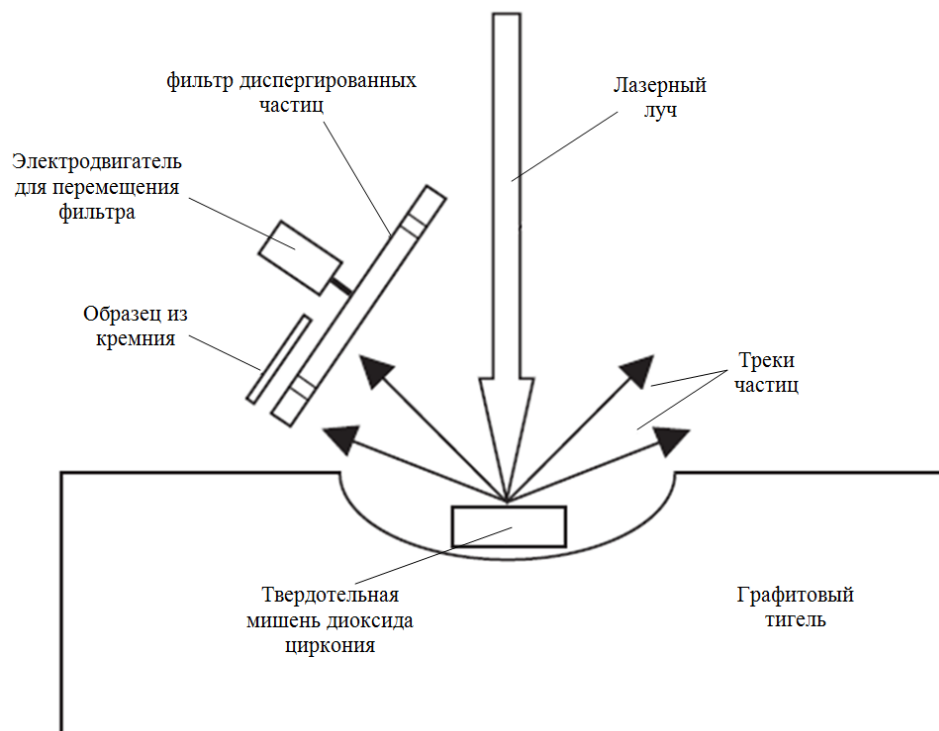


Рисунок 1.14 – Схема эксперимента получения покрытия лазерной абляцией

В экспериментах использовался твердотельный импульсный лазер Nd:YAG на базе лазерной установки СКАТ-301 с активной средой на основе алюмо-иттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$ , легированного ионами неодима Nd [125]. Лазер функционировал в режиме

однократных импульсов с интенсивностью лазерного излучения  $10^8$ – $10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup> и в частотно-импульсном режиме с частотой повторения импульсов 50–100 Гц. Мишень была изготовлена из переплавленного химически чистого диэлектрического порошка ZrO<sub>2</sub>. Образец из кремния располагался в 10 мм от испаряемого образца. С помощью вращающегося фильтра была реализована возможность ограничения осаждения на подложку частиц диаметром 0,1–1 мкм. Таким образом были получены слои покрытия толщиной до 500 нм. Исследование адгезионных свойств покрытия показало, что отслоение частиц диоксида циркония друг от друга происходило при нагрузке 100 мН, в то время как отслоение покрытия от подложки – при 10 мН, что является относительно низкой величиной.

В работах [126, 127] нанесение покрытий из нитрида бора осуществлялось за счет лазерной абляции мишени, выполненной из чистого (99,99%) нитрида бора. В экспериментах использовался эксимерный лазер Lambda Physik LPX300 [128] с длиной волны 248 нм, длительностью импульса излучения 30 нс и энергией в импульсе 0,9 Дж. Нанесение покрытий осуществлялось при давлении остаточного газа в вакуумной камере  $10^{-7}$  Па. Размер лазерного пятна составлял 2х3 мм, а толщина покрытия контролировалась числом импульсов. Мишень располагалась под углом 45 градусов к поверхности подложки, которая вращалась для обеспечения равномерности покрытия. В результате были получены покрытия из нитрида бора на кремнии, алюмооксидной керамике и диоксиде кремния, включающие гексагональные и кубические фазы. На рисунке 1.15 представлена фотография поперечного среза полученных покрытий нитрида бора [126]. Первые 4 нм покрытия состоят из аморфного плотного слоя, затем идет слой поликристаллической нитридной фазы толщиной 20–50 нм, которая служит центрами образования микроструктуры верхнего слоя пленки кубического нитрида бора. Таким образом, использование лазера позволяет получать диэлектрические покрытия на основе нитрида бора, но площадь покрытий составляет около 1–2 см<sup>2</sup> при характерной толщине 30 нм.

Принципиальной особенностью всех устройств для получения покрытий методом лазерной абляции поверхности мишени является необходимость использования окна ввода лазерного излучения в вакуумную камеру, где осуществляется нанесение покрытий на поверхность подложки. Как и поверхность подложки, внутренняя поверхность окна также подвержена напылению «испаренного» материала, пленка

которого препятствует вводу излучения через окно. Для уменьшения этого эффекта используется установленная в вакуумной камере и отражающая излучение лазера система зеркал, которая позволяет разместить окно в области камеры, где поток аблированного материала минимальный. Это приводит к увеличению срока использования окна без очистки, но не решает принципиально проблему его запыления. При электронно-лучевом нанесении покрытий электронный пучок генерируется внутри вакуумной камеры и проблема с запылением окна отсутствует.

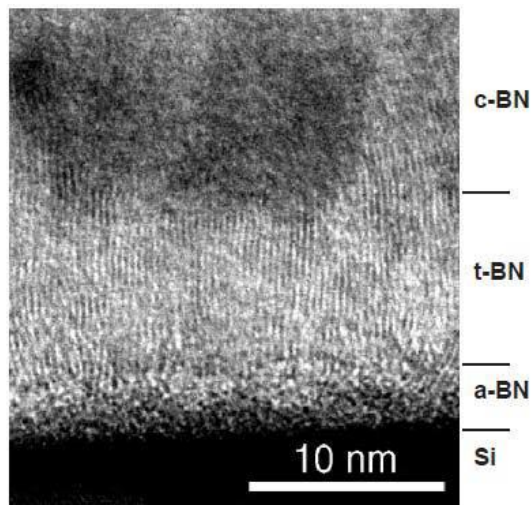


Рисунок 1.15 – Фотография поперечного среза покрытия нитрида бора на кремнии

Поскольку характерная глубина проникновения лазерного излучения в вещество существенно ниже, чем пробег электронов, пары материала мишени при лазерной абляции экранируют испаряемую поверхность. В этом случае энергия лазерного излучения рассеивается в парах материала и расходуется не на испарение материала поверхности, а на нагрев и ионизацию паров. Именно на таком принципе построены импульсные лазерные источники многозарядных ионов металлов [129]. Для электронных пучков данный эффект выражен слабее и практически вся энергия пучка расходуется на нагрев мишени. В этом заключается еще одно их преимущество по сравнению с лазерными системами нанесения покрытий.

В отличие от лазерной абляции [130, 131], при электронно-лучевом нанесении покрытий практически вся электрическая энергия, подводимая к ускоряющему промежутку, может трансформироваться в кинетическую энергию электронов пучка, за счет которой осуществляется нагрев испаряемой мишени. Поэтому метод электронно-

лучевого нанесения покрытий является энергетически более эффективным, чем метод лазерной абляции.

Особенностью лазера по сравнению с электронным пучком при воздействии на поверхность является большая плотность мощности в сфокусированном пятне лазерного излучения, достигающая ста киловатт на квадратный сантиметр. Это позволяет успешно использовать лазер в различных технологических процессах, таких как резка материала или закалка его поверхности, но не обеспечивает преимущества при нанесении покрытий. Нагрев мишени при плотности мощности, превышающей пороговое значение, вызывает взрывное вскипание материала мишени, приводящее к загрязнению потока испаряемого материала капельной фракцией.

Таким образом, процесс испарения вещества мишени лазерной абляцией при нанесении защитных покрытий является достаточно эффективным методом. Однако из-за необходимости помещения испаряемой мишени в вакуум использование лазерной абляции не имеет очевидных преимуществ по сравнению с электронно-лучевым методом нанесения таких покрытий. Следует отметить, что развитию методов лазерной абляции способствует наличие мощных лазеров, хотя и дорогих, но надежных и давно разработанных устройств, массово выпускаемых промышленностью для решения ряда других задач.

### **1.2.2 Электронно-лучевые методы создания покрытий**

Ускоренные потоки электронов – электронные пучки, находят широкое применение в технологиях обработки материалов, главным образом в вакууме. Наиболее востребованными являются технологии электронно-лучевой плавки [132–134], сварки [135–137], размерной обработки материалов [138], нанесения покрытий [139, 140], упрочнения поверхности [141] и ряд других. Выведенный в атмосферу электронный пучок эффективно используется в радиационных технологиях упрочнения полимерных пленок [142, 143], стерилизации материалов и изделий [144, 145] и др. Широкий спектр применений электронных пучков во многом обусловлен возможностью реализации высокой удельной мощности на нагреваемой поверхности, сравнимой с мощностью лазерного излучения [146].

Вместе с тем, по сравнению с лазерным излучением, КПД электронного электронно-лучевого воздействия выше, электронный луч может иметь произвольную форму. Источники электронов дешевле лазерных источников, кроме того, они могут функционировать в агрессивных средах и не имеют проблемы ввода излучения из атмосферы в вакуум. Области использования электронно-лучевых технологий демонстрирует рисунок 1.16 [147].

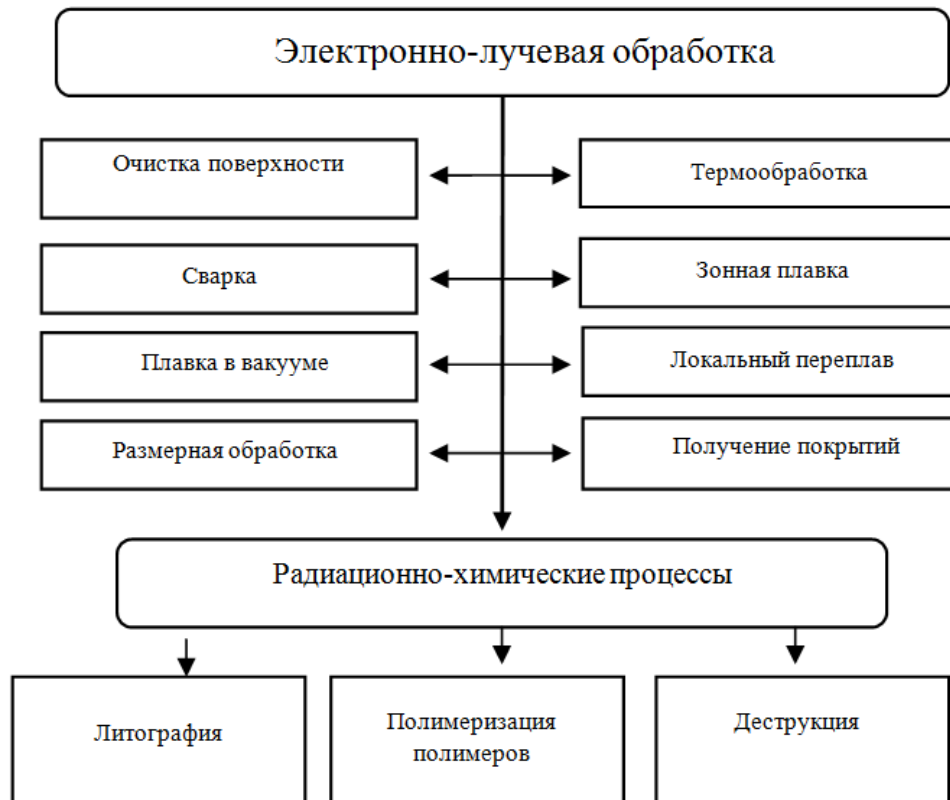


Рисунок 1.16 – Применение электронно-лучевых технологий

### 1.2.2.1 Нанесение покрытий методом электронно-лучевого испарения

Электронно-лучевой способ нанесения покрытий заключается в плавлении и испарении твердотельной мишени электронным пучком с последующим осаждением испаряемого материала на подложку [148]. Электронно-лучевое нанесение покрытий отличают следующие преимущества:

- высокая плотность потока энергии в электронном пучке – вплоть до  $10 \text{ МВт/см}^2$ , при которой в зоне воздействия пучка может достигаться температура испарения практически всех материалов;

- возможность эффективного управления параметрами электронного пучка и его положением;
- возможность получения химически чистых, а также многокомпонентных покрытий;
- простота, надежность и высокий ресурс технологического оборудования.

В большинстве электронно-лучевых технологических установок используются электронные пушки с твердотельным термоэмиссионным катодом [149]. Термокатоды выполняют из материалов с высокими эмиссионными свойствами, достаточно часто из гексаборида лантана, имеющего низкую работу выхода электронов:  $e\phi = 2,66$  эВ [150]. При формировании электронных пучков желательно получить пучок с первенсом  $P > 0,1$  мкА/В<sup>3/2</sup> [151], когда траектории движения электронов приближаются к ламинарным. Этим условиям соответствуют электронные пушки Пирса [152], электродная система которых представлена на рисунке 1.17 [153].

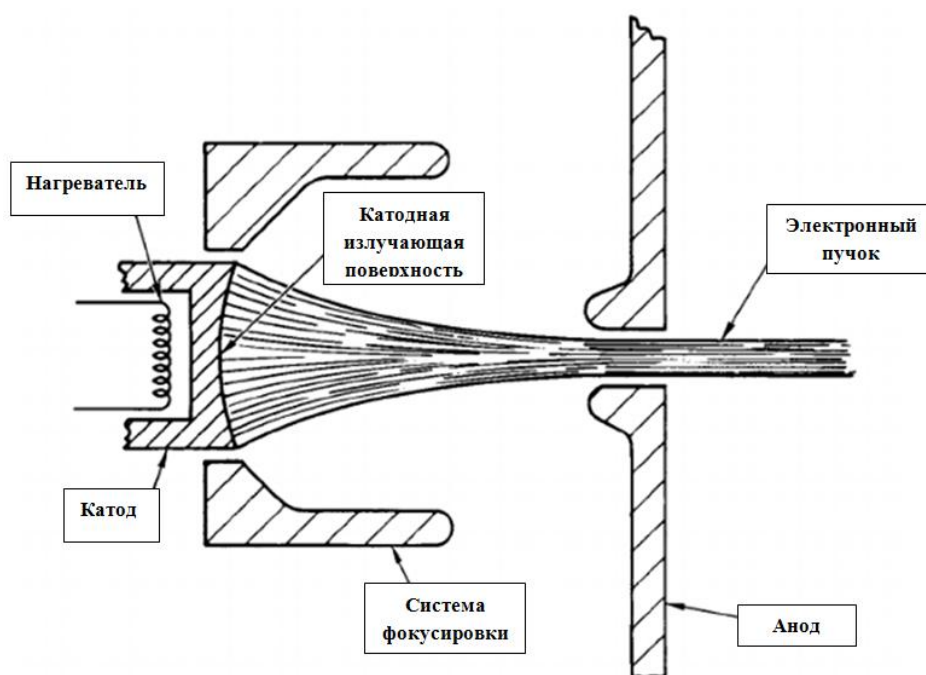


Рисунок 1.17 - Схема формирования электронного пучка пушкой Пирса с термокатодом

Особенностью системы формирования электронного пучка в таких пушках является использование фокусирующего электрода, окружающего катод и находящегося под катодным потенциалом. Поверхность этого электрода располагается относительно оси пучка под углом  $67,5^\circ$ , который носит название угла Пирса [152]. Создаваемая в



этом случае конфигурация электрического поля, как известно, компенсирует расталкивающее влияние пространственного заряда электронного пучка. Пушка Пирса позволяет формировать интенсивные электронные пучки с  $P \approx 1$  мкА/В<sup>3/2</sup> и плотностью тока вплоть до 100 А/см<sup>2</sup>.

Следует отметить, что в пушках с термоэмиссионным катодом может реализоваться режим насыщения тока электронного пучка, при котором плотность тока пучка определяется эмиссионной способностью поверхности катода согласно уравнению Ричардсона – Дешмана [152]

$$j_e = DAT^2 \exp(-e\phi/kT), \quad (1.2)$$

где  $D$  – коэффициент прозрачности потенциального барьера для электронов вблизи поверхности катода;  $A$  – постоянная Зоммерфельда, равная 120 А·см<sup>-2</sup>К<sup>-2</sup>;  $T$  – температура катода, К;  $k$  – постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $e\phi$  – работа выхода электронов материала катода, эВ. В то же время этот режим достигается только при высоких значениях ускоряющего напряжения.

При меньших значениях напряжения между катодом и анодом пушки реализуется так называемый режим ограничения тока пучка его пространственным зарядом, при котором вблизи поверхности катода образуется виртуальный катод и только часть термоэмиссионных электронов извлекается в эмиссию. В этом случае плотность тока эмиссии в пушке Пирса может быть аппроксимирована законом степени 3/2 для сферического диода [154]

$$j_{em} = (4/9)\epsilon_0(2e/m_e)^{1/2}U^{3/2}/\left((-\alpha)^2 d^2\right), \quad (1.3)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $e/m_e$  – отношение заряда к массе электрона, равное  $1,76 \cdot 10^{11}$  Кл/кг;  $U$  – напряжение между катодом и анодом, В;  $(-\alpha)^2$  – функция Ленгмюра, учитывающая кривизну поверхностей катода и анода;  $d$  – расстояние между поверхностями катода и анода.

Рассмотрим особенности использования электронных пушек с термокатодом в электронно-лучевых технологиях. В процессах электронно-лучевого воздействия на поверхность происходит её нагрев, вызывающий значительное газоотделение, приводящее к резкому повышению давления вплоть до 1–10 Па. При этом испаряемая среда может содержать химически агрессивные компоненты, способные вызвать «отравление» термокатада и тем самым ограничить ресурс электронно-лучевой

технологической установки [155]. Поэтому использование термокатодных пушек для решения указанных задач возможно лишь при наличии многоступенчатой системы дифференциальной откачки, пространственно разделяющей области генерации электронного пучка и его применения [156, 157].

Источники электронов с плазменным катодом давно и успешно применяются для генерации импульсных и непрерывных электронных пучков широкого диапазона энергий, токов, размеров и форм поперечного сечения [158–166]. Как правило, генерация эмиссионной плазмы в источниках такого типа осуществляется разрядными системами тлеющего и дугового разряда с «холодным», т.е. не нагретым до термоэмиссионных температур, катодом. Именно это определяет широкий диапазон рабочих давлений плазменных источников электронов и слабое влияние на работу таких устройств паров обрабатываемого материала и химически активных сред. Известными преимуществами плазменных катодов по сравнению с термоэмиссионными являются также более высокая плотность тока и возможность обеспечения импульсной эмиссии. Следует, тем не менее, отметить, что, по сравнению с термокатодными электронными источниками, плазменным источникам электронов присуща более высокая температура электронов в пучке, затрудняющая его фокусировку в пятно размером менее 1 мм, а также относительная сложность конструкции разрядно-эмиссионных узлов и систем электропитания.

Эмиссия электронов из плазмы в ускоряющий промежуток электронного источника может осуществляться с открытой плазменной поверхностью или через потенциальный барьер. Максимальная плотность тока эмиссии электронов из плазмы равна плотности хаотического тока термализованных электронов в плазме [155]:

$$j_{ex} = en_e v_e / 4, \quad (1.4)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов;  $v_e$  – их тепловая скорость.

Плазменный катод всегда функционирует в режиме насыщения, а эмиссионная поверхность плазмы является подвижной. Граница установления эмиссионной поверхности определяется равенством плотности хаотического тока электронов в плазме и тока из закона Чайлда – Ленгмюра для электронов:

$$\frac{4}{9} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{\epsilon_0 U_c^{3/2}}{d_c^2} = en_0 \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m}}, \quad (1.5)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n_0$  – концентрация электронов;  $T_e$  – температура электронов.

Области применения и преимущества плазменных источников электронов реализуются в таких режимах и условиях генерации электронных пучков, где возможности источников электронов с термокатодом ограничены или их использование практически невозможно.

Электродная схема разрядной ячейки и системы ускорения одного из наиболее применяемых электронных источников с плазменным катодом на основе отражательного разряда с полым катодом представлена на рисунке 1.18 [167]. Электронный источник такого типа обеспечивает генерацию сфокусированных непрерывных электронных пучков в традиционной для плазменных источников области давлений 0,01–0,1 Па.

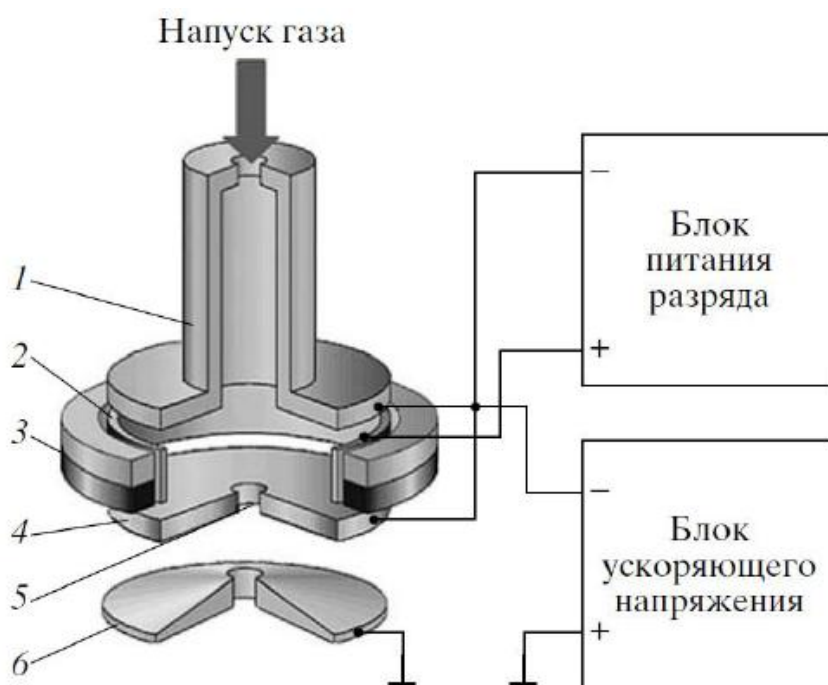


Рисунок 1.18 – Электронная система источника на основе отражательного разряда с полым катодом: 1 – полый катод; 2 – анод; 3 – постоянный магнит; 4 – эмиттерный электрод; 5 – эмиссионный канал; 6 – ускоряющий электрод

Принцип функционирования электронного источника на основе отражательного разряда следующий. В первый момент времени зажигается разряд в ячейке Пеннинга, образованной торцевой поверхностью полого катода 1, катодом-отражателем 4 и цилиндрическим анодом 2. Создаваемое постоянным магнитом 3 магнитное поле с индукцией 0,06–0,08 Тл обеспечивает осцилляцию электронов, приводя к устойчивому

горению разряда. При достижении некоторого значения порогового тока разрядная плазма проникает внутрь полого катода, инициируя так называемый «эффект полого катода» [168]. При этом обеспечивается резко неоднородное радиальное распределение концентрации плазмы с максимумом на оси системы порядка  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  при токах разряда порядка 0,4 А [169]. Отбор электронов из плазмы осуществляется через одиночный эмиссионный канал 5, выполненный в катоде-отражателе 4. Формирование и ускорение электронного пучка осуществляется в промежутке, образованном электродами 4 и 6.

Электронно-лучевой метод нанесения покрытий используется для получения широкого спектра покрытий на основе металлов [170–174] и сплавов, включая тугоплавкие материалы [175–177]. Схематично процесс нанесения покрытия с использованием электронного пучка представлен на рисунке 1.19 [178].

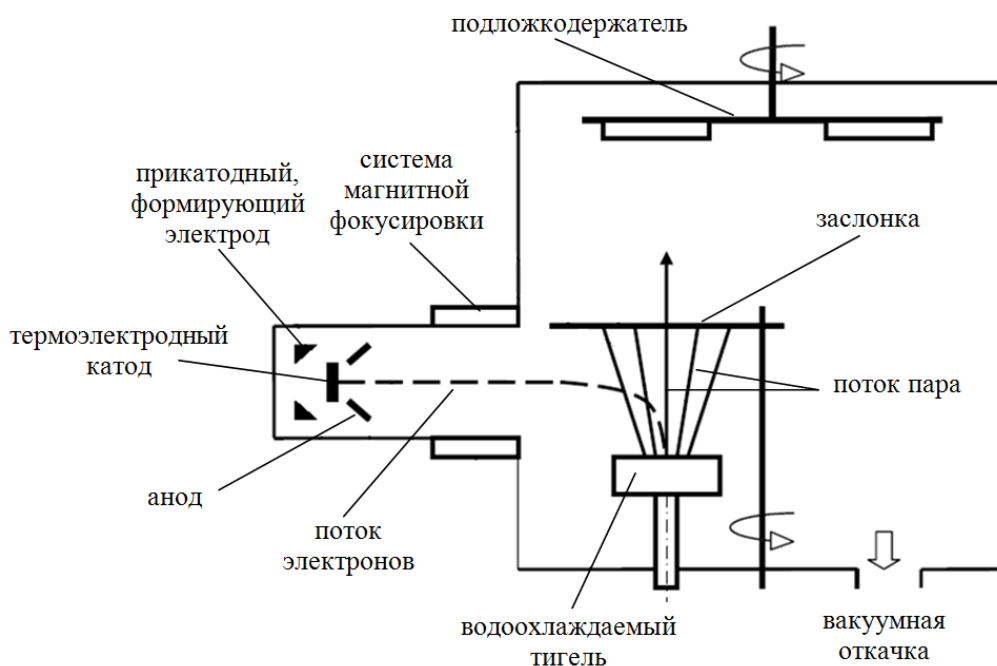


Рисунок 1.19 – Схема нанесения покрытий электронным пучком

Как правило, электронный пучок направляется на испаряемый материал сверху или под углом к поверхности, отклоняясь на мишень в магнитном поле. В процессах нанесения покрытий поддерживается вакуум на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Па, который необходим для минимизации влияния остаточного газа на прохождение электронного луча и исключения загрязнений получаемого покрытия. Испаряемый из точечного источника поток атомов к подложке неравномерно распределяется в пространстве. Как следствие, при напылении на неподвижную подложку в центре неизбежно образуется

более толстая пленка. По этой причине установки электронно-лучевого напыления часто снабжены вращающимися устройствами (дисками, барабанами), несущими несколько подложек, которые последовательно и многократно проходят над неподвижным испарителем и на них постепенно формируется покрытие необходимой толщины.

Основными материалами, для которых достаточно хорошо изучена и внедрена технология электронно-лучевой обработки, являются металлы и их сплавы. Электрический заряд, приносимый электронами пучка при обработке таких материалов, «стекает» на заземленные стенки камеры через держатель либо устройства крепления. Иная ситуация имеет место при облучении непроводящих материалов – различного рода диэлектриков (керамика, стекло, полимеры и т.д.). Низкая электропроводность таких материалов является причиной накопления заряда в локальной области облучаемой электронным пучком поверхности диэлектрика, что в конечном счете может привести к торможению пучка, его расфокусировке и даже отражению от поверхности. Проблема зарядки электронным пучком непроводящей поверхности частично решается в результате наложения металлических сеток на облучаемый пучком образец [179], или добавления примесей металлов в диэлектрические мишени, обеспечивающих их электропроводность [179–181], или введения в процесс облучения электронным пучком дополнительного ионного пучка, компенсирующего заряд поверхности диэлектрической мишени [182]. Таким образом, при традиционной электронно-лучевой обработке диэлектриков требуется принятие специальных мер, чтобы повысить скорость стекания заряда с их поверхности либо предотвратить его накопление.

В работе [183] представлены результаты нанесения покрытий на основе циркониевой и алюмооксидной керамик мощным электронным пучком (рисунок 1.20).

Для получения покрытий использовалось сканирование электронного пучка на двух испаряемых мишенях: проводящей мишени из ZnO и диэлектрической мишени из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Перед нанесением покрытий вакуумная камера откачивалась до давления 5 мПа, а в процессе нанесения давление повышалось до 0,3 Па. В качестве подложки использовалось кварцевое стекло площадью 30×30 мм и толщиной 1 мм. Мощность электронного пучка составляла 5–9 кВт. Подложка находилась на расстоянии 600 мм от мишеней, время осаждения составляло 450 с. Покрытия имеют относительно шероховатую морфологию поверхности и поликристаллическую структуру с размером

зерна около 200 нм (см. рисунок 1.20). Толщина покрытий 300–320 нм. Скорость осаждения в этом исследовании была около 50 нм/мин.

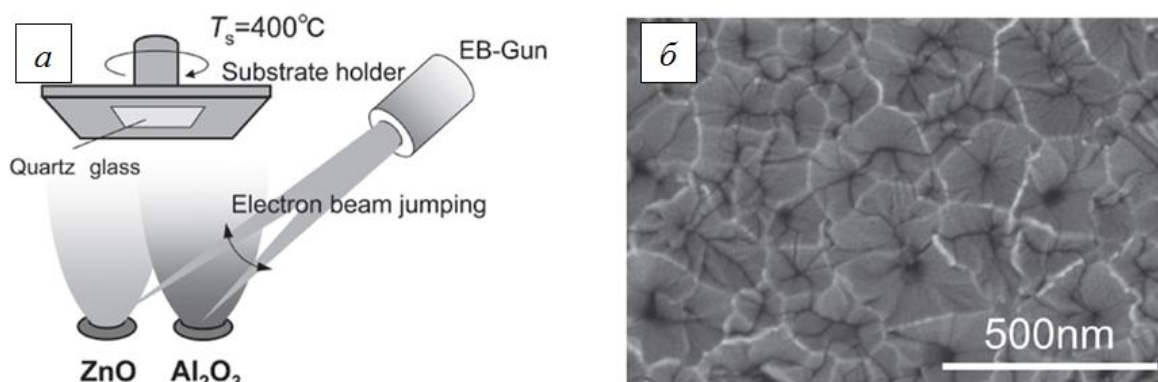


Рисунок 1.20 – Схема нанесения диэлектрических покрытий электронным пучком (а) и фотография покрытия (б)

В данной работе заслуживает внимания необходимость повышения давления почти в 100 раз при нанесении покрытий и увеличения мощности электронного пучка почти в два раза при сканировании диэлектрической мишени из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Такие условия были найдены авторами экспериментально и необходимость их выполнения в статье не объясняется. По-видимому, это связано с зарядкой диэлектрической мишени электронами пучка при низком давлении остаточного газа в вакуумной камере. Но поскольку давление при нанесении покрытий не было оптимальным, происходила зарядка и частичное отражение электронного пучка от поверхности мишени, что компенсировалось двукратным повышением мощности пучка. Именно повышение давления обеспечило необходимый для нанесения покрытий процесс электронно-лучевого испарения диэлектрической мишени, как это реализуется при использовании форвакуумных плазменных источников электронов [104].

### 1.2.2.2 Ионное азотирование, стимулированное электронным пучком

Азотирование – химико-термическая обработка материала (сплавов и сталей), в основе которой лежит явление диффузионного насыщения поверхностного слоя азотом [184]. Условно этот процесс можно разделить на низкотемпературное азотирование (500–600 °С) и высокотемпературное (600–1200 °С) [185, 186]. Азотированию подвергают практически все известные стали и сплавы [187–189], в результате чего

повышается твердость поверхностного слоя, которая не изменяется вплоть до 500 °С, кроме того, повышается коррозионная стойкость в атмосфере, износостойкость и стойкость обработанных деталей к задирам [190–195]. Процесс азотирования включает в себя пять основных операций: предварительную термическую обработку (для получения нужной твердости сердцевины изделия), механическую обработку для придания детали нужной формы, защиту участков детали, не подлежащих азотированию, азотирование, доводку изделия [184].

По сравнению с другими методами насыщения поверхности азотом [196–198], ионное (плазменное) азотирование выгодно отличается возможностью регулирования параметров обработки в широком интервале, высокой скоростью насыщения, возможностью получения диффузионных слоев заданного фазового состава, экологической чистотой и экономичностью технологического процесса [199–201]. При ионном азотировании находящаяся под катодным потенциалом обрабатываемая деталь погружена в плазму тлеющего разряда низкого давления в газе, содержащем азот. Положительно заряженные ионы атомарного азота под действием электрического поля ускоряются по направлению к детали, бомбардируют ее и внедряются в нее. Распространение насыщающего элемента в объеме детали происходит под действием термически активированной диффузии, скорость которой определяется в основном температурой обработки. Даже при сравнительно небольшой разнице потенциалов между плазмой и деталью энергия ионов азота в тысячи раз больше энергии атомов при газовом азотировании [186]. Это дает им возможность преодолевать тонкие окисные пленки на поверхности детали и глубже внедряться в нее при более низких температурах, чем в процессе газовой химико-термической обработки, что ведет к значительному увеличению скорости насыщения изделия азотом [202].

Для химико-термической обработки материалов в плазме могут эффективно использоваться не только газовые разряды, но и низкоэнергетические электронные пучки. При традиционном азотировании в плазме тлеющего разряда изделия находятся под потенциалом катода (0,4–1,1 кВ) и нагреваются до температур, обеспечивающих диффузию атомов азота в объем, ионами, ускоренными в катодном слое. При азотировании в плазме электронного пучка изделия могут иметь потенциал, близкий к потенциалу ускоряющего электрода, или находиться под плавающим потенциалом. В этом случае нагрев изделий может проводиться в широком диапазоне изменения

параметров электронного пучка, плотность мощности которого на поверхности изделия должна компенсировать потери энергии путем излучения, конвекции и теплопроводности. В работах [203, 204] плотность мощности электронного пучка, падающего на обрабатываемую поверхность, составляла порядка  $1 \text{ Вт/см}^2$ .

В работах [205–207] показано успешное применение электронного пучка для ионного азотирования (рисунок 1.21) [205]. В плазменном источнике электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом [208] электроны извлекались с перекрытой мелкоструктурной металлической сеткой эмиссионной поверхности плазмы площадью  $40 \text{ см}^2$  и формировали электронный пучок с плотностью мощности  $5\text{--}10 \text{ Вт/см}^2$ . Процесс азотирования проводился при давлении, регулируемом в пределах  $0,01\text{--}1 \text{ Па}$ , в атмосфере азота или газовой смеси  $\text{Ar} + \text{N}_2$ . В качестве образцов использовался титан толщиной  $1 \text{ мм}$ , площадью  $10 \times 20 \text{ мм}$ . Перед азотированием образцы подвергались очистке ионным распылением в среде аргона при плотности тока ионов  $2 \text{ мА/см}^2$  и энергии  $500 \text{ эВ}$  в течение  $20 \text{ мин}$ . Плотность мощности электронного пучка, при которой образцы нагреваются до заданной температуры, обеспечивалась при различных сочетаниях значений тока пучка и ускоряющего напряжения.

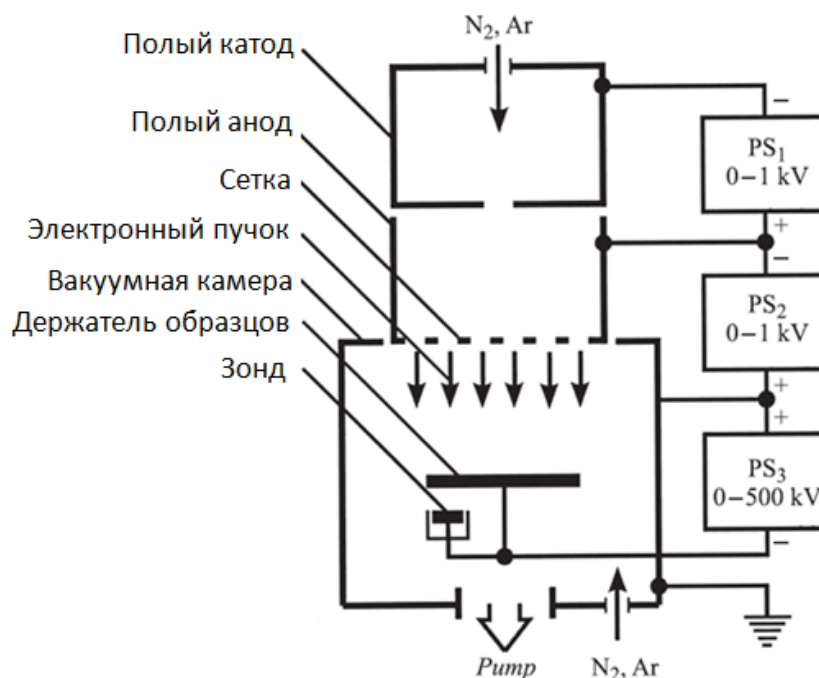


Рисунок 1.21 – Схема азотирования с помощью электронного пучка, генерируемого источником электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда низкого давления



В условиях эксперимента температура образцов 600 °С достигалась при плотности мощности электронного пучка 5–10 Вт/см<sup>2</sup>. Было показано, что с увеличением энергии электронов микротвердость поверхности образцов существенно возрастает, а повышение напряжения смещения, напротив, приводит к снижению микротвердости. Этот факт связан с тем, что в экспериментах с ростом энергии электронов для сохранения температурного режима ток пучка приходилось снижать. Соответственно уменьшалась и скорость ионного распыления поверхности. Таким образом, при низкой температуре образцов и невысокой скорости формирования азотированного слоя процесс ионного распыления может оказывать определяющее влияние на параметры слоя. В процессе азотирования за 4 ч были получены азотированные слои толщиной 3–4 мкм с максимальной микротвердостью до 14 ГПа. В работе [209] проводилось азотирование нержавеющей стали 12X18H10T (НС) в плазме непрерывного электронного пучка с током 2,6 А, ускоряющим напряжением 200 В и напряжением смещения –100 В в смеси N<sub>2</sub>–Ar при температуре образца 400 °С. При этом достигнута толщина 7 мкм и максимальная микротвердость 15 ГПа.

Развитие методов азотирования, стимулированных электронным пучком, может продолжаться в направлении применения форвакуумных плазменных источников электронов [210], обеспечивающих генерацию электронных пучков в области более высоких давлений – от 10 до 100 Па. Создаваемая при таких давлениях более плотная азотная плазма обеспечивает возможность реализации процессов ионного азотирования с большей эффективностью и производительностью.

### **1.3 Генерация электронных пучков плазменными источниками в форвакуумной области давлений**

Генерация электронных пучков на основе эмиссии электронов из плазмы, в том числе и в условиях форвакуума, продолжает оставаться активно развиваемым направлением плазменной эмиссионной электроники [211, 212]. Способность форвакуумных плазменных источников электронов функционировать в диапазоне давлений до 100 Па, достигаемых при использовании лишь одной механической (форвакуумной) ступени откачки, значительно упрощает их использование для задач науки и практики и делает менее затратными операции с их применением [213]. За

последнее десятилетие создан целый ряд форвакуумных плазменных источников электронов, обеспечивающих генерацию непрерывных пучков с поперечным сечением различной конфигурации, энергией электронов до 30 кэВ, мощностью пучка до 10 кВт и плотностью мощности порядка  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> [214–219]. При воздействии пучка на поверхность материалов с высоким удельным сопротивлением принципиально важно, что в форвакууме не происходит зарядка поверхности пучком до высокого отрицательного потенциала, поскольку электронный заряд эффективно «снимается» ионами плотной пучковой плазмы, образуемой при таком диапазоне давлений [220]. Это в свою очередь открывает возможность фокусировки электронного пучка на поверхности мишеней из диэлектриков и полупроводников, обеспечивающей достижение высокой поверхностной плотности мощности, достаточной для их плавления, испарения [221], модификации поверхности [222], электронно-лучевой сварки [223], а также спекания порошков [224].

### **1.3.1 Принцип функционирования и основные параметры форвакуумных плазменных источников электронов**

Стабильное функционирование источников электронов с плазменным катодом связано с решением двух противоречивых задач. С одной стороны, для достижения требуемых параметров электронного пучка необходимо обеспечить условия эффективной ионизации для генерации эмитирующей электроны плазмы, а с другой стороны, для формирования ускоренного пучка электронов вероятность ионизации в ускоряющем промежутке должна быть сведена к минимуму, чтобы уменьшить количество пробоев ускоряющего промежутка [211]. Чтобы одновременно решить эти задачи, в источниках электронов приходится применять специальные методы, такие как создание перепада давления между областями генерации плазмы и ускорения электронов пучка [225], обеспечение осцилляции электронов в разрядной системе с помощью эффекта полого катода [226, 227] или в скрещенных  $E \times H$ -полях [228], использование системы на основе вакуумного дугового разряда, в котором основная ионизация локализована в области катодных пятен [229, 230], и даже уменьшение плотности тока источников широкоапертурных пучков [231]. Переход в область более высоких давлений (1–100 Па) приводит к ряду особенностей функционирования

форвакуумных источников электронов [211]. Поскольку зачастую эти устройства функционируют в изобарическом режиме без или при минимальном напуске рабочего газа, организовать перепад давлений между областями генерации эмиссионной плазмы и ускорения электронов практически невозможно. При этом для ускоряющего промежутка форвакуумных плазменных источников электронов параметр  $pd$  ( $p$  – давление,  $d$  – протяженность промежутка) оказывается ближе к минимуму кривой Пашена, что существенно повышает вероятность пробоя промежутка.

Несмотря на определенные трудности формирования электронных пучков плазменными источниками в форвакуумной области давлений, задача стабильной генерации электронного пучка в форвакууме может быть решена при создании специальных условий для эффективного образования плазмы в разрядной системе при полном отсутствии этих условий в области формирования пучка. Этот принцип реализуется, например, в результате осцилляций электронов в полой катоде источника для генерации эмиссионной плазмы в сочетании с плоскопараллельным ускоряющим промежутком, электроды которого расположены на минимально возможном расстоянии друг от друга [232–237]. Кроме этого, для обеспечения высокой электрической прочности ускоряющего промежутка используют специальные конструктивные решения ускоряющей системы, затрудняющие пробой по так называемым «длинным путям» и ослабляющие влияние обратного ионного потока из пучковой плазмы и паразитного высоковольтного тлеющего разряда (ВТР) [238].

В форвакуумных плазменных источниках электронов возникающий в ускоряющем промежутке высоковольтный тлеющий разряд, отрицательно влияющий на его электрическую прочность, может использоваться для зажигания разряда с полым катодом, обеспечивающего генерацию эмиссионной плазмы. Технически такой способ осуществляется за счет изменения последовательности подачи напряжений на электроды плазменного электронного источника. Подача напряжения на ускоряющий промежуток приводит к возникновению ВТР, формирующего слаботочный (несколько миллиампер) электронный пучок на мишень и соответственно обратный ионный поток в сторону эмиссионного электрода. Ускоренные до полного напряжения ионы обратного потока, проникая в катодную полость через отверстие в эмиссионном электроде и входную апертуру полости, вызывают вторичную ионно-электронную эмиссию с ее стенок и таким образом обеспечивают зажигание разряда при более низких напряжениях [211].

При генерации электронного пучка к потоку ионов ВТР добавляются ионы из пучковой плазмы, образующейся в областях ускорения и транспортировки пучка при его взаимодействии с газом. С ростом ускоряющего напряжения и повышением давления газа величина тока обратного потока ионов растет и может достигать 10–15 % от тока ускоренного электронного пучка [239, 240]. Ионы обратного потока оказывают влияние на процессы функционирования форвакуумных плазменных источников электронов и представляют собой ключевой фактор, ограничивающий максимальные параметры электронных пучков и предельное рабочее давление. Заметное влияние обратного ионного потока может рассматриваться как основная принципиальная особенность, отличающая форвакуумные плазменные источники электронов от традиционных источников с плазменным катодом, функционирующих в области более низких давлений ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Па) [213].

В форвакуумных плазменных источниках электронов формирование непрерывных [241] и импульсных [242] электронных пучков в области повышенных давлений может осуществляться при использовании одной из разновидностей тлеющего разряда с осцилляцией электронов – разряда с полым катодом [211]. Электродная схема форвакуумного плазменного источника непрерывного пучка электронов такого типа представлена на рисунке 1.22 [244].

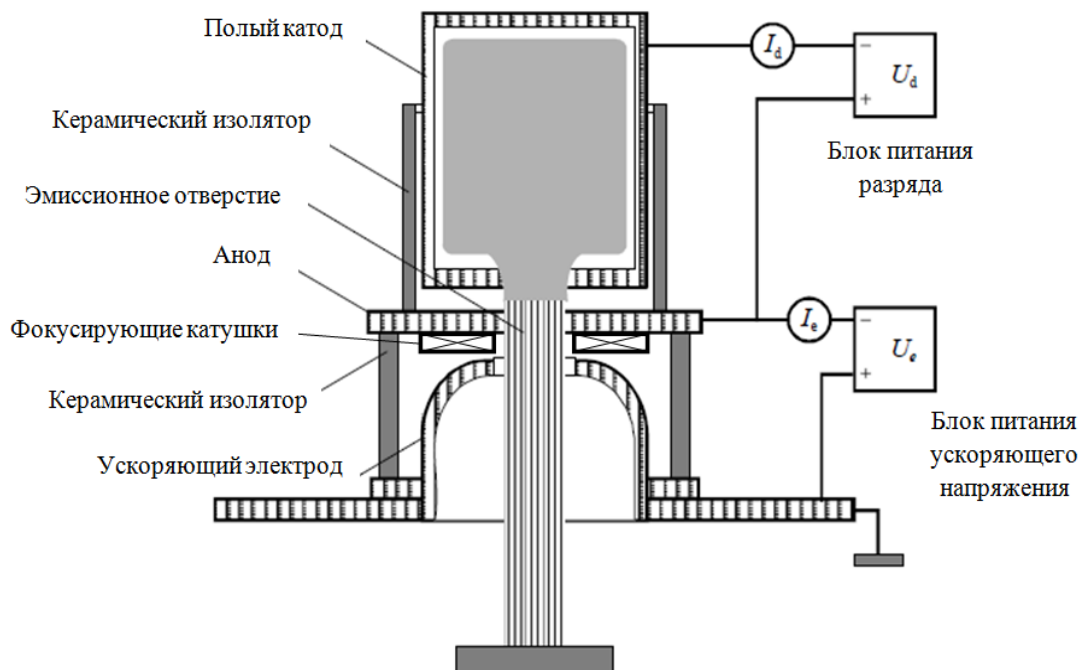


Рисунок 1.22 – Форвакуумный плазменный источник электронов на основе разряда с полым катодом

В разряде с полым катодом электроны, как известно [243], осциллируют внутри катодной полости и тем самым обеспечивают эффективную ионизацию газа и генерацию эмиссионной плазмы. Полый катод разрядной системы источника электронных пучков изготавливают, как правило, из нержавеющей стали, его диаметр составляет 15–30 мм, а длина – 40–60 мм. Плоский анод также выполняется из нержавеющей стали. В центре анода имеется эмиссионное окно диаметром порядка 10 мм. Для стабилизации эмиссионной поверхности плазмы и обеспечения устойчивой работы электронного источника эмиссионное окно перекрывается мелкоструктурной вольфрамовой сеткой с высокой геометрической прозрачностью либо используется перфорированный танталовый электрод. В диапазоне рабочих давлений (от единиц до десятков паскалей) ток разряда может достигать 1,0–1,5 А при напряжении горения 500–600 В. Для фокусировки электронного пучка используется магнитная линза.

Приобретая энергию в ускоряющем поле, ионы обратного потока бомбардируют эмиссионный электрод, подвергая его значительным тепловым нагрузкам. В результате, учитывая возможность пробоя и дугообразования, именно эмиссионный электрод является наиболее уязвимым элементом форвакуумного электронного источника и во многом определяет его надежность. Вследствие этого проволочные сетки, обладающие высокой геометрической прозрачностью и обеспечивающие эффективную эмиссию [245], оказываются ограниченно пригодными для применения в качестве эмиссионного электрода, в особенности при высокой ( $\geq 10 \text{ mA/cm}^2$ ) плотности электронного тока в непрерывном режиме функционирования источника [238]. При эмиссии через анодную пластину, выполненную в виде диафрагмы с отверстиями, эффективность извлечения, а также предельные значения давления, ускоряющего напряжения и эмиссионного тока зависят от толщины пластины, диаметра и количества отверстий [246]. На рисунке 1.23 представлены вольт-амперные характеристики источника с сеткой и перфорированным электродом [247, 248]. Из их анализа следует, что эффективность извлечения при использовании сеток существенно выше, но при технологическом применении источника надежность его работы является более важным фактором. Повышение рабочего давления форвакуумных плазменных источников электронов требует создания условий, ослабляющих влияние обратного ионного потока, а также затрудняющих высоковольтный пробой по «длинным путям». Проблема решается выбором

специального конструктивного решения узла ускоряющего промежутка (рисунок 1.24) [249].

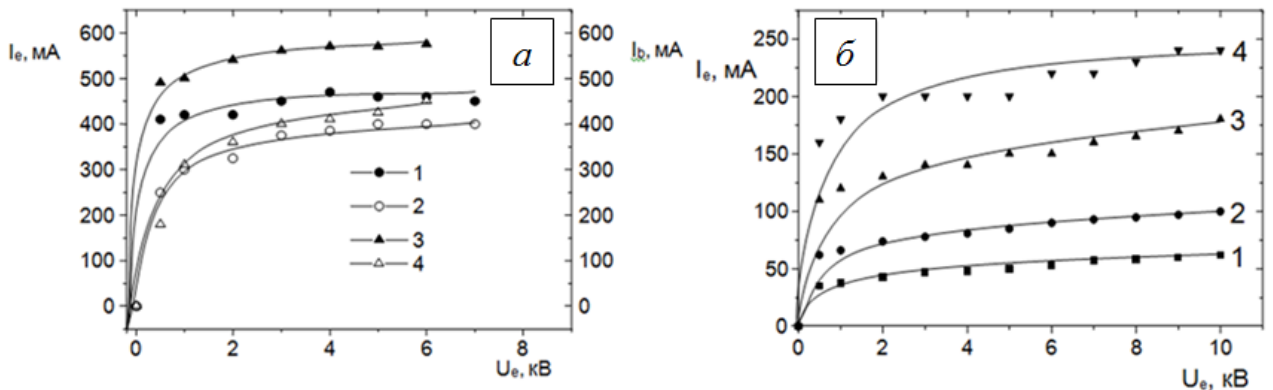


Рисунок 1.23 – Зависимость тока эмиссии  $I_e$  от напряжения ускорения  $U_e$  при различных диаметрах  $d$  (мм) отверстий в диафрагме: 1 – 0,6; 2 – 0,7; 3 – 0,8; 4 – 0,9;  $I_d=0,5$  А,  $p=5,3$  Па,  $b=0,6$  мм (а); зависимость тока эмиссии  $I_e$  (1, 3) и тока пучка  $I_b$  (2, 4) от ускоряющего напряжения  $U_e$  при использовании эмиссионной сетки с ячейкой 0,7 мм при различных давлениях газа: 1, 2 – 5 Па; 3, 4 – 11 Па;  $I_d=500$  мА (б)

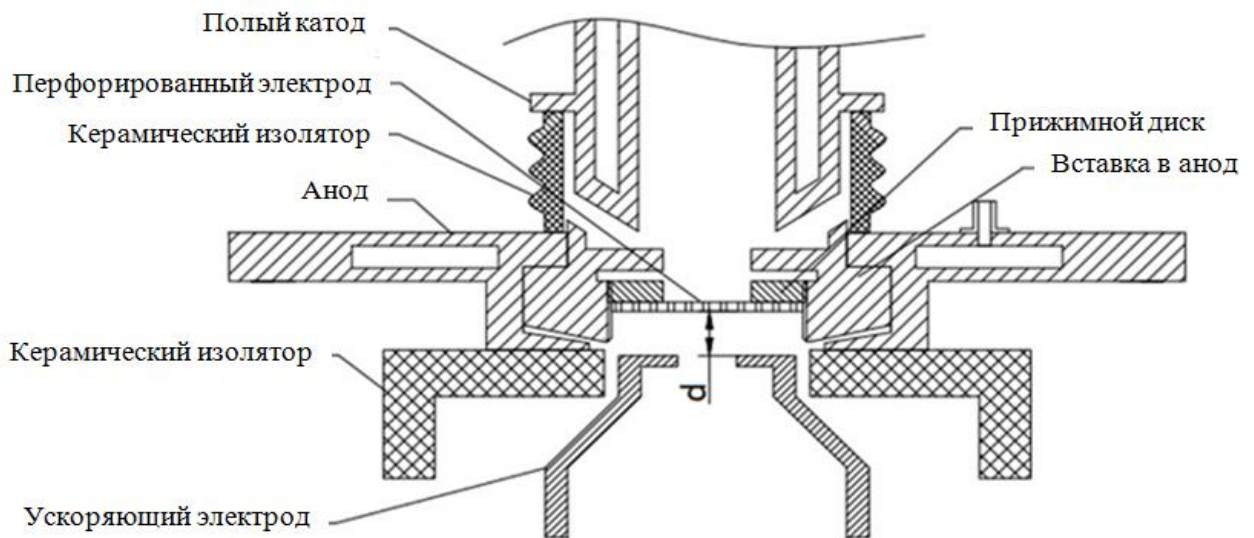


Рисунок 1.24 – Электродная схема ускоряющего промежутка

Такая конструкция ускоряющего промежутка форвакуумного плазменного источника электронов обеспечила повышение его рабочего давления до 100 Па при напуске в вакуумную камеру воздуха и до 160 Па при использовании в качестве рабочего газа гелия [250, 251], имеющего наибольший среди газов потенциал ионизации. При оптимизации системы формирования и фокусировки электронных

пучков достигнута плотность мощности электронного пучка форвакуумного плазменного источника порядка  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> [252].

### **1.3.2 Особенности диагностики параметров электронных пучков и пучковой плазмы в форвакуумной области давлений**

Для экспериментального исследования параметров электронных пучков широко применяют коллекторные измерения тока, включая цилиндр Фарадея [253–256], калориметрию [257–258], автографию пучка на поверхности тестовых материалов [259–260] и ряд других специальных методов, например измерение диаметра пучка методом вращающихся щелей [261]. Все известные методы диагностики электронного пучка могут быть использованы и в форвакуумной области давлений. Однако коллекторные измерения тока электронного пучка форвакуумного плазменного источника осложняются тем, что наряду с ускоренными электронами в измеряемый ток коллектора вносят вклад электроны и ионы пучковой плазмы, а также вторичные электроны с поверхности коллектора. Специально проведенные калориметрические измерения [262] показали, что ток нагрузки высоковольтного источника ускоряющего напряжения может с точностью 15–20 % быть идентифицирован с током электронного пучка. С приблизительно такой же точностью и измеренный ток коллектора можно использовать для оценки величины тока пучка.

В работах [263, 264] метод вращения щелей применялся для измерения диаметра пучка форвакуумного плазменного источника электронов. Суть метода заключается в быстром пересечении электронным пучком двух узких параллельных щелей, за которыми расположен коллектор, и измерении сигнала с него. Поперечный размер щелей составлял 100 мкм и выбирался из соображений минимизации погрешности при измерении диаметра пучка. Расстояние между щелями 5 мм. Ввиду малой ширины щелей пучковая плазма не проникала в область между щелями и коллектором, таким образом, измеряемый ток коллектора был пропорционален плотности тока пучка в области щели. Для сканирования электронного пучка через щели использовалась отклоняющая пучок магнитная система, обеспечивающая его перемещение в перпендикулярном щелям направлении со скоростью до 100 см/с. Характерный токовый сигнал коллектора представлен на рисунке 1.25 (кривая 1) [263]. Обработка полученной

зависимости позволила определить радиальное распределение плотности тока электронного пучка (рисунок 1.25, кривая 2). Диаметр пучка оценивался по радиальному распределению плотности его тока. Пересчет полученного зондового распределения  $j(x)$  в радиальное распределение плотности тока пучка  $j(r)$  выполнялся следующим образом. Расстояние между вершинами двух пиков задает масштаб, по которому производилось построение зависимости плотности тока зонда от координаты, отсчитываемой от центра пучка. Координата  $x$  рассчитывалась по формуле  $x = Lt/T$ , где  $L$  – расстояние между щелями;  $t$  – время;  $T$  – время на осциллограмме между максимумами. За диаметр пучка принималась ширина восстановленного распределения плотности тока на полувысоте.

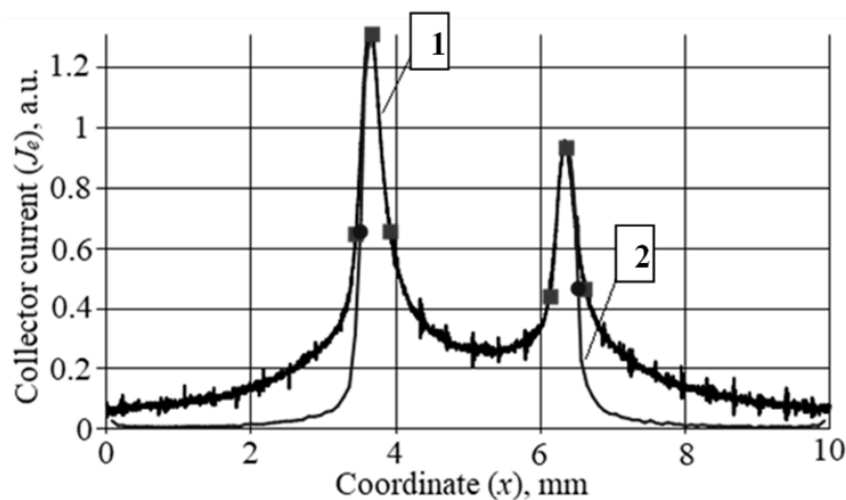


Рисунок 1.25 – Точный сигнал с коллектора (1) и рассчитанное на его основе радиальное распределение плотности тока пучка (2)

Измерения параметров низкотемпературной плазмы, в том числе плазмы, генерируемой электронным пучком в области его транспортировки, представляют, как правило, комплекс методов, включающий зондовую диагностику, оптическую спектроскопию и анализ масс-зарядового состава ионов плазмы.

Зондовая диагностика плазмы относится к числу наиболее простых и широко применяемых методов её исследования. Она позволяет определять локальные параметры плазмы в месте расположения зонда. Это дает возможность выявить пространственное распределение параметров в широких диапазонах концентрации плазмы  $n = 10^6 - 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и давления газа  $p = 10^{-3} - 10^2 \text{ Па}$  [265]. К преимуществам зондовой диагностики относятся простота оборудования и методики проведения. По одной вольт-амперной характеристике ленгмюровского зонда можно оценить



концентрацию электронов и ионов, функцию распределения электронов по энергии и их температуру, а также потенциал плазмы [266]. Исследованиям параметров пучковой плазмы в форвакуумной области давлений посвящено достаточное количество работ [267–272]. При типичных для пучковой плазмы концентрации  $n \sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и температуре электронов  $T_e \sim 1 \text{ эВ}$  [267, 270] длина свободного пробега электронов составляет от 50 до 0,5 мм, ионов – от 10 до 0,1 мм. Такая длина пробега превышает толщину слоя пространственного заряда у поверхности зонда, имеющего протяженность около 0,02 мм, и этот слой можно считать бесстолкновительным.

В работе [273] приводятся результаты зондовых измерений концентрации и температуры электронов пучковой плазмы в форвакуумном диапазоне давлений. В этих экспериментах электронный пучок с энергией 2 кэВ и током 50–400 мА транспортировался на расстояние 50 см при давлении газа в единицы паскалей. Для измерения концентрации электронов пучковой плазмы использовался одиночный плоский зонд Ленгмюра с охранным кольцом. Собирающая поверхность зонда представляла собой медный диск диаметром 4 мм. Дополнительно для защиты от попадания электронов пучка эта область закрывалась металлическим экраном. Зонд располагался в области транспортировки электронного пучка на расстоянии 20 см от ускоряющей системы. Типичная вольт-амперная характеристика зонда представлена на рисунке 1.26 [273]. Определение параметров плазмы осуществлялось по стандартной методике анализа вольт-амперной характеристики зонда [274].

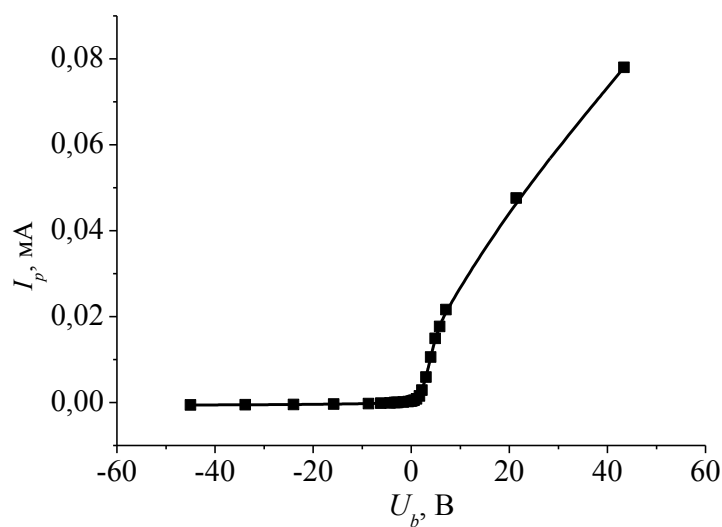


Рисунок 1.26 – Типичный вид вольт-амперной характеристики зонда. Ток разряда 400 мА, напряжение 450 В, давление 6 Па

Оптическая спектроскопия [275] позволяет определить по наличию и расположению в спектре линий излучения характер энергетических переходов как возбужденных нейтральных атомов, молекул и комплексов, так и ионов плазмы. Преимуществом этого метода является полное отсутствие возмущения параметров плазмы. В работе [264] представлены результаты исследований параметров пучковой плазмы, создаваемой остросфокусированным электронным пучком в форвакуумной области давлений, выполненных с использованием как зондовых, так и оптических методов (рисунок 1.27 слева). Двойной электрический зонд 9 состоял из одинаковых вольфрамовых проволочек диаметром 0,2 мм и длиной 1 мм, расстояние между которыми составляло 14 мм [276]. Оба зонда были защищены экраном 5 от прямого попадания электронов пучка. Для оптических исследований плазмы применялся спектрометр 10 компании «Ocean Optics inc» USB 2000. Оптический сигнал на него подавался с помощью световода 7 специальной конструкции, позволяющей осуществлять вывод сигнала через вакуумное уплотнение непосредственно из рабочей камеры. Это дало возможность расположить входной оптический коллиматор 6 диаметром 2 мм в предполагаемом месте образования исследуемой плазмы и исключить засветку от обрабатываемой мишени. На рисунке 1.27 (справа) представлен оптический спектр свечения плазмы и нейтралов газа. Использование совокупности зондовой и спектроскопической методик позволило провести более полные исследования параметров плазмы.

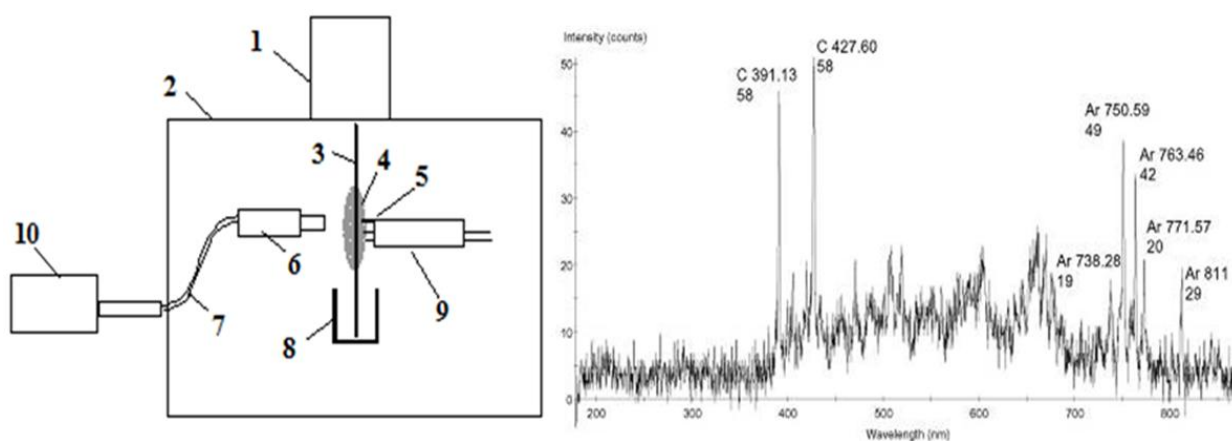


Рисунок 1.27 – Схема измерений параметров пучковой плазмы и пучково-плазменного разряда (слева) и оптический спектр (справа): 1 – электронный источник; 2 – вакуумная камера; 3 – электронный пучок; 4 – область пучково-плазменного разряда; 5 – защитный экран; 6 – коллиматор; 7 – световод; 8 – коллектор; 9 – двойной электрический зонд; 10 – оптический спектрометр

Несмотря на положительные стороны оптической спектроскопии плазмы, существуют сложности интерпретации результатов ввиду того, что большое число спектральных линий излучения разных элементов и химических соединений могут перекрывать друг друга. Кроме того, для расчета параметров плазмы на основе оптических измерений зачастую необходимо создавать сложные модели, учитывающие многообразие энергетических уровней и переходов излучающих частиц. Все это значительно затрудняет интерпретацию измерений и их анализ не только в случае генерации пучковой плазмы, состоящей из множества плазмообразующих компонентов из атмосферы остаточного газа и испаряемой мишени, но даже при исследовании газовой плазмы аргона или гелия.

Корпускулярная масс-зарядовая диагностика ионного состава плазмы основана на извлечении ионов из плазмы с последующей сепарацией их по масс-зарядовому отношению в полях различной конфигурации. В настоящее время широкое распространение получили квадрупольные [277] и времяпролетные масс-спектрометры [278]. В форвакуумной области давлений из-за относительно небольшой длины свободного пробега ионов (0,1–10 мм) приходится решать проблему их транспортировки от границы плазмы до детектора ионов. Это, как правило, реализуется при использовании дифференциальной вакуумной откачки. Так, в работе [279] приведены масс-зарядовые спектры рабочего газа и ионов пучковой плазмы при ее генерации электронным пучком с энергией 1 кэВ и током 5 мА в аргоне при давлении 13 Па. Спектры получены с помощью совмещенного энерго- и квадрупольного масс-анализатора Hiden EQR 300. Для извлечения ионов использовался извлекающий узел с апертурой 100 мкм, необходимой для создания перепада давления между областью генерации плазмы (13 Па) и областью транспортировки и анализа пучка ионов или нейтральных частиц газа ( $10^{-3}$  Па).

Времяпролетная методика определения состава ионного пучка основана на разделении ионов различных масс-зарядовых состояний по времени их пролета в пространстве дрейфа. Во времяпролетном спектрометре [280], созданном для анализа масс-зарядового состава пучка ионного источника, генератор плазмы находится под высоким относительно земли ускоряющим потенциалом. Такая схема измерений не может применяться для анализа пучковой плазмы. В работе [281] указанная проблема решена созданием обращенного времяпролетного масс-спектрометра (рисунок 1.28), в

котором извлекающий ионы эмиссионный электрод 3 заземлен, ускоряющий узел 5, 7 находится под отрицательным потенциалом до 20 кВ, а регистрирующий узел 11, 12 также находится под потенциалом земли.

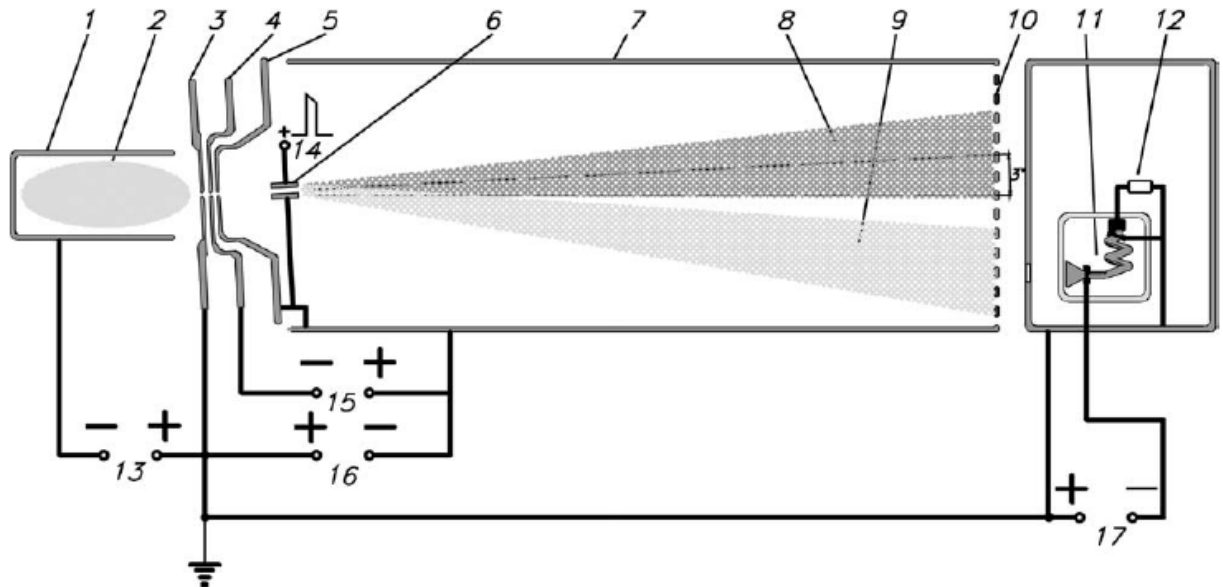


Рисунок 1.28 – Схема обращенного времяпролетного масс-спектрометра: 1 – генератор плазмы; 2 – плазма разряда; 3 – эмиссионный электрод; 4 – супрессор; 5 – ускоряющий электрод; 6 – отклоняющие пластины (затвор); 7 – труба дрейфа; 8 – ионный пучок без отклонения; 9 – отклоненный пучок ионов; 10 – сеточный электрод-конвертер; 11 – вторично-электронный умножитель; 12 – измерительный резистор; 13–17 – источники напряжения

Ионный сигнал при этом конвертируется в электронный с помощью вторично-электронного умножителя 11. Несмотря на существенные преимущества обращенного времяпролетного спектрометра, такие как независимость измерений от величины потенциала плазмы, возможность временной диагностики спектра ионов, этот прибор обладает низким уровнем «сигнал-шум», что затрудняет его использование для масс-зарядовой диагностики пучковой плазмы в форвакуумной области давлений.

### 1.3.3 Применение форвакуумных плазменных источников электронов для электронно-лучевой модификации диэлектрических материалов

Электронно-лучевая обработка диэлектриков, обладающих низкой электро- и теплопроводностью, имеет принципиальные особенности [220]. Высокое значение

мощности электронного пучка, концентрируемой на малой площади диэлектрической мишени, приводит к образованию в ней высоких термических напряжений, приводящих к её разрушению как в момент нагрева, так и во время остывания. Эта проблема может быть решена предварительным и заключительным подогревом мишени пучком для предотвращения высоких градиентов температур в ней [282]. Низкая электропроводность диэлектриков приводит к образованию на поверхности мишени отрицательного заряда, вносимого электронным пучком, и, как следствие, к расфокусировке и увеличению диаметра фокусного пятна пучка на мишени [220]. В результате становится практически невозможным осуществление контроля мощности нагрева мишени в области пучка, а также места локализации этой мощности на поверхности мишени. Обычно для снятия отрицательного заряда используются специальные условия облучения, например одновременное воздействие на поверхность электронными и ионными пучками, погружение обрабатываемого изделия в плазму, нанесение тонких металлических пленок или нагрев диэлектрика до температур, при которых появляется заметная электропроводность, обеспечивающая стекание заряда (см. пункт 1.2.2). В форвакуумных плазменных источниках электронов распространение электронного пучка в газе сопровождается генерацией пучковой плазмы с концентрацией  $10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>, поток положительных ионов из которой достаточен для компенсации отрицательного заряда. Это обеспечивает возможность фокусировать электронный пучок на мишень из диэлектрического материала, включая высокотемпературные керамики, и производить их нагрев и испарение без применения специальных мер во многих технологических процессах.

В работах [283, 284] показано применение сфокусированного электронного пучка для сварки керамических труб (рисунок 1.29,а) [222, 288]. Были получены сварные детали керамических труб разных форм и размеров и подобраны оптимальные режимы сварки для керамики марки ВК-94 и ВК-95. Исследования показали, что для керамики ВК-94 прочность сваренных образцов составила  $(66\pm 5)$  МПа, в то время как для исходного материала эта величина равнялась  $(136\pm 11)$  МПа. Разрушение происходило, как правило, по границе между переплавленной областью и исходным материалом. Трубчатое сварное соединение позволяло производить откачку до  $10^{-3}$  Па, что свидетельствует о его достаточной вакуумной плотности.

В работах [285–290] представлены результаты по сварке и пайке керамики марок ВК с металлами (алюминий, титан). Образцы керамики представляли собой бруски размером  $30 \times 5 \times 4$  мм.

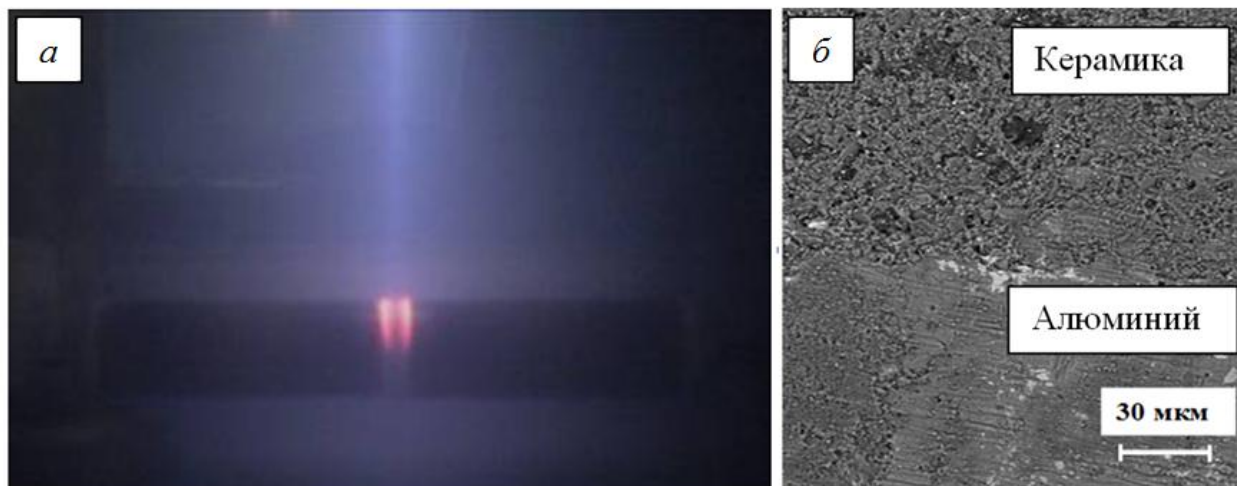


Рисунок 1.29 – Фотография процесса сварки керамических труб (а), микрофотография шлифа места сварки керамики с алюминием (б)

Сварной шов (рисунок 1.29,б) формировался в результате перемещения свариваемых деталей со скоростью 1 мм/мин. Качество сварного шва контролировали измерением прочности на излом и исследованием шлифов в оптическом микроскопе и растровом электронном микроскопе. Переходные области заметно превышали по размеру неровности на поверхности исходной керамики, что давало основания утверждать о наличии сплавления. Значения прочности на излом для соединений керамики с алюминием и титаном заметно отличались. Достигнутые при сварке с алюминием значения прочности приближались к величинам, характерным для исходной керамики (80–100 МПа), в то время как для системы «керамика – титан» прочность была на порядок ниже. Исследование образцов после испытаний на механическую прочность показало, что разлом, как правило, происходил по границе раздела «керамика – металл».

Работы [291–296] посвящены спеканию диэлектрических порошков из циркониевой и алюмооксидной керамик. В них было продемонстрировано, что спекание непроводящей керамики при непосредственном облучении электронным пучком оказалось успешным лишь при энергии электронов 2–4 МэВ. Электроны пучка, проникая на значительную глубину в объем спекаемого материала, вызывают его равномерный нагрев. Образцы изготавливались в виде дисков диаметром 15 мм и

толщиной 3 мм методом холодного статического и ультразвукового прессования. В процессе спекания давление составляло 1–10 Па, рабочие газы: воздух, гелий, аргон. В результате электронно-лучевого спекания в течение 15 мин были получены достаточно прочные образцы, имеющие зернистую структуру (рисунок 1.30) [292]. Максимальная микротвердость спеченных образцов составляла 1420 Нv, а плотность достигала 5,34 г/см<sup>3</sup>.

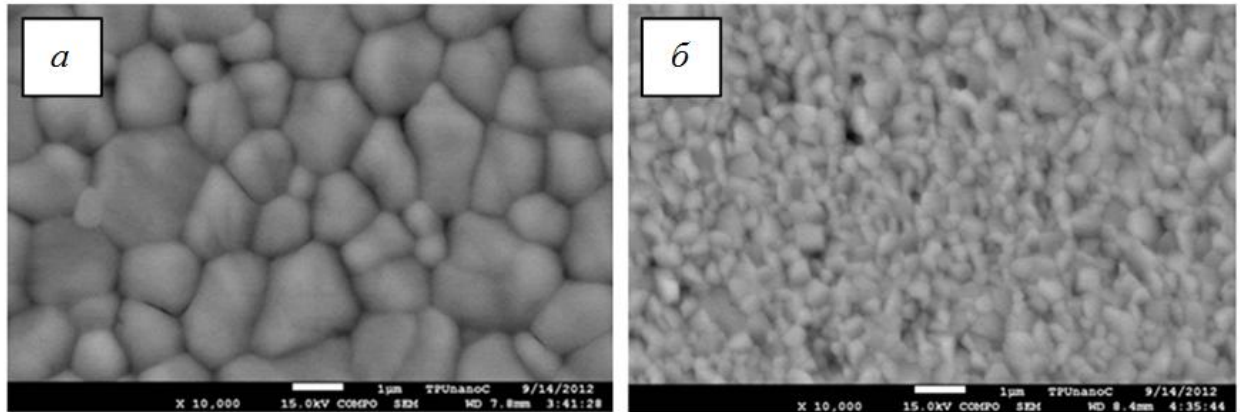


Рисунок 1.30 – Изображения поверхности образцов:  
*a* – исходного; *б* – спеченного

В работах [297, 298] представлены экспериментальные данные по электронно-лучевому воздействию на кварцевое стекло. Показано, что при ускоряющем напряжении выше 10 кВ в процессе образования ванны расплава в месте облучения происходит интенсивное испарение материала. Повышение плотности мощности электронного пучка до 10<sup>6</sup> Вт/см<sup>2</sup> позволяет создавать отверстия в кварцевом стекле с рекордной глубиной – до 7 см (рисунок 1.31,*a*) [299], и диаметром в устье отверстия около 1 мм. Применяя автоматическую систему электромагнитного отклонения пучка, можно осуществлять его перемещение по сложной траектории с заданной скоростью и производить резку протяженных сложных профилей (рисунок 1.31,*б*) [300], а также сварку кварцевых трубок (рисунок 1.31,*в*) [301].

Электронный пучок в форвакууме успешно использовался для получения оксидных слоев на поверхности кремния и алюминия, азотирования кремния [302]. Инжекция электронного пучка с током 10–100 мА и энергией 2–8 кэВ внутрь диэлектрического объема позволила производить стерилизацию внутренних поверхностей стеклянных или полипропиленовых сосудов [303–306]. Было показано,

что воздействие пучка на культуру *Escherichia coli* (кишечная палочка) зависит от усредненной плотности энергии, внесенной внутрь сосуда.

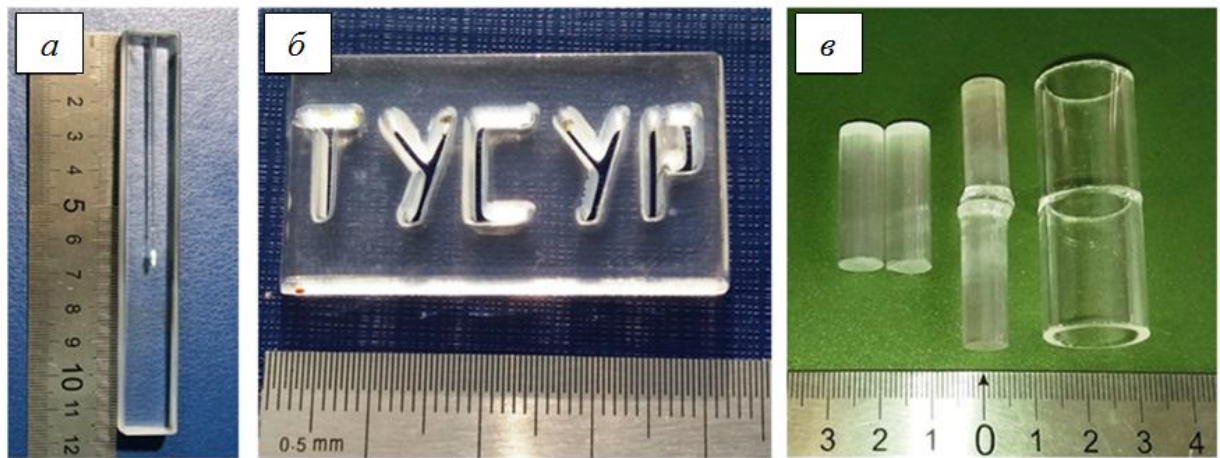


Рисунок 1.31 – Образец электронно-лучевого проплава кварцевого стекла (а);  
 пример электронно-лучевой фрезеровки кварцевой пластины (б);  
 сваренные кварцевые детали (в)

Вероятным стерилизующим фактором является совокупное воздействие химически активных ионов, УФ-излучения и нагрева, имеющих место при пучково-плазменном воздействии на сосуд.

#### 1.4 Выводы и постановка задач исследований

Подводя итог проделанному анализу, можно сделать следующие выводы.

Среди диэлектрических защитных и функциональных покрытий наиболее широкое применение находят покрытия на основе оксида алюминия. Это обусловлено их достаточной твердостью, коррозионной и температурной стойкостью и относительно низкой по сравнению с другими керамиками стоимостью. Значительный интерес представляют также покрытия на основе соединений бора – нитрида бора и боридов металлов. Такие соединения обладают значительной химической и температурной стойкостью, высокой твердостью. Твердость кубического нитрида бора, например, превосходит твердость алмаза, а температура, при которой он начинает разлагаться, в 2 раза выше, чем у алмаза.

В настоящее время к наиболее распространенным ионно-плазменным методам создания диэлектрических покрытий относятся магнетронное распыление, напыление с



помощью катодной дуги, плазмохимия, а также испарение диэлектрической мишени лазерным излучением или электронным пучком. При многообразии подходов и методов синтеза диэлектрических покрытий ни один из них не отвечает в полной мере требованиям эффективного напыления покрытий с высоким качеством. Так, магнетронному распылению с использованием металлической мишени в атмосфере реакционного газа (кислород, азот) свойственна проблема «исчезающего анода» в результате образования на его поверхности диэлектрической пленки, а также проблема «отравления» поверхности катода-мишени, что приводит к интенсивному дугообразованию. Распыление диэлектрической мишени реализуется в ВЧ-магнетронах, однако такие системы не могут обеспечить высокие скорости процесса. В предложенном недавно методе предварительного нагрева диэлектрической мишени магнетрона до температур, обеспечивающих необходимую электропроводность ее материала, не решена проблема механического разрушения мишени в условиях высоких температурных градиентов. Нанесение покрытий с помощью катодной дуги сопровождается интенсивным образованием микрокапельной фракции, загрязняющей покрытия, а применение магнитных фильтров в плазменном потоке приводит к уменьшению скорости нанесения покрытий на порядок величины. Плазмохимические методы обеспечивают нанесение диэлектрических покрытий относительно невысокого качества, кроме этого, существует проблема контроля газовой среды плазмохимического реактора. Нанесение покрытий в результате лазерной абляции материала связано с проблемой запыления оптического окна ввода излучения, а также экранировки поверхности мишени парами испаряемого материала. Кроме этого, имеет место относительно низкий КПД самих лазерных систем. Использование электронного пучка для создания диэлектрических покрытий требует решения проблемы нейтрализации зарядки электронным пучком поверхности диэлектрической мишени.

Созданные в последние десятилетия форвакуумные плазменные источники электронов обеспечивают генерацию электронных пучков в области повышенных давлений – от единиц до ста паскалей. В форвакуумном диапазоне давлений вносимый электронным пучком на поверхность диэлектрика отрицательный заряд нейтрализуется потоком положительных ионов из пучковой плазмы, обеспечивая эффективное воздействие электронного пучка на поверхность диэлектрика, практически неотличимое от процессов взаимодействия ускоренных электронов с электрически проводящей

металлической поверхностью. Возможность электронно-лучевого нагрева высокотемпературных диэлектрических мишеней (керамики, бора и др.) до температур испарения свидетельствует о перспективности использования электронно-лучевого испарения для нанесения многофункциональных диэлектрических покрытий. Вместе с тем до начала настоящих исследований систематическое изучение процессов нанесения диэлектрических покрытий с использованием электронного пучка не проводилось, как и не было детальных исследований свойств покрытий, создаваемых этим методом.

Исследование процесса нанесения диэлектрических покрытий в форвакууме электронно-лучевым методом требует точного измерения параметров электронных пучков и пучковой плазмы. Несмотря на то что методики измерения пучковой плазмы в форвакууме созданы и опробованы ранее, целесообразность использования того или иного метода для контроля процесса нанесения диэлектрических покрытий при испарении керамики в должной мере не изучена. В первую очередь это касается масс-зарядовой диагностики пучковой плазмы в условиях электронно-лучевого испарения диэлектрика.

Для широкого практического использования диэлектрических покрытий необходимо не только всестороннее изучение процесса их нанесения, но и детальное исследование структуры, свойств и характеристик покрытий, чтобы получать требуемые механические, химические, температурные и электроизоляционные параметры, необходимые для решения актуальных практических задач. Поэтому цель работы заключалась в комплексном изучении процессов синтеза защитных и функциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий при электронно-лучевом испарении мишеней из материалов с низкой электрической проводимостью с использованием форвакуумных плазменных источников электронов, а также в сочетании электронно-лучевого воздействия с процессами ионного-плазменного синтеза.

Исходя из вышеизложенного, для достижения цели настоящей диссертационной работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1) определить оптимальные параметры электронных пучков и пучковой плазмы, генерируемых форвакуумными плазменными источниками, обеспечивающие наибольшую эффективность процессов синтеза многофункциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий при электронно-лучевом испарении мишеней из материалов с низкой электрической проводимостью – диэлектриков и полупроводников;

2) разработать новое и модифицировать существующее диагностическое оборудование для исследования масс-зарядового состава плазмы, генерируемой электронным пучком в форвакуумной области давления в условиях электронно-лучевого испарения диэлектрических мишеней;

3) отладить методики измерений параметров покрытий и контроля процессов их нанесения при электронно-лучевом испарении диэлектриков;

4) детально изучить физические процессы электронно-лучевого синтеза многофункциональных оксидных, боридных и нитридных покрытий, их структуру, параметры, характеристики и свойства;

5) определить условия, обеспечивающие улучшение механических, коррозионных, температурных и электроизоляционных свойств синтезированных покрытий, выработать предложения по возможному использованию полученных покрытий для решения актуальных практических задач.

## **ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ И ДИАГНОСТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Форвакуумные плазменные источники электронов обеспечивают возможность непосредственной электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов. Это открывает новые принципиальные возможности для нанесения диэлектрических защитных и функциональных покрытий на различные поверхности. Реализацию таких возможностей стимулировало проведение целенаправленных и детальных исследований, результаты которых представлены в настоящей диссертационной работе. В свою очередь проведение этих исследований потребовало разработки нового экспериментального и диагностического оборудования, методик измерения, а также адаптации под конкретные задачи исследований существующего оборудования и методик. В данной главе описаны экспериментальные установки, оснащенные форвакуумными плазменными источниками электронов, и диагностическое оборудование, предназначенное для комплексного исследования параметров пучковой плазмы в процессах электронно-лучевого нанесения покрытий. Покрытия получаются в результате испарения электронным пучком диэлектрических и полупроводниковых мишеней на основе различных керамик, бора, нитрида бора, а также в процессах электронно-лучевого азотирования титана в форвакуумной области давлений.

Представленные в настоящей главе результаты разработок и исследований опубликованы в [307–316, 319–321].

### **2.1 Экспериментальная установка для получения диэлектрических покрытий**

Экспериментальная установка, созданная для проведения исследований процессов электронно-лучевого испарения диэлектриков и нанесения покрытий, представлена на рисунке 2.1. Установка оснащена форвакуумным плазменным источником электронов на основе разряда с полым катодом, функционирующим в непрерывном режиме [307]. Источник электронов размещен в верхней части цилиндрической вакуумной камеры диаметром 35 см, длиной 40 см, объемом 40 л, изготовленной из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Охлаждение вакуумной камеры при работе электронного источника

осуществляется потоком воды через каналы охлаждения, выполненные на боковых и торцевых стенках камеры. Процесс нанесения покрытий контролируется визуально через смотровое окно диаметром 90 мм, защищенное от рентгеновского излучения свинцовым стеклом толщиной 20 мм.

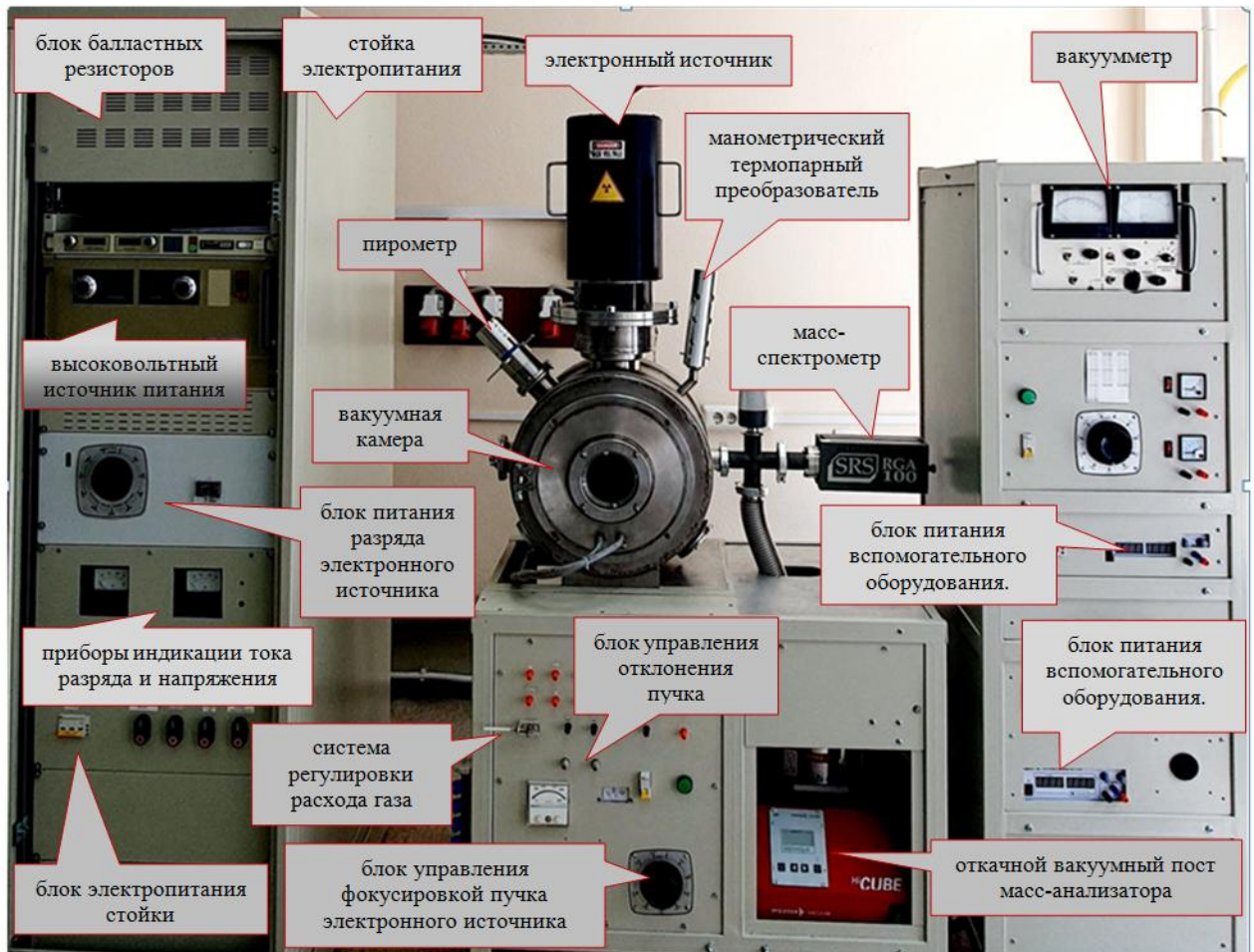


Рисунок 2.1 – Экспериментальная установка для получения диэлектрических покрытий

Вакуумная камера откачивалась до предельного остаточного давления газа 0,5 Па двухступенчатым пластинчато-роторным насосом марки ВОР Edwards E2M80 (Германия) со скоростью 20 л/с, после чего вся вакуумная система «промывалась» потоком чистого газа, подаваемым в камеру через регулируемый игольчатый натекаль Beswick NVL-10-2 (США). В качестве рабочих газов использовался гелий, аргон, азот и кислород высокой чистоты. В ряде экспериментов в камеру напускался воздух из атмосферы. Давление в рабочей камере контролировалось с помощью термопарного вакуумметра ВИТ-2. Процесс откачки вакуумной камеры до предельного давления

составлял менее десяти минут. Для подключения вспомогательных устройств и проведения измерений вакуумная камера имеет электрические вакуумно-плотные вводы на боковой стенке. Герметизация вакуумных соединений камеры производилась при помощи разъемных соединений с применением уплотнений из высокотемпературной вакуумной резины.

Система электропитания источника электронов (рисунок 2.2) размещалась в отдельной стойке. Она включала источник питания ускоряющего напряжения на основе промышленного стабилизированного высоковольтного источника Spellman SR-6 (США) с регулируемым независимо выходным напряжением до 20 кВ и током до 300 мА, блок балластных резисторов цепи ускоряющего напряжения с общим сопротивлением 10 кОм и рассеиваемой мощностью 1,6 кВт, а также блок электропитания разряда. Ток и напряжение разрядного блока контролировались до 1 А и до 1,5 кВ соответственно измерительными приборами, установленными на передней панели стойки. Функционирование вспомогательных устройств (манипуляторов, системы линейного перемещения и вращения образцов, подачи потенциалов и т.д.) обеспечивалось источниками постоянного напряжения.

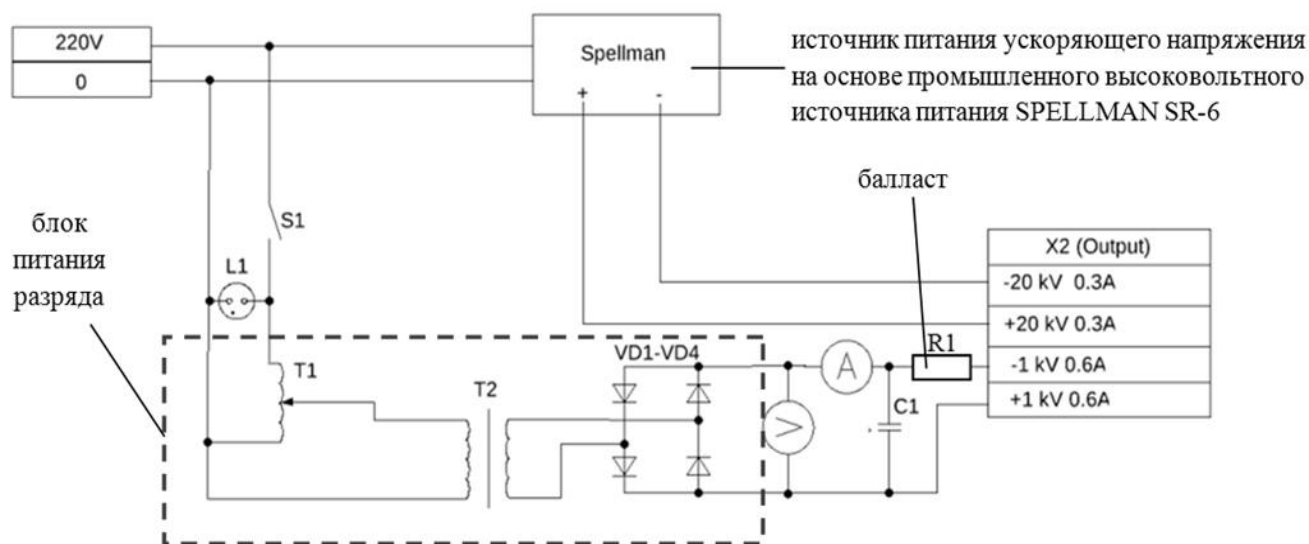


Рисунок 2.2 – Схема электропитания форвакуумного источника электронов

В процессе нанесения диэлектрических покрытий проводился мониторинг масс-зарядового состава плазмы, который осуществлялся при помощи масс-спектрометра, созданного на базе квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы RGA-100 (США). Откачка масс-спектрометра для корректной работы квадрупольного тракта

и системы регистрации токов до давления  $10^{-4}$  Па обеспечивалась безмасляным вакуумным постом Pfeiffer Vacuum серии HiCube 80 Eco (Германия) со скоростью 65 л/с. Температура образцов контролировалась высокотемпературным пирометром марки Raytek серии Marathon MM (США). Диагностическое оборудование соединялось с объемом камеры через вакуумные разъемы стандарта KF. Для удобства визуального контроля процесса нанесения покрытий и одновременного управления размером и положением электронного пучка на испаряемой мишени кнопки и тумблеры систем управления процессами фокусировки и отклонения электронного пучка располагались на передней панели стойки вакуумной камеры в непосредственной близости к смотровому окну.

## **2.2 Экспериментальная установка для исследования плазмы и процессов азотирования поверхностей металлов**

Созданная для проведения исследований пучковой плазмы и процессов электронно-лучевого азотирования поверхностей металлов экспериментальная установка представлена на рисунке 2.3. Основное отличие этой установки от предыдущей состоит в использовании для откачки вакуумной камеры турбомолекулярного насоса nEXT300D (Германия) с более высокой скоростью откачки, равной 300 л/с. Это обеспечивает предельное давление остаточного газа в камере до  $5 \cdot 10^{-3}$  Па, а в совокупности с форвакуумным спиральным насосом VOC Edwards XDS10 (Германия) со скоростью откачки 3,5 л/с дает возможность получать в вакуумной камере более чистый «безмасляный» вакуум. Такой вакуум необходим для исследования процессов азотирования и масс-зарядового состава пучковой плазмы. Вакуумная камера объемом 20 л изготовлена из нержавеющей стали. Размеры вакуумной камеры: диаметр – 30 см, длина – 30 см, толщина стенок – 0,5 см. Конструктивным отличием этой вакуумной камеры является размещение на ней пяти разъемов KF-40 и двух разъемов KF-25, что обеспечивает возможность подключения диагностического и вспомогательного оборудования. Напуск рабочего газа в вакуумную камеру осуществлялся натекателем Edwards LV10K (Германия). Измерение масс-зарядового состава ионов плазмы также проводилось масс-спектрометрами на основе стандартных квадрупольных анализаторов остаточной атмосферы RGA-300 и RGA-100,

модернизированных для исследования параметров плазмы. В случае необходимости имела возможность использовать анализаторы RGA в их штатном режиме для измерения состава остаточной атмосферы в вакуумной камере. Температура поверхности испаряемых мишеней контролировалась оптическим пирометром Raytek. Для контроля температуры поверхности в широких пределах использовались два таких пирометра: один с диапазоном измерения температуры от 0 до 500 °С (образцы), другой – от 500 до 3000 °С (мишень).

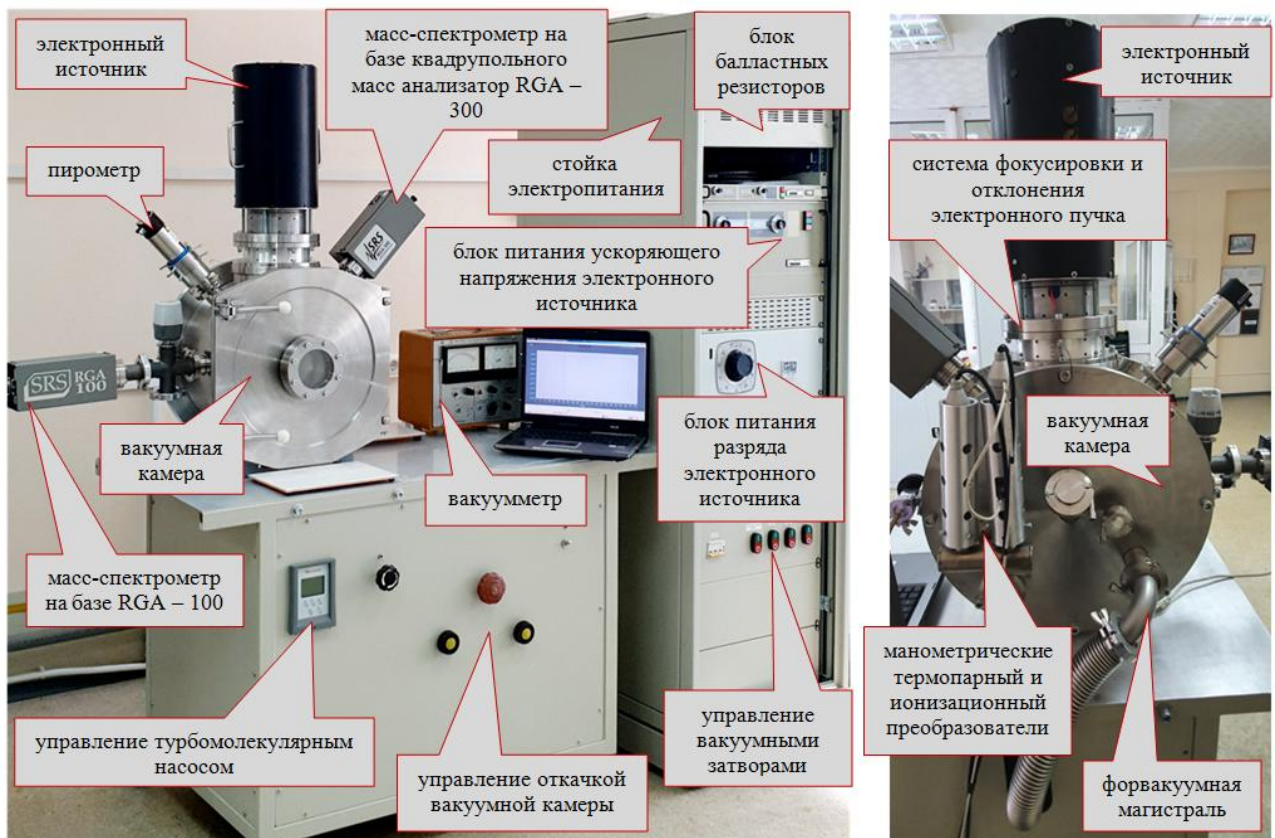


Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка для диагностики пучковой плазмы и электронно-лучевого азотирования поверхностей металлов

Принципиальная схема откачки вакуумной камеры приведена на рисунке 2.4. В этой экспериментальной установке использовался тот же электронный источник и система его питания, что и в предыдущей. Более детально описание экспериментальной установки приведено в [308].



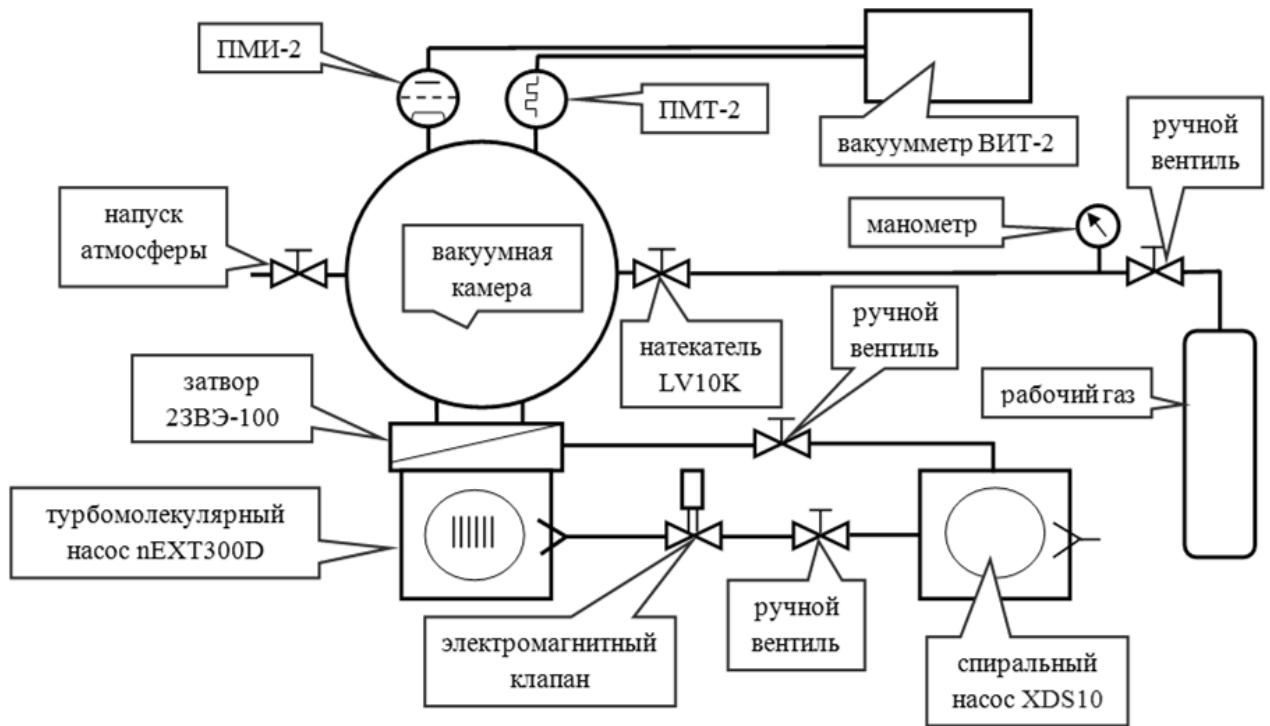


Рисунок 2.4 – Принципиальная вакуумная схема установки

### 2.3 Форвакуумный плазменный электронный источник

Электродная схема форвакуумного плазменного источника электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом, функционирующего в непрерывном режиме в диапазоне давлений 1–100 Па, представлена на рисунке 2.5. При ускоряющем напряжении 20 кВ и токе разряда 1,5 А ток электронного пучка составлял 450 мА, а максимальная мощность пучка могла достигать 9 кВт при его диаметре 0,5–10 мм. Цилиндрический полый катод диаметром 42 мм и высотой 50 мм был изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и имел водяное охлаждение. Электрическая изоляция катода и нержавеющей анода осуществлялась вакуумно-плотным керамическим изолятором, выполненным из алюмооксидной керамики и рассчитанным на максимальное напряжение разрядного промежутка 2 кВ. Для стабилизации плазменной границы и предотвращения проникновения её в зазор ускоряющего промежутка использовался эмиссионный электрод в виде перфорированной пластины из тантала толщиной 1 мм. Анод был закреплен на фланце экстрактора через высоковольтный керамический изолятор, рассчитанный на полное ускоряющее напряжение 20 кВ.

Экстрактор (ускоряющий электрод) был изготовлен из нержавеющей стали и имел форму конуса с отверстием диаметром от 6 до 10 мм. Регулировка зазора ускоряющего

промежутка осуществлялась за счет резьбы на внешней цилиндрической стороне экстрактора.

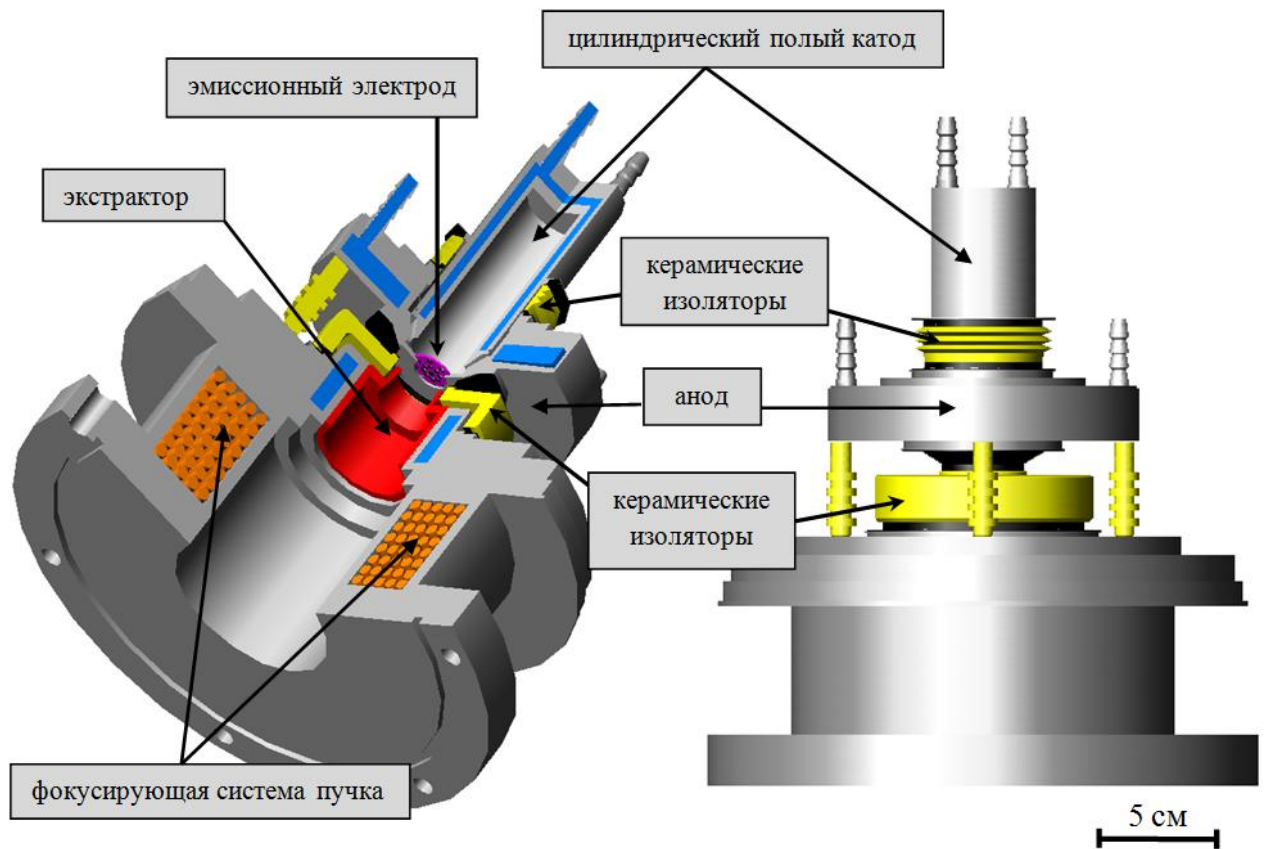


Рисунок 2.5 – Электродная схема электронного источника

Экстрактор находился под потенциалом земли, а отрицательный полюс источника ускоряющего напряжения был подключен к аноду. Экстрактор охлаждался потоком проточной воды для обеспечения его работы в непрерывном режиме. Для фокусировки электронного пучка применялась электромагнитная система с фокусирующей катушкой (рисунок 2.6). Полый сердечник катушки изготовлен из меди для обеспечения, с одной стороны, проникновения силовых линий поля в область фокусировки электронного пучка, с другой стороны, эффективного теплоотвода от провода катушки. Каркас катушки и внешний кожух изготовлены из стали марки Ст3 для замыкания силовых линий магнитного поля с целью его увеличения в области фокусировки пучка. Максимальное значение магнитной индукции в центре фокусирующей системы составляло 20 мТл.

Для развертки электронного пучка также использовалась магнитная система с параллельным сложением магнитных потоков от противоположно расположенных на общем кольцевом магнитопроводе отклоняющих катушек.

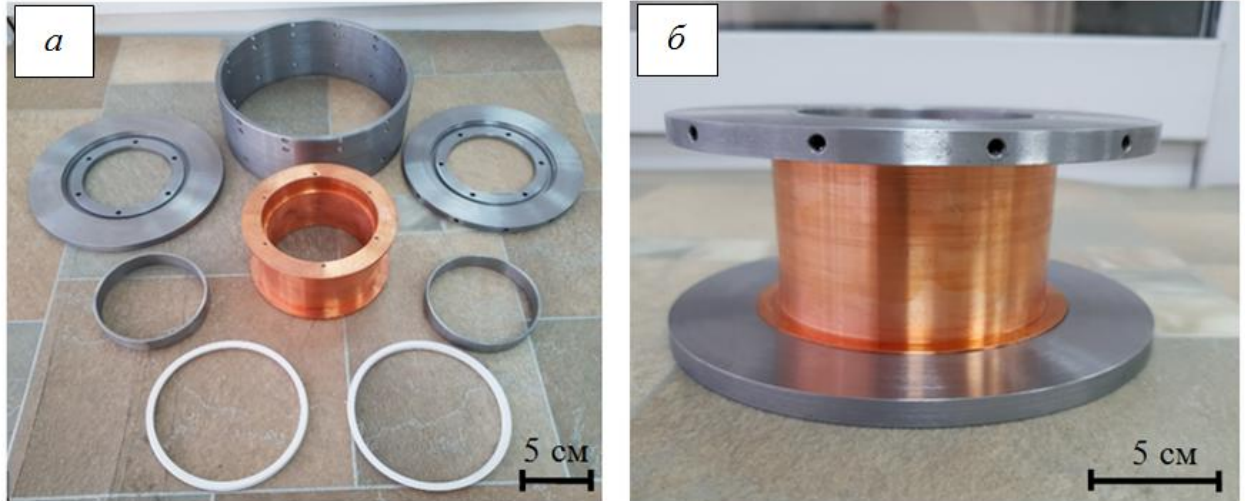


Рисунок 2.6 – Детали каркаса фокусирующей катушки (а) и каркас в сборе (б)

Наличие двух пар катушек обеспечивало сканирование пучка по двум координатам с отклонением на угол  $\pm 30^\circ$  от оси. Магнитопровод системы выполнен из стали Ст3. На рисунке 2.7 представлен внешний вид деталей отклоняющей системы. Питание катушек обеспечивал стабилизированный источник.



Рисунок 2.7 – Внешний вид деталей отклоняющей электромагнитной системы

Конструкция форвакуумного плазменного источника электронов включала несколько узлов: разрядный промежуток, ускоряющий промежуток, фокусирующую систему, систему отклонения пучка (рисунок 2.8).

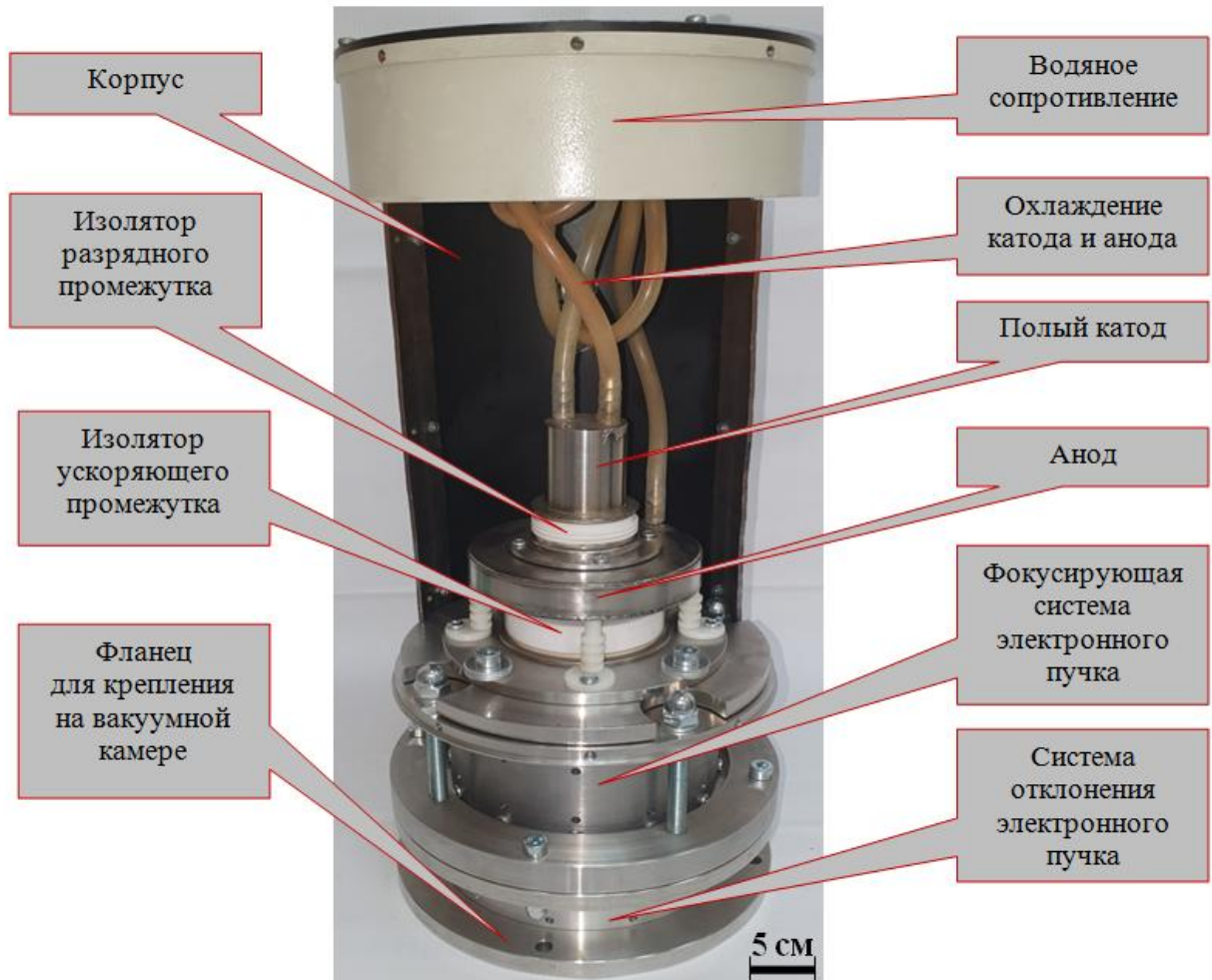


Рисунок 2.8 – Фотография форвакуумного плазменного источника электронов

Система охлаждения электродов источника проточной водой позволяла поддерживать их температуру не более 60 °С. Поскольку анод и катод источника находились под высоким ускоряющим потенциалом относительно «земли», в конструкции электронного источника была предусмотрена установка изолирующей «развязки» – водяного сопротивления, которое представляло собой силиконовую трубку с внутренним диаметром 6 мм длиной 6 м, размещенную в капролоновом цилиндре в виде спирали. Общая величина водяного сопротивления составляла 10 МОм и при максимальном ускоряющем напряжении 20 кВ ток утечки был 2 мА. Тепловые потери на водяном сопротивлении достигали 40 Вт, что составляло менее 1 % от мощности

электронного пучка. Для защиты от высокого напряжения и рентгеновского излучения конструктивные узлы электронного источника и система водяного охлаждения располагались внутри стального заземленного корпуса с толщиной стенок 2 мм.

Критическими параметрами электронного пучка, необходимыми для эффективного испарения тугоплавких мишеней, включая высокотемпературные диэлектрики, являются мощность и плотность мощности. Поэтому актуальны исследования, направленные на повышение этих параметров генерируемого форвакуумным плазменным источником электронного пучка. Один из подходов к решению задачи состоит в оптимизации геометрии эмиссионного электрода. На основе предварительных оценок было изготовлено несколько электродов в виде перфорированных пластин с различным количеством и расположением элементарных эмиссионных отверстий диаметром 0,75 мм. В результате проведения экспериментов по достижению наименьших потерь электронного пучка в ускоряющем промежутке и минимального диаметра сфокусированного электронного пучка на мишени отобрали три варианта исполнения перфорированного эмиссионного электрода. Фотографии этих электродов после 100 ч работы электронного источника с мощностью пучка 3 кВт представлены на рисунке 2.9. Зависимости тока пучка от давления для каждого из этих электродов при максимальном значении ускоряющего напряжения 20 кВ приведены в качестве примера на рисунке 2.10.

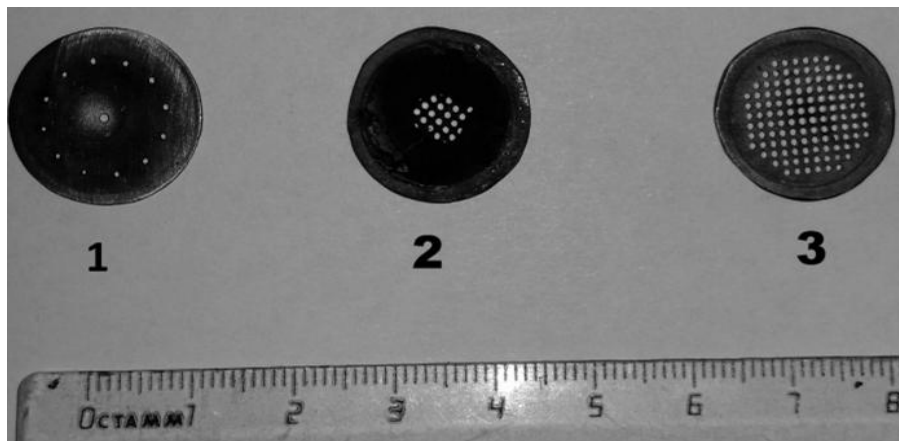


Рисунок 2.9 – Фотографии эмиссионных электродов

Анализ представленных зависимостей показал, что наилучшие характеристики для использования в электронном источнике при реализации процессов электронно-лучевого испарения материалов имеет электрод 2 (см. рисунок 2.9). По сравнению с

электродами 1 и 3 при прочих равных условиях у электрода 2 больший ток пучка. Это связано по сравнению с электродом 1 с большей площадью эмиссионных отверстий, а по сравнению с электродом 3 с обеспечением плоской эмиссионной границы плазмы и с меньшими потерями в ускоряющем промежутке.

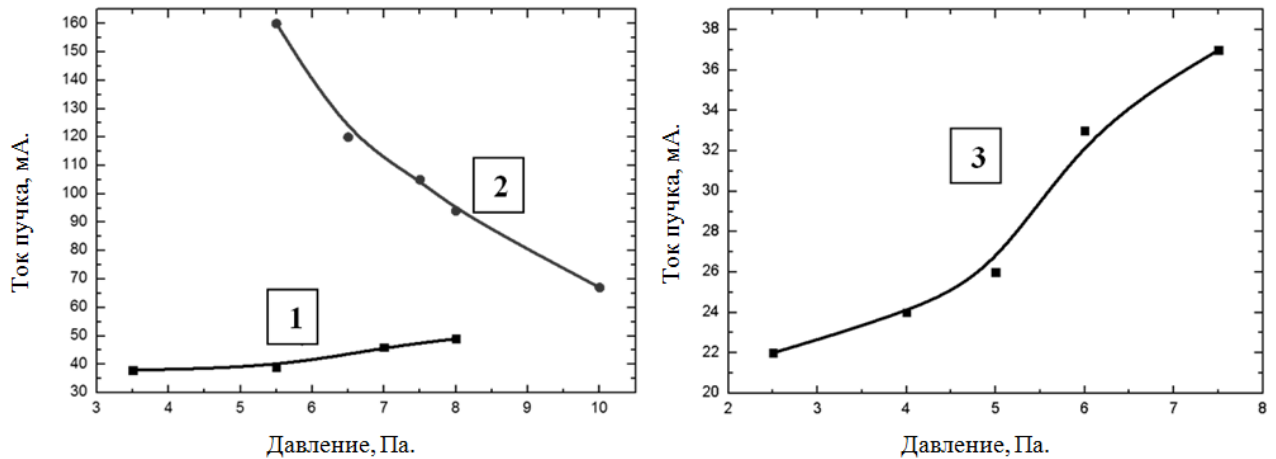


Рисунок 2.10 – Зависимость тока пучка от давления для перфорированных электродов: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток разряда 150 мА.

Номер зависимости совпадает с номером электрода на рисунке 2.9

Кроме того, зависимость на рисунке 2.10 для электрода 2 обладает отрицательным наклоном по сравнению с аналогичными зависимостями для электродов 1 и 3. Таким образом, при случайном повышении давления в процессе плавления мишени, вызванном, например, вскрытием полости с газом в материале мишени, ток пучка будет уменьшаться. Это приведет к уменьшению мощности пучка на мишень. Такая стабилизирующая отрицательная обратная связь между током пучка и давлением газа для эмиссионного электрода 2 в совокупности с достаточно высокой эффективностью извлечения электронов из разряда обусловила преимущественное использование этого электрода в дальнейших исследованиях. Зависимости тока пучка и плотности мощности пучка на мишень от ускоряющего напряжения при различных токах разряда приведены на рисунке 2.11 [309].

Необходимость обеспечения достаточной мощности электронного пучка для испарения наиболее тугоплавких материалов, например оксида циркония, потребовала дальнейшей модернизации источника электронов. В экспериментах по увеличению эффективности извлечения электронов из полого катода плазменного источника в результате оптимизации электродной системы разрядного промежутка использовались

различные конфигурации полости катода, отличающиеся протяженностью, внутренним диаметром и формой (рисунок 2.12) [310].

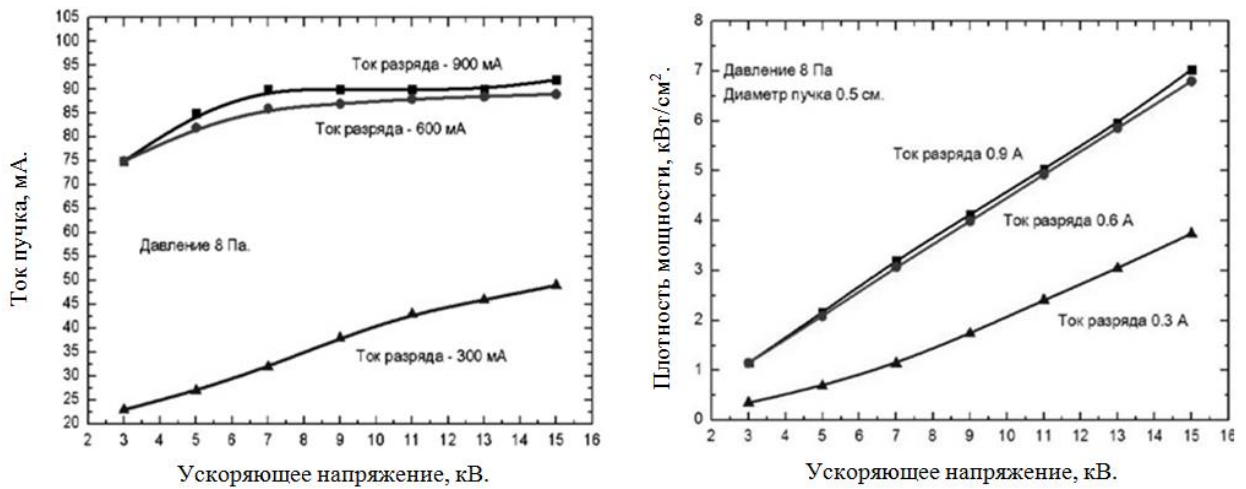


Рисунок 2.11 – Зависимости тока пучка от ускоряющего напряжения при разных токах разряда и плотности мощности пучка от ускоряющего напряжения при различных токах разряда для эмиссионного электрода 2 (см. рисунок 2.9)

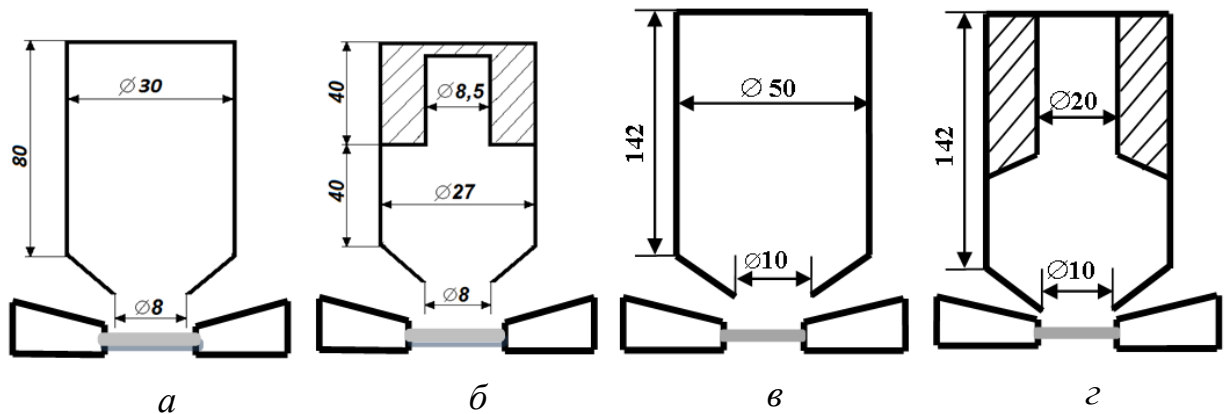


Рисунок 2.12 – Различные конфигурации полого катода

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости эффективности эмиссии (отношение тока пучка к току разряда) для различных конфигураций полого катода. На рисунке 2.13 в качестве примера приведены зависимости эффективности эмиссии при ускоряющем напряжении 20 кВ. Они показывают, что наибольшей эффективностью извлечения обладает конфигурация, изображенная на рисунке 2.12,б. Значение эффективности извлечения достигает 32–35 % и выше по сравнению с другими исследованными конфигурациями катодной полости.

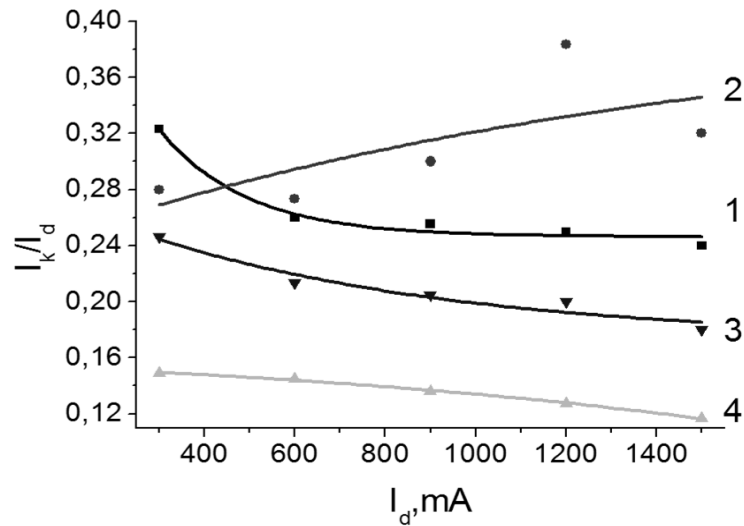


Рисунок 2.13 – Эффективность эмиссии из полого катода для различных конфигураций катодной полости (см. рисунок 2.12) при ускоряющем напряжении 20 кВ: 1 – рисунок 2.12,а; 2 – 2.12,б; 3 – 2.12,в; 4 – 2.12,г

В подтверждение изложенного на рисунке 2.14 представлены вольт-амперные характеристики источника с различными конфигурациями полого катода. Из приведенных зависимостей следует, что конфигурация полого катода, приведенная на рисунке 2.12,б, имеет более высокую эффективность эмиссии при токах разряда от 500 мА до 1,5 А и ускоряющих напряжениях от 10 до 20 кВ. Данная конфигурация полого катода позволяет получать сфокусированные пучки электронов с энергией 20 кэВ и током в пучке порядка 460 мА [310]. При этом диаметр пучка составляет не более 1 см, а мощность в пучке достигает 9 кВт, что достаточно для испарения любых высокотемпературных диэлектриков, в том числе и нитрида бора.

Достигнутая максимальная мощность электронного пучка ограничивалась только выходными параметрами используемого высоковольтного источника электропитания и может быть увеличена при использовании более мощных источников. Но это не требовалось при проведении данных исследований, так как достигнутые параметры пучка позволяли испарять любые материалы. Вместе с тем полученные зависимости позволяют это осуществить в результате масштабирования плазменного источника с применением законов подобия для разряда и пучков.

Достигнутые рабочие параметры плазменного электронного источника представлены в таблице 2.1.



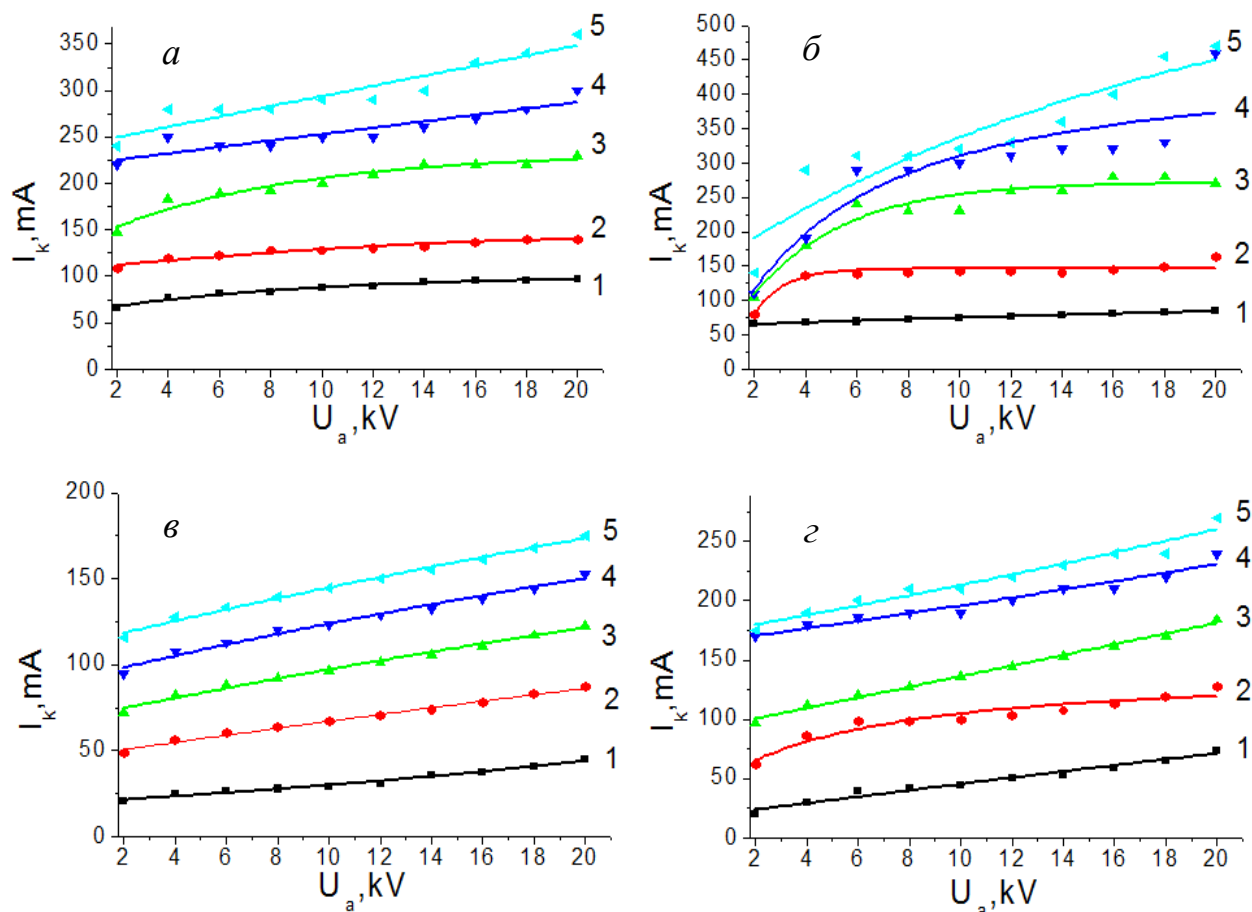


Рисунок 2.14 – Вольт-амперные характеристики форвакуумного плазменного источника электронов для различных конфигураций катода (см. рисунок 2.12): давление 30 Па; рабочий газ гелий; токи разряда: 1 – 300 мА; 2 – 600 мА; 3 – 900 мА; 4 – 1,2 А; 5 – 1,5 А

Таблица 2.1 – Рабочие параметры электронного источника

Режим работы	Непрерывный
Ток разряда	До 1,5 А
Ускоряющее напряжение	До 20 кВ
Ток пучка	До 460 мА
Минимальный диаметр пучка на расстоянии 30 см от эмиссионного электрода	5 мм
Максимальная мощность пучка	9 кВт
Максимальная плотность мощности на мишени	50 кВт/см <sup>2</sup>
Рабочий газ	Остаточная атмосфера, гелий, кислород, азот, аргон, криптон, ацетилен и др.
Давление рабочего газа	1–100 Па

## 2.4 Диагностика параметров электронного пучка и плазмы

Проблемы, возникающие при диагностике плазмы, генерируемой в процессе нанесения покрытий из металлов и диэлектриков, как правило, связаны с нежелательным осаждением проводящих или непроводящих покрытий на электродах измерительных устройств. Кроме этого, в форвакуумной области давлений длина свободного пробега иона до столкновения с нейтралами газа составляет единицы миллиметров, поэтому на сантиметровых расстояниях от области генерации пучковой плазмы до места регистрации ионов их зарядовые состояния могут существенно изменяться. Наконец, относительно высокое давление приводит к снижению электрической прочности и вероятность пробоев при отборе заряженных частиц на зонд или ускорении ионов плазмы существенно выше. Поэтому использование стандартного масс-спектрометрического оборудования и зондовых методик весьма затруднительно. Особенности диагностики пучковой плазмы в области повышенных давлений обусловили необходимость создания и модернизации экспериментального оборудования.

### 2.4.1 Измерение параметров плазмы

Одиночный зонд Ленгмюра цилиндрической, плоской или сферической конфигурации широко используется для измерения параметров газоразрядной плазмы. На собирающей поверхности зонда может присутствовать несколько монослоев адсорбированного газа. Но этот газ не приводит к значительным изменениям электрической проводимости поверхности зонда. Напротив, в процессах испарения металла или диэлектрика собирающая поверхность зонда покрывается пленкой испаряемого материала и его соединений с молекулами рабочего газа. В случае испарения металла это приводит к увеличению площади поверхности зонда или запылению изолятора зонда и появлению токов утечек, и даже его «закорачиванию». В случае испарения диэлектриков последствия более катастрофичны. Диэлектрическая пленка на поверхности зонда приводит к его электрической изоляции от плазмы, что делает зондовые измерения невозможными. Поэтому для измерения параметров плазмы

в условиях электронно-лучевого испарения диэлектрика использовался зонд Ленгмюра оригинальной конструкции (рисунок 2.15, см. патент № 199908 в приложении).

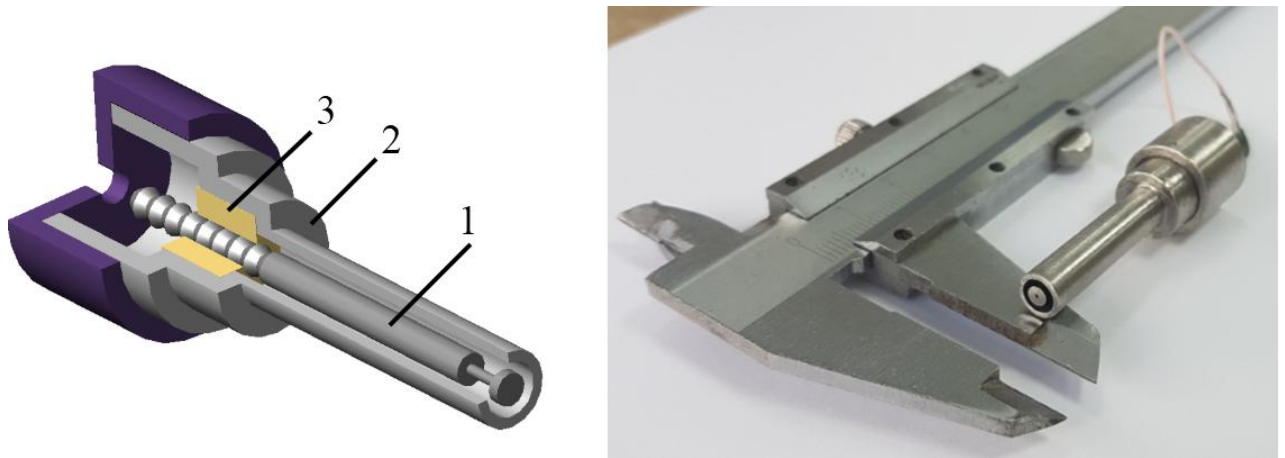


Рисунок 2.15 – Конструкция (слева) и внешний вид (справа) зонда для измерений параметров плазмы при испарении диэлектриков: 1 – токособирающий электрод; 2 – экран; 3 – керамический изолятор

Для уменьшения скорости роста покрытий на собирающей поверхности зонда диаметром 3 мм токособирающий электрод 1 помещали в трубчатый заземлённый металлический экран 2. Ионная ветвь вольт-амперной характеристики зонда при измерении плазмы пучка приведена на рисунке 2.16.

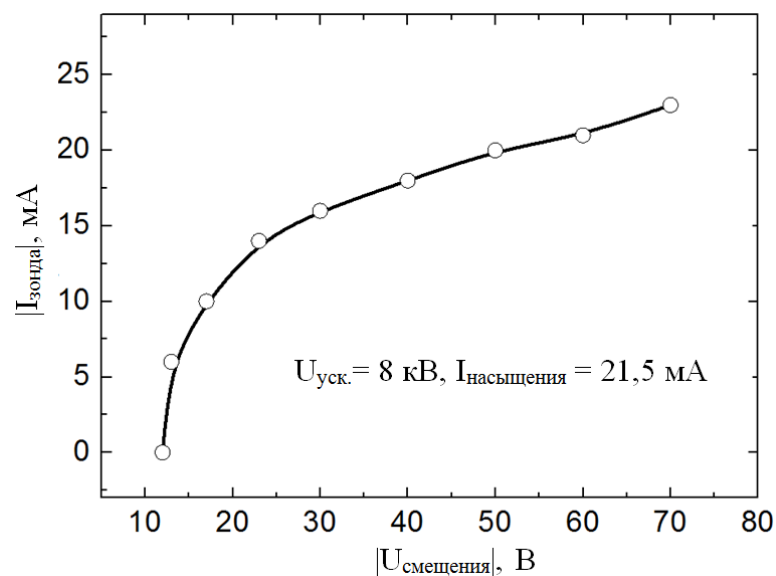


Рисунок 2.16 – Вольт-амперная характеристика ионной ветви зонда при измерении плазмы пучка и подаче на зонд отрицательного смещения

Общая схема проведения зондовых измерений параметров пучковой плазмы представлена на рисунке 2.17. Перемещение зонда осуществлялось с помощью трехкоординатного манипулятора. Таким образом обеспечивалась возможность измерения плазмы в любой области объема вакуумной камеры.

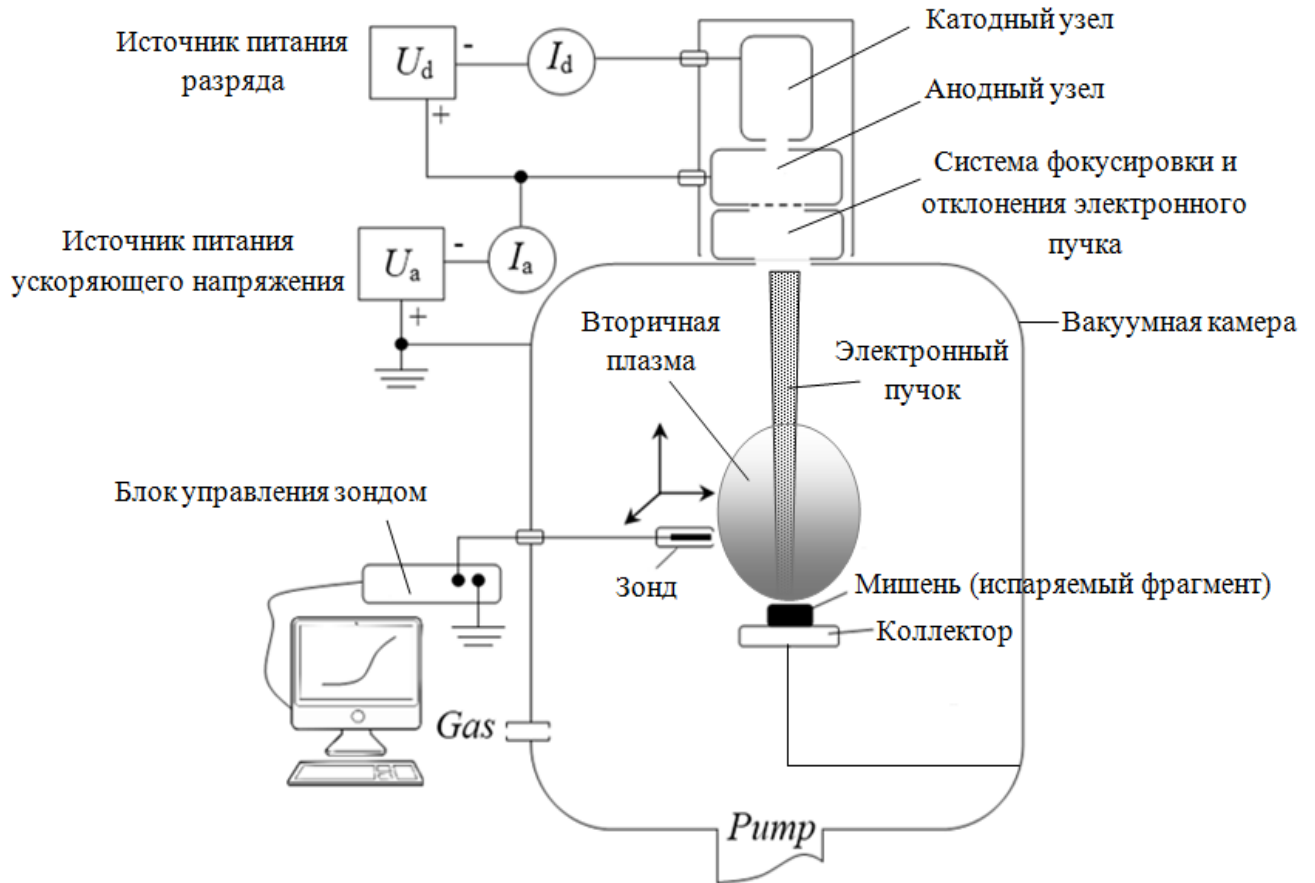


Рисунок 2.17 – Схема экспериментов по измерению параметров плазмы зондом

Пример измеренных концентрации  $n$ , потенциала  $\phi_p$  и температуры электронов  $T_e$  пучковой плазмы, созданной внутри металлической полости, как функций давления приведен на рисунке 2.18. Видно, что все параметры зависят от давления и потенциала полости. Таким образом, разработанный зонд может использоваться для измерения параметров плазмы даже в таких сложных для изучения объектах, как полости, заполненные плазмой. Более детально поведение зависимостей, представленных на рисунке 2.18, рассмотрено в работе [311].

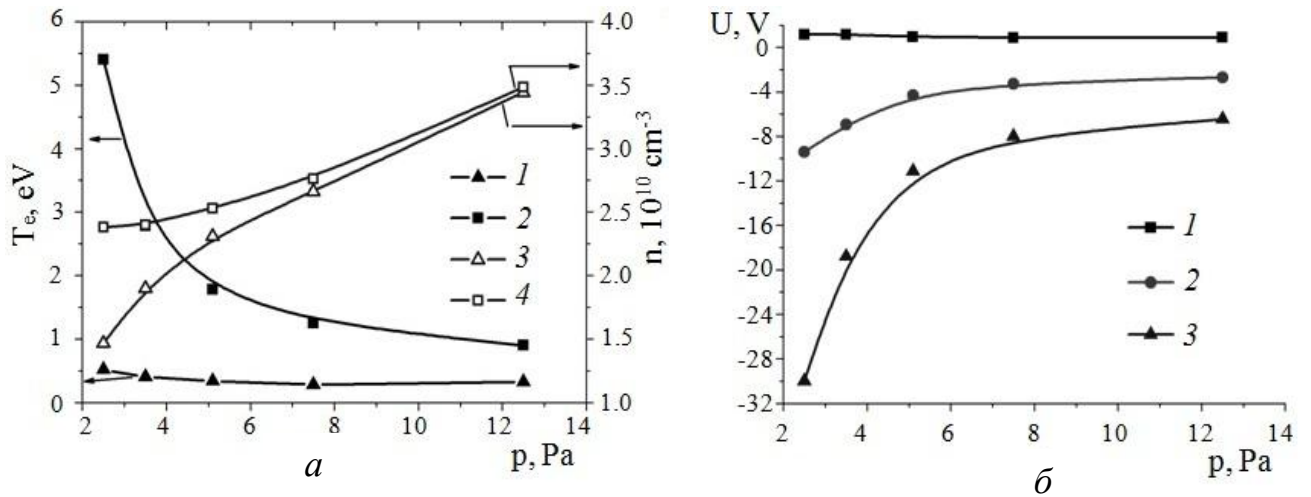


Рисунок 2.18 – Температура электронов  $T_e$  и концентрация плазмы  $n$  (а), а также потенциал плазмы  $\phi_p$  и потенциал  $\phi_l$  изолированной полости (б) как функции давления; 1, 3 – заземленная полость, 2, 4 – изолированная полость (а); 1 –  $\phi_p$  в заземленной полости, 2 –  $\phi_p$  в изолированной полости, 3 –  $\phi_l$  (б).

Параметры эксперимента:  $I_b = 25$  мА,  $U_a = 3$  кВ

#### 2.4.2 Обращенный времяпролетный спектрометр

Масс-зарядовый состав плазмы является важным параметром при нанесении покрытий на поверхность. Поток ионов из плазмы вместе с потоком паров материала является средой, из которой формируется покрытие, следовательно, эти потоки во многом определяют его свойства. Для исследования пучковой плазмы при нанесении диэлектрических покрытий электронно-лучевым методом в форвакууме был создан обращенный времяпролетный спектрометр [312] (патент № 163747 в приложении). Принцип его работы состоит в извлечении и ускорении ионов из пучковой плазмы для анализа ее состава по времени пролета отклоненных от оси времяпролетной системы ускоренных ионов. Такая концепция построения спектрометра связана с тем, что нанесение покрытий проводится на поверхность, находящуюся под потенциалом, близким к потенциалу заземленной вакуумной камеры, поэтому потенциал плазмы также близок к заземленному. Главной особенностью обращенного времяпролетного спектрометра является возможность отбора и ускорения ионов из плазмы, а следовательно, анализ масс-зарядового состава ионов плазмы, находящейся под потенциалом, близким к потенциалу земли.

При реализации нанесения диэлектриков в процессе испарения неэлектропроводных мишеней пары материала мишени распространяются в широком

диапазоне углов. Это приводит к запылению элементов диагностического оборудования. Другой проблемой является проведение процесса нанесения покрытий при относительно высоком давлении, при котором пробег ускоренных ионов до столкновения с нейтралами газа не превышает сантиметра. Таким образом, существующие масс-спектрометры не подходили для исследования пучковой плазмы. Для решения указанных проблем в обращенном спектрометре отбор ионов велся через апертуру малого диаметра – 2 мм. Апертура такого диаметра ограничивала поступление паров диэлектрика в спектрометр, а в сочетании с дифференциальной откачкой спектрометра турбомолекулярным насосом позволяла обеспечивать в трубе дрейфа давление ниже  $10^{-3}$  Па, при котором длина свободного пробега ускоренных ионов до их столкновений с нейтралами была на порядок больше, чем база спектрометра, и их движение в трубе дрейфа происходило практически без столкновений. При подаче отклоняющего импульса (рисунок 2.19) ионный пучок отклонялся от оси и попадал на металлическую сетку-конвертер, с нитей которой в результате вторичной ионно-электронной эмиссии выбивались электроны. Эти вторичные электроны снова ускорялись потенциалом спектрометра и регистрировались вторичным электронным умножителем.

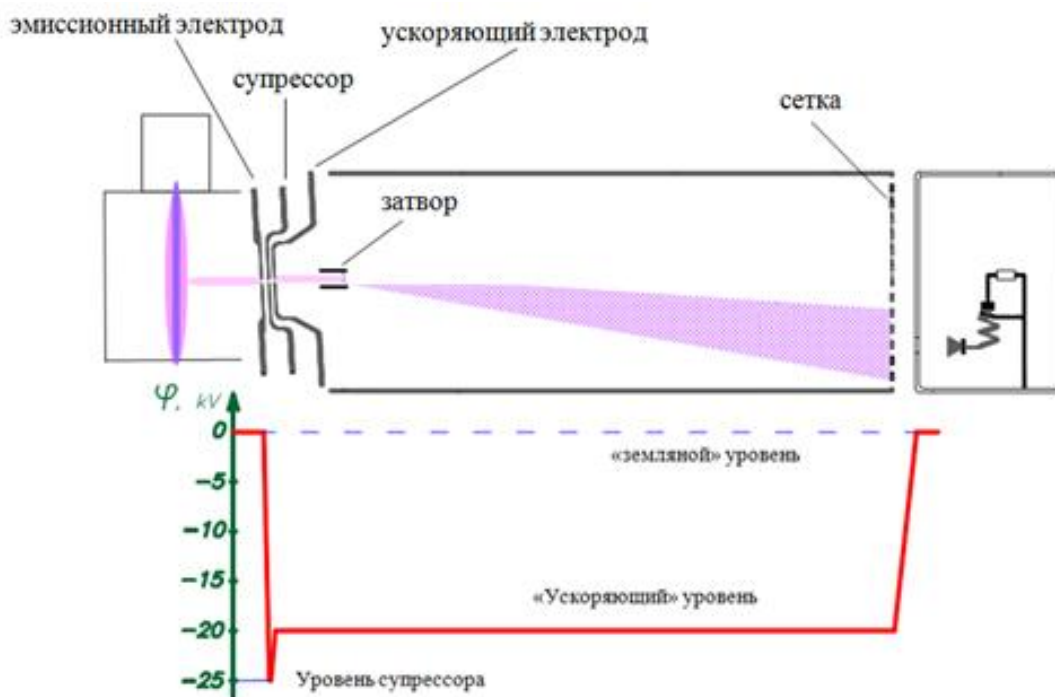


Рисунок 2.19 – Упрощенная схема и распределение потенциала во времяпролетном спектрометре

Схема экспериментальной установки для измерения масс-зарядового состава плазмы с помощью обращённого масс-спектрометра представлена на рисунке 2.20.

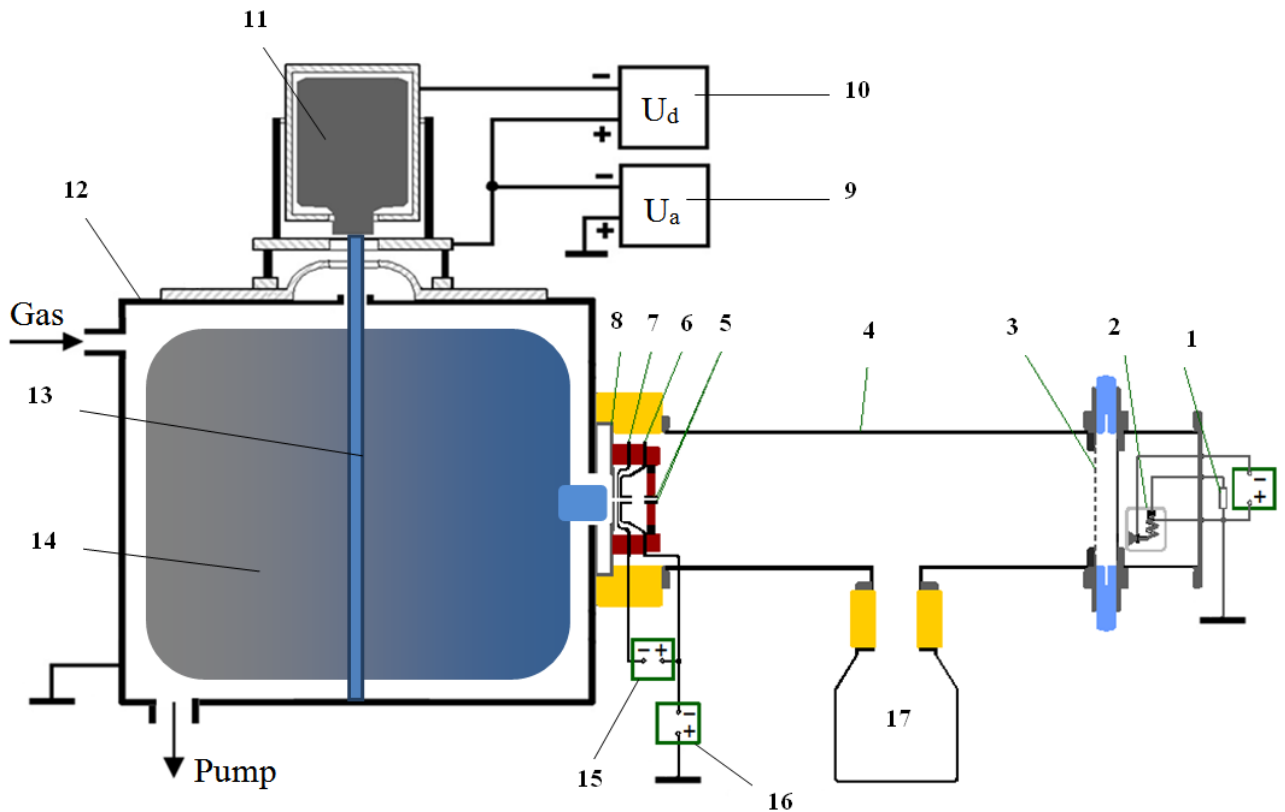


Рисунок 2.20 – Экспериментальная установка с инверсным времяпролетным спектрометром: 1 – измерительный резистор; 2 – вторичный электронный усилитель (ВЭУ-6М); 3 – сеточный электрод-конвертер; 4 – труба дрейфа; 5 – отклоняющие пластины; 6 – ускоряющий электрод; 7 – супрессор; 8 – эмиссионный электрод; 9 – блок питания ускоряющего напряжения источника; 10 – блок питания разряда источника; 11 – плазма разряда; 12 – вакуумная камера; 13 – электронный пучок; 14 – пучковая плазма; 15 – источник питания супрессора; 16 – источник питания ускоряющего напряжения; 17 – турбомолекулярный насос

Конструкция спектрометра включает трехэлектродную одноапертурную систему формирования пучка ускоренных ионов 6–8, отбираемых из пучковой плазмы, трубу дрейфа ионов 4 и систему измерения 1–2. Размер отверстий в плазменном (эмиссионном) заземленном электроде 8, супрессоре 7 и ускоряющем высоковольтном электроде 6 равен 2 мм [313]. Величина постоянного ускоряющего напряжения регулируется в пределах 10–20 кВ. Затвор спектрометра представляет собой две плоскопараллельные пластины 5 размером 20×8 мм из нержавеющей стали, расстояние между которыми 4 мм. К пластинам прикладывался импульс отклоняющего напряжения

амплитудой до 2 кВ длительностью 150 нс и с фронтами 25 нс, создающий между ними электрическое поле, силовые линии которого перпендикулярны пучку ионов и отклоняют его от оси. Столь малое время отклонения по сравнению с временем пролета ионами трубы дрейфа длиной 1,2 м (время прохождения наиболее легкими ионами  $H^+$  около 1 мкс) приводит к формированию отклонённого сгустка ионов, в котором по мере движения ионы разделяются по скоростям. Поскольку для всех ионов ускоряющее напряжение одинаково, то скорости ионов в конечном счете определяются их зарядовым состоянием и массой:  $(eQ_i/M_i)^{1/2}$ .

В обращенном спектрометре супрессор 7, ускоряющий электрод системы извлечения 6, отклоняющие пластины 5, труба дрейфа 4 и сеточный электрод-конвертер 3 узла регистрации смещены относительно земли на потенциал полного ускоряющего напряжения. Для такой конфигурации электродов достаточно сложной проблемой является регистрация малых ионных токов на коллекторе. В данном случае эта проблема решалась установкой металлической сетки-конвертера 6 и регистрацией выбитых из неё вторичных электронов, ускоряемых и регистрируемых вторичным электронным умножителем (ВЭУ) 2. Таким образом, по временам задержки пиков, регистрируемых на измерительном сопротивлении 1, возможно определить величину  $eQ_i/M_i$  для конкретного ионного компонента, а следовательно, масс-зарядовый состав исследуемой плазмы. По величинам интенсивностей пиков находится соотношение ионных компонентов. При использовании ВЭУ следует учитывать зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от энергии ионов. Такая зависимость может оказать влияние на результаты измерений в случае присутствия в плазме заметной доли многозарядных ионов. На рисунке 2.21 представлены осциллограммы импульса отклоняющего напряжения (верхний луч) и сигнала регистрируемых спектрометром ионов пучковой плазмы, генерируемой при напуске в вакуумную камеру смеси из трёх газов: гелия, азота и кислорода.

В спектре различаются ионы всех газов, входящих в напускаемую смесь, но вместе с тем наблюдаются шумы и сигнал ВЭУ смещен на 1 мВ даже без приложения импульса отклоняющего напряжения, что связано с засветкой ВЭУ рассеянными ионами пучка. Более детально анализ спектров приведен в работах [314, 315]. Для уменьшения засветки конвертера в трубе дрейфа 2 на расстоянии 90 см от отклоняющих пластин была размещена диафрагма 3 (рисунок 2.22) со смещенным от оси системы отверстием



диаметром 15 мм. Диафрагма экранирует пучок ускоренных ионов в отсутствие отклоняющего импульса ионного потока, что снижает поступление фоновых ионов на сеточный электрод-конвертер.

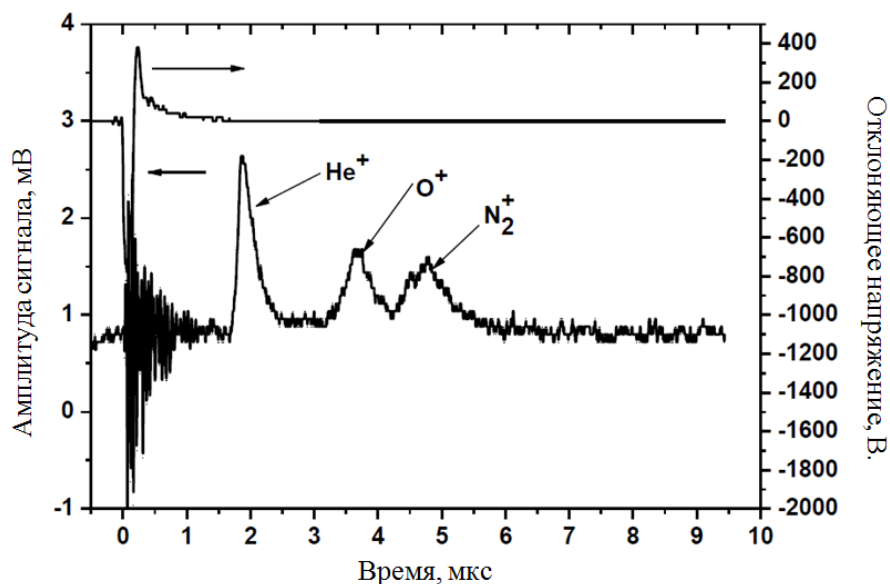


Рисунок 2.21 – Спектр пучковой плазмы при напуске в камеру смеси газов He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Давление в области генерации пучковой плазмы 5 Па, ток пучка 40 мА

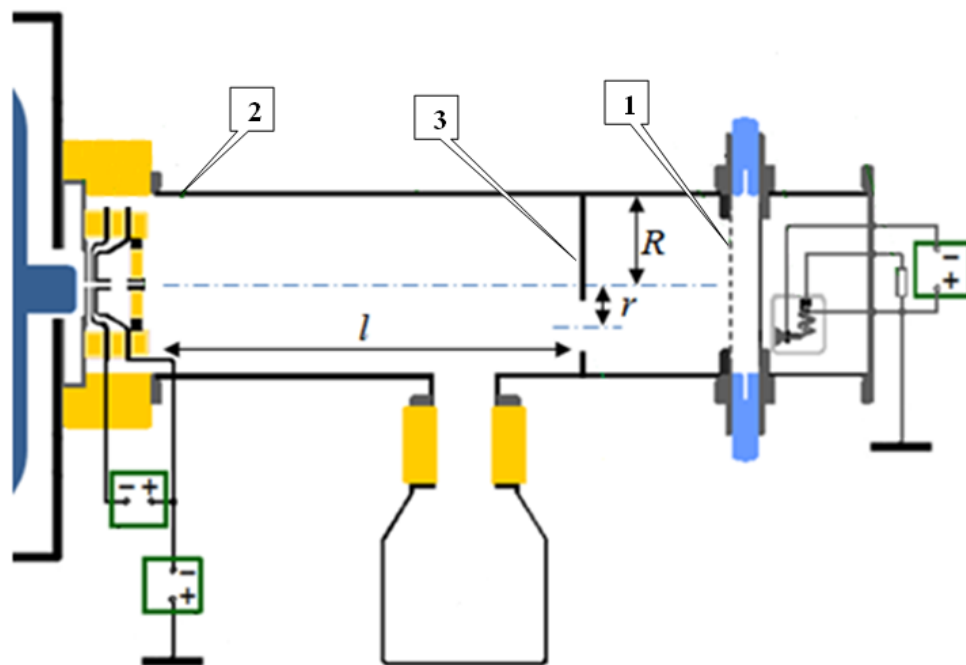


Рисунок 2.22 – Модернизированный обращенный масс-зарядовый спектрометр:  
1 – сеточный электрод-конвертер; 2 – труба дрейфа; 3 – диафрагма

Для повышения эффективности измерения ионных спектров была произведена замена применявшегося в начале исследований ВЭУ-6М на ВЭУ-7М, особенностью

которого является площадь приёмной апертуры  $5 \text{ см}^2$  по сравнению с  $1 \text{ см}^2$  у ВЭУ-6М. Использование ВЭУ-7М позволило уменьшить сопротивление нагрузочного резистора 1 с  $1 \text{ кОм}$  до  $50 \text{ Ом}$  и таким образом снизить характерное время регистрирующих  $RC$ -цепей спектрометра, а также повысить выходной сигнал спектрометра за счет большего коэффициента усиления. Спектр на рисунке 2.23 иллюстрирует снижение уровня шумов благодаря установке диафрагмы при извлечении ионов из пучковой плазмы при давлении аргона в камере  $10 \text{ Па}$ , а также уменьшение ширины пиков, увеличивающие разрешение ионных составляющих с близкими отношениями  $eQ_i/M_i$  [316]. Кроме этого, выходной сигнал увеличен с единиц милливольт до единиц вольт.

Рассмотрим характерные особенности масс-спектрометра на примере ионного спектра на рисунке 2.23. Несомненным достоинством спектрометра является то, что он отображает за один импульс все ионы пучковой плазмы, а по величине пиков позволяет оценить их относительную концентрацию.

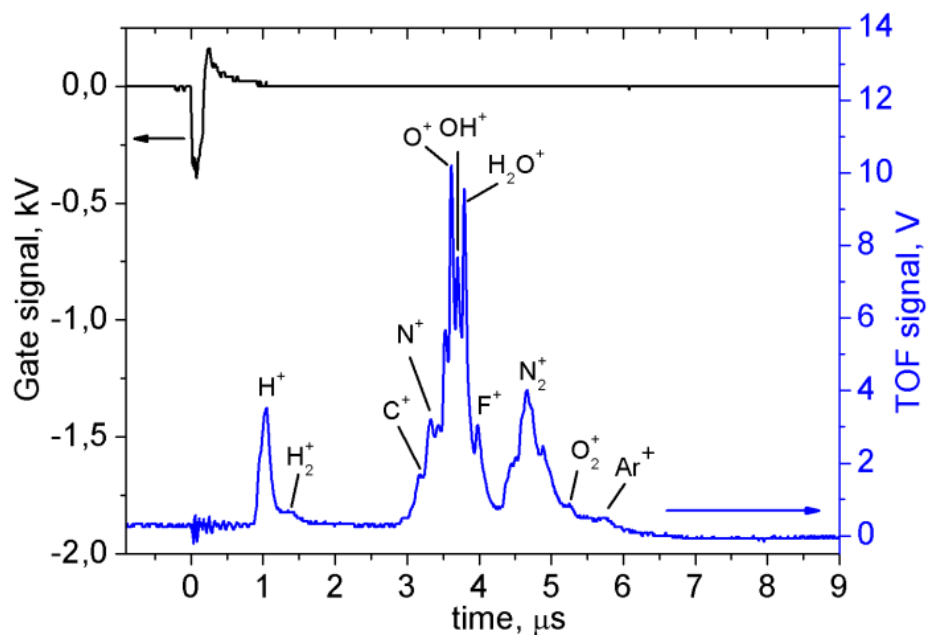


Рисунок 2.23 – Масс-спектр ионов пучковой плазмы, полученный после модернизации спектрометра. Ток пучка электронов  $20 \text{ мА}$ , энергия электронов  $3 \text{ кэВ}$ , ускоряющее ионы напряжение  $10 \text{ кВ}$

Частота следования импульсов спектрометра определяется запускающим генератором и, например, при использовании в качестве генератора ГИ-1 можно получать спектры с частотой до  $100 \text{ Гц}$ . Таким образом, спектрометр позволяет вести мониторинг состава плазмы с характерным временным разрешением  $10 \text{ мс}$ . Такого

временного разрешения вполне достаточно для проведения исследований масс-зарядового состава пучковой плазмы. Вместе с тем ширина пиков ионной составляющей относительно большая, что затрудняет количественное определение концентрации ионов с близкими отношениями  $eQ_i/M_i$ . Например, на рисунке 2.23 видно, что в составе плазмы присутствуют ионы  $C^+$  и  $N^+$ , но пики «сливаются» между собой и с группой пиков  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ , образованных при ионизации паров воды из атмосферы. Определение количества ионов  $C^+$  или  $N^+$  возможно, но требует существенных временных затрат для расшифровки спектра. Для более тонкой диагностики ионов с близкими отношениями  $eQ_i/M_i$ , например ионов изотопов, следует использовать прибор с большим разрешением, а этот спектрометр целесообразно применять в качестве обзорного при проведении работ по нанесению диэлектрических покрытий электронно-лучевым методом в форвакууме.

Внешний вид созданного обращенного времяпролетного масс-спектрометра приведен на рисунке 2.24.



Рисунок 2.24 – Экспериментальная установка, оснащенная времяпролетным спектрометром

Спектрометр можно использовать для решения широкого круга научных задач. Например, при разложении газов электронным пучком, мощных разрядах в вакууме среднего давления, при изучении плазмохимических процессов и реакций, то есть везде, где есть интенсивные потоки плазмы, высока концентрация нейтральных частиц и использование стандартного масс-спектрометрического оборудования затруднено.

### **2.4.3 Масс-спектрометрия ионного состава плазмы на основе квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы**

Для детального измерения в пучковой плазме ионов элементов и их изотопов использовались масс-спектрометры на базе квадрупольных анализаторов остаточной газовой атмосферы RGA-100 и RGA-300. Такие анализаторы выпускаются компанией Stanford Research Systems (США). Они позволяют проводить масс-анализ состава газовых смесей, молекулы которых имеют массу до 100 а.е.м. (RGA-100) и до 300 а. е. м. (RGA-300). Кроме высокого разрешения молекул по массам, приборы имеют компактное исполнение [317] и используются, например, для поиска течей в вакуумных установках [318]. Приборы можно использовать при давлении газовой среды  $10^{-4}$  Па или ниже. Квадрупольный тракт газоанализатора и система регистрации чувствительны к нанесению покрытий, и прибор не может непосредственно применяться для анализа пучковой плазмы при нанесении диэлектрических покрытий. Поэтому для использования анализатора остаточной газовой атмосферы RGA в качестве масс-спектрометра, способного анализировать пучковую плазму, он был существенно модернизирован.

Модернизация заключалась в демонтаже штатного ионизатора RGA и установке трехэлектродной одноапертурной системы извлечения из плазмы ионов и формирования ионного потока в рабочий объем анализатора. Внешний вид исходного анализатора остаточной атмосферы RGA-100 и масс-зарядового спектрометра на базе модифицированного RGA-300 приведен на рисунках 2.25 и 2.26, а схема экспериментальной установки с использованием квадрупольных масс-спектрометров – на рисунке 2.27 [319, 320].

В состав квадрупольного масс-спектрометра на базе RGA (RGA-100 или RGA-300) входят система извлечения ионов (электроды 9–11), фильтр масс 12, блок управления

14, цилиндр Фарадея 13, а также система откачки на основе откачного поста Pfeiffer Hi Cube 80 Eco (Германия).

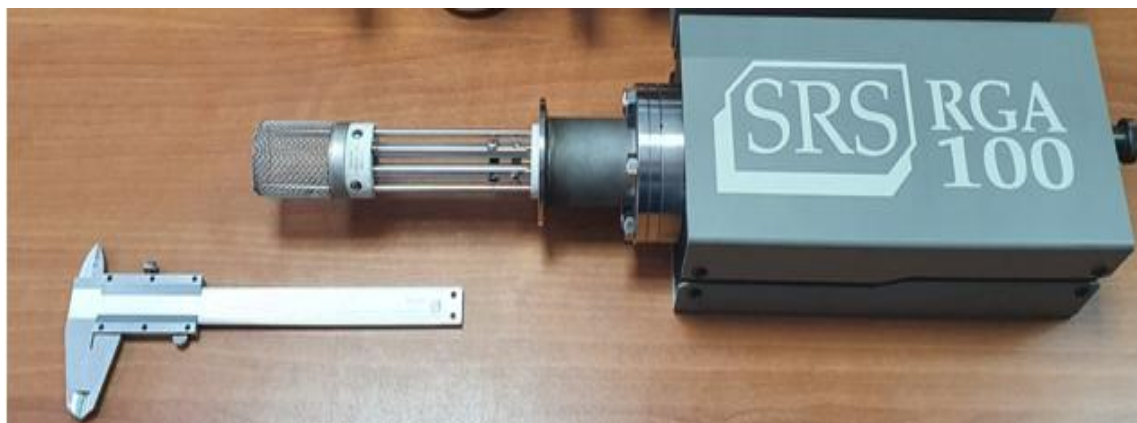


Рисунок 2.25 – Внешний вид исходного анализатора остаточной атмосферы RGA-100



Рисунок 2.26 – Внешний вид масс-спектрометра на базе RGA-300

Пост имеет скорость откачки форвакуумной и высоковакуумной системами  $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $240 \text{ м}^3/\text{ч}$  соответственно. Электроды системы извлечения выполнены из дюралюминия и электрически изолированы друг от друга и от других частей спектрометра и вакуумной камеры. Извлекающий электрод 9 представляет собой диск толщиной 2 мм с апертурой диаметром 0,7 мм в центральной части. Он обеспечивает перепад давления между вакуумной камерой, в которой происходит нанесение диэлектрических покрытий, и откачиваемым объемом масс-спектрометра. Для уменьшения проникновения паров испаряемой керамики с целью защиты электродов масс-спектрометра использовалась труба дрейфа 10 длиной 160 мм, имеющая внешний

и внутренний диаметры 16 мм и 10 мм соответственно. Кроме того, труба дрейфа обеспечивает транспортировку ионного потока из области генерации пучковой плазмы 3 в область фокусирующего электрода 11. Этот электрод выполнен в виде пластины с отверстием диаметром 5 мм и служит для фокусировки ионов из трубы дрейфа 10 в область квадрупольных электродов 12. Квадрупольные электроды и система регистрации ионов не подвергались изменениям [319, 321]. Поскольку давление в области транспортировки и фильтрации ионов является ключевым фактором, влияющим на разрешающую способность прибора, то во время экспериментов контроль за давлением внутри анализатора осуществлялся по показаниям ионизационной лампы 15 ПМИ–2.

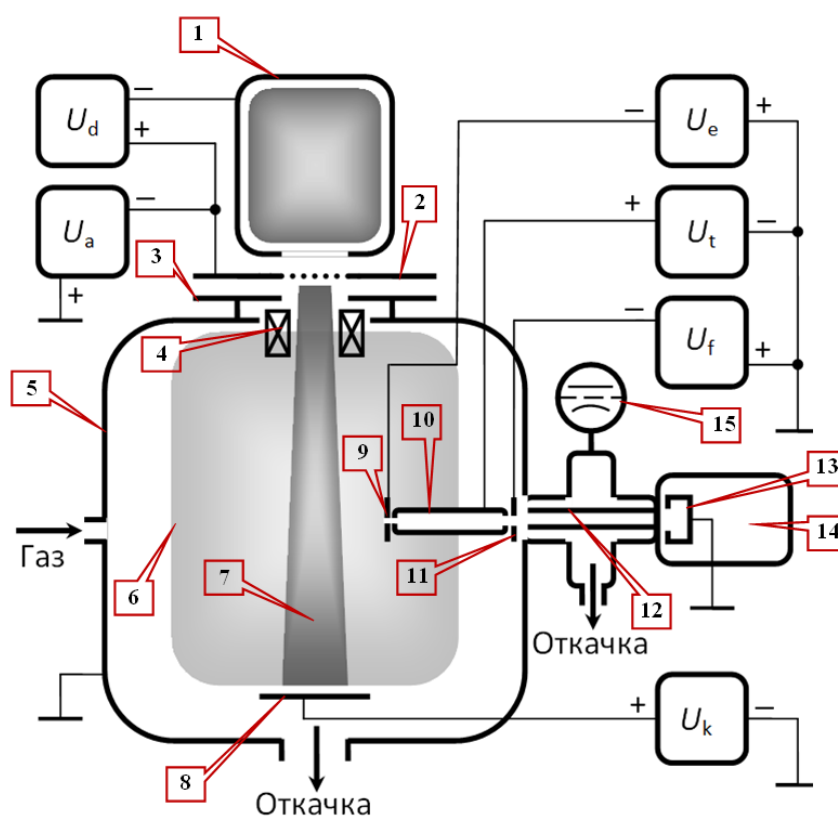


Рисунок 2.27 – Схема установки с квадрупольным масс-спектрометром для исследования пучковой плазмы: 1 – полый катод; 2 – анод с перфорированным электродом; 3 – ускоряющий электрод; 4 – фокусирующая система; 5 – вакуумная камера; 6 – пучковая плазма; 7 – пучок электронов; 8 – коллектор; 9 – извлекающий электрод; 10 – труба дрейфа; 11 – фокусирующий электрод; 12 – квадрупольные электроды фильтра масс; 13 – цилиндр Фарадея; 14 – блок управления спектрометром; 15 – ионизационная лампа; источники питания:  $U_d$  – разряда с полым катодом,  $U_a$  – ускоряющего напряжения,  $U_e$  – извлекающего электрода,  $U_t$  – трубы дрейфа,  $U_f$  – фокусирующего электрода,  $U_k$  – коллектора

Поскольку цилиндр Фарадея 13, регистрирующий ионный сигнал, находился под потенциалом земли, то на коллектор электронного пучка 8 подавалось положительное относительно земли смещение величиной  $U_k = 30$  В. В результате пучковая плазма приобретала положительный относительно земли потенциал и возникал градиент потенциала между плазмой и цилиндром Фарадея спектрометра. Этот градиент приводил к появлению направленного ионного потока в спектрометр. Для направления ионного потока в область сепарации на извлекающий электрод 9 дополнительно подавался отрицательный относительно земли потенциал  $U_e$  порядка минус 20 В. Труба дрейфа 10 находилась под небольшим положительным потенциалом  $U_t = 2,5$  В для удержания ионов на оси системы. Ионы, извлекаемые из плазмы отрицательным потенциалом извлекающего электрода, дополнительно ускорялись в поле, созданном разностью потенциалов между электродами 9 и 12 (потенциал фокусирующего электрода относительно земли  $U_f = -60$  В), и направлялись в сепарирующую часть спектрометра, образованную электродами квадруполя. Оптимальные с точки зрения амплитуды сигнала потенциалы электродов извлекающего узла были найдены экспериментально (рисунок 2.28). Распределение потенциала между электродами спектрометра при оптимальных напряжениях на них показано на рисунке 2.28,г.

Уменьшение данных значений по абсолютной величине приводит к заметному снижению амплитуды сигнала, а их увеличение – к незначительному росту.

Пример ионного спектра плазмы при электронно-лучевом испарении бора приведен на рисунке 2.29. На спектре отчетливо видны пики, соответствующие изотопам ионов бора, а также пики углерода и ионов  $\text{CH}^+$ . Различие в массах для соседних пиков составляет всего 1 а.е.м. Созданный спектрометр позволяет с временным разрешением от 1 до 10 с получать участки ионного спектра исследуемой плазмы и детально определять концентрацию каждого типа ионов, включая ионы изотопов. Таким образом, он может использоваться для прецизионных исследований определенных участков всего масс-зарядового спектра. Главной особенностью спектрометра является возможность отслеживать с интервалом 1 с временные зависимости концентрации в плазме до семи типов ионов с различными отношениями  $eQ_i/M_i$ . Именно в таком качестве он применялся в исследованиях. Вместе с тем использование его в качестве монитора не вполне удобно, поскольку для восприятия большого количества отдельных пиков от 1 до 300 а.е.м. требуется не менее 5 с. Для

этой цели лучше подходил и поэтому использовался обращенный времяпролетный спектрометр.

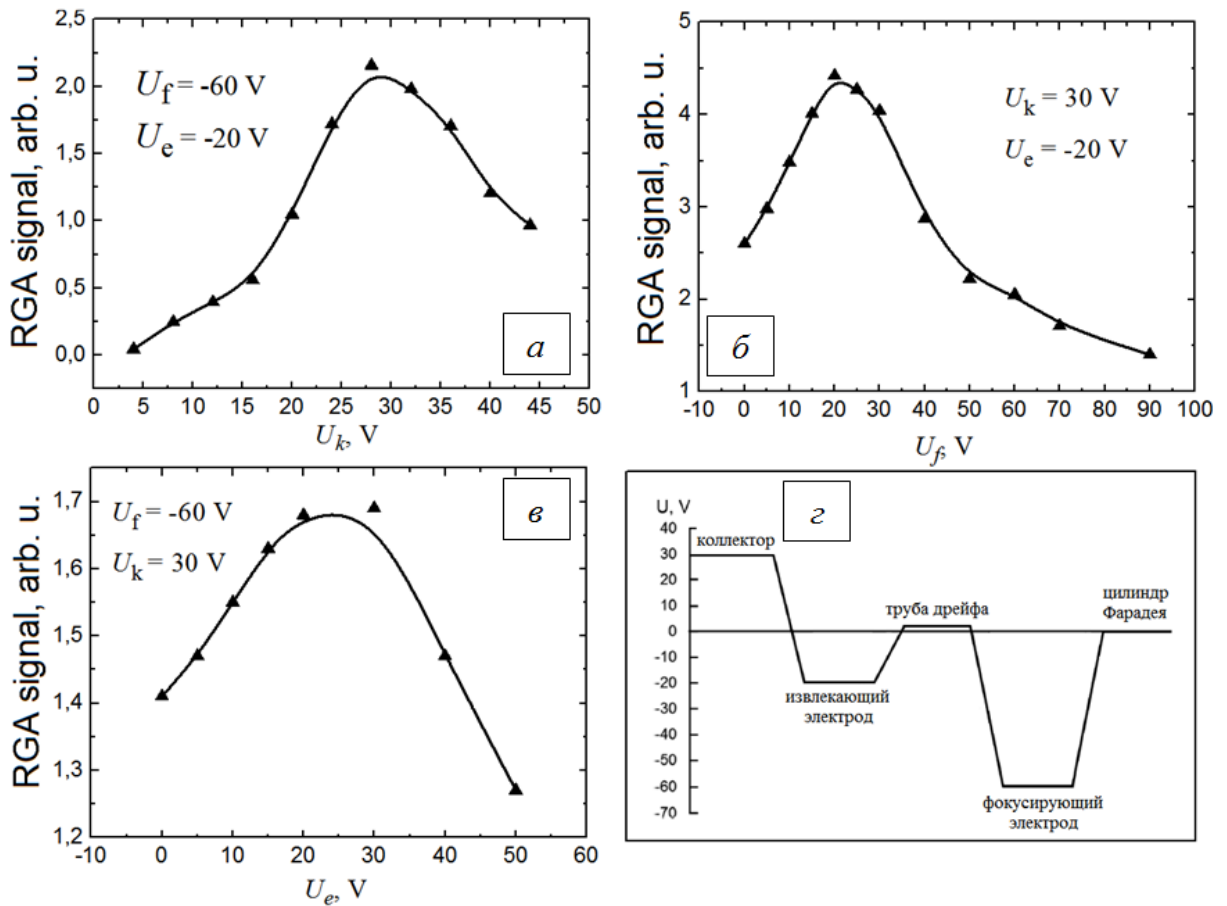


Рисунок 2.28 – Амплитуда сигнала спектрометра как функция напряжений на электродах (а – в) и распределение экспериментально найденных оптимальных потенциалов между электродами спектрометра (г). Условия эксперимента:  $I_e = 30$  мА,  $U_a = 3$  кВ, азот,  $p = 5$  Па,  $I_d = 160$  мА,  $U_d = 360$  В

Созданные на базе RGA квадрупольные спектрометры позволяют не только исследовать ионы напускаемых в камеру рабочих газов (аргон, азот, кислород, углеводороды) и ионы испаряемых пучком твердых веществ, но и производить детальный анализ изотопического состава плазмы испаряемых диэлектрических или полупроводниковых материалов, например алюмооксидной керамики или бора, как это делалось в исследованиях по теме диссертации. Масс-зарядовый спектрометр на базе RGA может найти применение и в других областях физики и химии, например при исследовании изотопического состава плазменных установок разделения изотопов или в плазмохимии с использованием органических веществ, при разложении которых



образуются широкие спектры ионов изотопов элементов, слабо различающихся по массам.

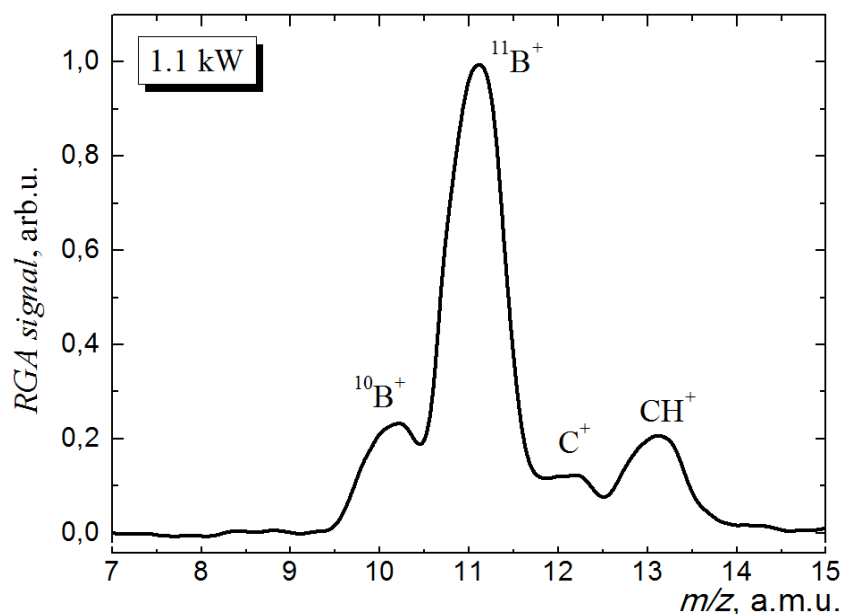


Рисунок 2.29 – Масс-спектры ионов пучковой плазмы при распылении чистого бора, мощность пучка 1,1 кВт

## 2.5 Оборудование для диагностики параметров покрытий

Для подготовки образцов, измерения параметров и исследования свойств диэлектрических покрытий, полученных электронно-лучевым методом в форвакуумной области давлений, а также азотированной пучковой плазмой поверхности титана использовалось современное аналитическое оборудование центров коллективного пользования и научных лабораторий Томского научно-образовательного центра.

Для подготовки образцов, на которые наносились покрытия, использовались:

- шлифовально-полировальная машина Saphir 320 (Германия), оснащенная автоматической головкой Rubin 500, с диаметром рабочей поверхности шлифовального диска 200 мм, скоростью вращения 50–600 об/мин и возможностью загрузки до 5 образцов в одном автоматическом цикле;

- шлифовально-полировальный станок MP-1C (Китай) с диском для шлифования диаметром 230 мм, регулируемой скоростью шлифовки-полировки 50–1000 об/мин, возможностью подключения полуавтоматического держателя на 3 образца диаметром 30 мм.

В процессе шлифовки на этом оборудовании применялись абразивные круги, полировальное сукно, алмазная суспензия с различным размером зерна. Шлифовальные машины были пригодны для шлифования поверхностей любых металлов и даже керамик и обеспечивали конечную шероховатость поверхности 50 нм.

Для определения толщины полученных покрытий применялись:

– прибор Calotest-CAT-S 0000 (Швейцария) с диапазоном измерения 0,1–50 мкм и с возможностью измерения толщины покрытия не только на плоских образцах, но и на образцах с цилиндрической и сферической поверхностью. Методика измерения была основана на анализе «сферического шлифа», полученного при вращении шара диаметром 10–30 мм со скоростью 10–3000 об/мин, который прижимался к поверхности образца с заданной нагрузкой;

– бесконтактный оптический микроинтерферометр ММИ-4 (Россия), принцип работы которого основан на получении изображения микрогеометрии поверхности объектов, измерении параметров шероховатости и толщин пленок по высоте уступов, образованных краем пленки. Для таких измерений на образцы до нанесения покрытия наносилась маска из маркера, после образования покрытия маска удалялась и по высоте уступа определялась толщина покрытия.

Для определения микротвердости покрытий использовались:

– нанотвердомер NANO Hardness Tester ННТ-S-АХ-000Х (Швейцария), позволяющий с высокой точностью определять нано- и микротвердость, модуль Юнга, выполнять тесты для анализа текучести материала, исследования пленок на разрыв и усталость. Для измерения изменяющейся во времени нагрузки, глубины проникновения и площади отпечатка использовались инденторы Виккерса [322] или Берковича [323];

– микротвердомер ПМТ-3 (Россия) с диапазоном нагрузки 0,019–4,9 Н, в котором используется метод вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса;

– нанотвердомер Nanotest 600 (Великобритания), в котором алмазный индентор квадратного сечения с двухгранным углом  $136^\circ$  воздействует на поверхность образца в различных точках с постоянной нагрузкой 100 г. Фиксировалась глубина проникновения и площадь отпечатка индентора. Твердость поверхности поперечного шлифа образцов определялась по методике Оливера – Фарра [324] с использованием трехгранного индентора Берковича с углом  $65,03^\circ$  между осью и гранью.

Измерения износостойкости полученных покрытий проводились с использованием трибометра Pinon Disc and Oscillating TRIBO tester (Франция) по методике «шар на диске». Поверхность образца подвергалась воздействию сферического наконечника из карбида вольфрама с нагрузкой 2 Н. Коэффициент трения определялся путем измерения прогиба рычага. Скорость износа рассчитывалась по формуле

$$V = 2\pi RA / FL, \quad (2.1)$$

где  $R$  – радиус трека, мкм;  $A$  – площадь поперечного сечения канавки износа, мкм<sup>2</sup>;  $F$  – величина приложенной нагрузки, Н;  $L$  – пройденная шариком дистанция, м.

Рентгенофазовый анализ состава модифицированного слоя выполнялся на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). В исследуемом образце определялись фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния, параметры кристаллической решетки и величина деформации кристаллической решетки сформированного слоя.

Элементный состав покрытий исследовался с использованием:

– растрового электронного микроскопа Hitachi S3400N (Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа BrukerX'Flash 5010;

– оже-электронного спектрометра «Шхуна-2» (Россия), предназначенного для анализа элементного состава поверхностных слоев материалов и исследования профилей концентрации элементов по глубине в соединениях, сплавах, тонкопленочных структурах и на границах раздела. Разрешение по глубине 0,5–1,0 нм, чувствительность 0,1–0,5 % ат, чувствительность по поверхностной концентрации  $10^{12}$ – $10^{13}$  ат/см<sup>2</sup> [325].

Для исследования профилей поверхности покрытий использовался трехмерный бесконтактный профилометр Micro Measure 3D Station (Франция). Прибор полностью автоматизирован и оснащен программным обеспечением, которое управляет процессом сканирования образца, осуществляет запись данных, их математическую и графическую обработку. Программное обеспечение включает 260 различных функций обработки результатов измерений.

Исследования поверхности покрытий проводились с использованием:

– оптического инвертированного микроскопа OLIMPUS GX (Япония), оснащенного широкопольными окулярами, позволяющими проводить сканирование образца. Увеличение регулировалось от 50 до 1000 крат;

– сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Япония), в котором для исследования неэлектропроводных образцов не требуется наносить специальное покрытие. Увеличение составляло 15–30000 крат, разрешение – 30 нм.

Коэффициенты теплопроводности покрытий определялись на приборе Laser Flash DLF-1 фирмы Discovery (США), который работает по методу «вспышки». Это наиболее распространенный способ определения температуропроводности [326]. Он заключается в равномерном облучении верхней поверхности небольшого образца лазерным импульсом. Температурно-временная зависимость на нижней поверхности регистрируется твердотельным оптическим датчиком. Температуропроводность определяется по термограмме. На основе полученных значений с учетом плотности образца определялись его теплоемкость и теплопроводность.

## 2.6 Выводы

1. Проведение исследований процессов электронно-лучевого испарения диэлектриков в форвакуумной области давлений и нанесения диэлектрических покрытий, а также азотирования поверхности титана в пучковой плазме потребовало разработки нового и модернизации существующего экспериментального и диагностического оборудования, учитывающего специфику этих процесса.

2. Созданы экспериментальные установки, оснащенные модернизированными форвакуумными плазменными источниками электронов, современными средствами «безмасляного» получения вакуума, системой контроля напуска газов, стабилизированными источниками электропитания, системами линейного перемещения и вращения образцов, а также диагностическим оборудованием для контроля тепловых режимов электронно-лучевого воздействия и измерения параметров плазмы в условиях интенсивного испарения диэлектрических материалов.

3. Осуществлена модернизация форвакуумного плазменного источника электронов, направленная на увеличение параметров электронного пучка в результате оптимизации разрядной, эмиссионной и ускоряющей систем электронного источника. В результате при ускоряющем напряжении 20 кВ мощность электронного пучка и его плотность были повышены до 9 кВт и  $\approx 50$  кВт/см<sup>2</sup> соответственно. Достигнутые энергетические параметры электронного пучка обеспечили возможность плавления и испарения

высокотемпературных диэлектрических материалов, включая различные керамики и кристаллический бор.

4. Разработан обращенный времяпролетный масс-спектрометр, особенностью которого является отбор и ускорение ионов из плазмы, находящейся под потенциалом, близким к потенциалу земли. Прибор функционирует с частотой до 100 Гц и за один импульс можно получить спектр ионов всех масс и зарядовых состояний, что позволяет вести мониторинг состава плазмы с характерным временным разрешением 10 мс. Такой спектрометр целесообразно использовать в экспериментах по нанесению диэлектрических покрытий в качестве обзорного для определения всех типов ионов плазмы.

5. Для детального измерения масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы осуществлена модернизация стандартного квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы типа RGA. Модернизация заключалась в замене собственного ионизатора устройства на трехэлектродную одноапертурную систему извлечения ионов из плазмы, формирования ионного потока в рабочий объем анализатора и оптимизации потенциалов электродов анализатора для обеспечения максимальной чувствительности и разрешения.

6. Для изучения параметров и свойств диэлектрических покрытий, а также азотированной поверхности, полученных электронно-лучевыми методами, использовался широкий набор современного аналитического оборудования и передовых методик исследования поверхности.

## **ГЛАВА 3 ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ**

Настоящая глава диссертационной работы посвящена исследованиям процессов электронно-лучевого нагрева, плавления и испарения проводящих и диэлектрических мишеней с использованием форвакуумного плазменного источника непрерывного пучка электронов. Представленные в ней результаты опубликованы в [327, 328, 334, 336, 337, 341, 346, 347, 349–351].

### **3.1 Электронно-лучевое испарение металлических мишеней**

При нагреве, плавлении и испарении твердотельной мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений параметры и состав пучковой плазмы могут контролироваться рядом независимых параметров – плотностью тока пучка, энергией электронов, а также давлением и родом рабочего газа. Это расширяет возможности использования форвакуумного плазменного электронного источника в различных технологических процессах и делает его универсальным инструментом применительно к поставленным задачам.

#### **3.1.1 Особенности генерации плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумной области давлений**

Особенности генерации плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумном диапазоне давлений рассмотрены на примере испарения меди в гелии. Гелий является инертным газом, и его выбор исключает возможность химических реакций в пучковой плазме, что позволяет наиболее точно установить влияние паров металла на состав плазмы при испарении мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений. Кроме того, использование в форвакуумных плазменных источниках электронов в качестве рабочего газа гелия обеспечивает достижение рекордных параметров электронного пучка, наиболее широкий диапазон давлений и минимальное влияние остаточной газовой атмосферы на процессы

измерений параметров пучковой плазмы [310]. Выбор меди в качестве материала мишени обусловлен ее широким применением для осаждения проводящих покрытий.

Схема эксперимента представлена на рисунке 3.1 [327]. Форвакуумный плазменный электронный источник генерирует электронный пучок, сфокусированный до диаметра 5 мм. Ток пучка в этих исследованиях составлял до 100 мА, энергия электронов – до 10 кэВ. Ток пучка  $I_e$  определялся по току в цепи блока ускоряющего напряжения.

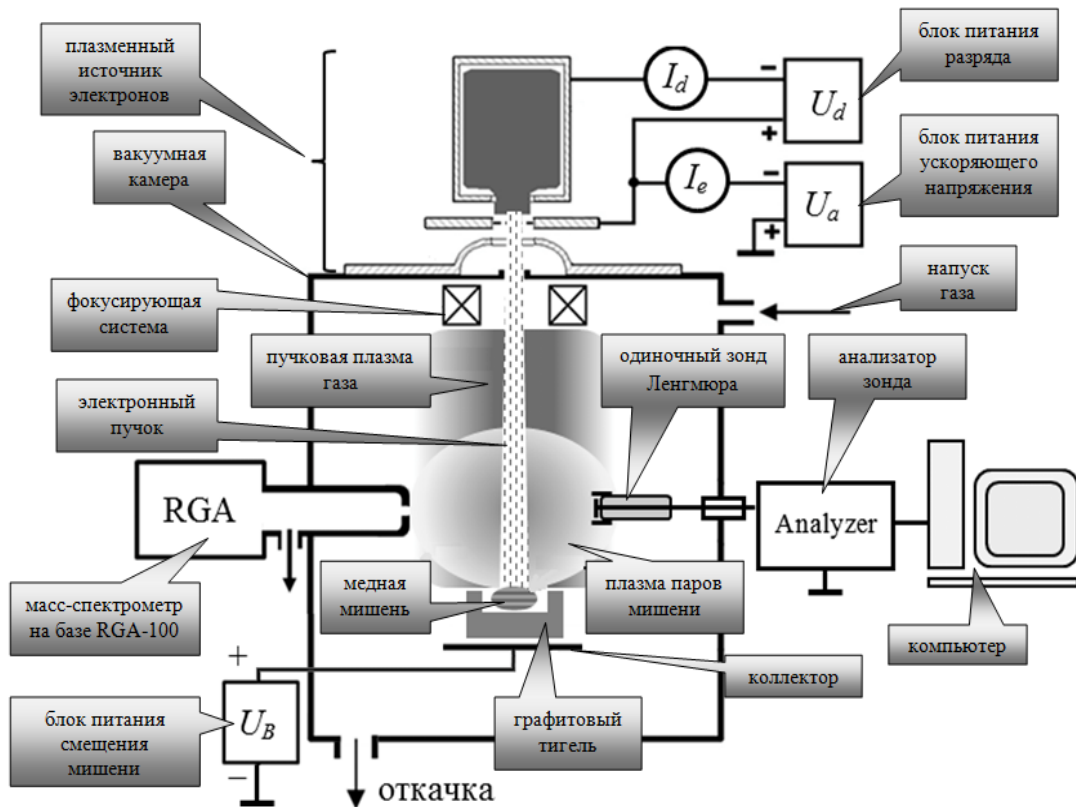


Рисунок 3.1 – Схема эксперимента для исследования процессов испарения металла электронным пучком в форвакуумной области давлений

Электронный пучок транспортировался через пространство вакуумной камеры, в которую напускался гелий до давления 1–12 Па. Медная мишень размещалась в графитовом тигле, конструкция которого позволяла как перемещать мишень под пучок для ее испарения, так и убирать ее из-под пучка. Пучок осуществлял нагрев материала мишени, испарение и ионизацию его паров. Коллектор пучка представлял собой массивный стальной диск диаметром 50 мм, на котором располагался тигель. При попадании пучка на коллектор испарение его материала не происходило, а тепло из области воздействия пучка отводилось за счет теплопроводности материала коллектора

и его водяного охлаждения. Масс-зарядовый спектр при испарении меди, представленный в качестве примера на рисунке 3.2 [327], показывает наличие в плазме как ионов гелия и остаточной атмосферы ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{N}^+$ ), так и ионов материала испаряемой мишени – меди.

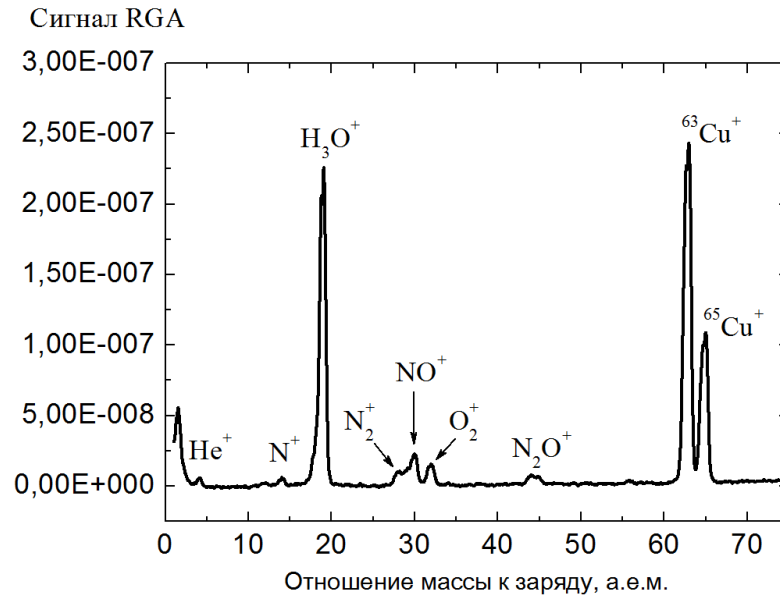


Рисунок 3.2 – Масс-зарядовый спектр ионов плазмы при испарении меди в гелии: давление 7 Па, энергия электронов 10 кэВ,  $I_e = 100$  мА

Экспериментальные зависимости параметров пучковой плазмы от давления гелия при испарении меди приведены на рисунках 3.3 и 3.4 [328].

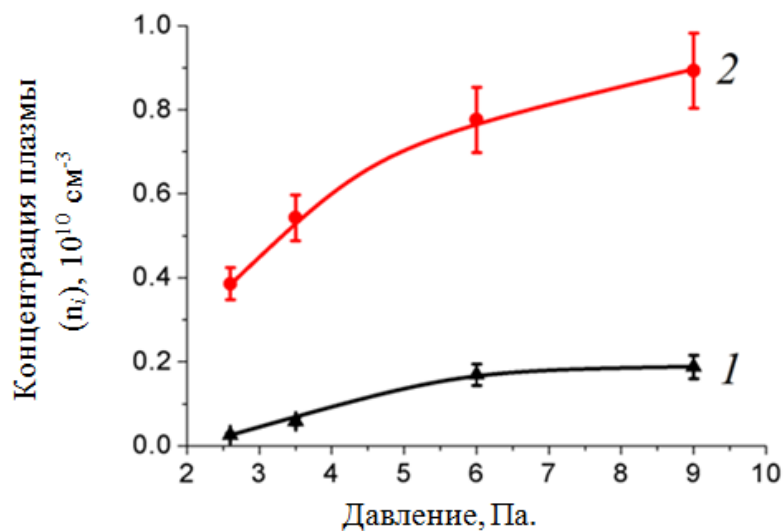


Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации пучковой плазмы от давления газа в отсутствие (1) и при электронно-лучевом испарении меди (2). Ток пучка 65 мА, энергия электронов 9 кэВ



Из зависимостей на рисунке 3.3 следует, что концентрация плазмы увеличивается с повышением давления газа и при достижении режима испарения меди. Вместе с тем значительного изменения температуры электронов плазмы с ростом давления газа зарегистрировано не было. При неизменном давлении гелия и постоянном токе пучка с увеличением его энергии при приеме пучка на поверхность коллектора параметры плазмы изменялись слабо (рисунок 3.4, кривые 1). Однако при размещении мишени из меди под пучком по мере увеличения энергии электронов пучка и соответственно скорости испарения материала мишени происходил заметный рост концентрации плазмы (рисунок 3.4, б, кривая 2) [328]. При этом наблюдалась немонотонная зависимость температуры электронов плазмы от ускоряющего напряжения (рисунок 3.4, а, кривая 2).

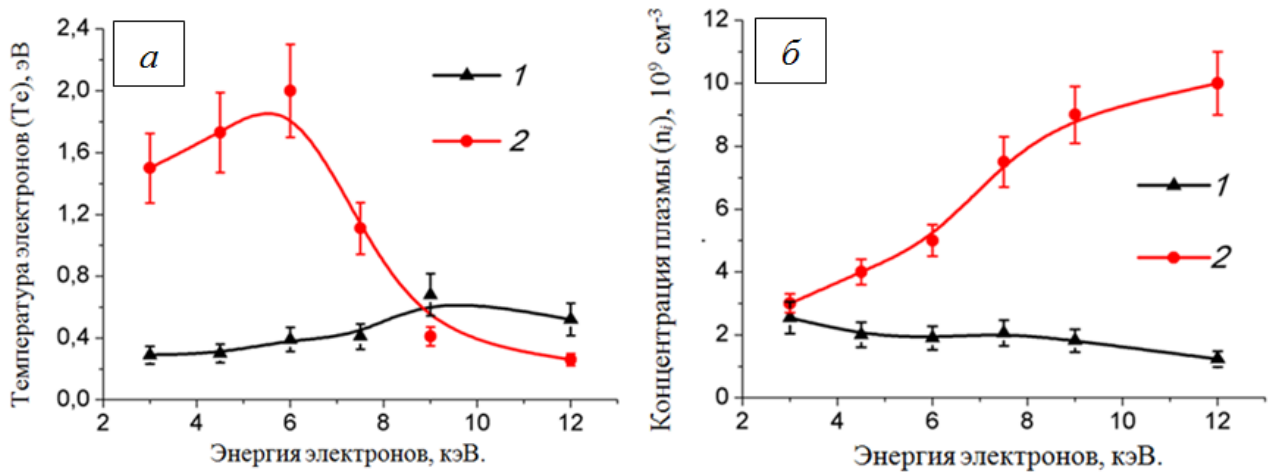


Рисунок 3.4 – Температура электронов (а) и концентрация (б) пучковой плазмы в зависимости от энергии электронов в отсутствие (1) и при электронно-лучевом испарении меди (2). Давление газа 6 Па, ток пучка 65 мА

Причина роста концентрации плазмы с увеличением давления газа или потока паров меди связана с повышением выхода ионизации нейтралов пучковыми электронами, в то время как повышение температуры электронного компонента плазмы с последующим ее спадом (см. рисунок 3.4, а, кривая 2) при появлении в области ее генерации паров меди требует объяснений. Известно, что температура электронов в плазме тлеющего [329] и дугового [330] разрядов ниже для газов и металлов с меньшими значениями потенциалов ионизации. Это связано с установлением температуры электронов, необходимой для обеспечения требуемой скорости ионизации

и поддержания устойчивости разряда. Однако при генерации плазмы ускоренным пучком электронов механизм установления температуры электронов несколько другой. Быстрые электроны затрачивают часть энергии на ионизацию нейтралов, а часть ее расходуется на сообщение вторичным (плазменным) электронам кинетической энергии, которая в конечном счете и определяет их температуру [331]. Поскольку энергия ионизации  $eU_i$  для гелия равна 24,5 эВ, а для меди – 7,72 эВ, появление паров меди приводит к «охлаждению» электронов плазмы и снижению их температуры. Более детальное изучение влияния паров меди на параметры пучковой плазмы потребовало проведения численных расчетов, результаты которых представлены ниже.

### 3.1.2 Влияние паров металла на параметры плазмы

Для численной оценки влияния процессов испарения металла на параметры пучковой плазмы рассмотрим модель на основе балансовых уравнений. В модели принимались следующие допущения. Однородный по сечению непрерывный пучок электронов с током  $I_b$  и энергией  $U_a$  распространяется в заземленной металлической камере длиной  $l$  в гелии при давлении  $p$ . Пучок испаряет медную мишень и генерирует плазму гелия и меди. Ионы покидают плазму с её поверхности площадью  $S$ . Считалось, что концентрация  $n_{\text{He}}$  атомов гелия определяется давлением газа, а концентрация испаренных атомов меди  $n_{\text{Cu}}$  зависит от плотности мощности пучка и изменяется от 1 до 90 % от  $n_{\text{He}}$ . Пучок передает плазменным электронам энергию, которая оценивалась как  $I_b U_a \left[ 1 - \exp\left(-\frac{l}{\lambda_{Rb}}\right) \right]$ , где  $\lambda_{Rb}$  – длина релаксации энергии пучка в смеси атомов гелия и меди, зависящая от длин релаксации энергии  $\lambda_{R\text{He}}$ ,  $\lambda_{R\text{Cu}}$  в каждом из компонентов в отдельности:

$$\lambda_{Rb} = \lambda_{R\text{He}} \lambda_{R\text{Cu}} / (\lambda_{R\text{He}} + \lambda_{R\text{Cu}}), \quad \lambda_{R\alpha} = \frac{E^2}{4\pi n_{\alpha} Z_{\alpha} q^4} \left( \ln \frac{E}{Z_{\alpha} \cdot 10\text{eV}} \right)^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $E$  – энергия пучка, эВ;  $\lambda_{R\alpha}$  – длина релаксации энергии пучка в нейтралах типа  $\alpha$  (He или Cu);  $n_{\alpha}$ ,  $Z_{\alpha}$  – концентрация и заряд ядра нейтралов типа  $\alpha$ ;  $q$  – заряд электрона в СГС. Считалось, что энергия, уносимая из плазмы потоком плазменных электронов на стенки, составляет величину  $2kT_e n_e \sqrt{8kT_e / \pi m_e} \exp(e\phi / kT_e) S$ . Потенциал плазмы  $\phi$

оценивался по формуле  $e\phi = -kT_e \ln\left(0,4\sqrt{\pi m_e (M_{\text{He}} + M_{\text{Cu}})}/4M_{\text{He}}M_{\text{Cu}}\right)$ . Таким образом, уравнение баланса энергий принимает вид

$$I_b U_a \left[1 - \exp(l/\lambda_{Rb})\right] = 0,4en_{i\text{He}}\sqrt{2kT_e/M_{\text{He}}}(U_{i\text{He}} + \phi)S + \\ + 0,4en_{i\text{Cu}}\sqrt{2kT_e/M_{\text{Cu}}}(U_{i\text{Cu}} + \phi)S + 2kT_en_e\sqrt{8kT_e/\pi m_e} \exp(-e\phi/kT_e)S, \quad (3.2)$$

где  $e$ ,  $m_e$  – соответственно заряд и масса электрона;  $k$  – постоянная Больцмана.

Поскольку в плазме присутствовали только однозарядные ионы гелия и меди (см. рисунок 3.2), для определения концентрации плазмы  $n_i$  воспользуемся условием квазинейтральности плазмы в виде  $n_i = n_e = n_{i\text{He}} + n_{i\text{Cu}}$ , а также уравнениями баланса ионов каждого типа  $\alpha$ :

$$0,4n_{i\alpha}\sqrt{2kT_e/M_{\alpha}}S/n_{\alpha} = n_b\sigma_{i\alpha}\sqrt{2eU_a/m_e}Sl + \\ + \beta_{i\alpha}n_eSl\sqrt{8kT_e/\pi m_e}(U_{i\alpha} + 2kT_e/e)\exp(-eU_{i\alpha}/kT_e), \quad (3.3)$$

где  $n_b$  – концентрация пучковых электронов;  $\sigma_{i\alpha}$  – сечение ионизации ( $0,055 \text{ \AA}^2$  для He [332],  $0,3 \text{ \AA}^2$  для Cu [333]);  $\beta_{i\alpha}$  – константа аппроксимации. Левая часть уравнения баланса ионов описывает боровский ток ионов на стенки, а два правых члена – генерацию ионов соответствующего типа пучковыми и плазменными электронами. Представленные выражения образуют систему балансовых уравнений, которая решалась методом последовательных приближений. Результаты расчетов приведены на рисунке 3.5 [328].

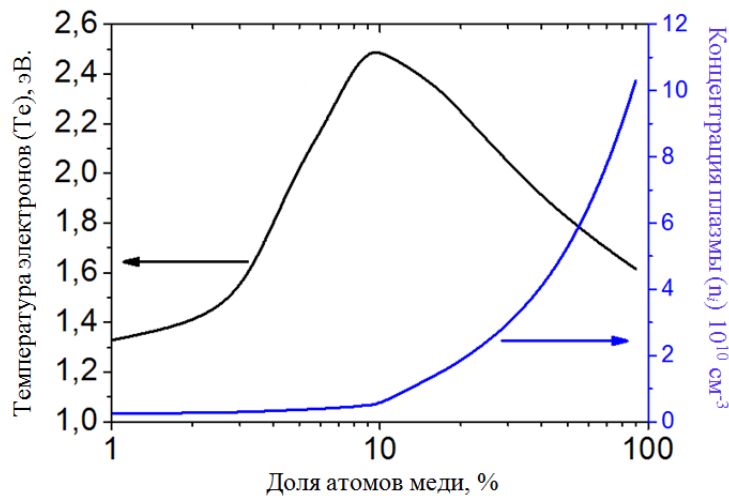


Рисунок 3.5 – Температура электронов и концентрация плазмы гелия и меди при давлении гелия 6 Па в зависимости от доли атомов меди в составе нейтрального компонента плазмообразующей среды

Из зависимостей на рисунке 3.5 следует, что с повышением доли атомов меди от 1 до 10 % температура электронов  $T_e$  возрастает. Этот рост связан с увеличением энерговклада пучка в образование плазмы и с небольшим уносом энергии ионами меди вследствие их относительно невысокой концентрации. Однако при дальнейшем повышении доли атомов меди с 10 до 90 %  $T_e$  перестает расти и начинает снижаться, что объясняется повышением доли уносимой из плазмы энергии ионами меди. Концентрация плазмы монотонно возрастает с увеличением доли атомов меди, поскольку растет число ионизуемых пучком атомов металла. Результаты расчетов качественно совпадают с экспериментальными результатами, представленными на рисунке 3.4, и объясняют немонотонную зависимость температуры электронов плазмы от энергии электронов пучка.

Таким образом, при электронно-лучевой генерации многокомпонентной плазмы с поступлением в плазмообразующую среду, состоящую из газа и атомов испаряемого электронным пучком металла, возрастает доля энергии, передаваемой пучком в плазму вследствие увеличения числа актов ионизации, и увеличивается кинетическая энергия вторичных электронов. Это может приводить к повышению температуры электронов в плазме вследствие, с одной стороны, повышения энерговклада пучка, с другой – увеличения кинетической энергии вторичных электронов в результате снижения потерь на ионизацию из-за присутствия атомов металла с более низким потенциалом ионизации. С дальнейшим повышением доли ионов металла в плазме температура электронов понижается, так как увеличивается унос энергии из плазмы ионами металла.

### **3.1.3 Масс-зарядовый состав плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени**

При проведении этих исследований давление в камере поддерживалось на уровне 2,5 Па. Генерация плазмы происходила при распространении ускоренного до энергий 3–7 кэВ электронного пучка с током  $I_e = 80–100$  мА и диаметром 8–10 мм (рисунок 3.6). Часть пучка электронов попадала на танталовый тигель в виде полого цилиндра с выходным отверстием диаметром 1 мм в его торце, обращенным к оси пучка (см. патент № 153376 в приложении). В полость тигля помещался фрагмент металла – Mg или Zn, который являлся источником атомарных паров. При нагревании тигля электронным

пучком металл внутри плавился, испарялся и поступал в объем камеры через отверстие в тигле [334].

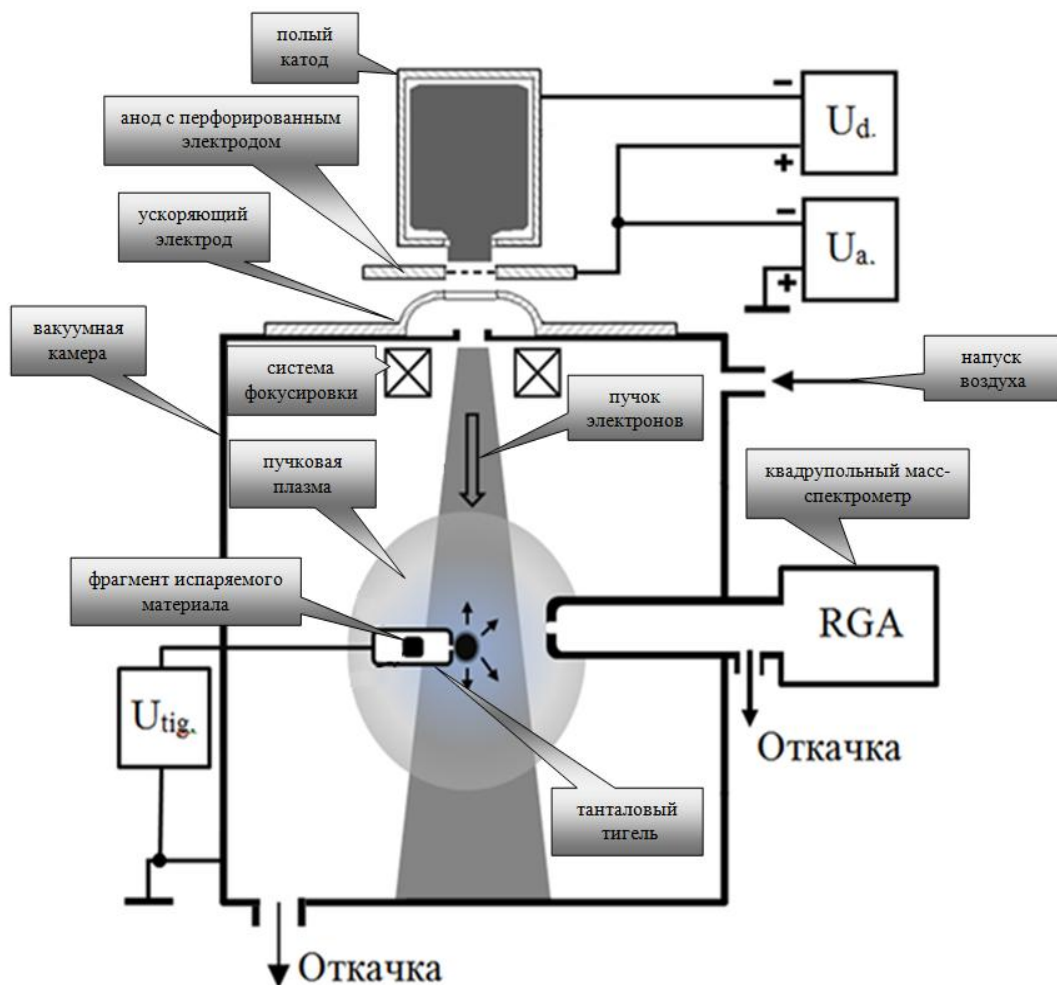


Рисунок 3.6 – Схема эксперимента для изучения процесса генерации плазмы при испарении магния и цинка электронным пучком в форвакуумной области давлений

Пары металла, выходящие из отверстия, ионизовались электронами пучка. Входное отверстие масс-спектрометра на основе RGA-100 находилось на расстоянии 6 см от выходного отверстия тигля. Входное отверстие спектрометра и выходное отверстие тигля были смещены друг относительно друга по оси на 1 см для предотвращения прямого попадания потока нейтральных атомов металла из тигля в масс-спектрометр.

Примеры полученных спектров ионов магния и цинка представлены на рисунке 3.7 [336]. Обращает на себя внимание, что сигнал спектрометра для ионов металла превышает сигнал ионов газа. Это означает, что, по крайней мере, в условиях эксперимента на расстоянии 6 см от выходного отверстия тигля концентрация ионов

испаряемого металла в плазме пучка выше, чем концентрация ионов газа. Следует отметить, что изотопный состав ионов магния и цинка в плазме соответствует естественному распространению изотопов этих металлов в природе. Измеренный по высоте пиков спектров изотопный состав ионов металлов и их распределение в природе приведены в таблице 3.1 [335].

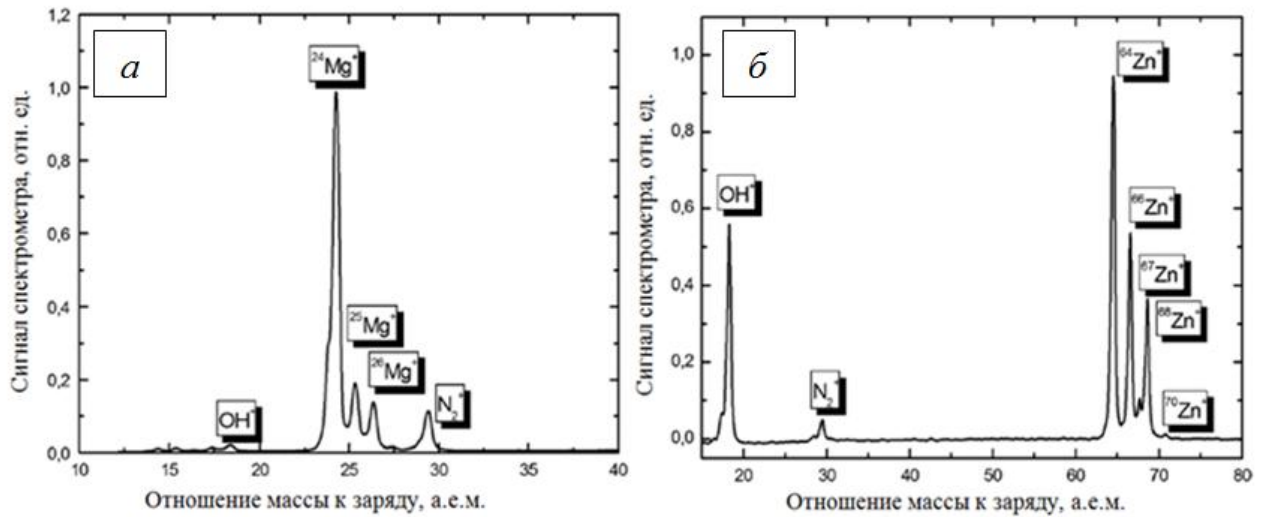


Рисунок 3.7 – Масс-зарядовый спектр ионов, извлекаемых из газометаллической плазмы при испарении магния (а) и цинка (б). Параметры эксперимента:

$$I_d = 390 \text{ мА}, U_d = 770 \text{ В}, U_a = 6 \text{ кВ}, I_e = 40 \text{ мА}, \text{воздух}$$

Таблица 3.1 – Изотопный состав ионов металлов

Изотоп	В плазме, %	В природе, %
$^{24}\text{Mg}$	75	78
$^{25}\text{Mg}$	13	11
$^{26}\text{Mg}$	12	11
$^{64}\text{Zn}$	48	48,6
$^{66}\text{Zn}$	27,5	28
$^{67}\text{Zn}$	5	4
$^{68}\text{Zn}$	19	19
$^{70}\text{Zn}$	0,5	0,4

Из представленных на рисунке 3.7 и в таблице 3.1 результатов исследований видно, что в пучковой плазме присутствуют все стабильные изотопы цинка и магния. Отклонение измеренного в эксперименте изотопного состава ионов металлов от

природного распределения изотопов для ионов магния составляет 3 %, а для ионов цинка – 1 %, что может быть связано с индивидуальными особенностями материала, определяемыми местом его добычи.

### 3.1.4 Генерация пучковой плазмы в форвакуумной области давлений при испарении металлической мишени в среде активных газов

Экспериментальные исследования процесса электронно-лучевого испарения металлической мишени в форвакуумной области давлений проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 3.8.

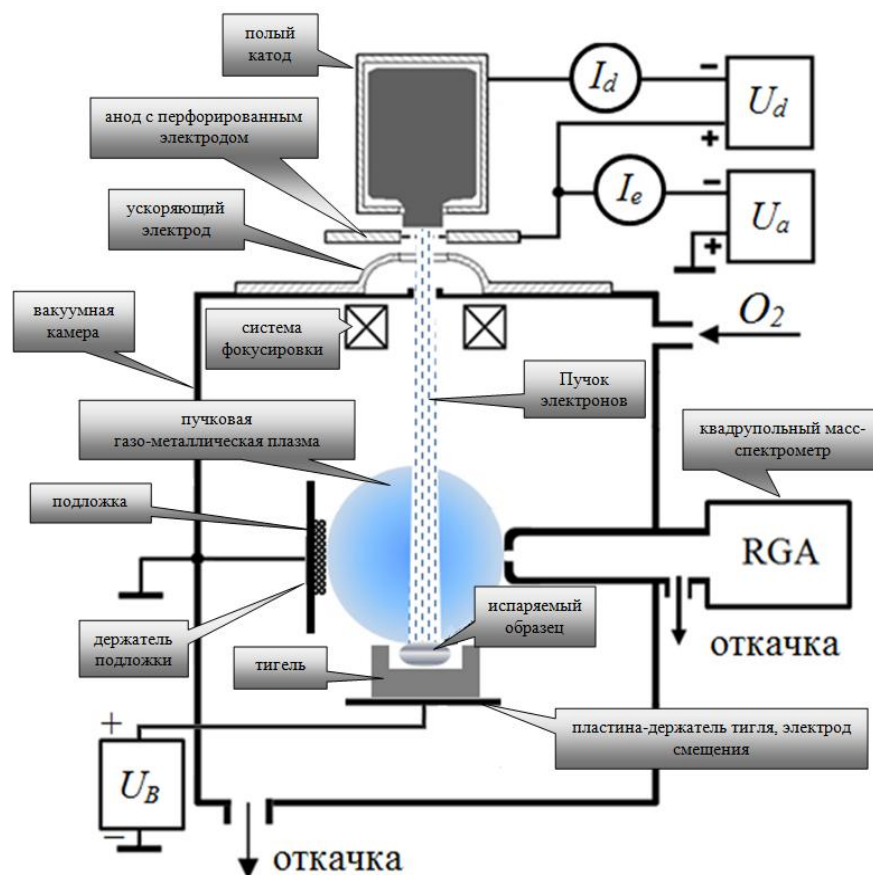


Рисунок 3.8 – Схема эксперимента для изучения процессов электронно-лучевого испарения металлической мишени в форвакуумной области давлений

Камера предварительно откачивалась до предельного вакуума 1 Па, а затем «промывалась» кислородом в течение 30 мин. Диапазон давлений в камере при проведении экспериментов обеспечивался регулированием скорости напуска кислорода и варьировался от 2 до 10 Па. Электронный пучок с током 100 мА и энергией 15 кэВ

фокусировался до диаметра 5 мм, нагревал, плавил и испарял фрагмент металла (в данном случае Mg или Al), помещенный в графитовый тигель (см. рисунок 3.8). Испаренные и ионизованные электронным пучком атомы металла и молекулы кислорода формировали газометаллическую плазму, ионы которой попадали на кремниевую прямоугольную подложку площадью  $1 \text{ см}^2$ . Подложка была закреплена на заземленном держателе и размещалась параллельно оси пучка на расстоянии 3 см от нее и 3 см от верхней грани тигля. Энергия ионов, падающих на подложку, регулировалась напряжением смещения  $U_B$  величиной до  $-30 \text{ В}$ , подаваемым на держатель тигля диаметром 8 см. Ток пучка определялся током разряда  $I_d$ , имеющим величину порядка  $0,2\text{--}0,5 \text{ А}$  при напряжении горения порядка  $300\text{--}500 \text{ В}$ . Величина тока пучка оценивалась по току  $I_e$  в цепи источника ускоряющего напряжения  $U_a$ . Входная апертура квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 располагалась на уровне подложки в 3 см от оси пучка.

На рисунках 3.9 и 3.10 [337] представлены зависимости долей ионов магния и кислорода в пучковой плазме от тока и энергии электронного пучка. Как следует из полученных зависимостей, доля ионов металла  $f(\text{Mg})$  в пучковой плазме возрастает с увеличением тока и повышением энергии электронного пучка.

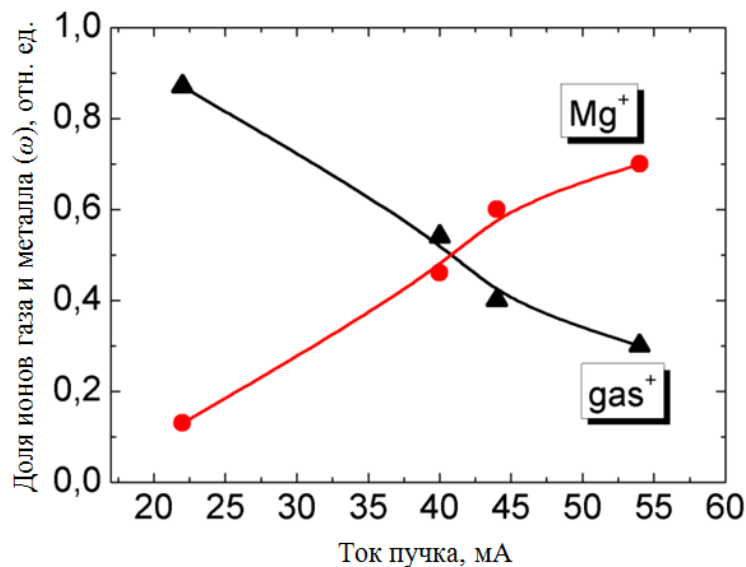


Рисунок 3.9 – Доля ионов газа и металла в плазме в зависимости от тока пучка  $I_b$  при  $U_a = 10 \text{ кВ}$ , давление кислорода  $5 \text{ Па}$ , испаряемый металл – магний

На рисунке 3.11 [337] приведены типичные спектры масс-зарядового состава ионов плазмы при испарении алюминия и магния в атмосфере кислорода. Здесь же показано



долевое соотношение для каждого типа ионов плазмы, рассчитанное на основе измеренных спектров.

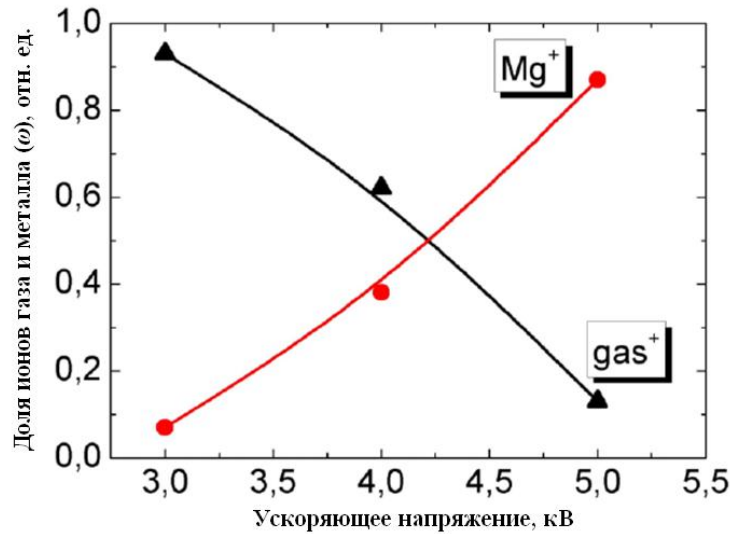


Рисунок 3.10 – Доля ионов газа и металла в плазме в зависимости от ускоряющего напряжения  $U_a$  при  $I_b = 11$  мА, давление кислорода 5 Па, испаряемый металл – магний

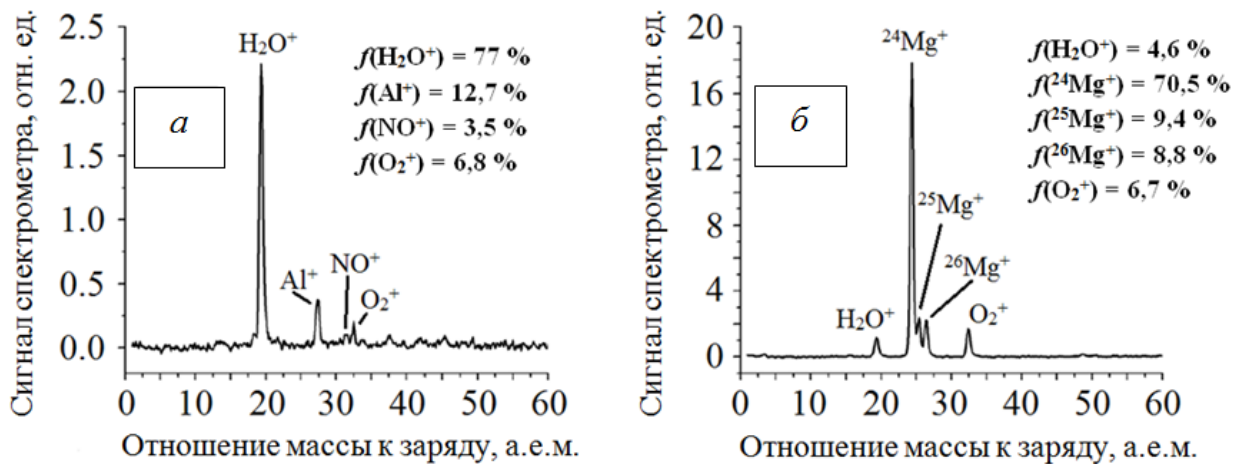


Рисунок 3.11 – Масс-зарядовые спектры плазмы и долевое содержание ионов металлов и газов при испарении алюминия (а) и магния (б) в атмосфере кислорода при давлении 3,5 Па. Ток пучка 25 мА, энергия пучка 7 кэВ

На основе представленных на рисунке 3.11 результатов можно предположить, что при одной и той же мощности электронного пучка долевое содержание ионов того или иного металла в пучковой плазме определяется теплофизическими характеристиками материала испаряемой мишени, такими как температура кипения и удельная теплота парообразования. Для алюминия эти величины равны соответственно 2518 °С и

284,1 кДж/моль, тогда как для магния они намного меньше – 1089 °С и 131,8 кДж/моль [338]. Именно поэтому интенсивность испарения алюминия меньше и долевое содержание его ионов в плазме значительно ниже, чем ионов магния.

### 3.1.5 Оценка долевого соотношения ионов газа и металла в потоке из плазмы на подложку

Проведем оценки долевого соотношения в потоке из плазмы на подложку ионов газа и металла. Примем пучок однородным, имеющим площадь поперечного сечения  $A_b$ , ток  $I_b$  и энергию  $U_a$ . В камеру до давления  $p_g$  напускается кислород. В результате электронно-лучевого испарения металлической мишени в камеру поступают атомы металла, создающие парциальное давление  $p_m$ . Полное давление считаем равным сумме парциальных давлений, создаваемых атомами напускаемого газа и парами металла:  $p = p_g + p_m$ . Будем также считать, что интенсивность испарения материала мишени  $w$  пропорциональна плотности мощности пучка. Массовые доли ионов металла  $f_m$  и газа  $f_g$  в плазме определяются как

$$f_m(p, w) = \frac{p_m}{p} = \frac{(aw + b)}{p}, \quad f_g = 1 - f_m, \quad (3.4)$$

где  $a$ ,  $b$  – постоянные коэффициенты аппроксимации, причем  $b$  – отрицательная константа, имеющая смысл пороговой мощности.

Допускаем, что вклад в ионизацию молекул кислорода и испаренных атомов металла вносят электроны пучка и плазменные электроны из «максвелловского хвоста» распределения по энергиям. Считаем, что электроны в плазме имеют температуру порядка 1 эВ [339]. Плазма распространяется в радиальном направлении в результате амбиполярной диффузии, а монотонный спад её концентрации по радиусу можно описать функцией Бесселя 1-го рода. Радиальное распределение концентрации ионов типа  $\alpha$  ( $O_2^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$ ) от оси пучка до поверхности подложки, расположенной на расстоянии  $R_s$  от оси пучка, определяется выражением

$$n_\alpha(r) = n_{0\alpha} J_0 \left[ (2,405r) / R_{ch} \right], \quad (3.5)$$

где  $n_{0\alpha}$  – концентрация ионов типа  $\alpha$  на оси пучка;  $J_0$  – функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка;  $r$  – радиальная координата;  $R_{ch}$  – расстояние от оси пучка до стенки камеры, где концентрация плазмы равна нулю.

Величину  $n_{0\alpha}$  можно оценить, приравняв скорость генерации ионов под воздействием пучковых и плазменных электронов к току ионов с границы плазмы, определяемому формулой Бома

$$z_{ib\alpha} A_b + \langle z_{ip\alpha} \rangle \pi R_s^2 = 0,4en_i (R_s) \sqrt{2kT_e/M_{i\alpha}} 2\pi R_s, \quad (3.6)$$

где  $z_{ib\alpha}$  – выход ионов типа  $\alpha$  под действием быстрых электронов пучка [340],  $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\langle z_{ip\alpha} \rangle$  – радиально-усредненный выход ионизации плазменными электронами [340];  $R_s$  – расстояние от оси пучка до образца;  $M_{i\alpha}$  – масса иона сорта  $\alpha$ .

С учетом формул (3.5) и (3.6) можно получить выражение для концентрации ионов типа  $\alpha$  на оси пучка:

$$n_{0i} = \frac{n_b \sqrt{2eU_a/m_e} n_{n\alpha} \sigma_{i\alpha} A_b}{J_0 [(2,405R_s)/R_{ch}] \cdot 0,4 \sqrt{2kT_e/M_{i\alpha}} \cdot 2\pi R_s - \frac{(1 + J_0(2,405R_s)/R_{ch})}{2}} v_i \pi R_s^2, \quad (3.7)$$

где  $n_b$  – концентрация пучковых электронов;  $n_{n\alpha}$  – концентрация нейтралов типа  $\alpha$ ;  $\sigma_{i\alpha}$  – их сечения ионизации [340];  $v_i$  – частота ионизации частиц типа  $\alpha$  плазменными электронами [340]. На рисунке 3.12 [337] приведены расчетные распределения концентрации ионов различных типов по радиусу от оси при различных давлениях газа в камере.

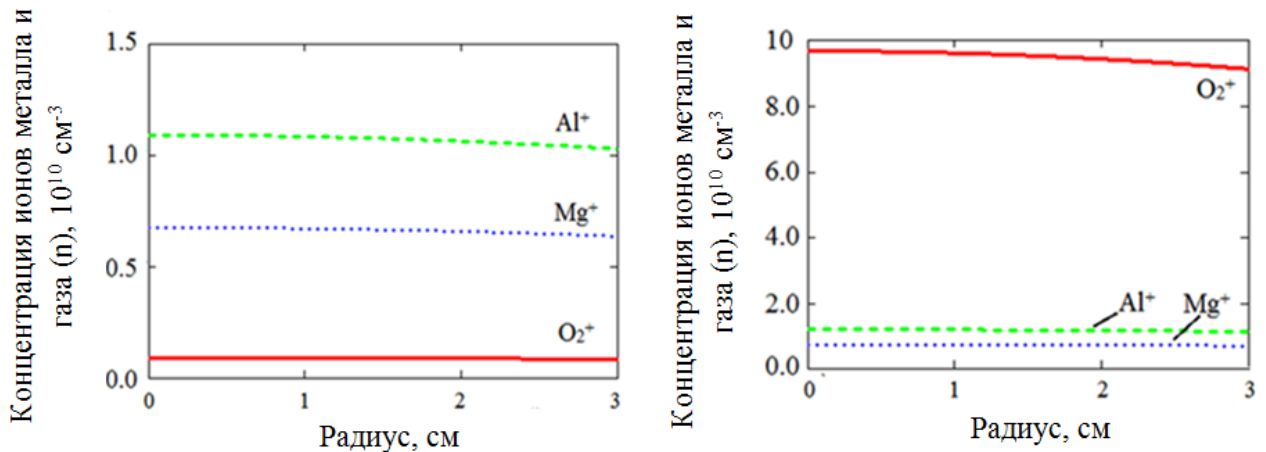


Рисунок 3.12 – Расчетное распределение концентрации ионов металла и газа по радиусу. Давление 1 Па (слева) и 10 Па (справа), плотность мощности электронного пучка на мишень 0,5 кВт/см<sup>2</sup>

Оценки показывают, что на расстоянии порядка 3–5 см от оси пучка концентрации ионов газа и металла снижаются незначительно. Абсолютные величины концентраций

газового и металлического компонентов плазмы зависят от концентрации нейтральных частиц газа и металла в камере, а также от величины сечения и потенциала ионизации. По результатам экспериментов (см. рисунки 3.9 и 3.10) и численного моделирования (см. рисунок 3.12) можно заключить, что доли ионов газа и металла могут независимо регулироваться как интенсивностью испарения материала мишени, то есть параметрами пучка электронов, так и величиной давления напускаемого газа.

### **3.2 Электронно-лучевое испарение керамических мишеней**

Электронно-лучевое испарение керамики в форвакуумной области давлений (1–100 Па), реализуемое с использованием форвакуумных плазменных источников электронов, представляет собой один из перспективных методов создания керамических покрытий на поверхности деталей и устройств. Характерные скорости нанесения покрытий достигают десятков микрон в минуту, что обеспечивает высокую эффективность этого процесса. Для реализации электронно-лучевого нанесения керамических покрытий на поверхность необходимо определить, на какой именно стадии нагрева керамики электронным пучком (плавления или интенсивного испарения и кипения) происходит испарение всех компонентов материала, достаточное для синтеза керамического покрытия.

#### **3.2.1 Исследование процессов электронно-лучевого испарения керамических мишеней в форвакуумной области давлений**

Схема эксперимента для изучения процесса испарения керамической мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений представлена на рисунке 3.13. В эксперименте электронный пучок с током до 100 мА и энергией  $eU_{acc}$  до 20 кэВ фокусировался до диаметра 4 мм магнитной системой. Для испарения алюмооксидной керамики куб с гранью 1 см помещался в танталовый тигель. Поверхность керамики в тигле нагревалась электронным пучком, а тигель служил для локализации расплава керамики в вакуумной камере. Следует отметить, что для испарения алюмооксидной керамики, в принципе, можно электронным пучком нагревать до температуры плавления керамики весь тигель. Однако эффективность при этом будет существенно

ниже вследствие увеличения потерь на излучение с поверхности тигля. Кроме того, многие керамические материалы имеют температуру плавления выше температуры плавления тугоплавких металлов, например керамика на основе карбида гафния имеет температуру плавления 3900 °С.

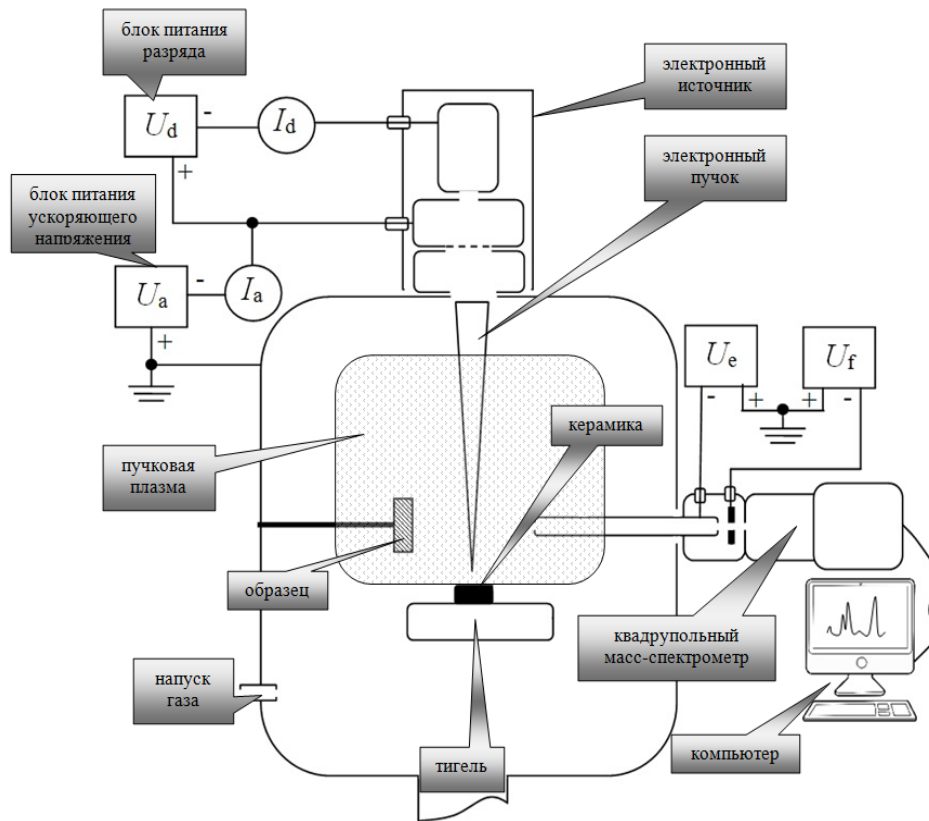


Рисунок 3.13 – Схема эксперимента для изучения процессов испарения керамической мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений

Электронный пучок транспортировался при давлении 5 Па и создавал плотную пучковую плазму. Испаренный с поверхности керамической мишени материал осаждался на подложки, формируя покрытие [341]. Материалом подложек служили титановые диски диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Фотография и результаты элементного анализа исходной алюмооксидной керамики представлены на рисунке 3.14.

Видно, что, кроме алюминия и кислорода, керамика содержит примеси натрия, азота, железа, кремния и углерода. Измерения масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы показали, что при нагреве керамической мишени электронным пучком вблизи нее образуется плазма, содержащая наряду с ионами газовой атмосферы ионы

продуктов испаренного материала. При этом доля ионов материала мишени напрямую зависит от мощности электронного пучка, нагревающего керамическую мишень [341].

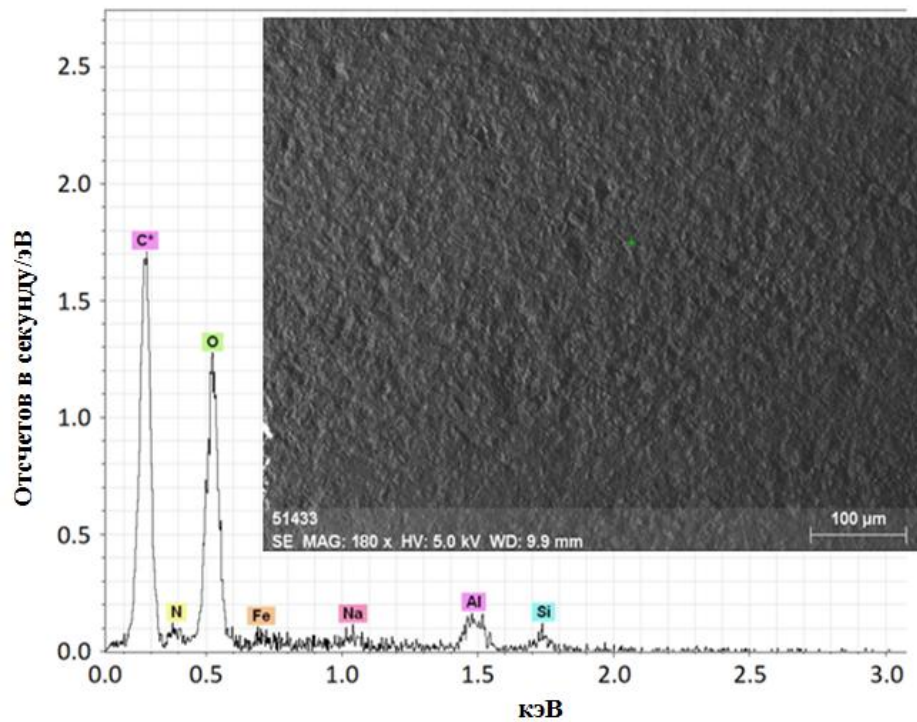


Рисунок 3.14 – Элементный состав и микрофотография исходной алюмооксидной керамики

Как следует из анализа спектров масс-зарядового состава плазмы (рисунок 3.15) [341], в начальный момент разогрева керамики электронным пучком при его мощности 0,3 кВт (рисунок 3.15,а) в пучковой плазме присутствуют в основном ионы остаточной атмосферы и рабочего газа, а также его соединений: воды, атомарного и молекулярного кислорода, окиси и двуокиси азота.

При увеличении мощности пучка до 0,5 кВт (рисунок 3.15,б) в спектре начинают появляться ионы легкоплавких и легко ионизируемых атомов натрия и его оксидов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaO}^+$ ,  $\text{NaO}_2^+$ . При дальнейшем увеличении мощности пучка до 0,85 кВт происходит плавление керамического образца, наблюдаемое визуально. При такой мощности электронного пучка ионный состав плазмы кардинально изменяется. В сущности, происходит формирование «керамической» плазмы (рисунок 3.15,в), выражающееся в росте амплитуд пиков натрия и его оксидов и появлении в ионном спектре алюминия, оксидов алюминия и кремния, а также ионов  $\text{AlSiO}^+$ . При достижении мощности пучка

0,9 кВт (рисунок 3.15,з) в спектрах регистрируется резкий рост пиков ионов элементов, содержащихся в керамике.

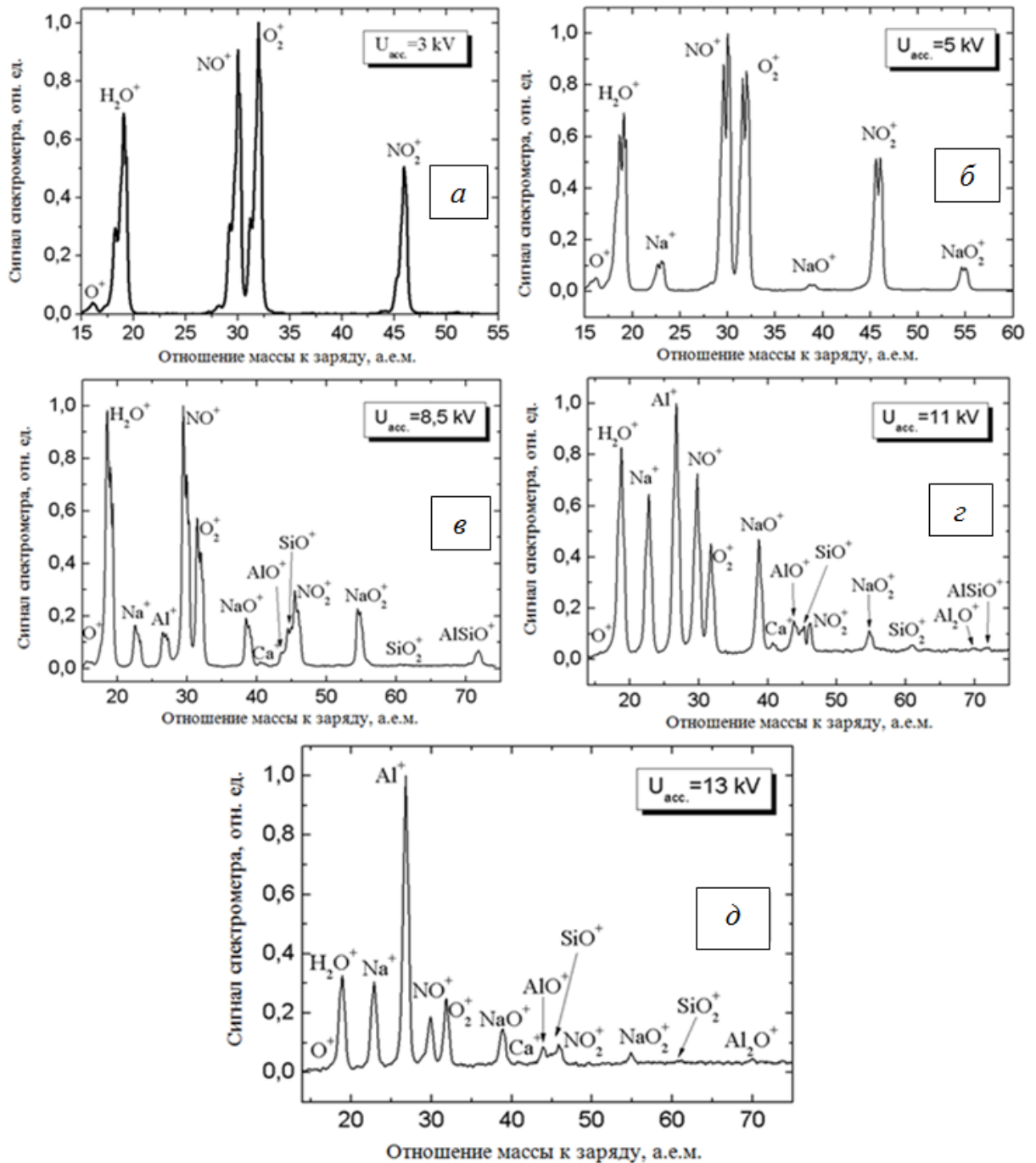


Рисунок 3.15 – Ионный состав пучковой плазмы на разных стадиях облучения керамической мишени: *а* – в процессе умеренного нагрева керамики пучком с низкой энергией (мощность пучка 0,3 кВт, ток пучка 100 мА); *б, в* – масс-спектры в начале испарения (мощность пучка 0,5 кВт, ток пучка 100 мА) и при умеренном испарении керамики (мощность пучка 0,85 кВт, ток пучка 100 мА) соответственно; *г, д* – масс-спектры при интенсивном испарении керамики (мощности пучка 0,9 кВт при токе пучка 82 мА и 1 кВт при 77 мА соответственно)

Визуально этот процесс сопровождается ярким свечением керамического образца. С этого значения мощности пучка ионы «керамической» плазмы начинают преобладать над ионами «газовой» плазмы. При мощности пучка выше 1 кВт в спектрах доминируют пики ионов алюминия (рисунок 3.15,д) [341].

Данный факт однозначно свидетельствует об эффективном испарении керамики и образовании пучковой «керамической» плазмы. Элементный состав осажденного на подложке покрытия (рисунок 3.16) качественно не отличается от состава исходной керамики (см. рисунок 3.14).

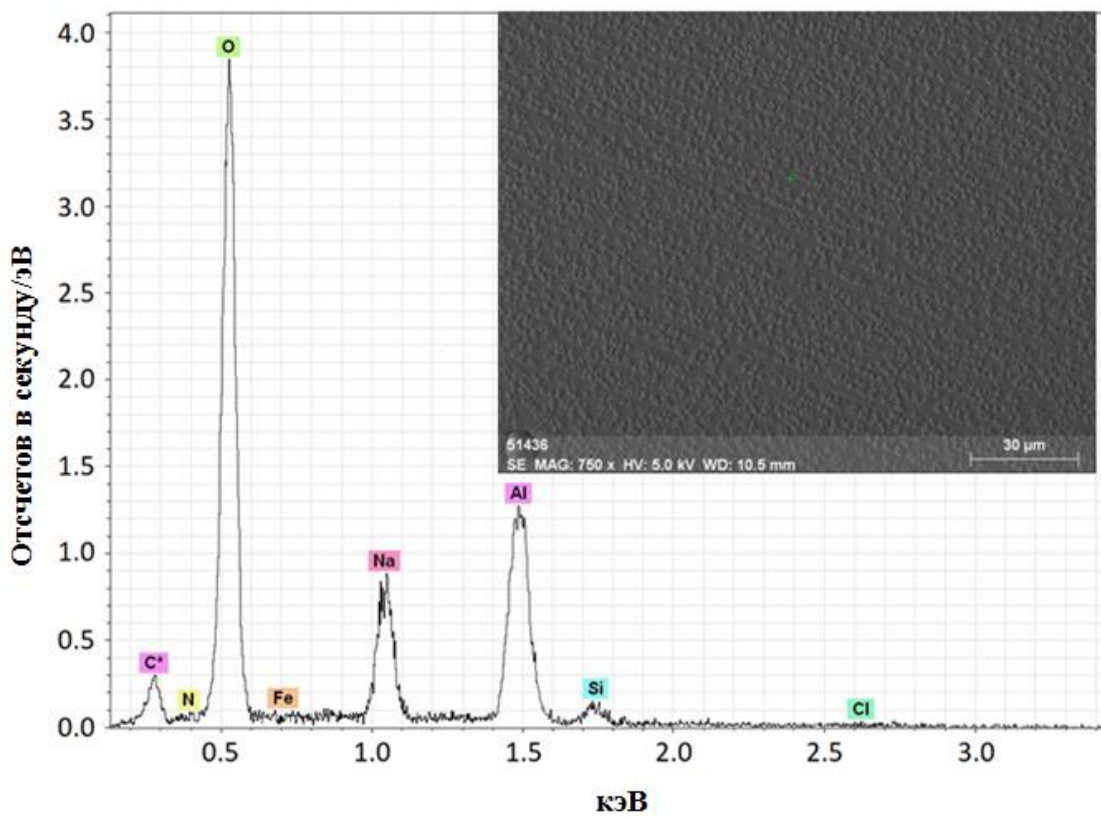


Рисунок 3.16 – Элементный состав и микрофотография осажденного керамического покрытия на титановой подложке

Результаты электронной микроскопии (см. рисунки 3.14, 3.16) коррелируют с результатами масс-спектрометрии (см. рисунок 3.15).



### 3.2.2 Моделирование процесса электроно-лучевого нагрева керамики в форвакуумной области давлений

Рассмотрим процесс нагрева электронным пучком кубической мишени с гранью  $a = 1$  см (рисунок 3.17) [341]. Центр верхней грани мишени нагревается непрерывным электронным пучком диаметром  $d_b = 5$  мм с током  $I_b$  и энергией  $eU_{acc}$ . С позиции моделирования процесса испарения керамики и осаждения из пара покрытий наиболее интересным представляется диапазон температур мишени, близкий к температуре плавления алюмооксидной керамики ( $T_{melt} = 2316$  К [342]).

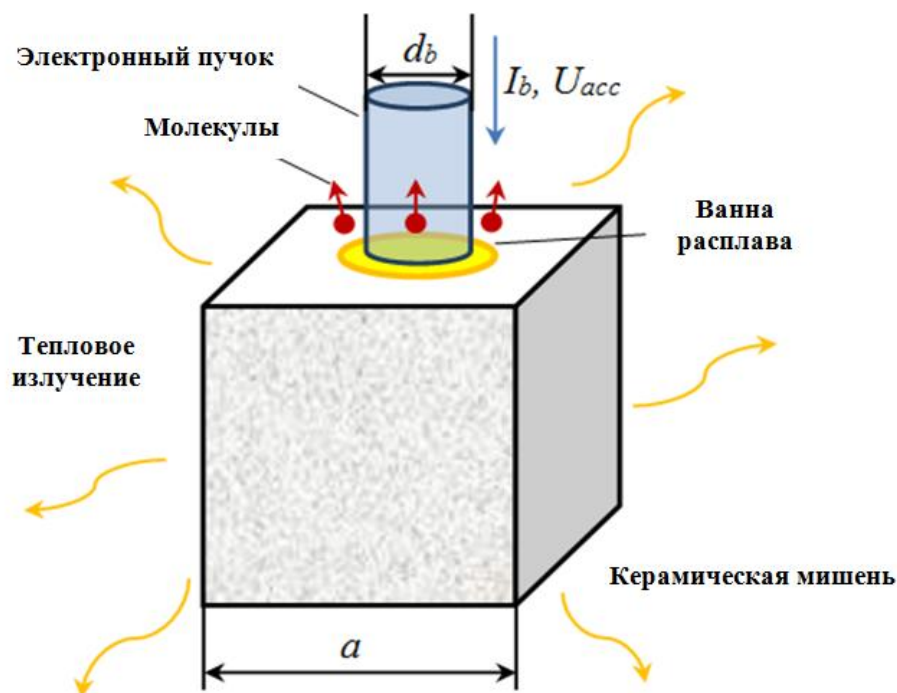


Рисунок 3.17 – Схематическое изображение нагреваемой керамической мишени

Согласно оценкам при таких высоких температурах тепловое излучение становится доминирующим механизмом теплопереноса нагреваемого пучком объекта в форвакуумной области давлений. Поэтому теплообменом с тиглем за счет передачи потока тепла через нижнюю грань мишени, а также уносом тепла за счет конвекции остаточного газа можно пренебречь. Таким образом, баланс энергии нагреваемой мишени можно записать как

$$I_b U_{acc} = \varepsilon \sigma T^4 S_{tot} \quad (3.8)$$

и выразить из него температуру  $T$  поверхности мишени:

$$T = \sqrt[4]{I_b U_{acc} / (\varepsilon \sigma S_{tot})}, \quad (3.9)$$

где  $\varepsilon \approx 0,6$  – коэффициент серости алюмооксидной керамики [343];  $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана;  $S_{tot} = 6a^2$  – площадь поверхности мишени. Для упрощения расчетов будем считать, что вся поверхность мишени имеет приблизительно одинаковую температуру  $T$ , но испарение керамики происходит из ванны расплава диаметром, сравнимым с диаметром пучка. Тогда скорость испарения керамики  $v$  (молекул/м<sup>2</sup>·с) с поверхности ванны расплава можно определить по известному уравнению Герца – Кнудсена [344]

$$v = \alpha (2\pi m k T)^{-1/2} (p_{sat}(T) - p), \quad (3.10)$$

где  $\alpha$  – коэффициент испарения (для упрощения принят равным 1);  $m$  и  $p_{sat}(T)$  – масса молекулы и давление насыщенного пара керамики при температуре  $T$ ;  $k$  – постоянная Больцмана;  $p = 5$  Па – давление остаточного газа над поверхностью расплава. Окончательное выражение для скорости испарения керамики  $V$  (кг/с), более пригодное для сравнения с экспериментом, может быть получено умножением формулы (3.10) на массу молекулы  $m$  и площадь ванны расплава  $S_b$  ( $S_b = \pi d_b^2 / 4$ ):

$$V = v m S_b. \quad (3.11)$$

Необходимое для оценок значение давления насыщенных паров  $p_{sat}(T)$  молекул AlO взято из работы [345] и аппроксимировано полиномом 3-й степени (рисунок 3.18) [341]. В работе [342] показано, что при испарении керамической мишени из оксида алюминия в составе паров присутствует широкий набор газообразных компонентов, таких как Al, O, AlO, O<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а зачастую пары материала тигля и различные оксиды этих паров. Кроме того, сильно расходятся (порой в сотни раз) значения давления насыщенных паров упомянутых компонентов, измеренные разными группами исследователей. Это существенно усложняет анализ процесса испарения мишени из алюмооксидной керамики. Однако для численных оценок, с учетом того что экспериментальные исследования элементного состава покрытий, полученных при электронно-лучевом испарении алюмооксидной керамики в форвакуумной области давлений, показали наличие в покрытиях в основном атомов алюминия и кислорода, в качестве наиболее характерного продукта испарения керамики была выбрана молекула AlO.

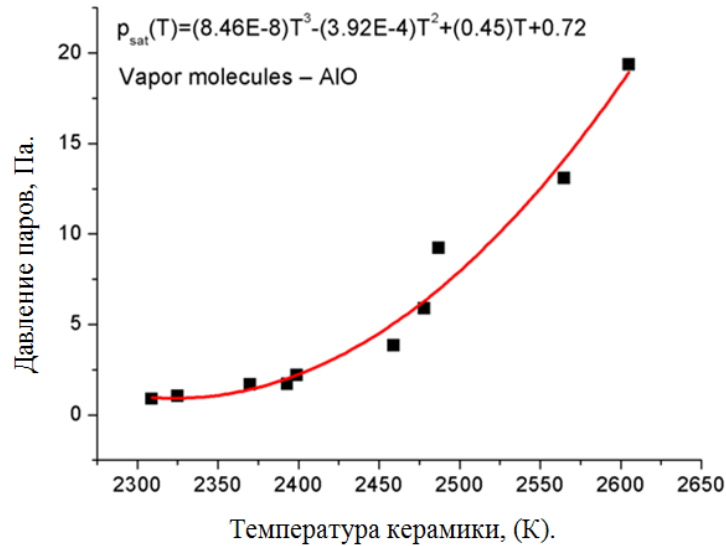


Рисунок 3.18 – Давление насыщенных паров молекул AlO и соответствующая аппроксимация полиномом

Необходимо отметить, что соединение AlO считается основным продуктом испарения  $Al_2O_3$ , таким образом, параметры  $m$  и  $p_{sat}(T)$  в формулах (3.9) и (3.10) следует использовать для молекулы AlO.

Результаты расчетов и их сравнение с экспериментом представлены на рисунке 3.19 [341].

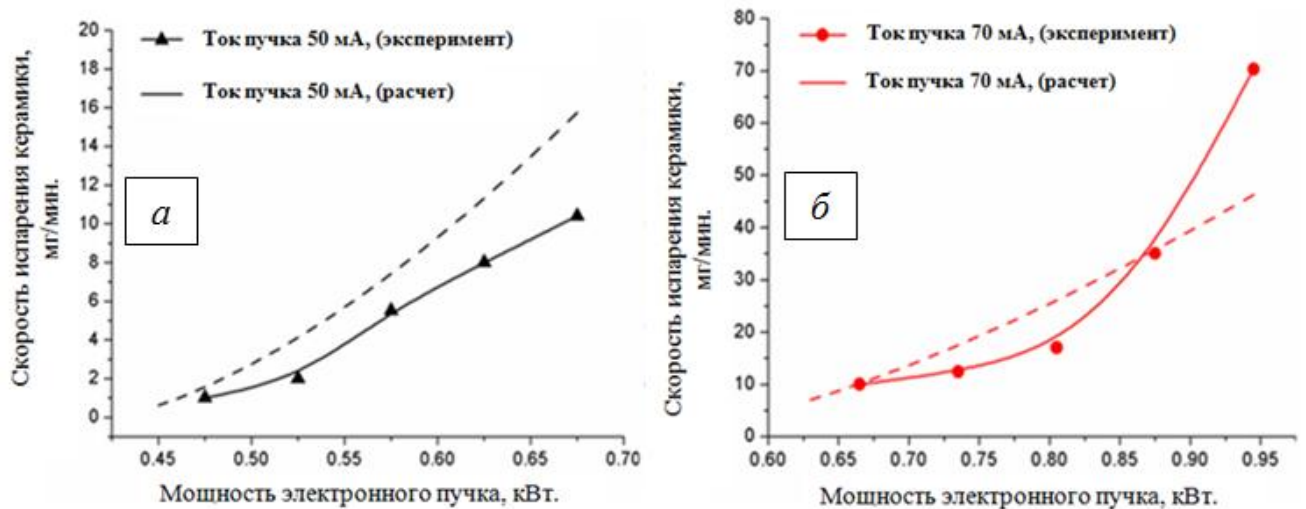


Рисунок 3.19 – Экспериментально измеренные (точки) и рассчитанные (пунктирные линии) скорости испарения алюмооксидной керамики в зависимости от мощности пучка при токе пучка 50 мА (а) и 70 мА (б)

Как и следовало ожидать, скорость испарения возрастает с увеличением мощности электронного пучка. При низкой мощности пучка (менее 0,45 кВт) расчетная скорость

испарения равна нулю, так как давление насыщенных паров AlO при такой невысокой мощности пучка меньше, чем давление остаточного газа, и испарение керамической мишени практически не происходит. Это согласуется с экспериментом (см. рисунки 3.15, б, в), из которого следует, что при мощности ниже 0,5–0,85 кВт в масс-спектре ионов из компонентов керамики присутствуют только летучие натрийсодержащие соединения. При максимальной мощности порядка 1 кВт экспериментально измеренная скорость испарения (70 мг/мин) заметно превышает расчетную (46,2 мг/мин). Такое расхождение связано, скорее всего, с учетом в модели все возрастающей доли парциальных давлений других испаряющихся компонентов керамики (Al, O, O<sub>2</sub> и др.). Удовлетворительное количественное соответствие рассчитанных скоростей испарения с экспериментальными данными свидетельствует в пользу справедливости сделанного в рамках модели допущения об испарении молекул керамики с площади, сравнимой с диаметром пучка, несмотря на в целом высокую температуру всей поверхности керамической мишени.

### **3.2.3 Скорость испарения и пространственное распределение паров при нагреве керамики электронным пучком в форвакуумной области давлений**

Схема эксперимента по нанесению покрытий при испарении керамических мишеней с использованием форвакуумного плазменного электронного источника представлена на рисунке 3.20 [346]. В диапазоне рабочих давлений 1–15 Па и ускоряющих напряжений 1–20 кВ ток непрерывного электронного пучка мог достигать 200 мА. В качестве испаряемых мишеней использовались цилиндрические образцы алюмооксидной керамики марки ВК94-1. Испаряемые образцы диаметром 8 мм и высотой 6 мм размещались на графитовых тиглях, устанавливаемых в секционированное перемещающее устройство (на рисунке 3.20 показана одна секция).

Каждая секция устройства представляла собой закрытую прямоугольную полость с отверстием для электронного пучка. В верхней части секции размещалась подложка, по толщине пленки на которой можно было определять скорость осаждения покрытий. Экспериментальная зависимость скорости уноса массы нагреваемой керамической мишени от плотности мощности пучка представлена на рисунке 3.21.

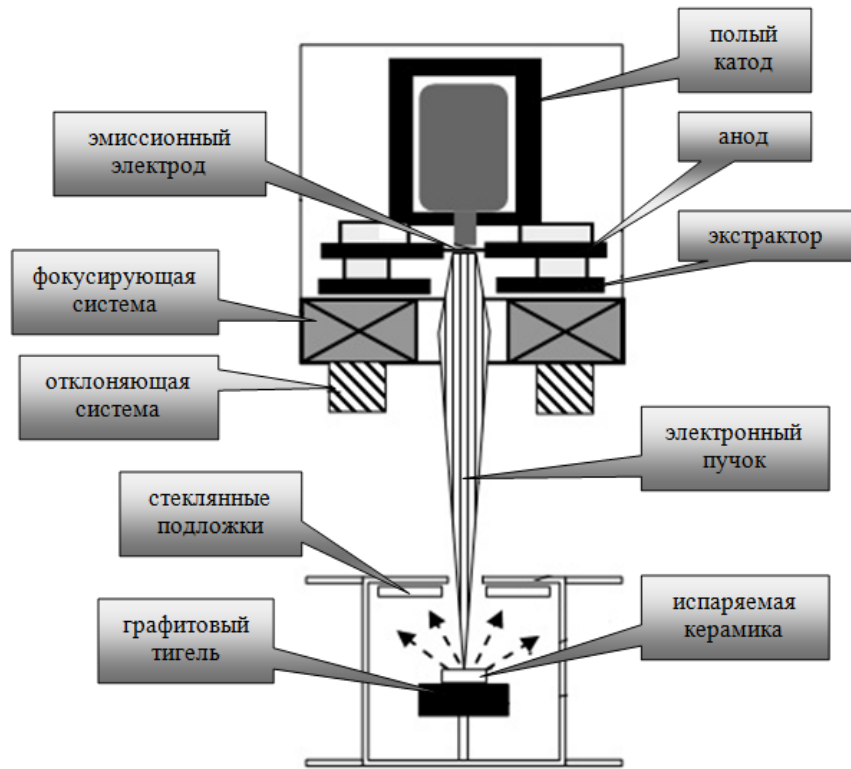


Рисунок 3.20 – Схема эксперимента по электронно-лучевому испарению керамической мишени

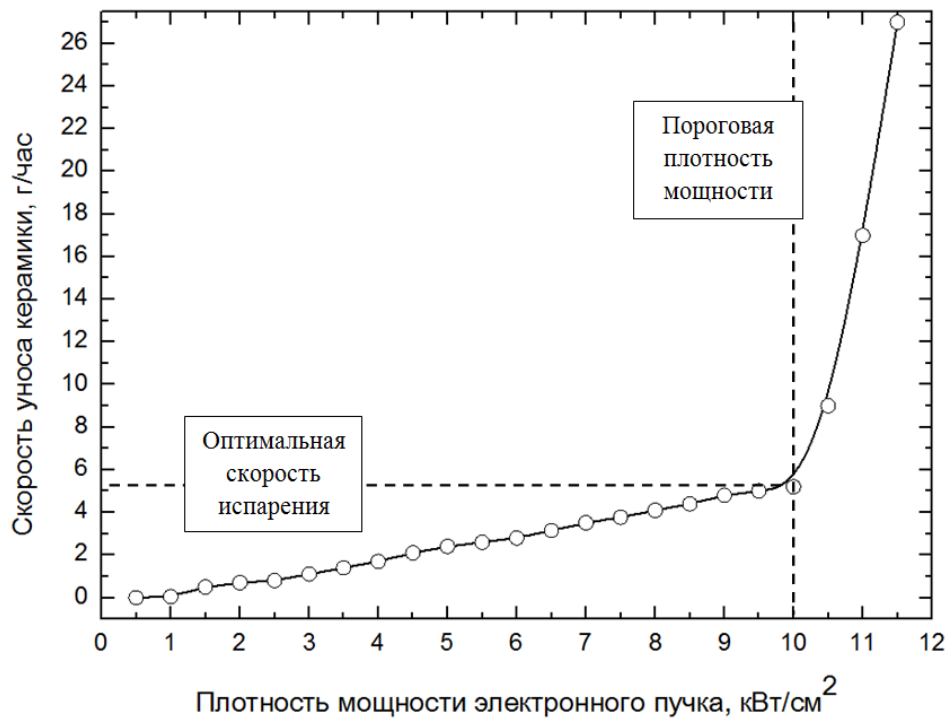


Рисунок 3.21 – Скорость уноса массы при электронно-лучевом испарении мишени одной из разновидностей алюмооксидной керамики в зависимости от плотности мощности электронного пучка. Ток пучка до 200 мА, давление 10 Па, диаметр пучка 5 мм

Из этой зависимости следует, что скорость испарения повышается с ростом плотности мощности пучка, что может быть связано как с повышением температуры в ванне расплава, так и с увеличением её площади. Пороговая плотность мощности электронного пучка при испарении алюмооксидной керамики составила  $10 \text{ кВт/см}^2$ . Испарение мишени при плотности мощности ниже пороговой позволяло сформировать однородную пленку на поверхности подложки (рисунки 3.22, *а, в*). Превышение пороговой плотности мощности приводило к интенсивному вскипанию керамики в зоне ванны расплава с образованием брызг и капель, осаждаемых на подложке, а резкое увеличение скорости испарения керамической мишени и соответственно скорости нанесения покрытия иногда приводило к его растрескиванию. Внешний вид такого покрытия для разных алюмооксидных керамик представлен на рисунках 3.22, *б, г*. Очевидно, что покрытие, полученное при таких условиях и содержащее микрокапли размером до 20 мкм, а в некоторых случаях и трещины, не может обеспечить защитные функции поверхности. Взрывное вскипание материала керамической мишени при её нагреве в форвакуумной области давлений электронным пучком мощностью выше пороговой наблюдалось для всех используемых в экспериментах типов керамик. Значение пороговой плотности мощности зависело от материала керамики, размера площади ванны расплава, тока пучка, энергии электронов пучка и других условий нагрева поверхности керамической мишени. Пороговая плотность мощности для алюмооксидных керамик варьировалась в пределах от 1 до  $10 \text{ кВт/см}^2$  в зависимости от состава керамики и ее теплофизических свойств. Вместе с тем превышение плотности мощности над пороговой всегда приводило к появлению капель и неоднородного покрытия на поверхности подложки. По-видимому, достижение для конкретного испаряемого материала некоторого порога плотности мощности электронного пучка является физическим пределом условий получения однородных керамических покрытий при испарении керамической мишени электронным пучком в форвакуумной области давлений.

Измерение толщины пленок, осаждаемых на полусферическую поверхность, в центре которой расположена испаряемая мишень, позволило оценить угловое распределение паров испаренного материала (рисунок 3.23). Изменение параметров электронного пучка и давления в вакуумной камере практически не влияло на угловое распределение паров.

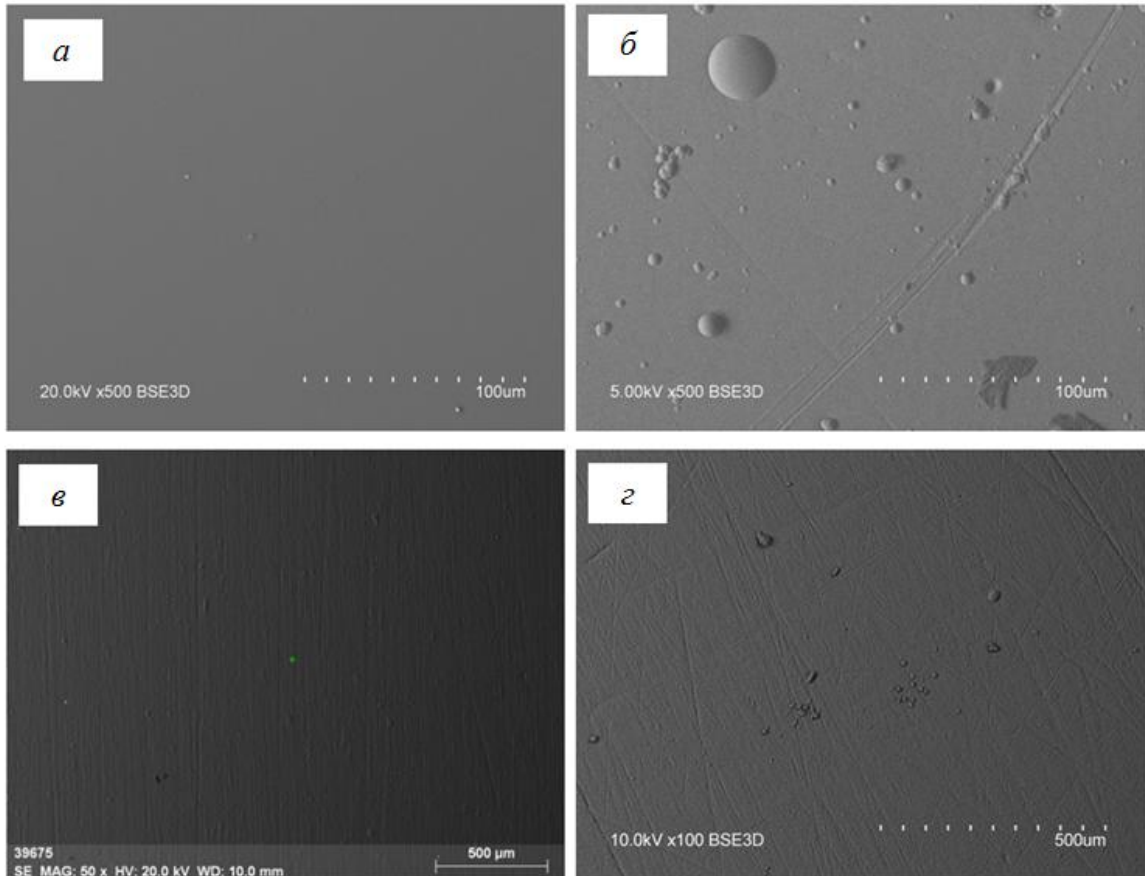


Рисунок 3.22 – Микрофотографии поверхности покрытий на основе алюмооксидной керамики различного состава, полученные при разных плотностях мощности:  
 $a$  –  $1 \text{ кВт/см}^2$ ;  $б$  –  $10,5 \text{ кВт/см}^2$ ;  $в$  –  $5 \text{ кВт/см}^2$ ;  $г$  –  $12,5 \text{ кВт/см}^2$

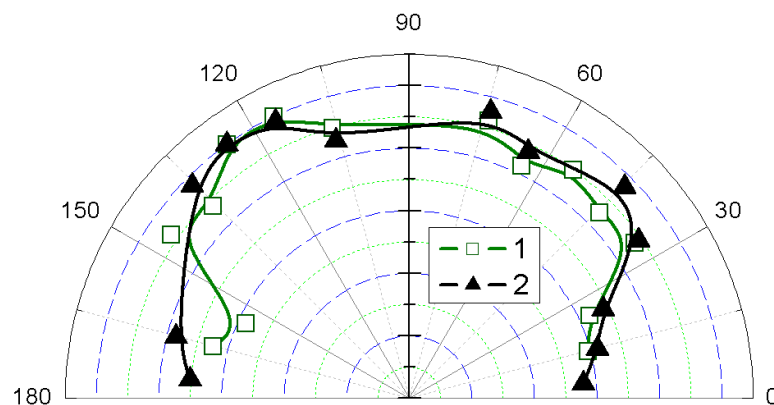


Рисунок 3.23 – Угловое распределение паров испаренного материала: 1 – плотность мощности  $0,4 \text{ кВт/см}^2$ , давление  $10 \text{ Па}$ ; 2 – плотность мощности  $0,8 \text{ кВт/см}^2$ , давление  $8 \text{ Па}$ . Угол  $90^\circ$  соответствует нормали к поверхности мишени

Результаты проведенных исследований показали эффективность использования электронного пучка для испарения алюмооксидной керамики в форвакуумном

диапазоне давлений. Максимальная скорость испарения составляет 5 г/ч при плотности мощности электронного пучка до 10 кВт/см<sup>2</sup>. Ограничением скорости испарения является интенсификация процесса с образованием капельной фракции в потоке испаренного материала.

### **3.2.4 Влияние газа на электронно-лучевой нагрев керамической мишени в форвакуумном диапазоне давлений**

Очевидно, что в температурном балансе обрабатываемой керамики важнейшим источником повышения ее температуры является плотность мощности электронного пучка. Один из основных вопросов установления температурного баланса керамики при электронно-лучевом нагреве в среднем вакууме – это прояснение механизма теплоотвода с ее поверхности, а именно сравнительная оценка вкладов в теплоотвод теплового излучения и теплопроводности посредством молекул газа. Определение роли теплопроводности атмосферы рабочего газа особенно важно, поскольку в случае значительного влияния этого процесса появляется дополнительный механизм контроля электронно-лучевого нагрева керамики в результате изменения давления или рода газа.

Схема эксперимента по установлению влияния рода и давления газа на процесс электронно-лучевого нагрева керамической мишени (куба из алюмооксидной керамики с гранью 10 мм) приведена на рисунке 3.24 [347]. В эксперименте во избежание растрескивания мишени вследствие быстрого нагрева мощным пучком были выбраны умеренные параметры электронного пучка: ток 20 мА, энергия 10 кэВ, диаметр 5 мм. Энергия пучка задавалась напряжением на ускоряющем промежутке электронного источника, ток пучка  $I_b$  контролировался амперметром, регистрирующим ток на коллектор, после небольшого отклонения пучка от мишени и установки требуемых параметров электронного источника.

До установки необходимых параметров электронного пучка керамическая мишень предохранялась от воздействия пучка заслонкой; после этого заслонка открывалась и пучок, создавая при своем распространении пучковую плазму, попадал непосредственно на верхнюю грань мишени, способствуя ее нагреву. Температура мишени измерялась высокотемпературным пирометром Raytek, а скорость ее роста определялась численным



дифференцированием зависимости температуры мишени от времени ее нагрева с момента открытия заслонки.

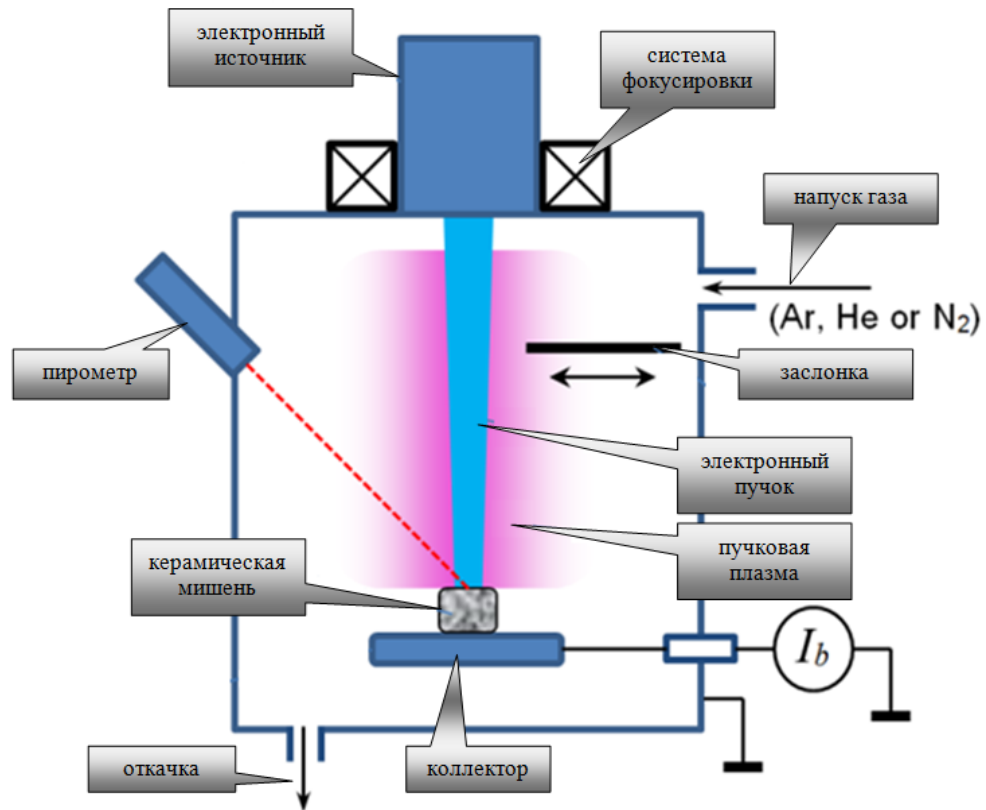


Рисунок 3.24 – Схема эксперимента по установлению влияния рода и давления газа на процесс электронно-лучевого нагрева керамической мишени

В качестве рабочих газов использовались азот, аргон и гелий чистотой 99,9 %. Эти газы широко применяются в технологических процессах, они также обеспечивают надежную и устойчивую работу форвакуумного плазменного источника электронов в достаточно широком диапазоне давлений среднего вакуума и, кроме того, значительно отличаются друг от друга по массе молекул и химической активности. В экспериментах вакуумная камера предварительно откачивалась турбомолекулярным насосом до предельного давления 0,01 Па, затем при напуске того или иного газа рабочее давление в камере повышалось до 5–20 Па. Типичные временные зависимости температуры керамического образца и скорости его нагрева в гелии приведены на рисунке 3.25 [347]. Мощность пучка 200 Вт, ток – 20 мА, энергия – 10 кэВ. Начало отсчета времени совмещено с моментом открытия заслонки. Спад температуры происходит после закрытия заслонки и выключения пучка.

Результаты экспериментов однозначно свидетельствуют о заметном влиянии давления и рода газа как на максимальную установившуюся температуру, до которой может быть нагрет один и тот же образец керамики пучком неизменной мощности (рисунок 3.26,*а*), так и на скорость его нагрева (рисунок 3.26,*б*) [347].

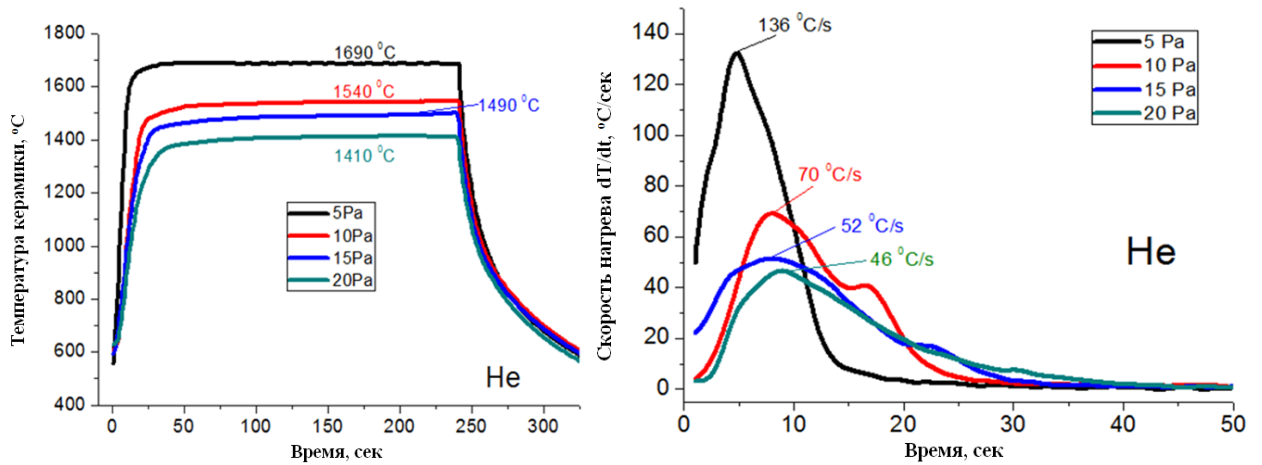


Рисунок 3.25 – Температура (слева) и скорость нагрева (справа) керамики в зависимости от длительности облучения электронным пучком постоянной мощности в гелии

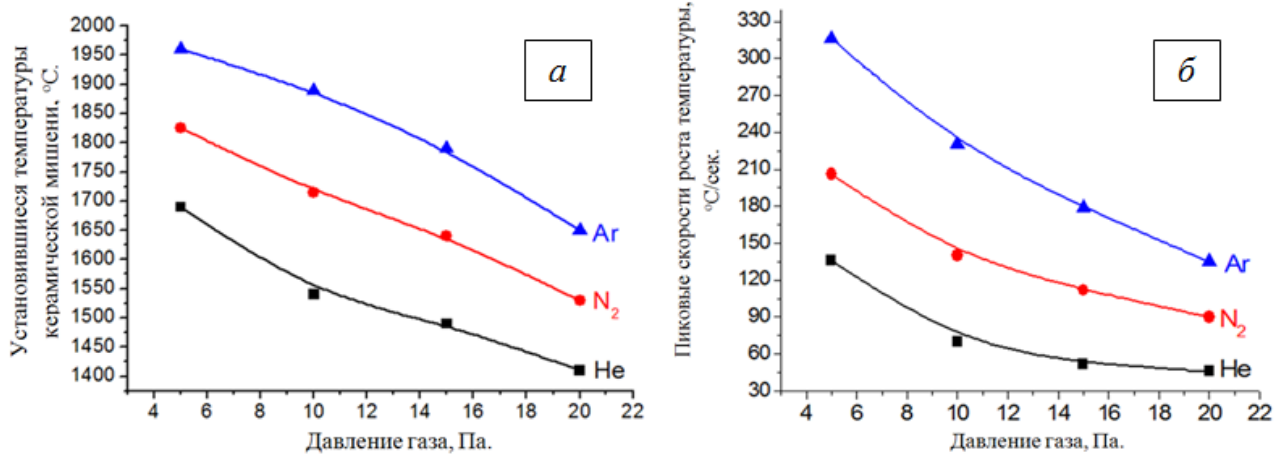


Рисунок 3.26 – Установившиеся температуры (*а*) и пиковые скорости роста температуры (*б*) керамики в гелии, азоте и аргоне в зависимости от давления этих газов при неизменной мощности пучка 200 Вт

Видно, что и скорости нагрева, и установившиеся температуры керамики выше при низких давлениях газа, с повышением давления эти параметры заметно падают для всех газов. В аргоне температура и скорость нагрева керамики достигают более высоких

величин (1650–1960 °С и 135–316 °С/с соответственно), чем в гелии (1410–1690 °С и 46–136 °С/с), а результаты для азота занимают промежуточные значения.

### 3.2.5 Оценка влияния давления и рода газа на электронно-лучевой нагрев керамики в форвакуумной области давлений

Оценим и сравним плотности потоков тепла, уносимого в виде лучистой энергии и газовыми молекулами за счет теплопроводности от мишени на стенку камеры, при различных температурах керамики. Для простоты будем считать задачу стационарной, а также из-за малого вклада в тепловой баланс не будем учитывать потери тепла через нижнюю грань керамики, примыкающую к коллектору. Плотность потока энергии, излучаемой с поверхности керамики, можно оценить из соотношения Стефана – Больцмана [348]

$$q_{rad}(T) = \varepsilon \sigma T^4, \quad (3.12)$$

где  $\varepsilon = 0,6$  – коэффициент серости алюмооксидной керамики;  $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана;  $T$  – абсолютная температура керамики.

Плотность потока энергии  $q_{\alpha cond}(T)$ , отводимой с поверхности керамики за счет теплопроводности газа рода  $\alpha$ , оценим по известному закону теплопроводности Фурье [348]

$$q_{\alpha cond}(T) = -\chi_{\alpha} \text{grad}(T), \quad (3.13)$$

где  $\alpha$  – род газа, He, N<sub>2</sub>, Ar;  $\chi_{\alpha}$  – коэффициент теплопроводности (Вт/м·К) газа рода  $\alpha$ . Градиент температуры оценим как  $\text{grad}(T) \approx (T - T_{ch})/r_{ch}$ , где  $T_{ch}$  – температура стенок камеры (~ 27 °С);  $r_{ch} \approx 20$  см – расстояние от керамического фрагмента до стенок камеры. Экспериментально наблюдаемые зависимости температуры и скорости ее роста от давления газа (см. рисунки 3.25 и 3.26) показывают неприменимость известной формулы для коэффициента теплопроводности в газах при высоких давлениях, в которой отсутствует зависимость от давления:

$$\chi_{\alpha} = \frac{1}{3} \rho c_V \lambda \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{ik}{3\pi^{3/2} d_{\alpha}^2} \sqrt{\frac{RT}{\mu_{\alpha}}}, \quad (3.14)$$

где  $\rho$  – плотность газа;  $c_V$  – удельная изохорная теплоемкость газа;  $\lambda$  – длина свободного пробега молекулы в газе;  $\bar{v}$ ,  $i$  – средняя скорость и число степеней свободы молекул

газа;  $d_\alpha$ ,  $\mu_\alpha$  – вандерваальсов диаметр молекул и молярная масса газа рода  $\alpha$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для учета влияния давления газа на коэффициент теплопроводности заменим длину свободного пробега  $\lambda$  в выражении (3.14) на расстояние  $r_{ch}$  между фрагментом керамики и стенками камеры. Тогда выражение (3.14) для каждого газа преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \chi_\alpha &= \frac{i p r_{ch}}{6T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_\alpha}} \rightarrow \chi_{He} = \frac{3 p r_{ch}}{6T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{He}}}; \\ \chi_{N_2} &= \frac{5 p r_{ch}}{6T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{N_2}}}; \quad \chi_{Ar} = \frac{3 p r_{ch}}{6T} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_{Ar}}}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Результаты расчетов плотностей потоков энергии с поверхности керамики на основе уравнений (3.12) – (3.15) приведены на рисунках 3.27 и 3.28 [347].

Распределения на рисунке 3.27 демонстрируют, что во всех газах унос энергии с поверхности нагретой керамики за счет теплопроводности происходит единообразно – растет как с повышением температуры керамики, так и с увеличением давления газа. Однако заметна разница в абсолютных величинах: в гелии плотность потока энергии максимальна по сравнению со всеми исследованными газами, при давлении 20 Па и температуре керамики 2000 °С она достигает 30 кВт/м<sup>2</sup>, в то время как в аргоне при этих же параметрах эксперимента – минимальна (лишь 9,6 кВт/м<sup>2</sup>), а в азоте принимает промежуточное значение 19 кВт/м<sup>2</sup>. Как следует из выражений (3.15), это различие обусловлено разными коэффициентами теплопроводности газов (они зависят от числа степеней свободы и молярной массы молекул): отношения  $\chi_{He}/\chi_{N_2}$  и  $\chi_{He}/\chi_{Ar}$  для одинаковых значений давления и температуры равны 1,59 и 3,16 соответственно. Следует отметить, что эти оценки хорошо согласуются с результатами эксперимента (см. рисунок 3.26), которые показывают самые низкие температуры и скорости нагрева керамики в гелии, а самые высокие – в аргоне.

Сравнение рассчитанных лучистых потерь и потерь энергии через разные газы для разных давлений представлено на рисунке 3.28 [347]. Из зависимостей на рисунке следует, что теплоотвод через газ превышает тепловое излучение только при относительно низких температурах керамики, порядка нескольких сотен градусов Цельсия. При этом с ростом давления доля теплового излучения в тепловом балансе

сравнивается, а затем и превышает вклад теплопроводности газа при более высоких температурах.

При высоких температурах (выше 1000 °С) тепловое излучение многократно превышает теплоотвод за счет теплопроводности газа, а уже при температуре мишени ~1500 °С вклад теплопроводности газа составляет не более 10 %. Полученные расчетные значения согласуются с результатами эксперимента для каждого из газов (см. рисунок 3.26).

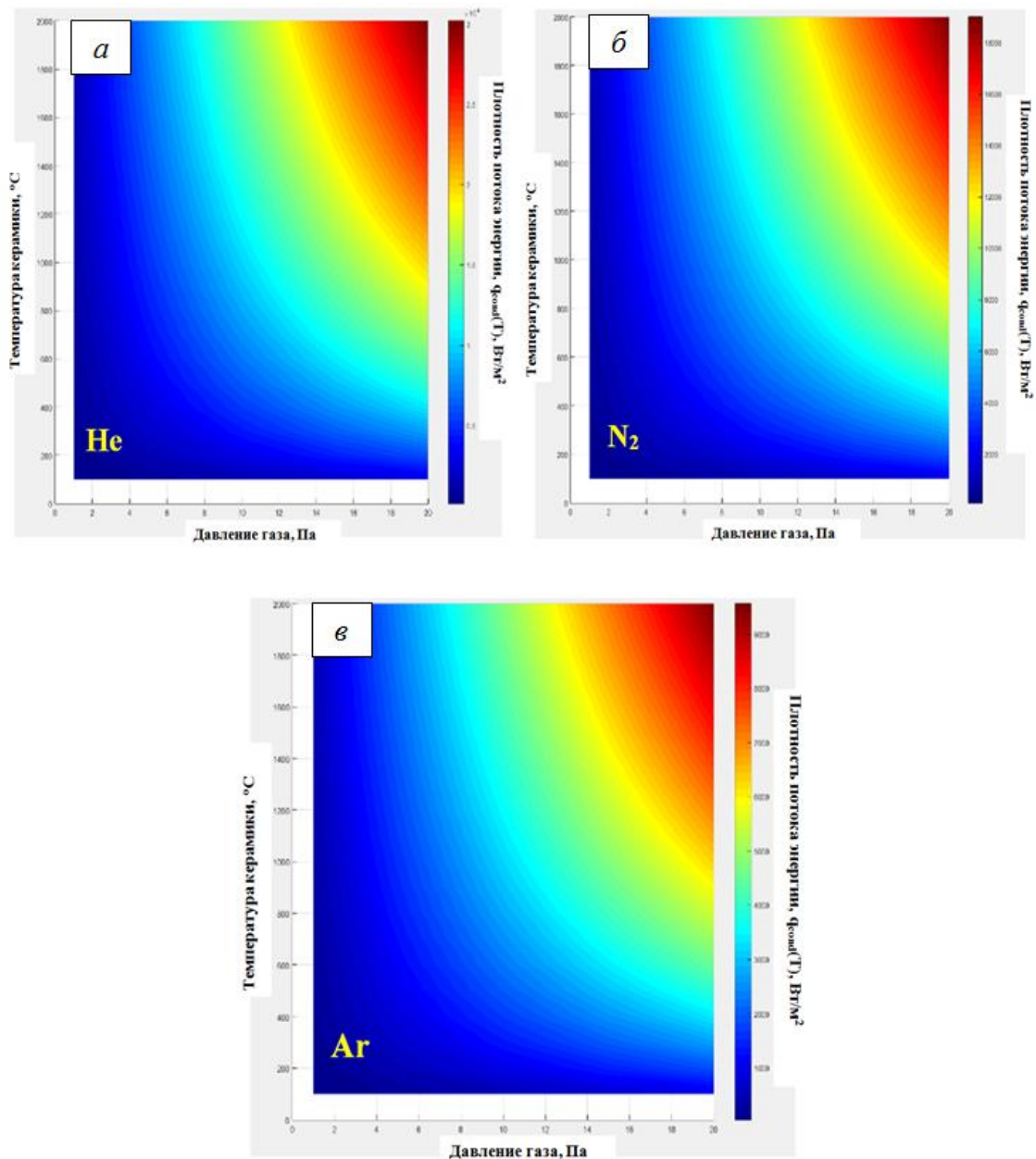


Рисунок 3.27 – Плотности потоков  $q_{cond}(T)$  энергии, уносимой с единицы площади поверхности керамики за счет теплопроводности через газ, в зависимости от давления газа и температуры керамики: *а* – гелий; *б* – азот; *в* – аргон

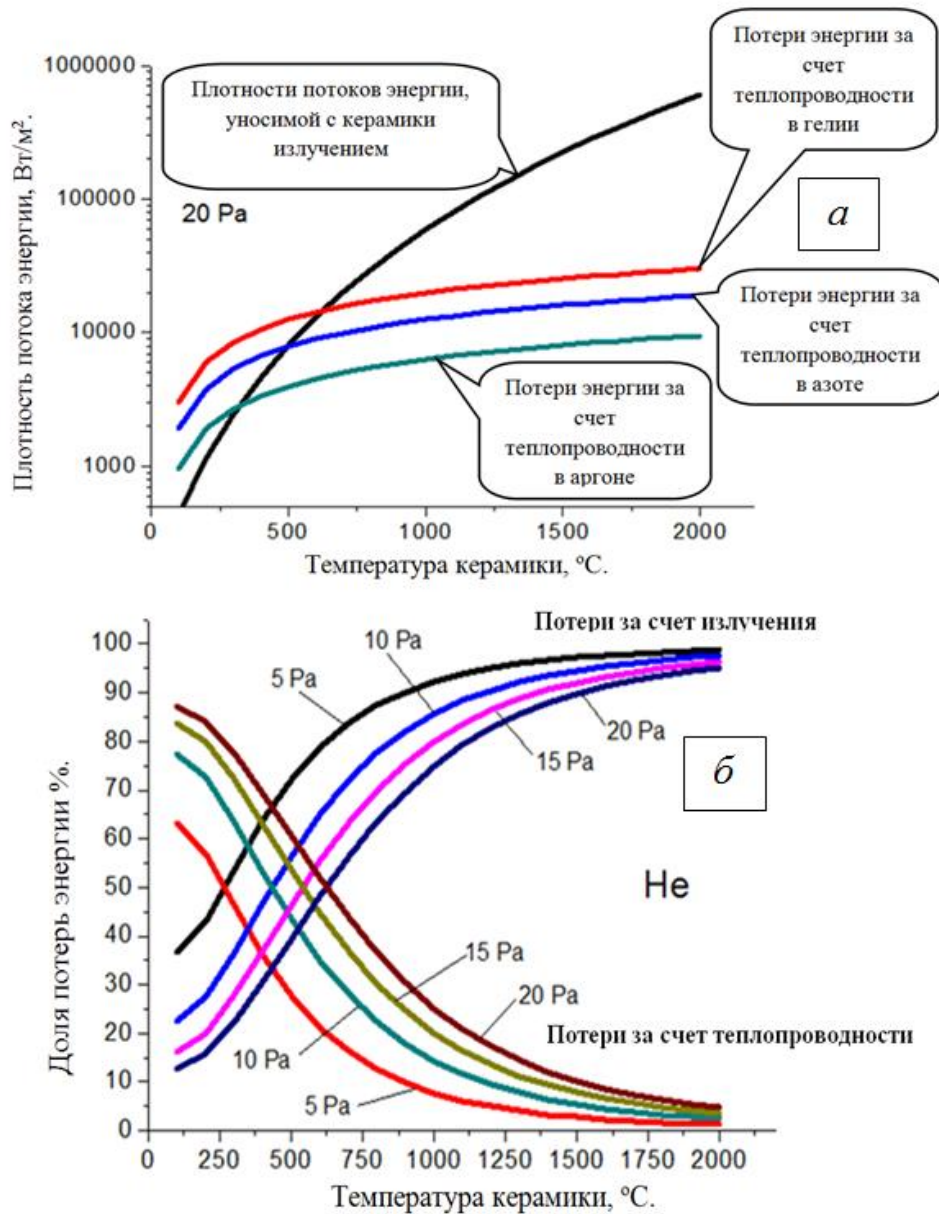


Рисунок 3.28 – Плотности потоков энергии, уносимой с керамики излучением и теплопроводностью в гелии, азоте и аргоне, в зависимости от температуры керамики при давлении 20 Па (а); доля потерь энергии за счет излучения и теплопроводности в гелии, определяемая как отношение соответствующей величины плотности потока энергии к сумме плотностей потоков энергии, теряемой за счет излучения и теплопроводности (б)

Следует отметить, что теплоотвод за счет теплопроводности рабочего газа в форвакуумной области давлений является заметным на фоне теплового излучения. Вклад теплопроводности газа повышается с ростом давления и требует учета в процессах пучково-плазменной обработки керамики. Таким образом, на начальных этапах роста температуры керамического образца существует возможность управлять скоростью повышения температуры в результате изменения давления и рода газа в

среднем вакууме. Теплоотвод через газ в форвакуумной области давлений напрямую определяется коэффициентом теплопроводности газа, более высок в легких атомарных газах, таких как гелий, и понижен в тяжелых газах, таких как аргон. При достижении температуры, близкой к температуре плавления керамики, вклад теплопроводности газа в процессы теплоотвода становится много меньше теплового излучения с ее поверхности. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности контроля в форвакуумной области давлений процесса электронно-лучевого нагрева керамики за счет изменения давления или рода газа [347].

### 3.2.6 Электропроводность керамики при ее нагреве электронным пучком в форвакуумной области давлений

Для исследования электропроводности керамики в процессе ее нагрева электронным пучком исследуемый образец зажимался между двух графитовых держателей, оснащенных системой поддавливания (рисунок 3.29).

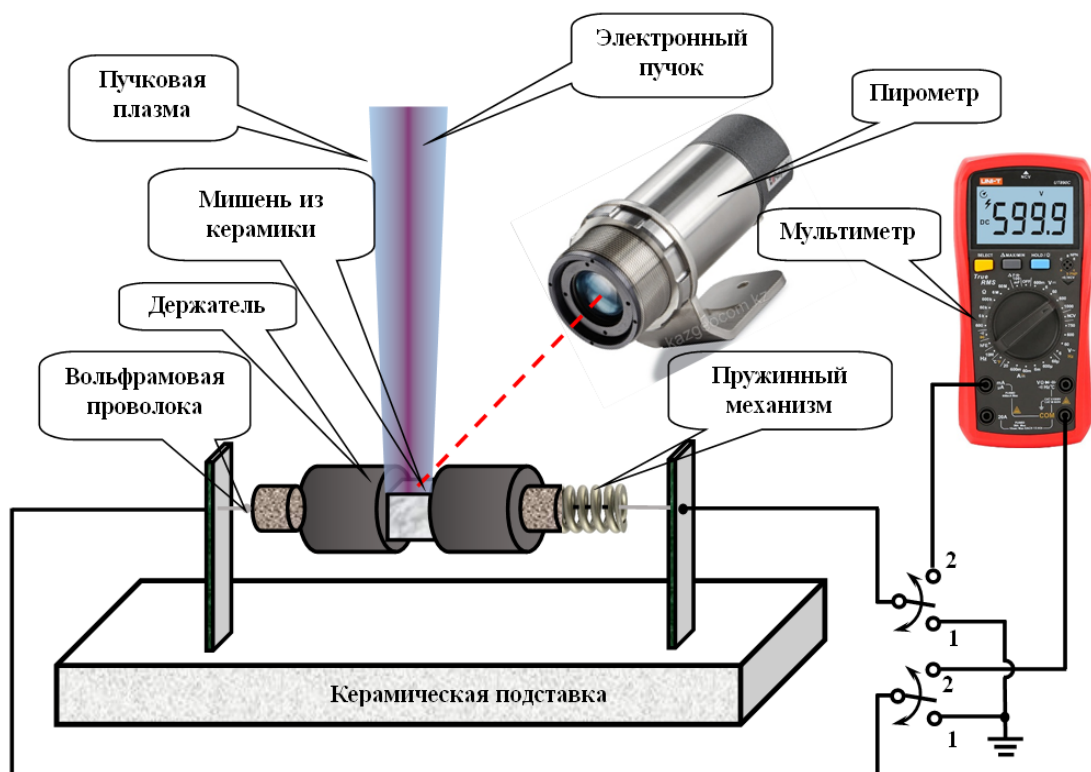


Рисунок 3.29 – Схема эксперимента для исследования электропроводности керамики в процессе нагрева ее электронным пучком в форвакуумной области давлений

С торцов графитовых держателей были установлены вольфрамовые стержни толщиной 2 мм. Для нагрева образца использовался электронный пучок (100 мА, 10 кэВ), сформированный форвакуумным плазменным источником электронов. Температура образца контролировалась пирометром. Эксперименты показали работоспособность этой установки при температурах мишени вплоть до 2000 °С. Измерение сопротивления производилось цифровым мультиметром FLUKE 289. Для исключения влияния электронов пучка и пучковой плазмы на результаты измерений после электронно-лучевого нагрева образца источник электронов выключался, а в измерительную цепь включался мультиметр и производилось измерение зависимости сопротивления мишени от температуры при ее остывании. Удельное сопротивление мишени  $\rho$  рассчитывалось по известному соотношению  $\rho = RS / l$ , где  $R$  – измеряемое мультиметром сопротивление мишени;  $S$  – площадь грани мишени, примыкающей к графитовому держателю;  $l$  – расстояние между гранями мишени, примыкающими к графитовым держателям.

Из зависимости на рисунке 3.30 видно, что удельное сопротивление керамики падает с увеличением температуры.

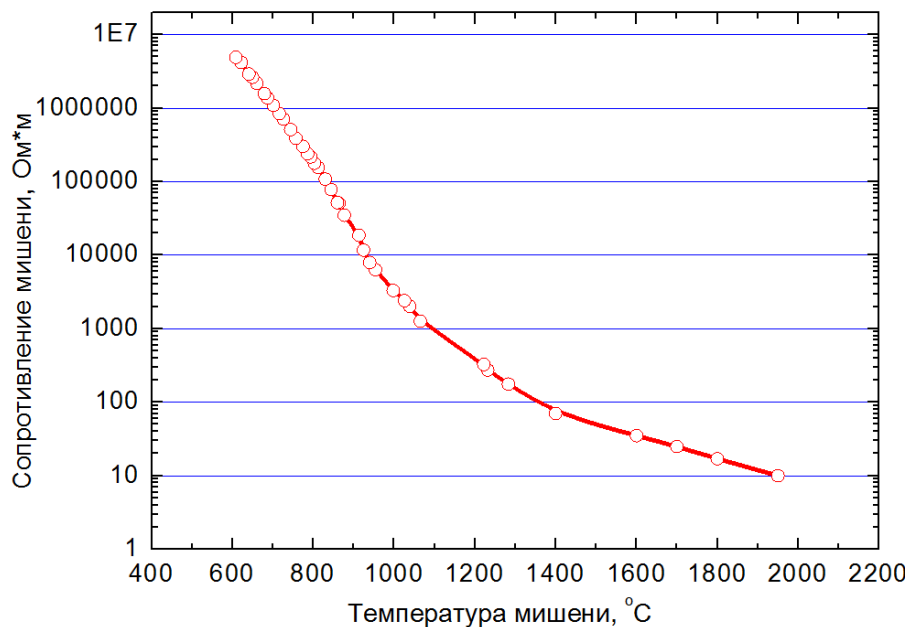


Рисунок 3.30 – Температурная зависимость удельного сопротивления мишени из алюмооксидной керамики

При таких сопротивлениях в вакуумном случае падение потенциала  $\Delta\varphi$  на ее поверхности составило бы величину от 3,6 кВ (при ~ 1300 °С) до 10 МВ (при 600 °С),



что вызвало бы торможение или полное отражение электронного пучка. Однако нейтрализация зарядки ионами из пучковой плазмы, генерируемой пучком при повышенных (форвакуумных) давлениях рабочего газа, предотвращает возникновение таких высоких потенциалов на поверхности алюмооксидной мишени и способствует ее эффективному электронно-лучевому испарению.

Динамика температуры алюмооксидной мишени при ее нагреве пучком с постепенно повышаемой мощностью приведена на рисунке 3.31. В этом режиме ток пучка удерживался постоянным и равным 100 мА, а ускоряющее пучок напряжение повышалось с 4 до 11 кВ с шагом 500 В через каждые 50 с.

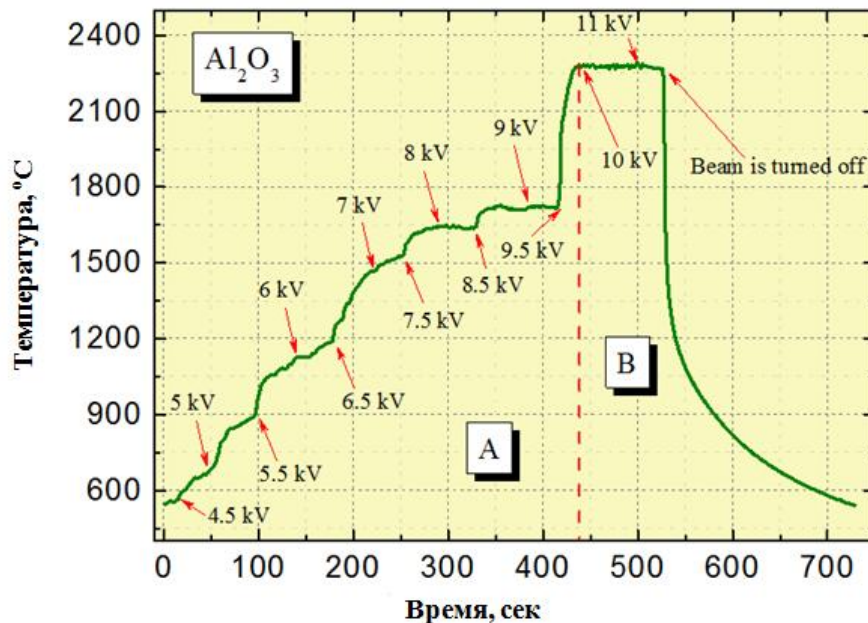


Рисунок 3.31 – Динамика температуры мишени алюмооксидной керамики при плавном повышении ускоряющего напряжения, задающего энергию пучка.

Ток пучка 100 мА, давление 4 Па, гелий

При низком ускоряющем напряжении (менее 4 кВ) температура мишени не превышала 500 °C и потому не фиксировалась используемым пирометром. Так как алюмооксидная керамика является тугоплавким материалом, то ее плавление не наблюдалось вплоть до энергии пучка 9,5 кэВ (участок А на рисунке 3.31). С повышением энергии до 10–11 кэВ (участок В на рисунке 3.31) наблюдалось умеренное испарение алюмооксидной керамики без образования крупных капель. Дальнейшее повышение энергии пучка не проводилось, чтобы не допустить пробоев в цепи ускоряющего пучок напряжения.

### 3.2.7 Распределение потенциала по поверхности непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений

Схема эксперимента для изучения распределения потенциала по поверхности непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений представлена на рисунке 3.32 [349]. При измерении распределения потенциала на поверхности мишени для обеспечения лучшего пространственного разрешения пучок был специально расфокусирован и его диаметр составлял единицы сантиметров. Измерение распределения потенциала осуществлялось при помощи линейки из 11 плоских медных зондов диаметром 3 мм, вставленных в изолятор-мишень из алюмооксидной керамики диаметром 30 см. Выбор в качестве модельного материала мишени такой керамики основан на предварительных экспериментах, в которых было показано, что при температуре мишени ниже 100 °С потенциалы, вносимые электронным пучком на поверхность керамики и мишени из кристаллического бора, при прочих равных условиях практически совпадают, но мишень из керамики легче изготовить при существенно меньшей стоимости. Зонды были размещены вдоль линии, проходящей через центр сечения электронного пучка, на расстоянии 1 см друг от друга. Ток на каждый из зондов измерялся миллиамперметром, а потенциал  $U$  – при переключении вывода зонда ко входу высокоомного вольтметра. Плотность тока пучка  $j$  на соответствующей радиальной координате  $r$  вычислялась путем деления тока пучка, приходящего на один из зондов, на площадь приемной поверхности зонда. В качестве потенциала мишени  $U$  в данной точке принималось показание вольтметра.

На рисунках 3.33 и 3.34 [349] приведены измеренное распределение плотности тока пучка на поверхности керамической мишени и соответствующее ему распределение потенциала. Из зависимостей на рисунке 3.33 следует, что плотность тока, приходящего на поверхность мишени, зависит от давления и при 10 Па достигает максимального значения [349].

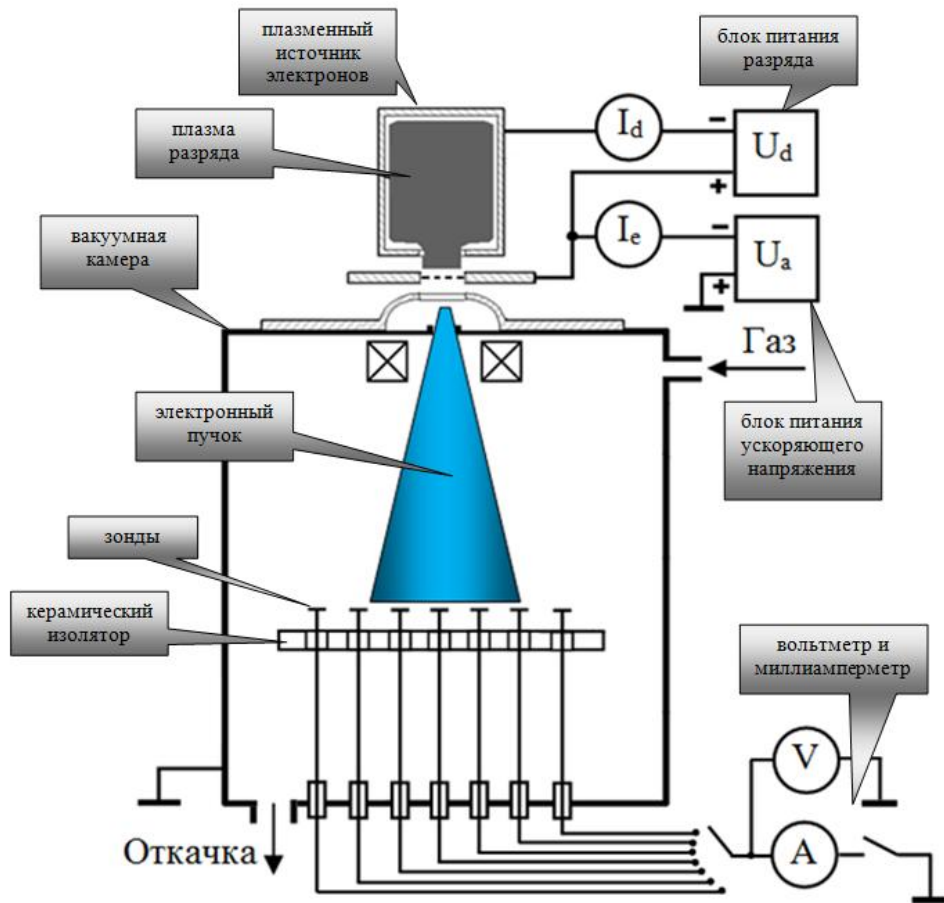


Рисунок 3.32 – Схема эксперимента для изучения распределения потенциала по поверхности непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений

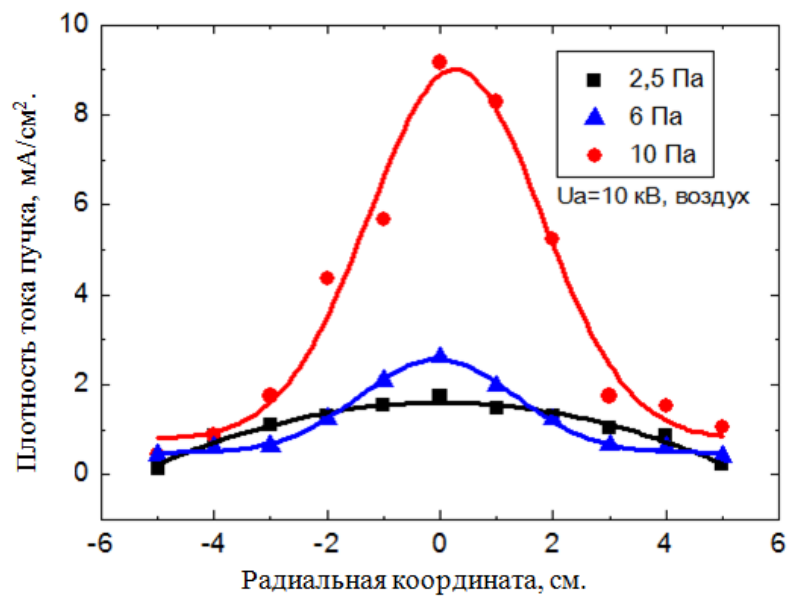


Рисунок 3.33 – Распределения плотности тока пучка электронов, падающего на поверхность мишени. Энергия пучка 10 кэВ

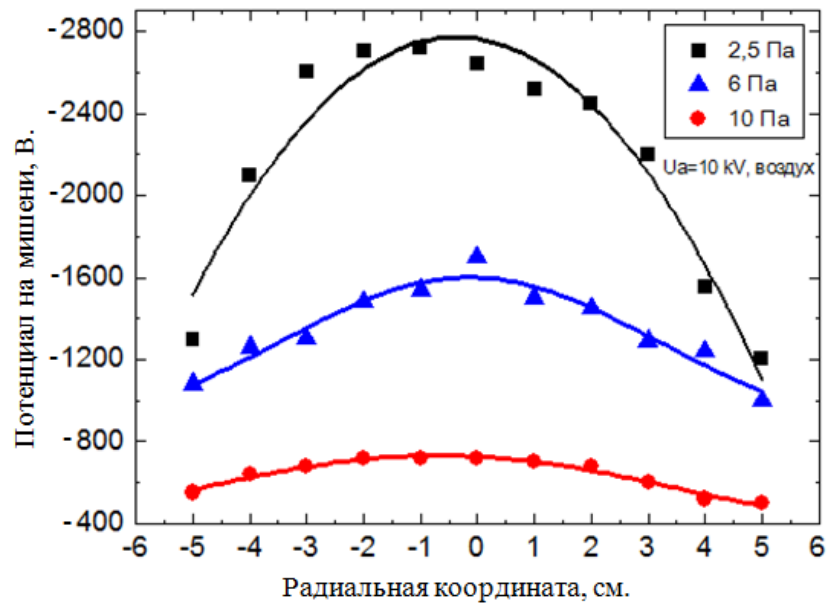


Рисунок 3.34 – Распределение плавающего потенциала зондов, установленных в диэлектрической мишени. Энергия пучка 10 кэВ

Сравнение зависимостей на рисунках 3.33 и 3.34 свидетельствует, что профили распределения потенциала на поверхности мишени более широкие, чем профили распределения плотности тока пучка при этих же давлениях. Как следует из зависимостей, представленных на рисунке 3.35 [349], при давлении 10 Па потенциал в центре пучка практически не зависит от плотности тока пучка, а при понижении давления потенциал резко возрастает при увеличении плотности тока пучка.

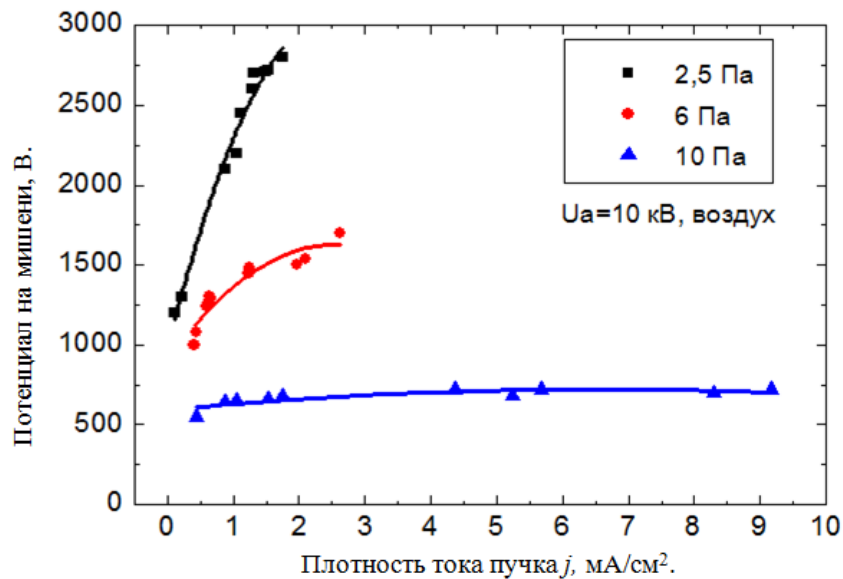


Рисунок 3.35 – Зависимости потенциала в центре мишени от плотности тока пучка

Более узкий диапазон плотностей тока, соответствующих давлениям 2,5 Па и 6 Па на рисунке 3.35, связан с ограничением тока разряда электронного источника, а соответственно и тока пучка при этих давлениях.

### 3.2.8 Моделирование распределения потенциала при облучении диэлектрической мишени в форвакуумной области давлений

Ввиду того что на практике для испарения диэлектрика (керамики или бора) используется электронный пучок с поперечным сечением существенно меньшего диаметра, измерения распределений потенциала для этого случая затруднены необходимостью использования системы зондов с малыми размерами и соответственно малой собирающей площадью их поверхности, поэтому анализ особенностей поведения потенциала для такого пучка был выполнен на основании расчетной модели, верифицированной по результатам экспериментов с расфокусированным электронным пучком. Модель базировалась на предположении об однородности концентрации пучковой плазмы вблизи поверхности мишени, о гауссовском распределении плотности тока по радиусу пучка и учете процесса вторичной электронной эмиссии электронов за счет ускоренных электронов пучка, а также ионизации этими электронами газа при их ускорении разностью потенциалов  $U$  между поверхностью мишени и пучковой плазмой. Плотность тока ионов из пучковой плазмы на поверхность мишени принималась боровской [349]. Баланс заряженных частиц, приходящих на непроводящую поверхность мишени, может быть определен как равенство плотности тока пучка ускоренных электронов с суммой плотностей токов положительных ионов из пучковой плазмы на поверхность и вторичных электронов с поверхности:

$$j_b(r) = 0,4en\sqrt{2kT_e/M_i} + \sigma j_b(r) \frac{|U(r)|}{W_i}, \quad (3.16)$$

где  $j_b(r)$  и  $U(r)$  – плотность тока пучка и разница потенциалов поверхности непроводящей мишени и пучковой плазмы соответственно;  $n$  – концентрация плазмы;  $W_i$  – энергия образования пары электрон-ион;  $\sigma$  – коэффициент вторичной электронной эмиссии. Из выражения (3.16) может быть получено выражение для определения разницы потенциалов поверхность – плазма  $U(r)$ :

$$U(r) = \left| \frac{W_i(j_b(r) - 0,4en\sqrt{2kT_e/M_i})}{\sigma j_b(r)} \right|. \quad (3.17)$$

Сравнение результатов расчета потенциала поверхности мишени в случае расфокусированного электронного пучка и результатов, представленных на рисунке 3.34, показало удовлетворительное совпадение, что свидетельствует об адекватном отражении формулой (3.17) физических процессов, реализуемых в эксперименте. Результаты расчета распределения потенциала, соответствующего сфокусированному электронному пучку, используемому для нагрева и испарения мишени из непроводящего кристаллического бора, представлены на рисунке 3.36 [349].

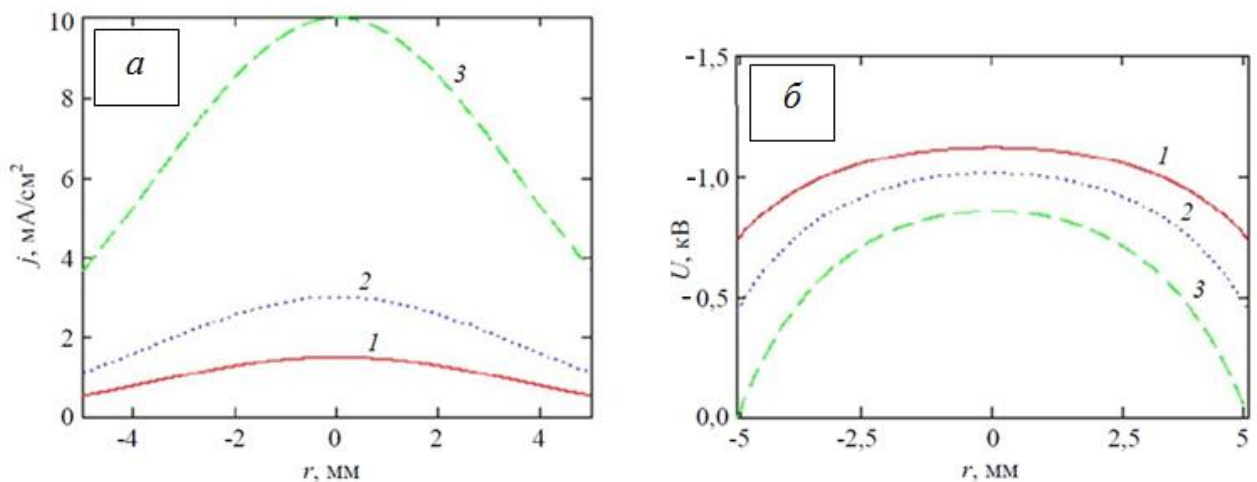


Рисунок 3.36 – Расчетная плотность тока пучка (а) и соответствующие ей профили потенциала (б) для узкого пучка при давлении: 1 – 2,5 Па; 2 – 6 Па; 3 – 10 Па. Энергия пучка 10 кэВ

Расчеты показывают, что для условий эксперимента плотность тока пучковых электронов много больше, чем плотность тока компенсирующих зарядку поверхности непроводящей мишени ионов из плазмы. Поверхность мишени заряжается до значительной, порядка единиц киловольт, разности потенциалов, а полная компенсация происходит, с одной стороны, благодаря току вторичных электронов, а с другой – ионами пучковой плазмы, которые образуются в результате ионизации газа ускоренными с поверхности мишени вторичными электронами. Следует отметить, что и для пучка с меньшим диаметром поперечного сечения значение потенциала поверхности мишени снижается при повышении давления газа, несмотря на

происходящий при этом достаточно резкий рост плотности тока пучка (см. рисунок 3.36).

Экспериментально показано, что в области форвакуумных давлений от 2,5 до 10 Па при взаимодействии пучка электронов с непроводящей мишенью отрицательный потенциал ее поверхности, вносимый пучком, как и распределение этого потенциала, существенно зависит от давления газа, энергии и плотности тока электронного пучка. Сравнение экспериментальных и рассчитанных профилей распределения потенциала на поверхности мишени показало удовлетворительное совпадение. На основании расчетов были получены распределения потенциала, соответствующие сфокусированному электронному пучку, используемому для нагрева и испарения диэлектрической мишени.

### **3.3 Электронно-лучевое испарение мишеней на основе бора**

Плазма с высоким содержанием ионов бора может быть эффективно создана и использована для осаждения покрытий при испарении борсодержащей мишени мощным непрерывным сфокусированным пучком электронов форвакуумного плазменного источника при давлении около 10 Па. Однако до настоящего времени за рамками исследования оставался вопрос о масс-зарядовом составе ионов пучковой плазмы на всех стадиях взаимодействия электронного пучка и борсодержащей мишени (от слабого предварительного нагрева мишени до ее интенсивного испарения). Данные о составе ионного компонента пучковой плазмы позволили бы определить оптимальные условия достижения максимальной скорости осаждения боридных покрытий, а также прояснить механизмы их осаждения. Таким образом, настоящий параграф диссертации посвящен исследованию масс-зарядового состава многокомпонентной борсодержащей плазмы, генерируемой электронным пучком в процессе электронно-лучевого нагрева и испарения борсодержащей мишени в атмосфере инертного или химически активного газа в форвакуумной области давлений.

### 3.3.1 Исследование процессов электронно-лучевого испарения образцов на основе бора

Схема эксперимента по исследованию нагрева борсодержащих мишеней и генерации плазмы бора представлена на рисунке 3.37 [350]. Ток пучка оценивался как ток  $I_b$  с заземленного коллектора на землю. Предварительно камера откачивалась до остаточного давления 1 Па, далее напускался газ (гелий, азот) до рабочего давления 5 Па.

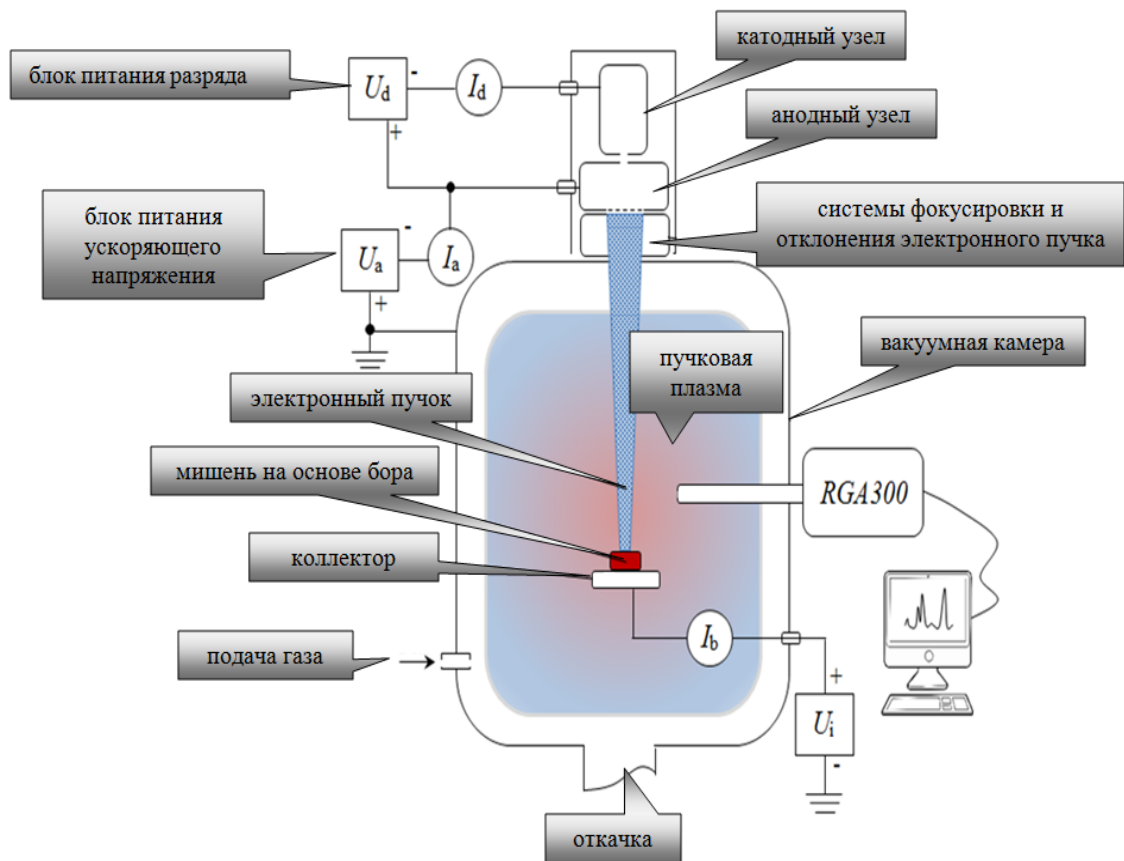


Рисунок 3.37 – Схема эксперимента по исследованию нагрева борсодержащих мишеней и генерации плазмы бора

Для корректности анализа особенностей масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы, а также элементного состава осаждаемых из нее покрытий исследовался элементный состав исходных мишеней, выполненных из бора и нитрида бора (рисунок 3.38) [350]. Как видно из рисунка 3.38, *a*, в исходной мишени содержание бора высоко (95,4 norm. at.%), но присутствуют небольшие примеси углерода и кислорода (3,7 и 0,9 norm. at.%). Отметим, что мишень из нитрида бора содержит примерно равные



доли бора (47,5 norm. at.%) и азота (50,4 norm. at.%) с небольшими примесями углерода и кислорода (0,5 и 1,6 norm. at.% соответственно). После определения элементного состава мишеней перейдем к анализу масс-зарядового состава ионов плазмы (рисунки 3.39–3.41) [350].

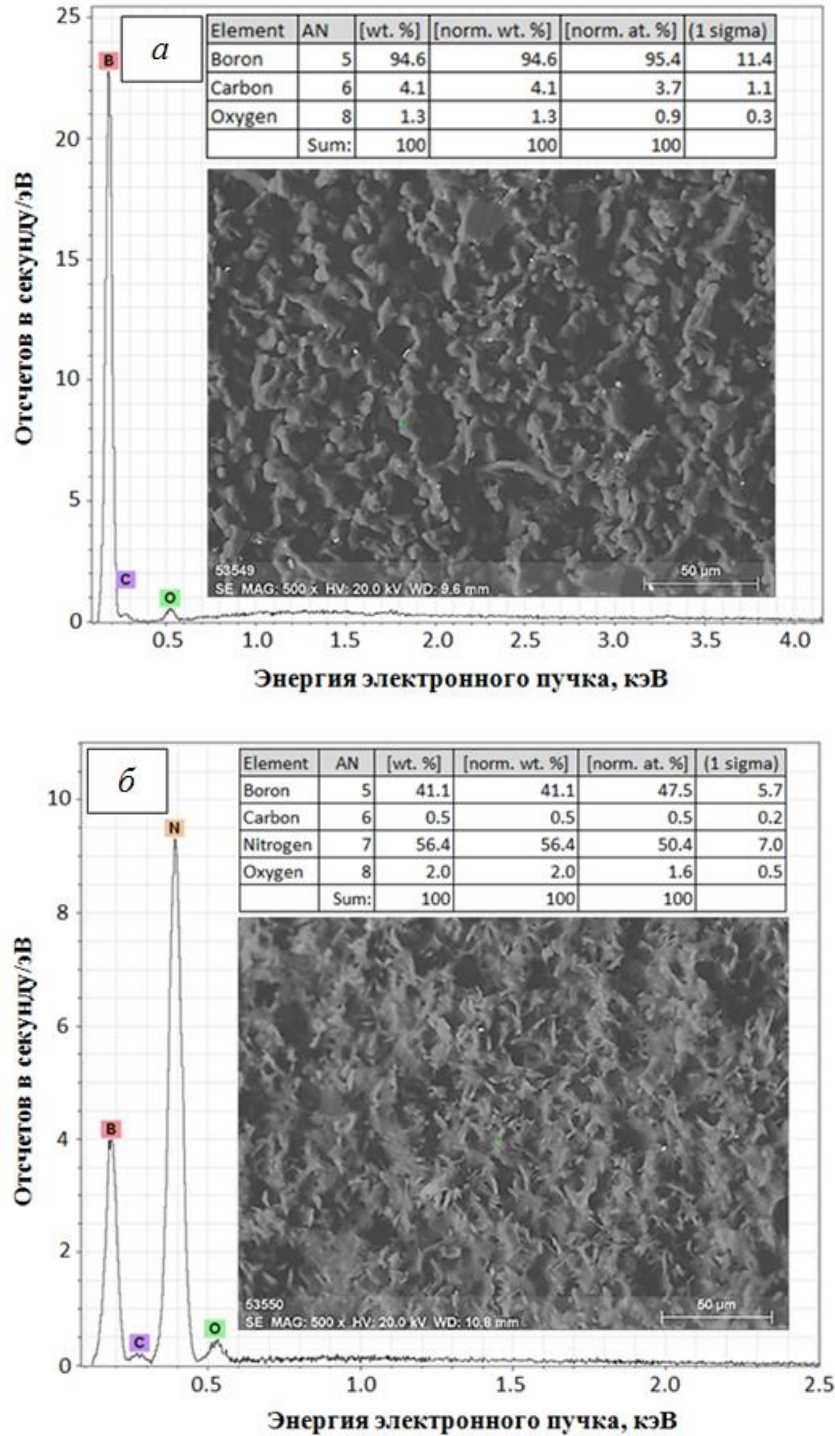


Рисунок 3.38 – Элементный анализ (SEM) исходных мишеней, изготовленных из бора (а) и нитрида бора (б)

На рисунке 3.39, *а* представлен масс-зарядовый спектр ионов пучковой плазмы при взаимодействии электронного пучка малой мощности (0,5 кВт) с мишенью, выполненной из бора, в среде азота. Видно, что в спектре содержатся пики ионов остаточной атмосферы  $C^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $N_2^+$ ,  $NO^+$  и пик, который включает в себя сложное соединение ионов газов  $N_2H^+$  и  $COH^+$  (обозначен на спектрах как  $N_2H^+ + COH^+$ ). При такой низкой мощности пучка преобладающими являются пики паров воды:  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ , несмотря на неоднократную промывку объема вакуумной камеры рабочим газом (азот). Увеличение мощности пучка до 0,9 кВт не приводило к изменению качественного состава спектра, а количественное изменение ионов было незначительно.

При превышении мощности пучка значения 0,9 кВт фиксировалось начало испарения непосредственно мишени бора, что на спектрах отмечается появлением пиков с 10 а. е. м. и 11 а. е. м. (рисунок 3.39, *б*). При последующем увеличении мощности пучка до 1 кВт наблюдалось значительное увеличение ионов бора  $^{10}B^+$  и  $^{11}B^+$  (рисунок 3.39, *в*), при этом росли не только относительные значения, но и абсолютные (рисунок 3.39, *г*).

Противоположная зависимость величины пиков от мощности пучка наблюдается для ионов паров воды. На рисунке 3.39, *г* представлен спектр ионов плазмы при мощности пучка около 1,1 кВт. В данном случае наблюдается существенное превышение пиков ионов бора над пиками остаточной атмосферы. При такой мощности пучка пики, характерные для ионов воды  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ , многократно уменьшаются в спектре в первые 10 с испарения (рисунок 3.39, *д*). Одновременно с ростом пиков  $^{10}B^+$  и  $^{11}B^+$  наблюдается рост амплитуды пиков с 29 ( $N_2H^+ + COH^+$ ) и 45 ( $N_2OH^+ + CO_2H^+$ ) а. е. м., а также  $C^+$  и  $CH^+$ . Наличие пиков этих сложных соединений может быть связано с их присутствием в пористой структуре распыляемой мишени.

Схожие тенденции масс-зарядового состава ионов плазмы наблюдаются и при испарении бора в гелии (см. рисунок 3.40). Так же как и при напуске азота, величины пиков иона гелия  $He^+$  не превышают величин пиков ионов воды и ее составляющих и с ростом мощности пучка до величин, достаточных для испарения бора (выше 0,9 кВт), остаются довольно малыми по сравнению с пиками ионов бора и азотсодержащих соединений. Низкая доля ионов гелия, по-видимому, связана с низким выходом ионизации его атомов из-за малого сечения ионизации и более высокой энергии ионизации по сравнению с другими газами.

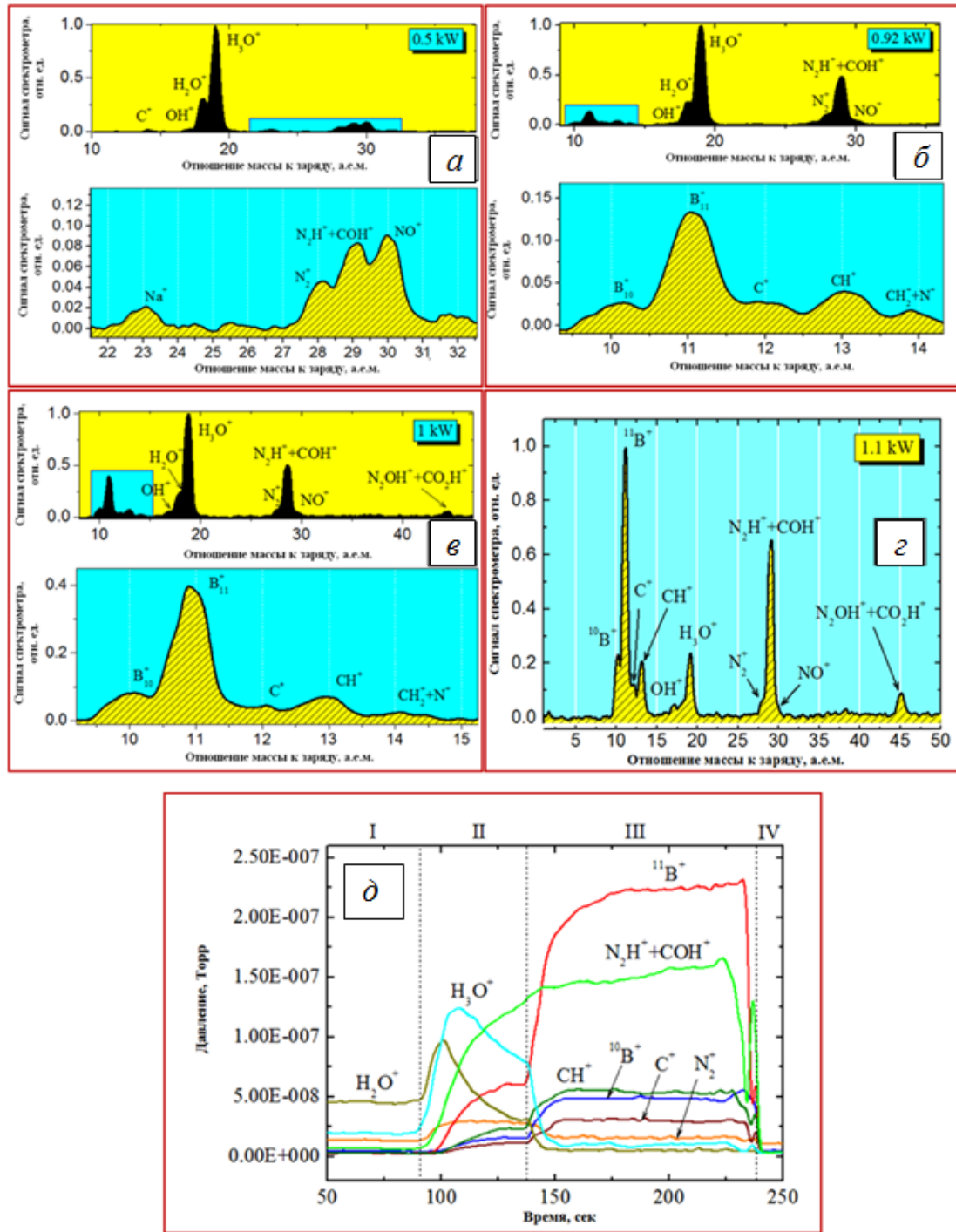


Рисунок 3.39 – Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы, генерируемой в результате испарения мишени бора электронным пучком в атмосфере азота при  $p_0 = 1$  Па,  $p = 5$  Па,  $I_b = 100$  мА и ускоряющих напряжениях:  $a - U_a = 5$  кВ;  $б - U_a = 9,2$  кВ;  $в - U_a = 10$  кВ;  $г - U_a = 11$  кВ. Временные зависимости парциальных давлений ионных компонентов при мощности пучка: I – 0,5 кВт; II – 0,92 кВт; III – 1,1 кВт; IV – пучок выключен ( $\partial$ )

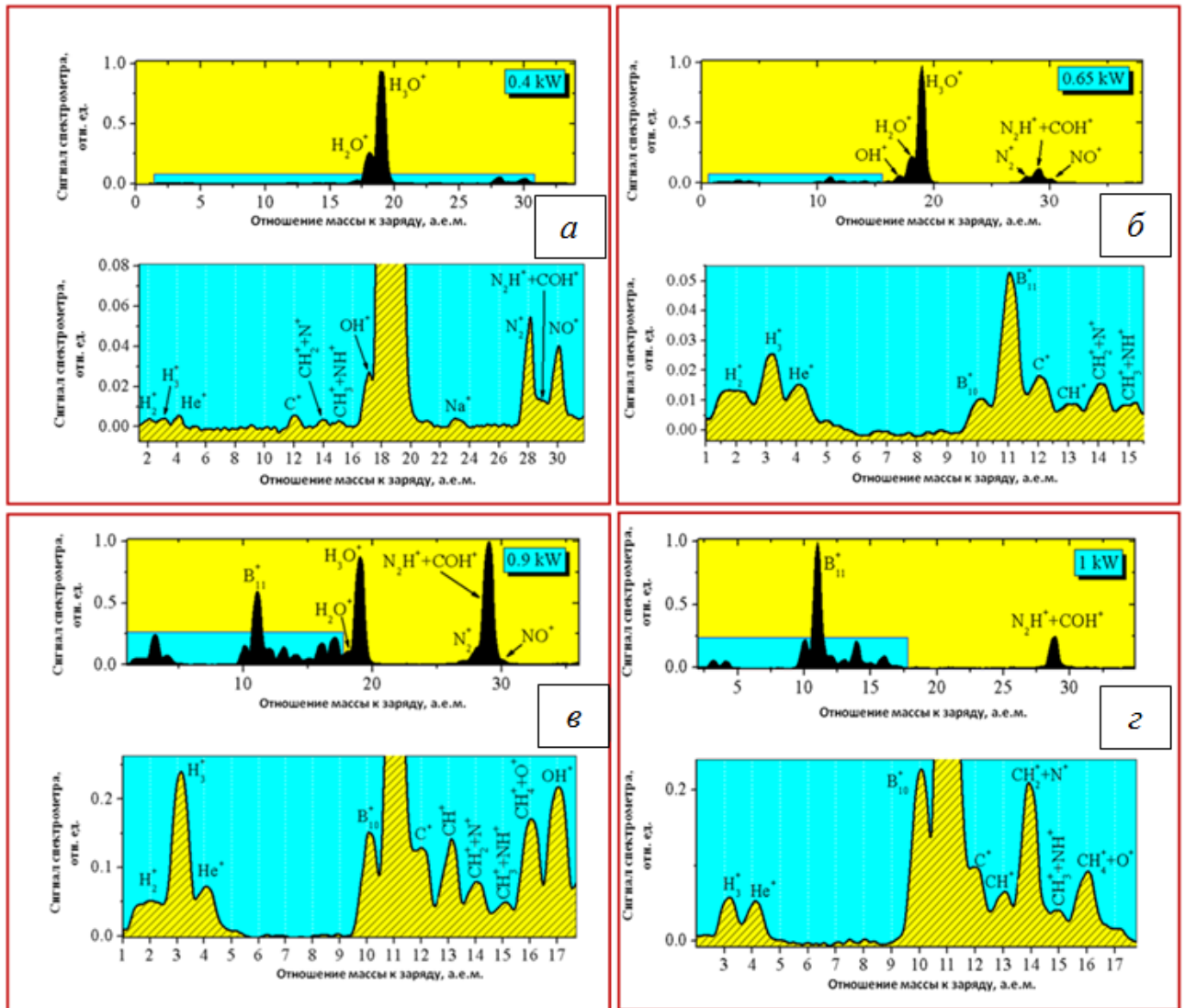


Рисунок 3.40 – Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы, генерируемой в результате испарения мишени бора электронным пучком в атмосфере гелия при  $p_0 = 1$  Па,  $p = 7,5$  Па,  $I_b = 100$  мА и ускоряющих напряжениях:  $a - U_a = 4$  кВ;  $b - U_a = 6,5$  кВ;  $v - U_a = 9$  кВ;  $z - U_a = 10$  кВ

Из спектров на рисунке 3.41 видно, что при испарении нитрида бора отсутствуют ионы собственно  $\text{BN}^+$ . Это хорошо согласуется с известным фактом, что молекулы  $\text{BN}$  имеют тенденцию к распаду на составляющие при испарении и потому их трудно обнаружить в газовой фазе. Сравнить особенности масс-зарядового состава плазмы при испарении бора либо нитрида бора в азоте можно по высоте наиболее характерных пиков веществ, входящих в состав обеих мишеней, – собственно ионов бора  $^{11}\text{B}^+$  и ионов азотсодержащего вещества  $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{COH}^+$  (таблицы 3.2 и 3.3).

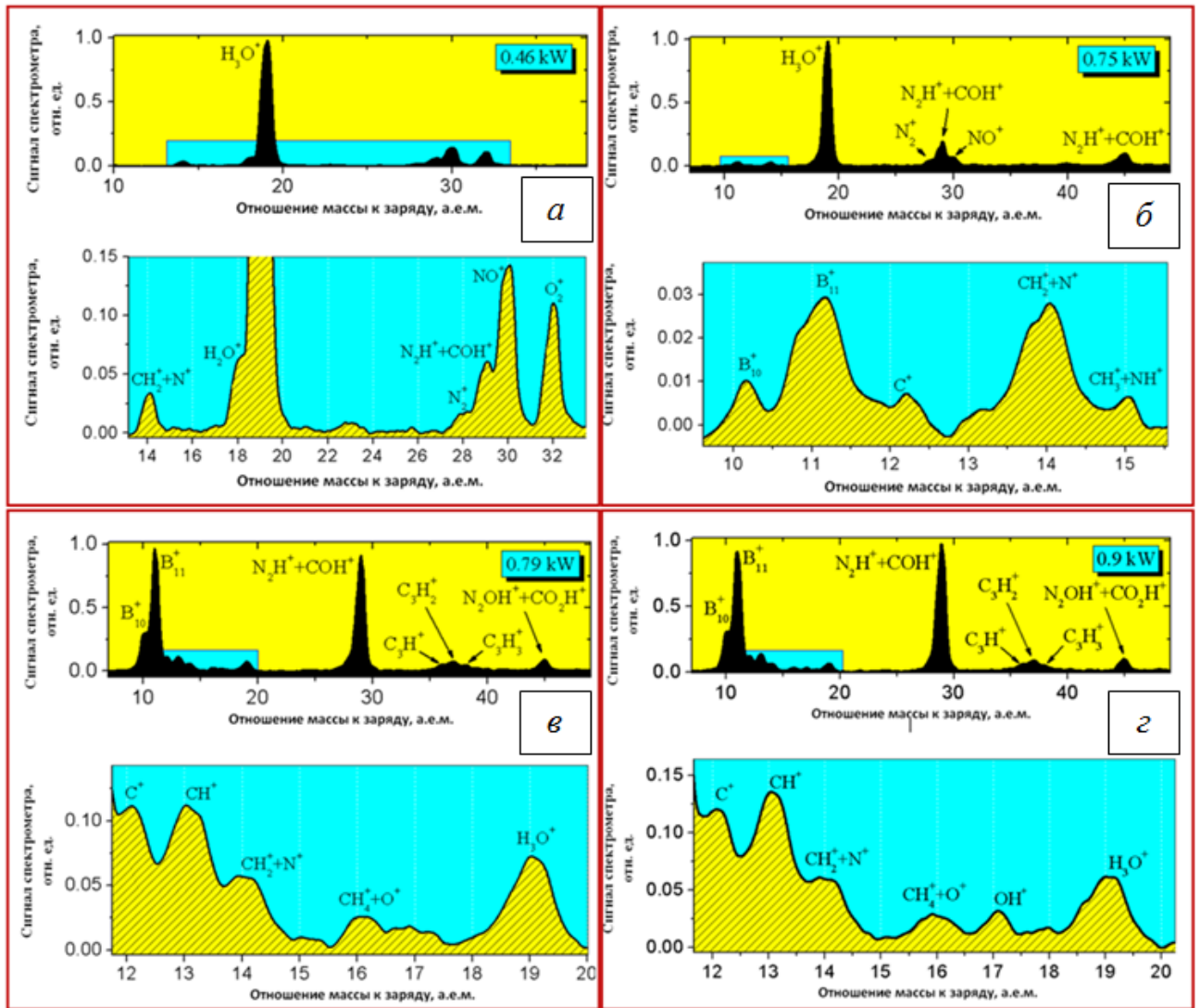


Рисунок 3.41 – Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы, генерируемой в результате испарения мишени нитрида бора в атмосфере азота при  $p_0 = 1$  Па,  $p = 5$  Па,  $I_b = 100$  мА и ускоряющих напряжениях:  $a - U_a = 4,6$  кВ;  $б - U_a = 7,5$  кВ;  $в - U_a = 7,9$  кВ;  $г - U_a = 9$  кВ

Таблица 3.2 – Амплитуды характерных пиков для мишени из бора в атмосфере азота

Амплитуды А типов ионов мишени, отн. ед.	Мощность электронного пучка, кВт			
	0,5	0,9	1,0	1,1
$A_1(N_2H^+COH^+)$	0,08	0,49	0,51	0,66
$A_2(^{11}B^+)$	0	0,13	0,40	1,0
Ratio $A_2/A_1$ , %	0	26,5	78,4	151,5

Таблица 3.3 – Амплитуды характерных пиков для мишени из нитрида бора в атмосфере азота

Амплитуды А типов ионов мишени, отн. ед.	Мощность электронного пучка, кВт			
	0,46	0,75	0,79	0,9
$A_1(N_2H^+ + COH^+)$	0,06	0,2	0,92	0,99
$A_2(^{11}B^+)$	0	0,03	0,98	0,96
Ratio $A_2/A_1$ , %	0	15	106,5	96,9

Из таблиц 3.2 и 3.3 видно, что пики ионов  $^{11}B^+$  и  $N_2H^+ + COH^+$  растут с мощностью пучка при испарении мишени как из бора, так и из нитрида бора. Отметим, что отношение амплитуды пика бора  $A_2(^{11}B^+)$  к амплитуде  $A_1(N_2H^+ + COH^+)$  при максимальном уровне мощности пучка заметно выше в случае мишени из бора (151,5 %), чем из нитрида бора (96,9 %). Судя по элементному составу обеих мишеней (см. рисунок 3.38), это связано с более высоким содержанием азота в мишени из нитрида бора по сравнению с мишенью из чистого бора. Видно, что доля азотсодержащего компонента плазмы  $N_2H^+ + COH^+$  при высоких уровнях мощности пучка выше в случае испарения мишени из нитрида бора. Это связано с тем, что согласно фазовой диаграмме для нитрида бора при давлении насыщенных паров около 10 Па, как и в эксперименте с повышением температуры твердотельного нитрида бора выше 1700 °С, происходит активная диссоциация молекул BN с образованием ванны жидкого бора и выделение газообразного  $N_2$ , что соответственно ведет к увеличению доли азотсодержащих ионных компонентов в плазме.

### 3.3.2 Особенности электронно-лучевой обработки мишени из бора в форвакуумной области давлений для формирования защитных покрытий

Одной из особенностей бора при комнатной температуре является высокое электрическое удельное сопротивление ( $\sim 10^6$  Ом·см). Это сопротивление резко падает с ростом температуры. Очевидно, что увеличение плотности мощности электронного пучка приводит к нагреву обрабатываемых материалов. Поэтому при обработке электронным пучком мишени из бора следует ожидать иных особенностей, связанных со спецификой материала, и учитывать их при последующем выборе оптимального режима испарения мишени из бора для формирования борсодержащих покрытий.

В качестве испаряемой мишени был выбран образец бора, изготовленный методом горячего прессования, чистотой 99,9 %, толщиной 3 мм и площадью обрабатываемой поверхности  $0,5 \text{ см}^2$ . На рисунке 3.42 приведена временная зависимость температуры образца [351]. Условно полученную зависимость можно разделить на ряд характерных участков от точки *A* до точки *F*.

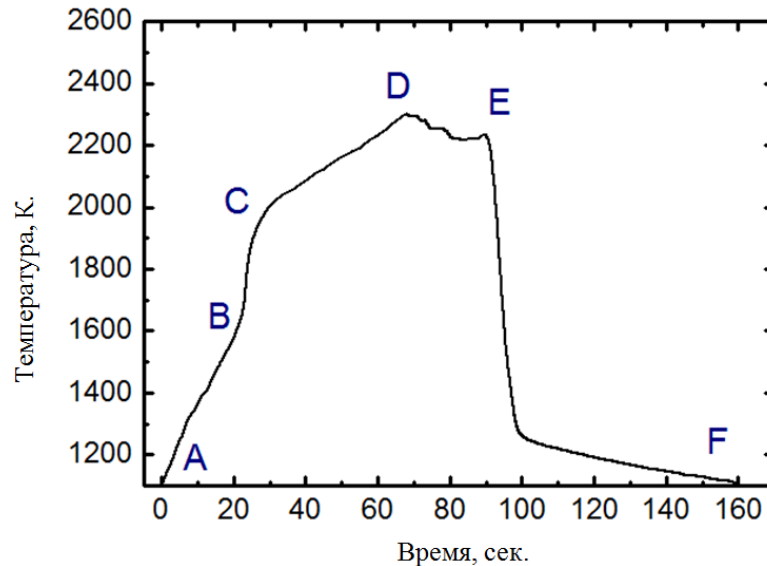


Рисунок 3.42 – Температурная зависимость нагрева образца бора электронным пучком:  $I_b = 80 \text{ мА}$ ;  $D_b = 5 \text{ мм}$ ;  $U_{acc} = 10 \text{ кВ}$ ;  $P = 7 \text{ Па}$

Во избежание растрескивания образец предварительно прогревался до температуры 1100 К электронным пучком с током порядка 20 мА, а затем ток пучка монотонно повышался с 30 мА – точка *A*, до 80 мА – точка *E*, которая соответствует моменту разрушения образца на фрагменты. В момент времени, соответствующий точке *E*, электронный источник выключался. Участок *E* – *F* на рисунке 3.42 характеризует остывание коллектора с расположенными на нем фрагментами борной мишени. Видно, что при увеличении тока пучка, а следовательно, и его плотности мощности температура на участке *A* – *D* возрастает. Рост температуры по мере ее увеличения замедляется, что можно объяснить ростом радиационных потерь энергии, пропорциональных  $T^4$ , в предположении, что нагретая мишень излучает как абсолютно черное тело. При достижении температуры плавления 2300 К (точка *D*) температура образца перестает расти, и даже несколько снижается, что может быть обусловлено охлаждением образца за счет испарения атомов с его поверхности. И наконец, при достижении током пучка величины 80 мА происходит разрушение образца (точка *E*).

Следует отдельно отметить наличие участков с разными наклонами:  $A - B$  и  $C - D$ , а также резкий рост на участке  $B - C$ . Это может быть связано с физической особенностью бора. Как уже упоминалось ранее, при низких температурах бор является практически непроводящим материалом, а при высоких (1500 К и более) приобретает практически металлическую проводимость. Поскольку в твердом теле перенос энергии более эффективно осуществляется свободными электронами проводимости, этим можно объяснить особенности поведения зависимости на участке  $A - D$ . При нагреве образца на участке  $A - B$  бор является слабо проводящим, а наиболее нагрет в основном участок мишени в фокусе электронного луча. Потенциал поверхности мишени в этих условиях составляет порядка единиц киловольт, что приводит к торможению и уменьшению энергии электронов. При достижении точки  $B$  проводимость бора становится достаточной для стекания заряда, приносимого пучком на мишень, и ее поверхностный потенциал резко снижается, что приводит к увеличению энергии электронов до значения, определяемого ускоряющим напряжением (10 кВ). Это вызывает резкое повышение температуры (участок  $B - C$ ). Однако при этом прогревается и начинает излучать вся площадь мишени. Поскольку радиационные потери пропорциональны площади тела  $S$  и его температуре  $T$  как  $ST^4$ , рост температуры замедляется (участок  $C - D$ ). Но поскольку ток пучка, а следовательно, и мощность нагрева увеличиваются, то температура образца достигает температуры плавления (точка  $D$ ) [351].

Зависимость температуры мишени из бора от плотности мощности электронного пучка, построенная на основании зависимости на рисунке 3.42, приведена на рисунке 3.43 [351], точка начала плавления образца обозначена стрелкой. Таким образом, по мере увеличения плотности мощности электронного пучка происходит нагрев мишени из бора, расплав ее поверхности и унос материала. Визуально процесс расплава и испарения происходил следующим образом: вблизи мишени возникало яркое свечение, а на ее поверхности – образования в виде кратеров. Наряду с испарением мишени наблюдалась трансформация масс-зарядового состава ионов плазмы. До испарения мишени в спектре регистрировались ионы напускаемого газа (гелий) и остаточной атмосферы (водород, вода). Наибольшей амплитудой обладали пики ионов гелия и воды.

При испарении бора, т.е. достижении определенной пороговой мощности, наряду с ионами гелия и ионами молекул остаточной атмосферы (водород, вода) в пучковой



плазме регистрировались ионы бора (рисунок 3.44) [351]. Как видно на рисунке, в установившемся режиме при постоянной плотности мощности пучка наибольшей амплитудой в масс-зарядовом спектре обладает пик ионов гелия. Очевидно, что наличие большого количества ионов гелия связано с использованием его в качестве рабочего газа.

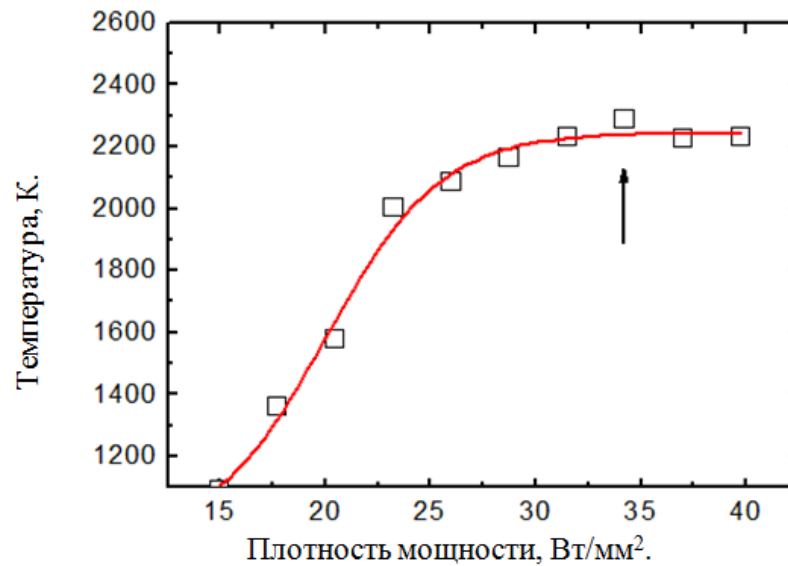


Рис. 3.43 – Зависимость температуры мишени бора от плотности мощности электронного пучка:  $I_b = 80$  мА;  $D_b = 5$  мм;  $U_{acc} = 10$  кВ;  $P = 7$  Па

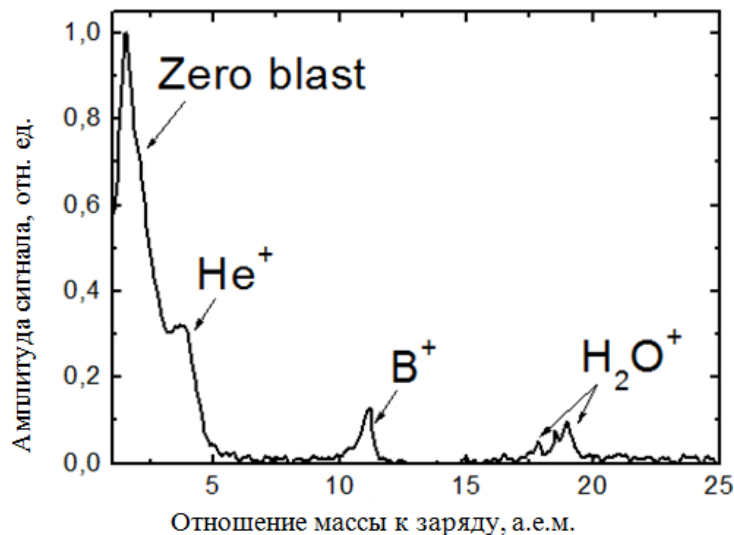


Рисунок 3.44 – Масс-зарядовый состав ионов пучковой плазмы:  
 $I_b = 80$  мА;  $U_{acc} = 10$  кВ;  $P = 7$  Па

Пик наибольшей амплитуды в начале масс-зарядовой шкалы связан с так называемым эффектом zero blast [352] и обусловлен техническими особенностями работы анализатора в начале сканирования. Наличие в спектре пика ионов бора с амплитудой, лишь в два раза меньшей пика ионов напускаемого газа, позволяет полагать, что плазма, формируемая при взаимодействии электронного пучка с газовой атмосферой и парами бора, весьма привлекательна для осуществления процессов борирования. Крайне интересным для различного рода технологий является получение плазмы бора с его содержанием, близким или равным 100 %. Увеличение плотности мощности пучка, падающей на мишень из бора, как показали эксперименты (см. рисунок 3.43), не способствует росту доли ионов бора в плазме, так как уже при плотности мощности порядка  $30 \text{ Вт/мм}^2$  температура образца практически не изменяется. Решение данной задачи требует отдельных исследований с доработкой масс-спектрометрического оборудования.

### 3.4 Выводы

1. При электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумном диапазоне давлений в области транспортировки электронного пучка генерируется многокомпонентная плазма, включающая в себя ионы рабочего газа, ионы остаточной газовой атмосферы, а также ионы испаряемого металла. Концентрация пучковой плазмы пропорционально возрастает с повышением давления рабочего газа, а также с увеличением тока и энергии электронного пучка. При этом долевое содержание газовых ионов в плазме определяется давлением и родом используемого рабочего газа, а ионов металла – параметрами электронного пучка. Зависимость температуры электронов с повышением доли ионов металла в пучковой плазме имеет немонотонный характер. Такая зависимость может быть связана, с одной стороны, с повышением энергозатрат электронного пучка в плазму, с другой – со снижением потерь на ионизацию из-за присутствия атомов металла с более низким потенциалом ионизации.

2. Скорость испарения керамики при электронно-лучевом воздействии в форвакуумном диапазоне давлений определяется в большей степени плотностью мощности электронного пучка. Для алюмооксидной керамики максимальная скорость

электронно-лучевого испарения составляет 5 г/ч и она ограничена образованием капельной фракции в потоке испаренного материала.

3. В процессе электронно-лучевого нагрева керамики в форвакуумном диапазоне давлений на начальных этапах роста температуры керамического образца вклад теплопроводности газа в тепловой баланс процесса соизмерим с тепловым излучением. В таких условиях реализуется возможность управлять скоростью нарастания температуры в результате изменения давления и рода газа. При этом коэффициент теплопроводности более высок у легких газов, таких как гелий, и понижен у тяжелых газов (аргон и другие).

4. При электронно-лучевом испарении борсодержащих мишеней (химически чистого бора и нитрида бора) в форвакуумной области давлений во избежание термоупругих разрушений мишени, начиная с температуры 1000 °С, темп ее повышения не должен быть более 20 °С/с. Скорость электронно-лучевого испарения мишени из чистого бора (В) и нитрида бора (BN) достигает 3,2 г/ч и 2,4 г/ч соответственно. При испарении мишени из нитрида бора доля азотсодержащих ионов в плазме выше, чем в случае испарения бора в атмосфере азота. В материале покрытия при испарении нитрида бора присутствует азот, что делает возможным синтез бинарных высокотемпературных покрытий, таких как BN.

5. В области форвакуумных давлений при взаимодействии пучка электронов 10 кэВ с поверхностью непроводящей керамической мишени при повышении давления газа от 2,5 до 10 Па генерация плотной пучковой плазмы снижает максимальное абсолютное значение отрицательного потенциала ее поверхности от нескольких киловольт до сотен вольт, при этом распределение потенциала по поверхности мишени становится более однородным. Отмеченные обстоятельства обеспечивают возможность эффективного электронного лучевого испарения высокотемпературных диэлектрических материалов.

## **ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ**

Настоящая глава диссертационной работы посвящена электронно-лучевому синтезу диэлектрических покрытий на металлической поверхности, реализуемому методом электронно-лучевого испарения твердотельных непроводящих мишеней (керамики и бора) в форвакуумной области давлений. Представленные в ней результаты опубликованы в [353–355, 360, 362, 363, 369, 373–375, 380–391].

### **4.1 Диэлектрические покрытия, полученные в результате электронно-лучевого испарения керамики**

В этом разделе диссертационной работы приведены результаты исследований параметров, свойств и характеристик покрытий, полученных в результате электронно-лучевого испарения керамических мишеней. Как будет показано далее, синтезируемые покрытия по своему составу, свойствам и характеристикам близки к материалу испаряемой керамической мишени. Тем не менее, полученные результаты не дают достаточных оснований для идентификации таких покрытий как чисто керамических. Для этого потребуются проведение дополнительных исследований, выходящих за рамки задач настоящей диссертационной работы. Именно поэтому такие покрытия наиболее правильно следует определить как диэлектрические покрытия, полученные на основе электронно-лучевого испарения керамических материалов. Однако для упрощения терминологии далее эти покрытия обозначены как керамические.

Эксперименты по электронно-лучевому нанесению керамических покрытий проводились с использованием форвакуумного плазменного источника электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом, функционирующего в непрерывном режиме. Схема эксперимента представлена на рисунке 4.1. В экспериментах электронный пучок 1 с током до 200 мА и энергией до 20 кэВ был сфокусирован до диаметра 4–5 мм. На подставку помещался танталовый тигель 4 с фрагментом алюмооксидной керамики (мишень 5). Электронный пучок транспортировался к керамической мишени при постоянном давлении остаточной атмосферы 8 Па и создавал в пространстве дрейфа плотную пучковую плазму 3. Под воздействием электронного пучка последовательно

осуществлялся нагрев, плавление, испарение и частичная ионизация испаренного материала мишени 5 (твердотельной керамики).

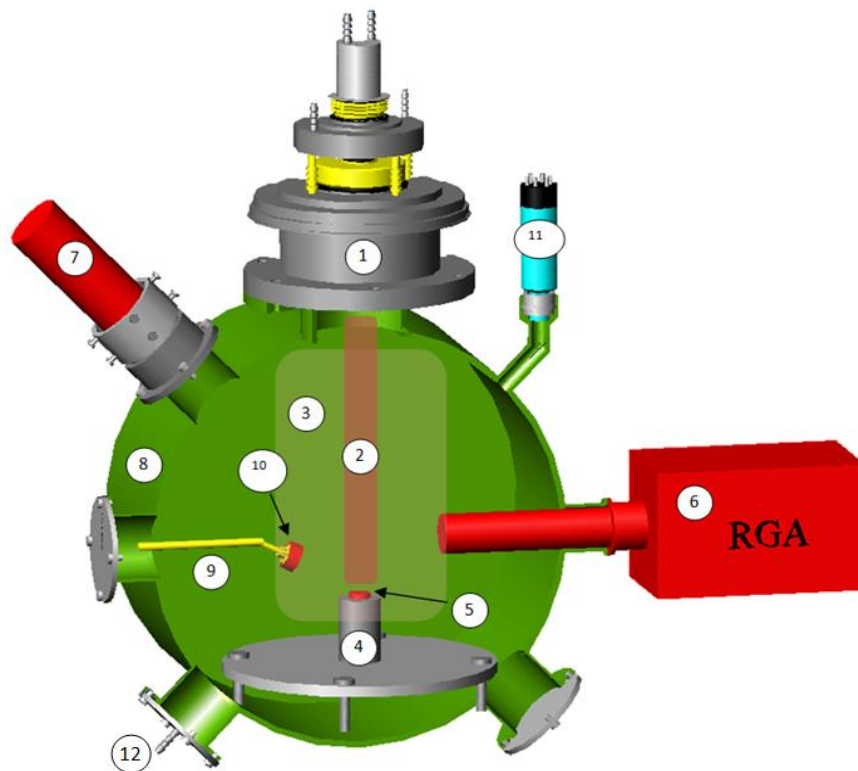


Рисунок 4.1 – Схема эксперимента: 1 – источник электронов; 2 – электронный пучок; 3 – пучковая плазма; 4 – тигель; 5 – образец распыляемой мишени из керамики; 6 – квадрупольный масс-спектрометр; 7 – инфракрасный пирометр; 8 – стенки вакуумной камеры в разрезе; 9 – держатель образцов; 10 – образец из титана; 11 – датчик вакуума; 12 – напуск газа (атмосферы)

Нейтрализация зарядки поверхности керамики происходила благодаря ионам, поступающим на поверхность керамики из пучковой плазмы. Испаренный с поверхности мишени материал осаждался на расположенные на держателе 9 экспериментальные образцы 10 (подложки), формируя покрытие. Материалом подложек являлись титановые диски диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Температура поверхности образцов контролировалась быстродействующим оптическим пирометром 7 фирмы Raytek и не превышала 200 °С. На рисунке 4.2 представлены фотографии различных стадий процесса электронно-лучевого воздействия на керамическую мишень.

На рисунке 4.3 [353] приведены масс-зарядовые спектры ионов пучковой плазмы для мишени, выполненной из алюмооксидной керамики, на начальном этапе процесса

нагрева (красная линия) и при испарении (черная линия), соответствующие фотографиям на рисунке 4.2, *а*, *б*.

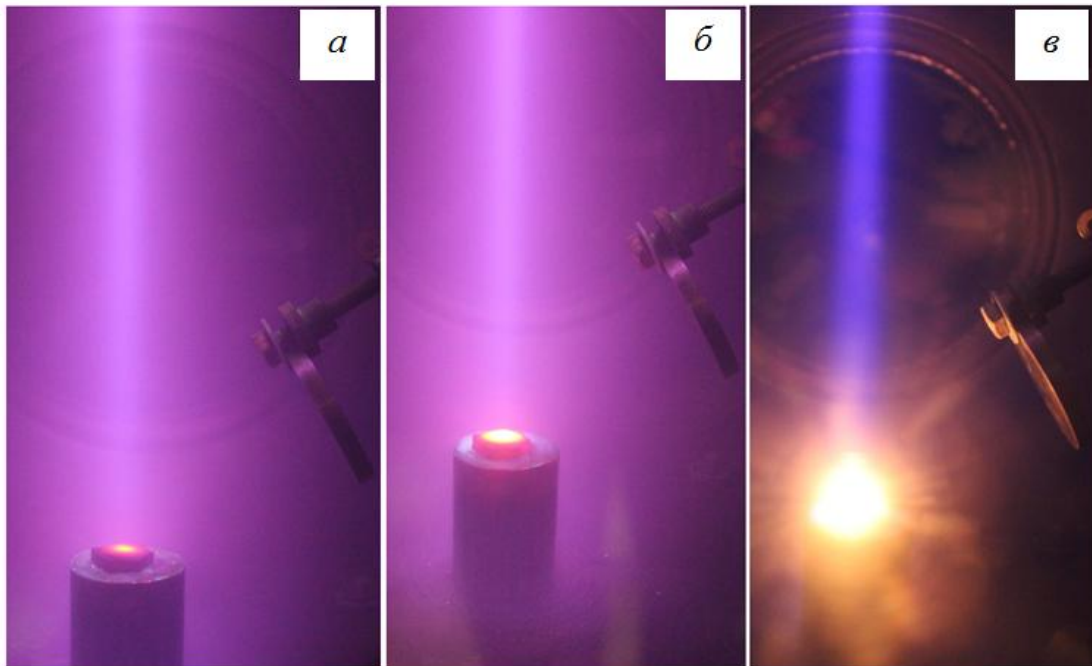


Рисунок 4.2 – Стадии электронно-лучевого воздействия на керамическую мишень:  
*а* – начальный нагрев; *б* – плавление; *в* – испарение

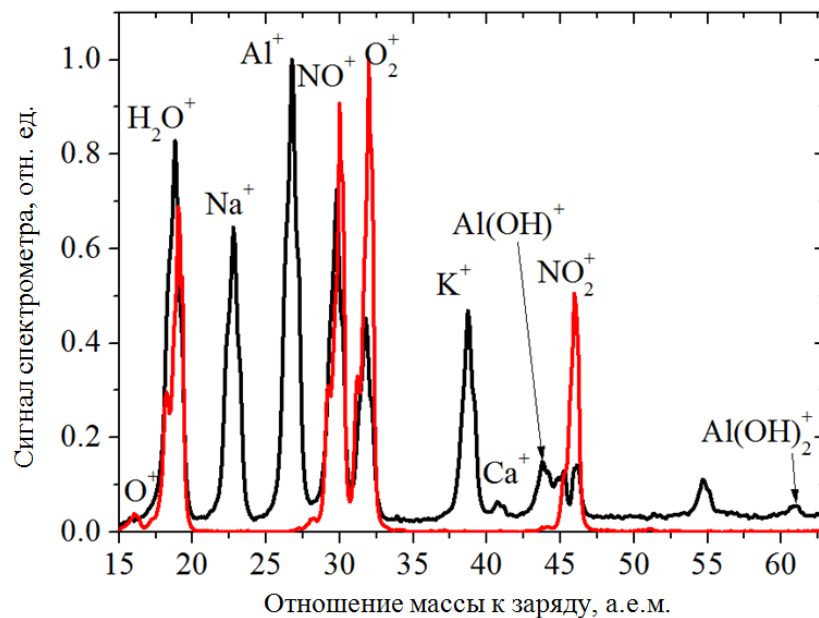


Рисунок 4.3 – Масс-зарядовые спектры ионов пучковой плазмы в процессе начального нагрева керамической мишени (красные линии) и при ее испарении (черные линии). Параметры эксперимента:

$$I_e = 150 \text{ мА}, U_a = 1 - 15 \text{ кВ}, P = 8 \text{ Па}$$

Видно, что в начальный момент нагрева керамической мишени электронным пучком в плазме присутствуют в основном ионы остаточной атмосферы: паров воды, атомарного и молекулярного кислорода, окиси и двуокиси азота. При интенсивном испарении облучаемого образца наблюдаются ионы элементов, входящих в состав данной алюмооксидной керамики:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ , а также соединений на их основе  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^+$ . Это свидетельствует об эффективном испарении керамики и образовании плазмы с высоким содержанием элементов испаренной мишени, продукты которой осаждаются на подложку, формируя диэлектрическое покрытие. Процесс нанесения покрытий начинался в момент достижения наибольшей установившейся концентрации элементов испаренной мишени [353].

Для контроля процесса нанесения покрытия проводился непрерывный мониторинг масс-зарядового состава плазмы при нагреве и испарении керамики электронным пучком (рисунок 4.4). По представленным на рисунке 4.4 [353] экспериментальным зависимостям можно проследить, как меняется состав пучковой плазмы при нагреве, плавлении и испарении керамической мишени на протяжении всего процесса осаждения покрытия (в данном случае весь цикл составляет 1 мин). При относительно малых значениях плотности мощности пучка ( $p = 2 - 4 \text{ кВт/см}^2$ ) и соответственно мощности электронного пучка в течение разогрева керамического образца в масс-спектрах по мере увеличения энергии бомбардирующих частиц наблюдается рост пиков натрия и калия. Наличие этих элементов обусловлено их содержанием в сырье для производства керамики – полевых шпатах, а также малыми значениями молярной теплоты испарения ( $\text{Na} - 98 \text{ кДж/моль}$ ,  $\text{K} - 77 \text{ кДж/моль}$ ) и более низкой температурой кипения ( $\text{Na} - 882,95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{K} - 773,85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с алюминием ( $284,1 \text{ кДж/моль}$ ,  $2518,85 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В результате натрий и калий первыми испаряются с поверхностных слоев керамики в объем вакуумной камеры. Относительно невысокие значения потенциала ионизации этих элементов ( $\text{Na}^+ - 5,14 \text{ эВ}$ ,  $\text{K}^+ - 4,3 \text{ эВ}$ ) обеспечивают их эффективную ионизацию и детектирование.

При дальнейшем увеличении плотности мощности электронного пучка с 4 до  $6 \text{ кВт/см}^2$  происходит плавление керамического образца. Визуально это выражается в потере его формы (см. рисунок 4.2,б). В данном диапазоне значений мощности пучка заметного изменения ионного состава «керамической» плазмы не наблюдается, а амплитуда пиков калия и натрия остается на прежнем уровне. Плотность мощности

выше  $6 \text{ кВт/см}^2$  обеспечивает температуру образца, достаточную для испарения и соответственно ионизации алюминия и его соединений. Амплитуда пиков калия и натрия при этом возрастает, что может быть связано с испарением этих элементов из внутреннего объема образца.

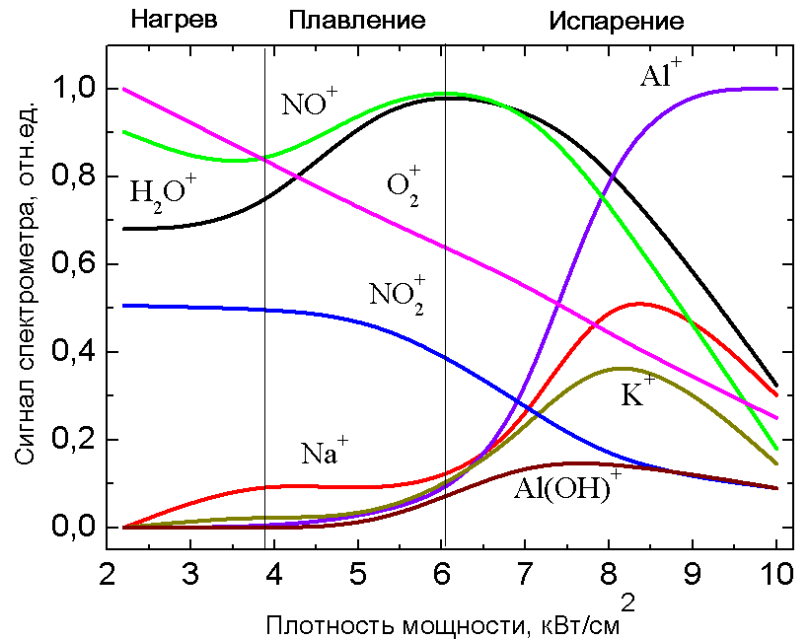


Рисунок 4.4 – Масс-зарядовый состав ионов плазмы для полного цикла нанесения покрытия. Параметры эксперимента:  $I_e = 150 \text{ мА}$ ;  $U_a = 1\text{--}15 \text{ кВ}$ ;  $P = 8 \text{ Па}$

При значениях плотности мощности выше  $6 \text{ кВт/см}^2$  в спектрах регистрируется резкий рост пиков элементов, содержащихся в керамике. Визуально процесс сопровождается ярким свечением и кипением керамического образца (см. рисунок 4.2, в). При этом пики ионов «керамической» плазмы начинают преобладать над ионами «газовой» плазмы, что свидетельствует об увеличении концентрации элементов керамики в области регистрации ионов пучковой плазмы и размещения подложки. Наличие максимума у кривых натрия и калия в области плотностей мощности электронного пучка  $8 \text{ кВт/см}^2$  может быть связано с испарением практически всех присадок, используемых при изготовлении керамики. При плотности мощности электронного пучка выше  $8,5 \text{ кВт/см}^2$  в спектрах доминируют пики ионов алюминия [353]. На рисунке 4.5 представлены микрофотографии керамического покрытия и его элементный состав, а на рисунке 4.6 [353] – поперечные срезы образца титана с покрытием на основе керамики.



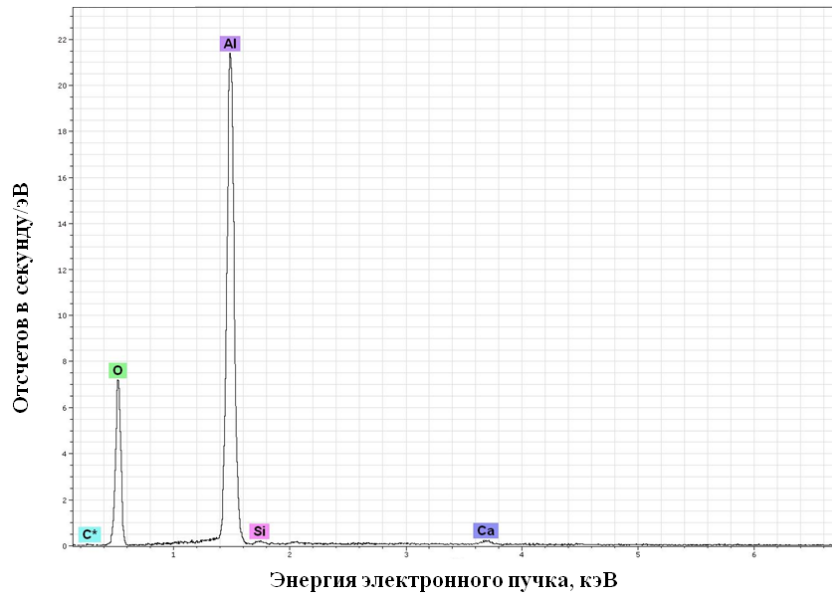
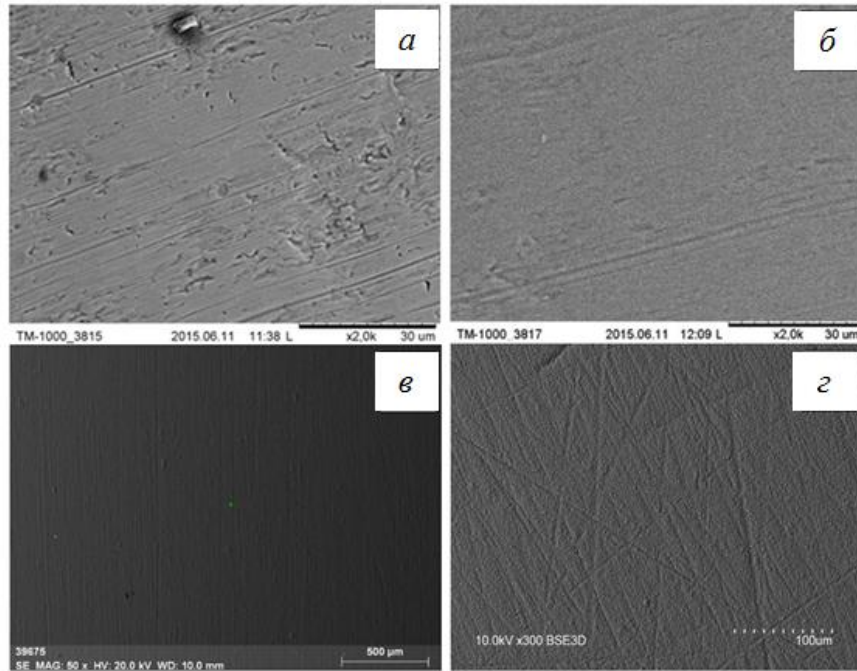


Рисунок 4.5 – Фотографии поверхности покрытия и элементный состав:  
*a* – исходный образец из титана; *б–г* – полученное покрытие на основе керамики при разном увеличении. Параметры эксперимента:  
 $I_e = 150$  мА;  $U_a = 1–15$  кВ;  $P = 8$  Па

Как видно из рисунка 4.5,*a*, на поверхности исходного образца присутствуют следы проката, которые остаются после технологического процесса при его изготовлении. На рисунке 4.5,*б* представлен тот же образец, но уже с нанесенным покрытием из алюмооксидной керамики. Поверхность образца значительно сглажена в результате заполнения пор и дефектов материалом испаряемой мишени. Покрытия имеют достаточно однородную поверхность без существенных пор. Отсутствие пор и

однородность покрытий связана с высокой миграционной способностью адсорбированных атомов при значительных температурах подложки (более 700 °С). Высокая температура подложки, вызванная радиационным нагревом, стимулирует формирование кристаллической структуры покрытий с присутствием в них  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

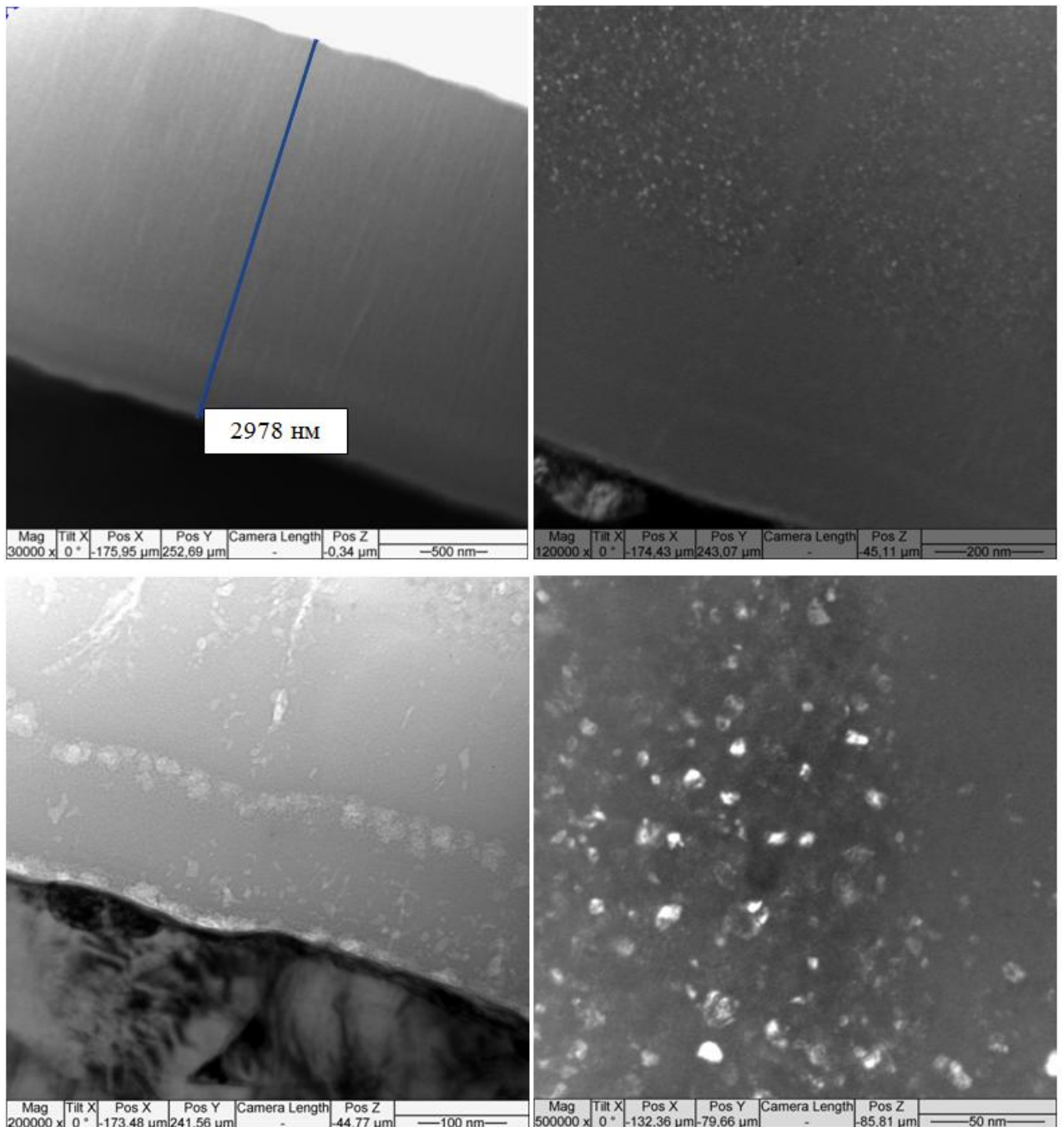


Рис. 4.6 – Фотографии поперечного среза керамического покрытия на титане.  
 Параметры эксперимента:  $I_e = 150$  мА;  $U_a = 1\text{--}15$  кВ;  $P = 8$  Па

Следует отметить постоянство элементного состава покрытия по его глубине, что свидетельствует о стабильности и равномерности процесса нанесения (рисунок 4.7) [354].

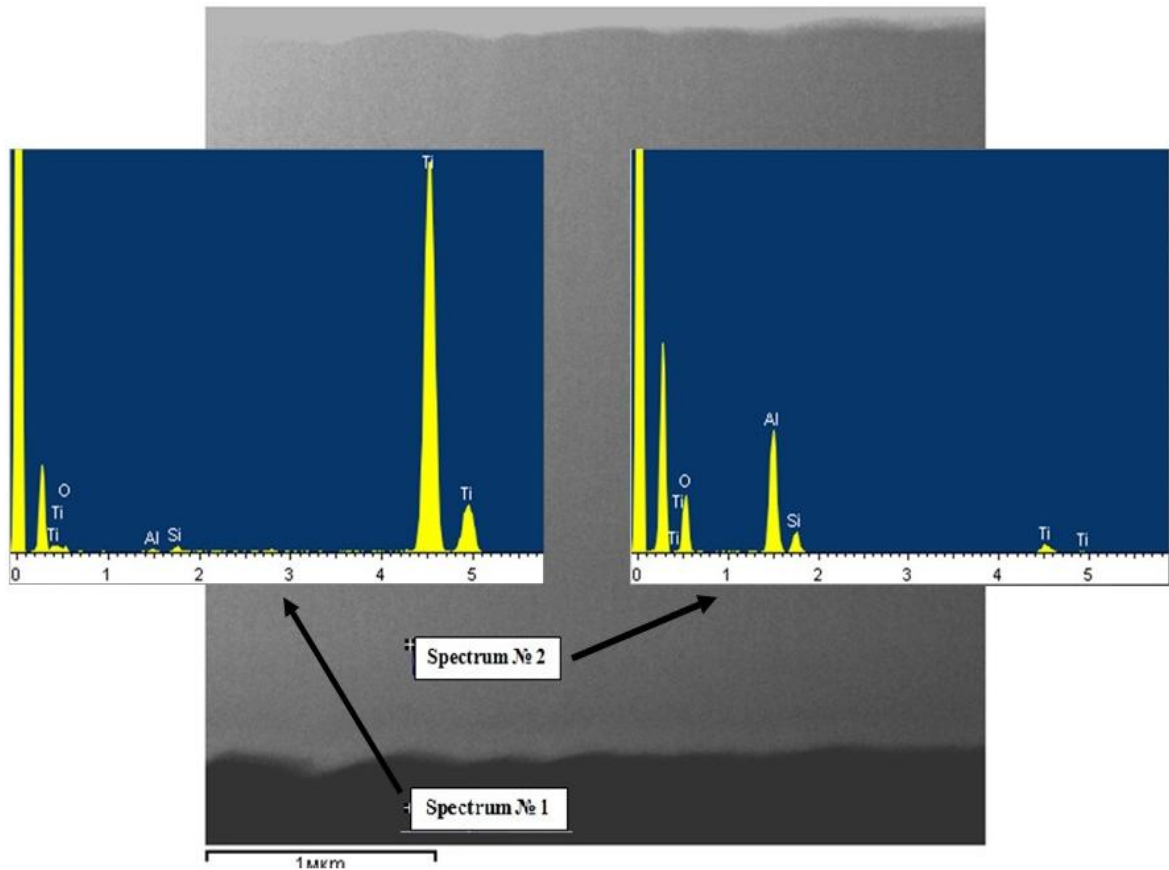


Рисунок 4.7 – Фотография поперечного среза титана с нанесенным керамическим покрытием и его элементный состав. Параметры эксперимента:  
 $p = 7,5 \text{ кВт/см}^2$ ;  $P = 8 \text{ Па}$

Отсутствие элементов подложки в покрытии на глубинах более 1 мкм при сравнительно коротком времени напыления (1 мин) связано, по-видимому, с высокой скоростью роста формируемого на подложке покрытия. Из представленных на рисунке 4.8 данных видно, что покрытие в основном состоит из атомов алюминия и кислорода.

На рисунке 4.9 [354] представлены профили поверхности исходного образца и образца с осажденным на него покрытием. Измерения проводились на трехмерном бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station. Видно, что на исходном образце амплитуда неровности по глубине составляет порядка 1,2 мкм, а после осаждения покрытия амплитуда снизилась до 0,8 мкм, что составляет более 30 %. Ширина пиков

также уменьшилась более чем на 60 %, что свидетельствует об уменьшении шероховатости поверхности образца.

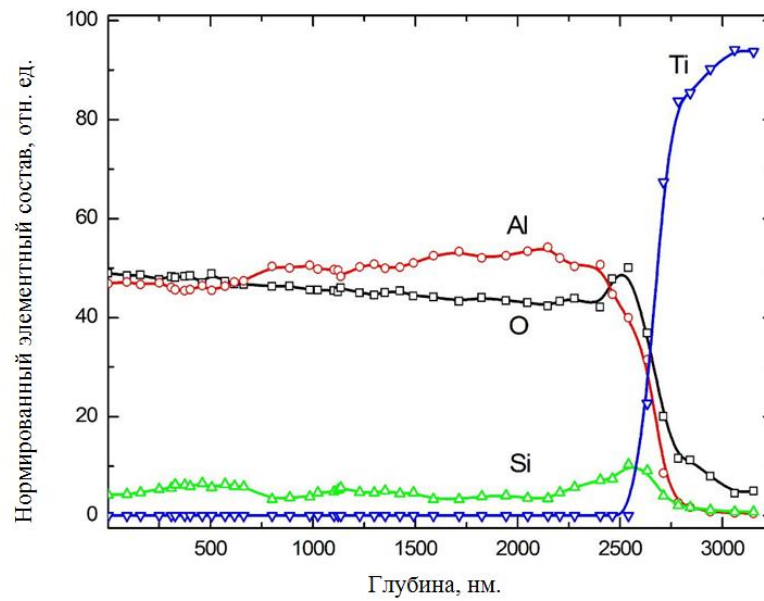


Рисунок 4.8 – Элементный состав покрытия на основе керамики по глубине. Параметры эксперимента:  $p = 7,5 \text{ кВт/см}^2$ ;  $P = 8 \text{ Па}$

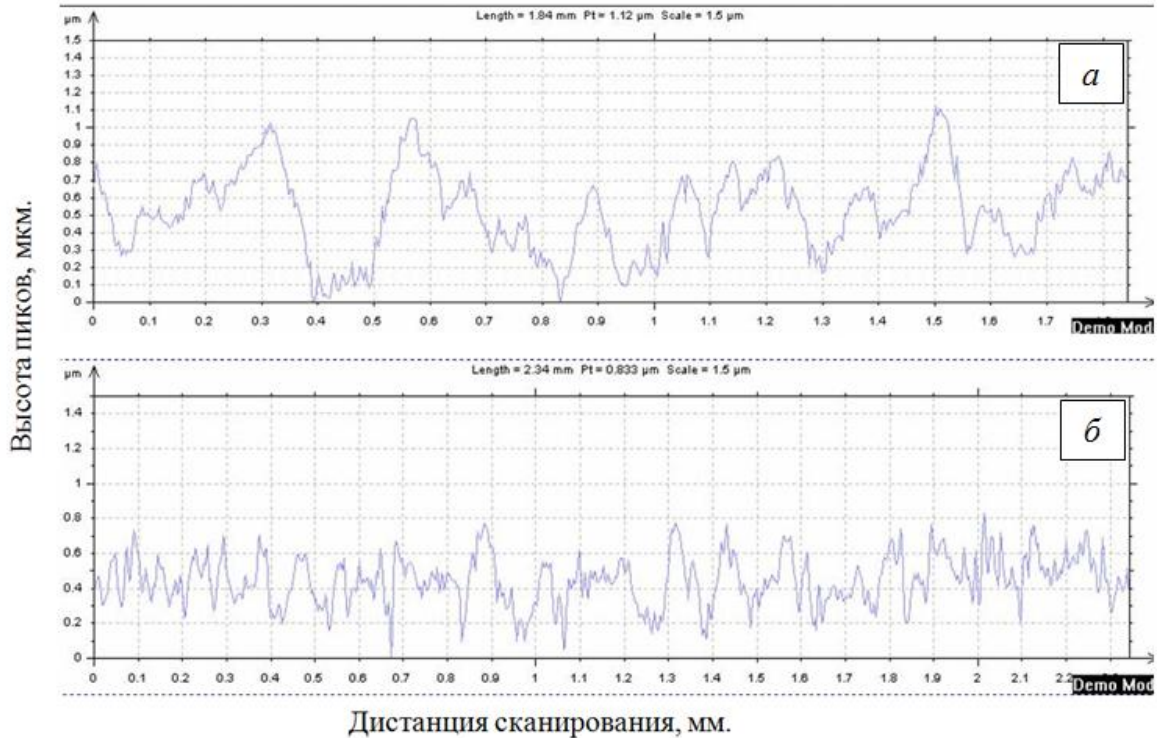


Рисунок 4.9 – Профиль поверхности покрытия на основе керамики на титане:  
*а* – исходный образец; *б* – образец с покрытием  
 ( $p = 7,5 \text{ кВт/см}^2$ ,  $P = 8 \text{ Па}$ )

Из графиков на рисунке 4.10 видно, что микротвердость покрытия достигает 15 ГПа, что практически совпадает с микротвердостью алюмооксидной керамики. Обращает на себя внимание тот факт, что полученное методом электронно-лучевого испарения в условиях форвакуума покрытие керамики увеличивает твердость поверхности образца более чем в 3 раза.

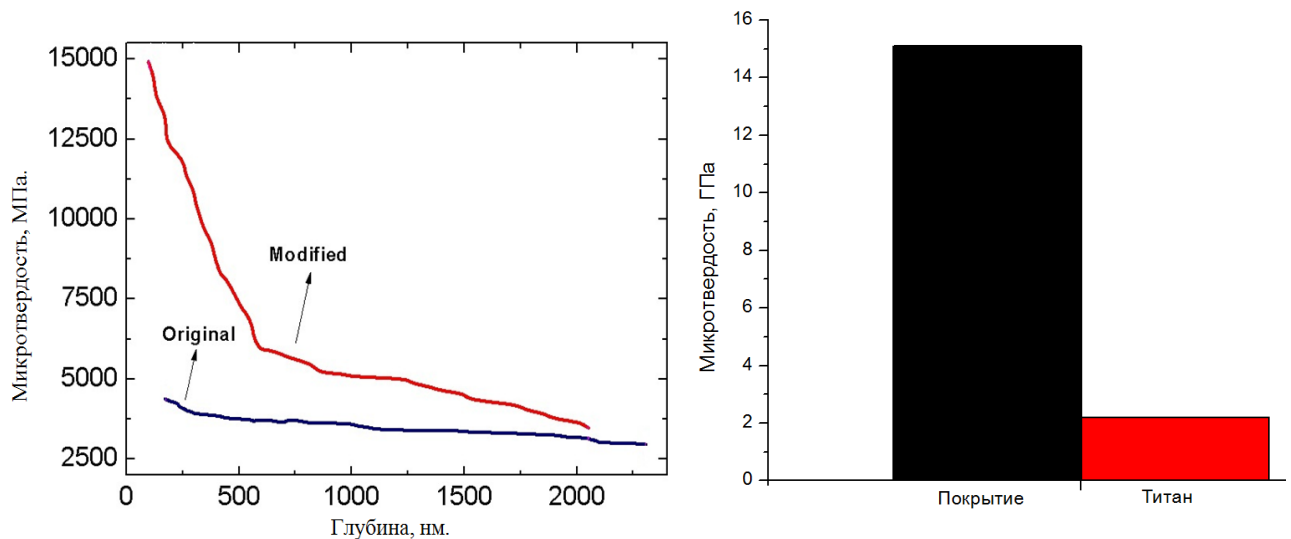


Рисунок 4.10 – Микротвердость исходного образца из титана и нанесенного на него покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по глубине (слева); микротвердость покрытия и титана, измеренная на поперечном срезе и усредненная по 10 точкам (справа). Параметры эксперимента:  $p = 7,5 \text{ кВт/см}^2$ ;  $P = 8 \text{ Па}$

#### 4.1.1 Нанесение покрытий при испарении алюмооксидных керамических мишеней различного состава

Для проведения этих исследований испаряемые образцы были выполнены из разной по составу керамики размерами  $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}$ . Состав керамических образцов, исследованный с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа BrukerX'Flash 5010, представлен в таблице 4.1, микрофотографии поверхности – на рисунке 4.11 [355].

В эксперименте температура керамических мишеней варьировалась от 2050 до 2500 °С, а температура подложки, выполненной из титана марки VT1-0 диаметром 10 мм и толщиной 10 мм, находящейся на расстоянии 50 мм, достигала 700 °С. Время испарения керамики во всех экспериментах составляло 2 мин. После завершения

процесса испарения образцы оставались в вакууме в течение нескольких часов до полного остывания.

Таблица 4.1 – Элементный состав исходной керамики

Номер образца	Содержание элементов, масс. %					
	O	Al	Na	Si	Fe	N
1	57,8	29,8	2,2	10,2	–	–
2	64,5	15,4	3,9	10,4	1,1	4,7
3	45,3	48,5	0,2	5,1	0,6	0,3
4	45,1	51,6	0,2	3,1	–	–

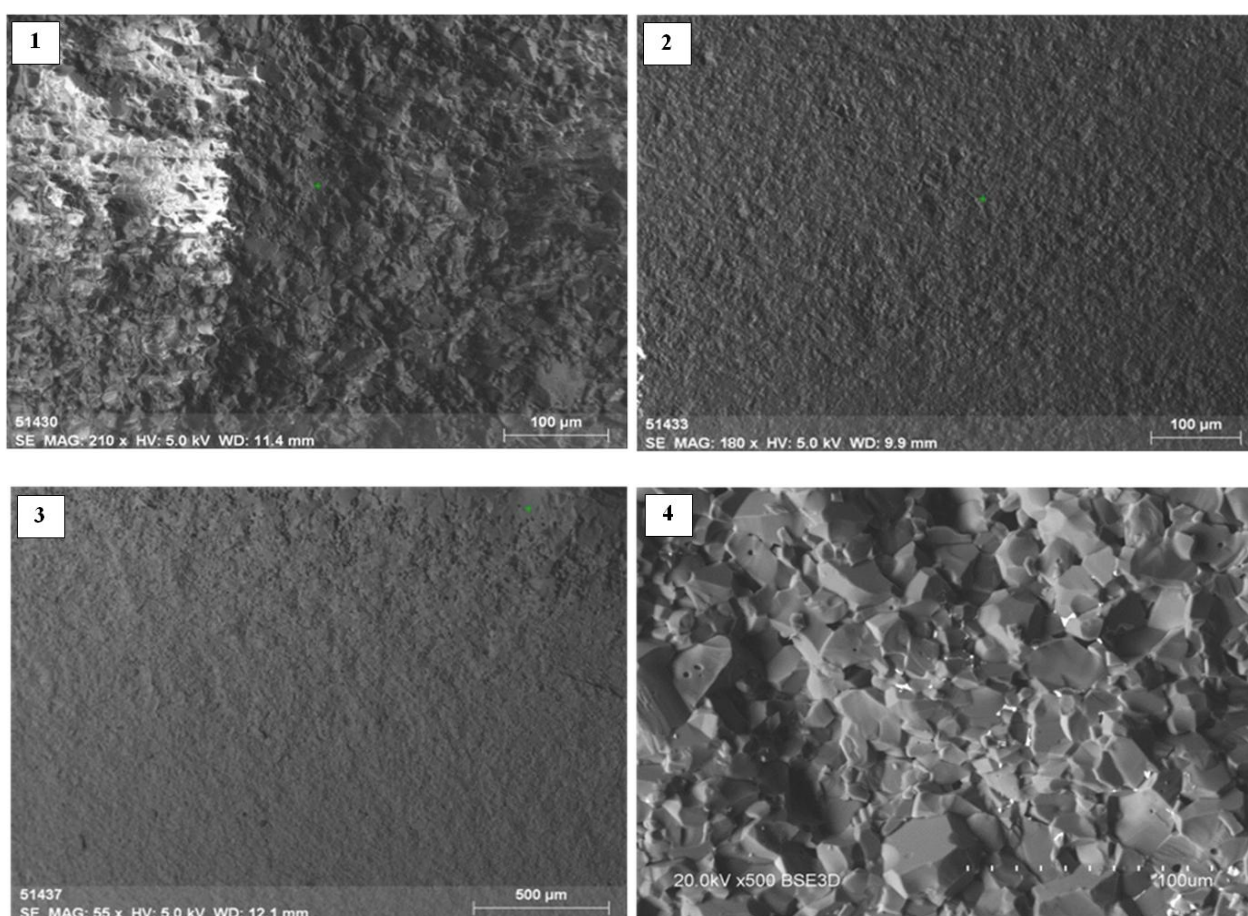


Рисунок 4.11 – Фотографии образцов исходной керамики

Масс-зарядовый состав паров материала мишени измерялся в области между испаряемой мишенью и подложкой приблизительно на одинаковом расстоянии от них. Результаты этих измерений представлены на рисунке 4.12 [355]. В спектрах регистрируются пики ионов паров воды из остаточной атмосферы и рабочего газа (He) малой амплитуды. Все остальные пики характерны для элементов, входящих в состав

смесей корунда и стеклообразующих добавок, использующихся при производстве алюмооксидной керамики. Малая амплитуда пика ионов рабочего газа связана с несколькими факторами. Во-первых, при определении малых масс прибор обладает меньшей чувствительностью. Во-вторых, потенциал ионизации атомов гелия значительно превышает потенциал ионизации атомов любого из элементов (например, практически в 5 раз больше, чем у натрия), регистрируемых в спектре, при этом сечение ионизации атомов гелия значительно меньше (в 20 раз меньше, чем у того же натрия). В-третьих, отбор ионов из плазмы осуществлялся в непосредственной близости от испаряемой мишени, т. е. в области максимальной концентрации испаренного материала. Наличие в спектре второго образца пика лития связано с добавлением данного элемента в состав керамики при спекании для повышения ее прочностных свойств и снижения температуры спекания [356].

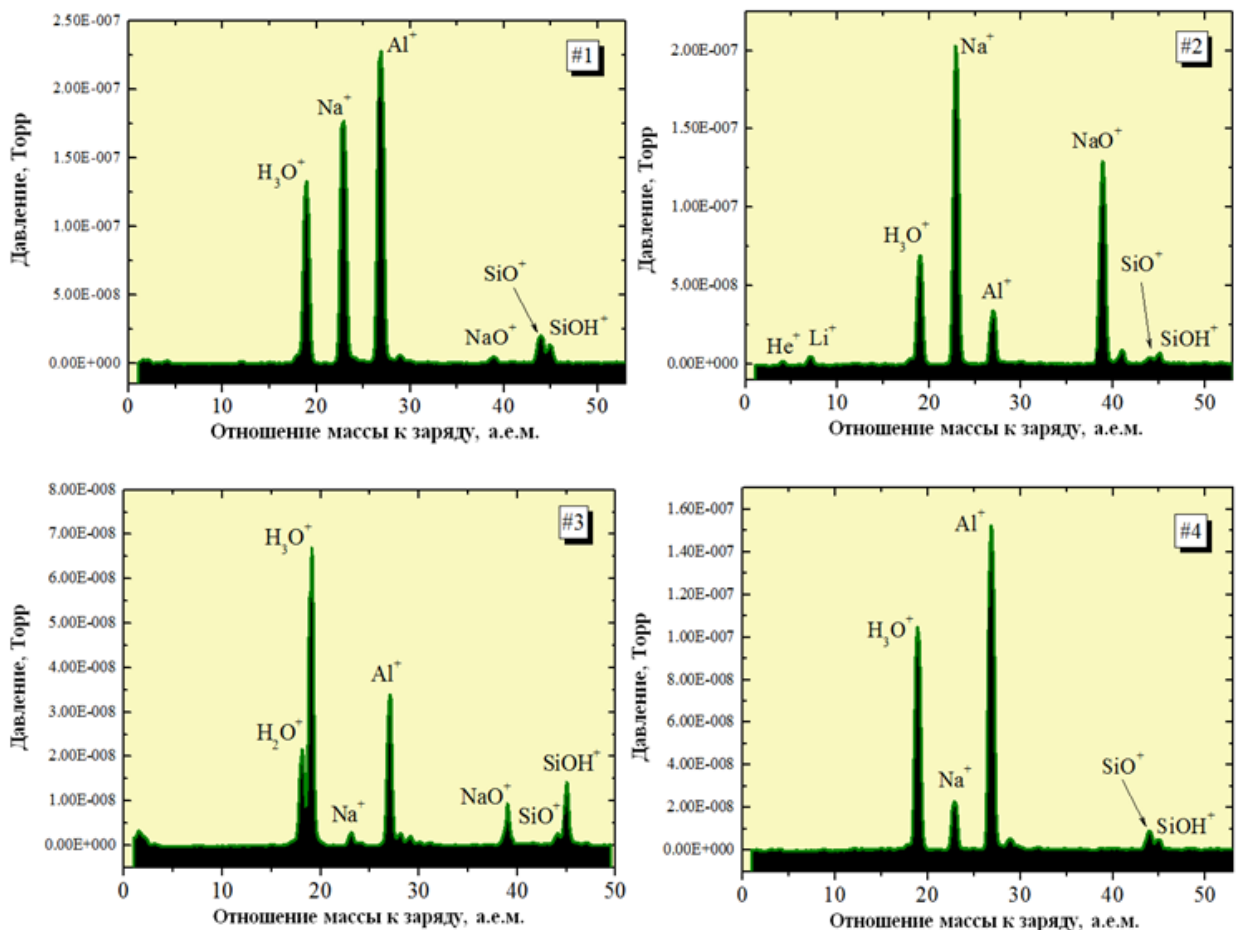


Рисунок 4.12 – Масс-спектры ионов пучковой плазмы, формируемой при испарении различных керамик. Параметры эксперимента:  $p = 8 \text{ кВт/см}^2$ ,  $P = 5 \text{ Па}$  [355]

Отсутствие данного элемента в таблице 4.1 объясняется невозможностью определения методом энергодисперсионного анализа элементов легче бора. Из масс-спектров, приведенных на рисунке 4.12, также следует, что, несмотря на малое содержание натрия в исходных образцах керамики (см. таблицу 4.1), данный элемент присутствует в плазме в виде отдельных ионов или в составе ионов монооксида. Причем амплитуда указанных пиков достигает существенных значений. Это обусловлено, с одной стороны, низким потенциалом ионизации атома натрия (5,14 эВ), с другой стороны, малым значением удельной теплоты его испарения (97,9 кДж/моль) по сравнению с другими элементами. В образцах исходной керамики также присутствуют примесные атомы железа, однако в спектрах они не зафиксированы. Данный факт может быть обусловлен малым содержанием атомов железа в исходной керамике, как и атомов натрия, но, в отличие от атомов натрия, железо обладает значительно большей удельной теплотой испарения (340 кДж/моль) и более высоким потенциалом ионизации (7,87 эВ). Отсутствие пика ионов атомарного и молекулярного кислорода связано с его большой реакционной способностью, что приводит к формированию сложных молекул на основе кислорода. На рисунке 4.13 представлены фотографии полученных образцов.



Рисунок 4.13 – Образцы из титана с полученными покрытиями на основе керамики. Параметры экспериментов: 1 –  $p=6,9$  кВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $p=7,2$  кВт/см<sup>2</sup>; 3 –  $p=7,6$  кВт/см<sup>2</sup>; 4 –  $p=7,0$  кВт/см<sup>2</sup>; давление во всех экспериментах 5 Па

Визуально цвет покрытий значительно отличается при разных составах керамики. Наличие бурого оттенка у образцов 2 и 3 указывает на присутствие в покрытии элементов, используемых для придания цвета спекаемой керамике. Согласно таблице 4.1 в исходных керамических образцах содержится примесь железа, атомы которого, как известно, используют для окрашивания керамики [357]. Элементный состав покрытий (рисунок 4.14) также показал наличие в покрытиях примеси атомов железа. Линии примесей обладают малой амплитудой (кроме натрия в образце 2), что



свидетельствует об их малом содержании в получаемом покрытии. Из фотографий видно, что покрытия имеют достаточно однородную поверхность, размеры частиц керамики составляют от единиц до десятков нанометров (см. рисунок 4.14). Заметна неоднородность размеров и форм зерен на 1-м и 4-м образцах, часть из которых образуют агломераты. Средний размер зерен лежит в пределах 10–30 нм.

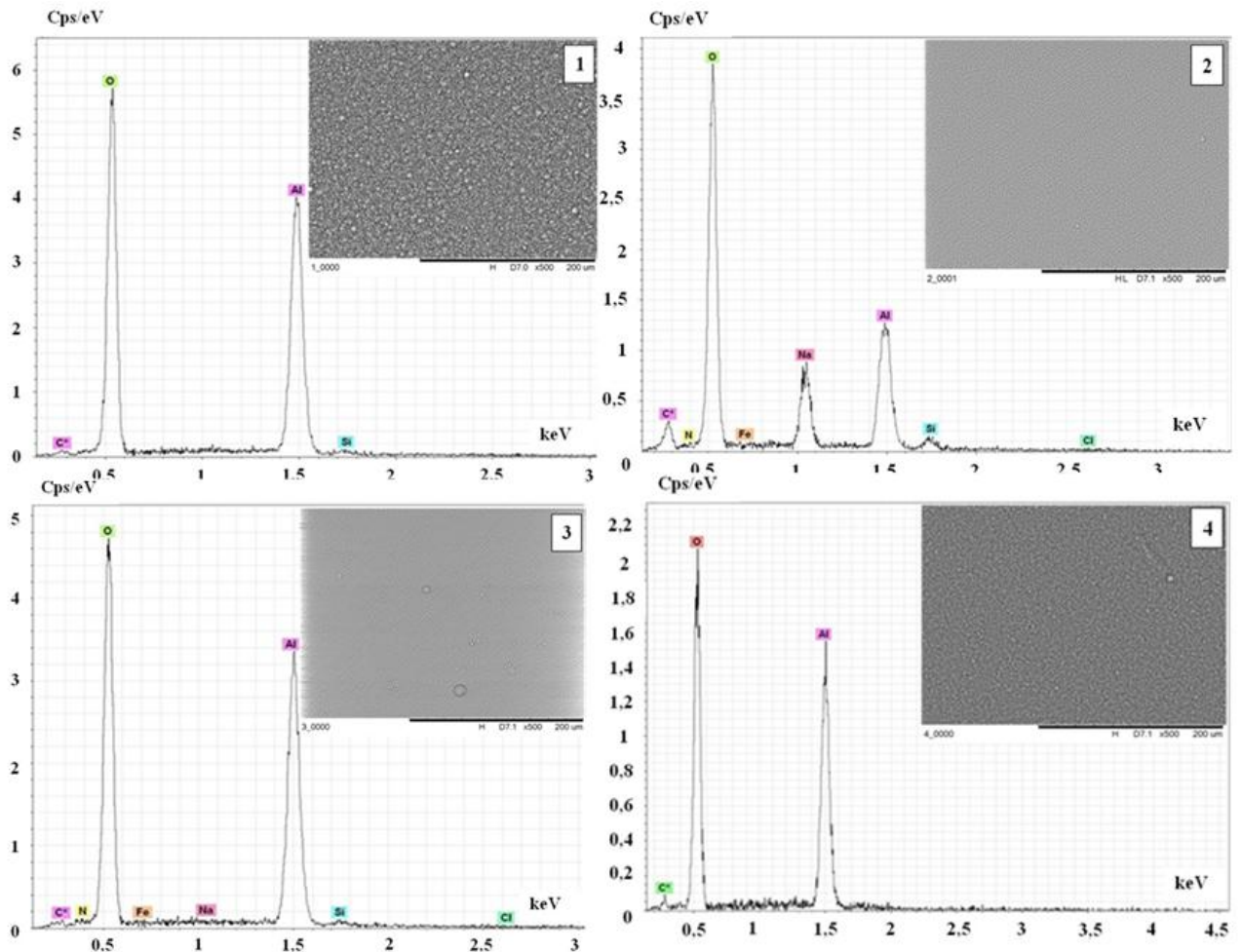


Рисунок 4.14 – Элементный состав и микрофотографии покрытий, полученных при испарении различных керамик. Параметры экспериментов: 1 –  $p=6,9$  кВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $p=7,2$  кВт/см<sup>2</sup>; 3 –  $p=7,6$  кВт/см<sup>2</sup>; 4 –  $p=7,0$  кВт/см<sup>2</sup>, давление во всех экспериментах 5 Па

На рисунке 4.15 представлены 3Д-профили полученных покрытий. Видно, что наибольшее количество дефектов присутствует на образце 3. На некоторых образцах отчетливо видны незначительные следы, свидетельствующие о высоком содержании микрокапель, которые образуются в процессе взрывного вскипания керамической мишени. Уменьшение таких дефектов возможно путем снижения мощности

электронного пучка либо увеличения расстояния от подложки до испаряемого образца. На рисунке 4.16,*a* представлены среднеарифметические отклонения профиля поверхности, которые оценивались по неровностям профиля, получаемого в нормальном сечении поверхности на длине 2000 мкм. Показаны усредненные данные по 10 измерениям на каждом образце.

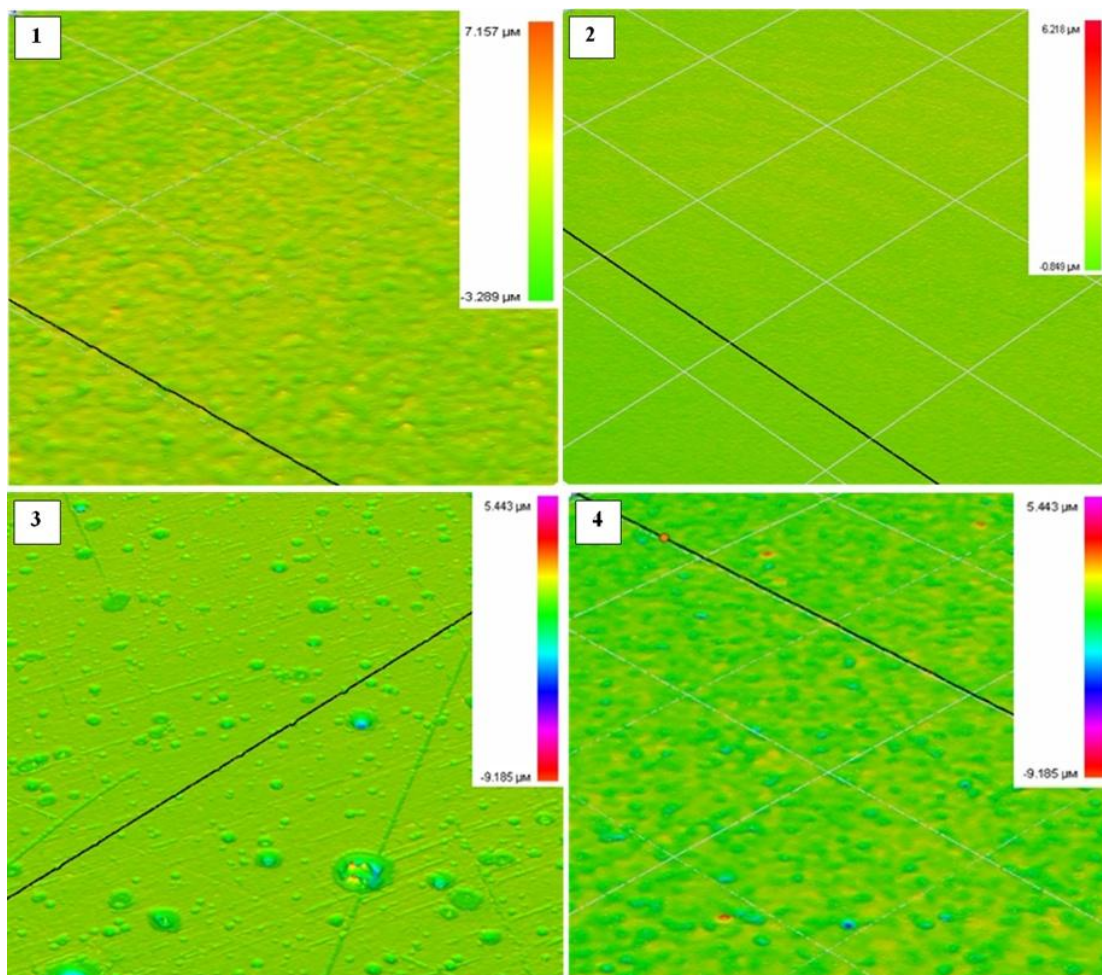


Рисунок 4.15 – 3Д-профили полученных покрытий. Параметры экспериментов:  
 1 –  $p=6,9$  кВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $p=7,2$  кВт/см<sup>2</sup>; 3 –  $p=7,6$  кВт/см<sup>2</sup>; 4 –  $p=7,0$  кВт/см<sup>2</sup>;  
 давление во всех экспериментах 5 Па

Видно, что наибольшая равномерность достигнута на 2-м образце, что хорошо согласуется с данными фотографий покрытий на рисунке 4.14, а также с профилями поверхности на рисунке 4.15. Анализ среднеарифметического отклонения профилей позволил выявить наличие отдельных резких неровностей, хорошо заметных на рисунке 4.15 для покрытий образцов 3 и 4 с разным составом. Кроме того, на них присутствуют артефакты в виде отдельных более крупных нарушений однородности

поверхности типа пиков и впадин. Измерения микротвердости покрытий осуществлялись прибором Leika VMHT Mot. индентором Кнупа по стандартной методике с глубиной проникновения индентора, не превышающей 10 % толщины покрытия.

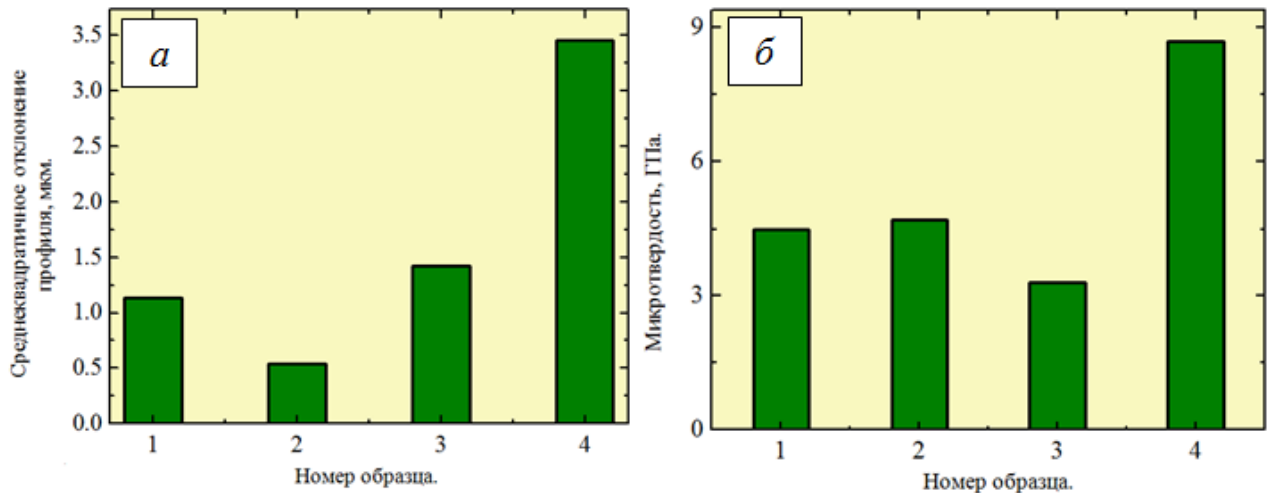


Рисунок 4.16 – Среднеарифметическое отклонение профиля поверхности для всех образцов (а) и микротвердость полученных покрытий (б). Параметры экспериментов: 1 –  $p=6,9$  кВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $p=7,2$  кВт/см<sup>2</sup>; 3 –  $p=7,6$  кВт/см<sup>2</sup>; 4 –  $p=7,0$  кВт/см<sup>2</sup>; давление во всех экспериментах 5 Па

Исследования показали, что твердость керамического покрытия в 3–8 раз превышает микротвердость титана марки VT1-0, равную 1 ГПа (рисунок 4.16,б). Результатом измерения являются усредненные данные по 50 точкам для каждого образца. Наиболее высокая микротвердость обнаружена на образце 4. Это связано с отсутствием в исходной керамике большого количества примесных элементов, в отличие от образца 3, который имеет больше всего примесей (см. таблицу 4.1). Также следует заметить, что это покрытие имеет самый чистый элементный состав, в котором прослеживаются только элементы кислорода и алюминия (см. рисунок 4.14), и зернистую структуру поверхности. На рисунке 4.17 представлены зависимости модуля Юнга для полученных покрытий. Модуль Юнга у покрытия образца 4 практически в 1,5 раза больше, чем у остальных покрытий, этот образец имеет самую большую микротвердость, что согласуется с выводами, сделанными авторами работы [358].

Скорость нанесения покрытий контролировалась только временем испарения керамических образцов. Следует отметить, что толщины покрытий имеют хорошую

корреляцию между всеми образцами, учитывая, что разная керамика имеет разную температуру испарения. Толщины покрытий и скорости их нанесения представлены в таблице 4.2. Полученная скорость нанесения керамических покрытий не является рекордной для синтеза методом электронно-лучевого испарения материалов. Однако она много больше, чем у схожих методов PVD, например метода магнетронного распыления диэлектрических мишеней.

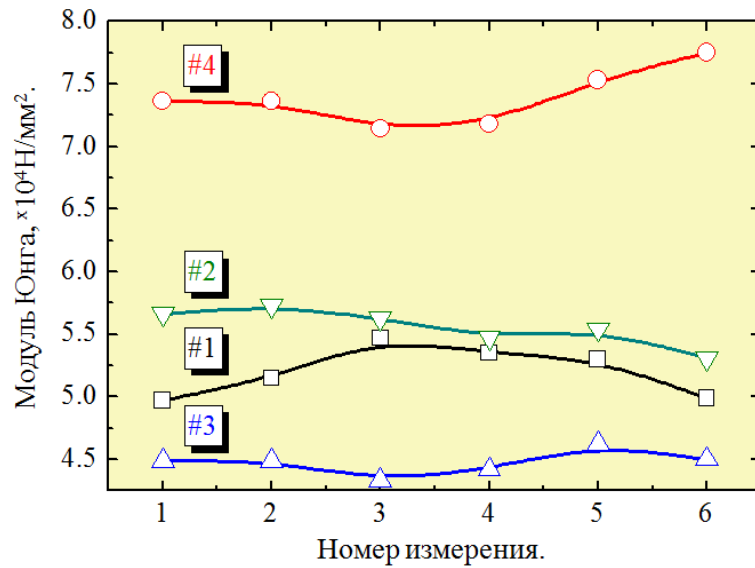


Рисунок 4.17 – Модуль Юнга покрытий. Параметры эксперимента:  
 1 –  $p=6,9$  кВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $p=7,2$  кВт/см<sup>2</sup>; 3 –  $p=7,6$  кВт/см<sup>2</sup>; 4 –  $p=7,0$  кВт/см<sup>2</sup>;  
 давление во всех экспериментах 5 Па

Таблице 4.2 – Толщина покрытий и скорость их нанесения

Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
<b>Толщина покрытия, мкм</b>			
2,44	1,78	1,82	1,98
<b>Скорость нанесения покрытий, нм/с</b>			
20,3	14,8	15,2	16,5

Результаты исследований показали, что покрытия, получаемые при испарении мишеней с наименьшим количеством примесей (элементов, отличных от алюминия и кислорода), обладают более высокими значениями модуля Юнга и микротвердости, однако имеют повышенную шероховатость поверхности.

#### 4.1.2 Покрyтия на основе алюмонитридной керамики

В настоящее время в устройствах микроэлектроники в качестве защитных и функциональных покрытий, включая герметизирующие покрытия, используют покрытия на основе алюмонитридной керамики. В доступных литературных источниках есть сведения об осаждении пленок нитрида алюминия путем электронно-лучевого испарения мишеней AlN [359]. Однако, как указывают авторы, этот опыт следует признать неудачным из-за проблем с получением пленок требуемого стехиометрического состава. Практически во всех режимах пленки оказывались обогащенными алюминием, что, безусловно, ухудшает их диэлектрические свойства. Причина такого результата кроется, во-первых, в частичной декомпозиции нитрида алюминия при испарении, во-вторых, в отсутствии достаточного потока реакционноспособного азота на мишень и подложку в силу низкого (не более  $10^{-2}$  Па) давления азота, поскольку лишь при таких давлениях обеспечивается работоспособность электронных пушек с термокатодом. Этим проблемам можно избежать, используя для нанесения покрытий на основе нитрида алюминия форвакуумные плазменные источники электронов. В форвакуумной области давлений плотная пучковая плазма нейтрализует процесс накопления заряда электронного пучка на диэлектрической мишени, а также обеспечивает генерацию активных частиц азота: ионов и атомов, которые предотвращают образование свободного алюминия.

В наших экспериментах на дно вакуумной камеры устанавливался тугоплавкий тигель из тантала, в котором размещались исходные твердотельные керамические образцы из алюмооксидной и алюмонитридной керамики размерами  $1 \times 1 \times 1$  см. Электронный пучок фокусировался до диаметра 5 мм магнитной фокусирующей катушкой. С помощью системы отклонения пучка поочередно в атмосфере азота испарялись фрагменты керамики. Время испарения составляло 5 мин на каждый образец. Продукты испарения осаждались на подложки из кремния и меди, расположенные на заданном расстоянии от испаряемого объекта, их температура контролировалась оптическим пирометром.

Измеренный масс-зарядовый состав ионов плазмы при электронно-лучевом испарении алюмонитридной керамики представлен на рисунке 4.18 [360].

Измерения проводились при различной мощности электронного пучка в диапазоне от 550 до 750 Вт. При этом ток электронного пучка составлял 100 мА, ускоряющее напряжение варьировалось от 3 до 7,5 кВ. Масс-спектрометрические исследования показали, что до начала испарения (до значения мощности пучка 600 Вт) в масс-спектрах присутствуют пики ионов остаточной атмосферы ( $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $He^+$ ,  $C^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2H^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $CO_2H^+$ ). При достижении мощности пучка 600 Вт начинается испарение алюмонитридной керамики, при этом в масс-спектрах фиксируется небольшое количество ионов алюминия и возрастает пик  $N_2H^+$ , что указывает на ионизацию паров материала мишени.

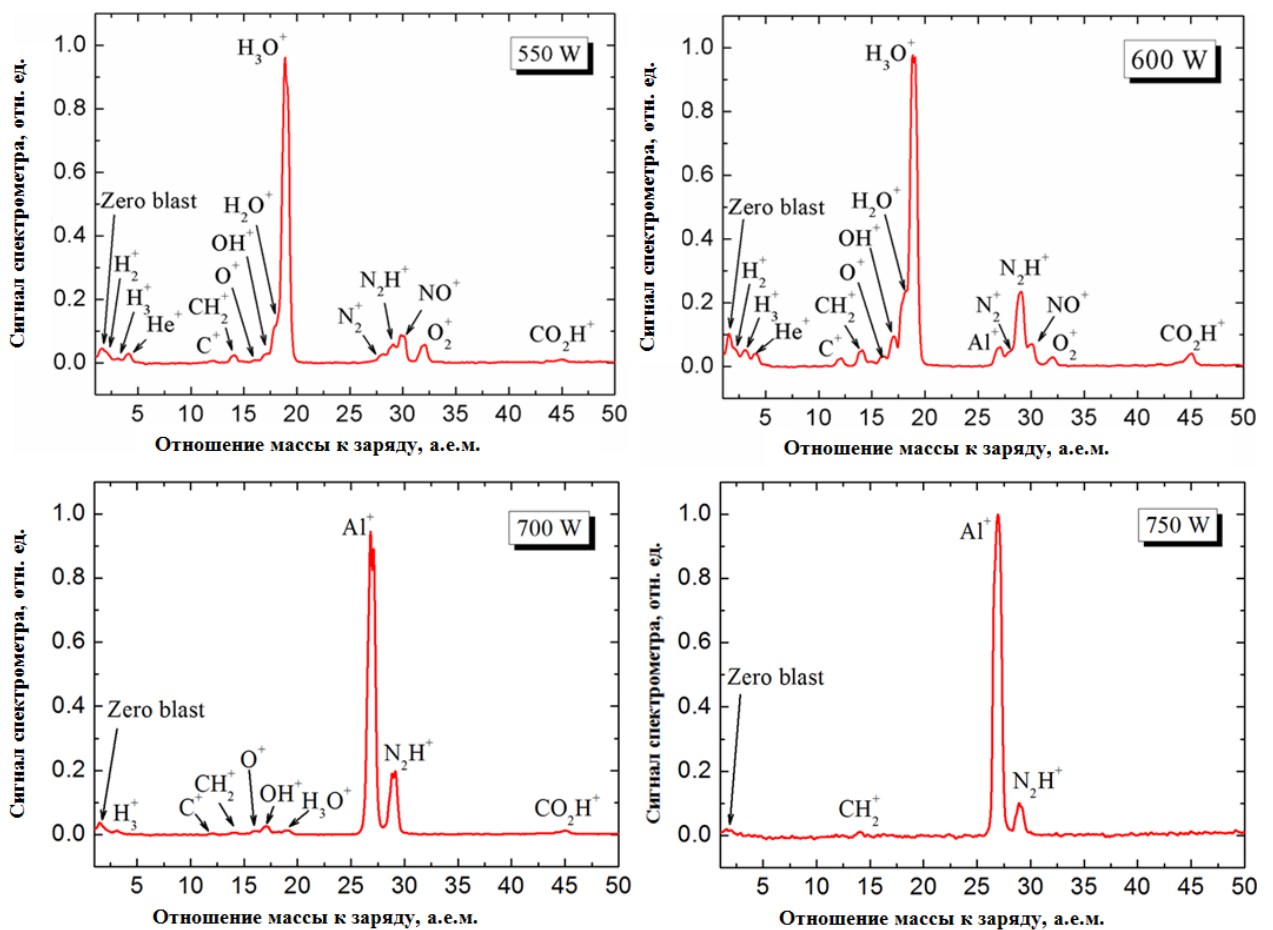


Рисунок 4.18 – Масс-спектры ионов плазмы при нанесении покрытий электронным пучком различной мощности: материал мишени – алюмонитридная керамика; газ – азот; давление газа – 8 Па; ток пучка – 100 мА; ускоряющее напряжение от 3 до 7,5 кВ

При дальнейшем увеличении мощности пучка происходит скачкообразное увеличение  $Al^+$  и  $N_2H^+$ . При значении мощности электронного пучка выше 700 Вт в

спектрах регистрируются ионы паров материала мишени, причем доминирующим является пик алюминия, что связано со значительно меньшим потенциалом ионизации алюминия (5,98 эВ) по сравнению с потенциалом ионизации азота (14,54 эВ). Следует отметить, что доминирование в плазме ионов элементов материала мишени над ионами газов может указывать на большую скорость испарения материала мишени, а следовательно, на высокую скорость осаждения паров материала мишени на подложку. На рисунке 4.19 [359] представлена фотография поперечного среза кремния с нанесенными слоями керамических покрытий ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). По фотографии можно оценить толщину отдельных слоев. Так, в случае алюмооксидной керамики они составляют около 3 мкм, для алумонитридной – около 1 мкм.

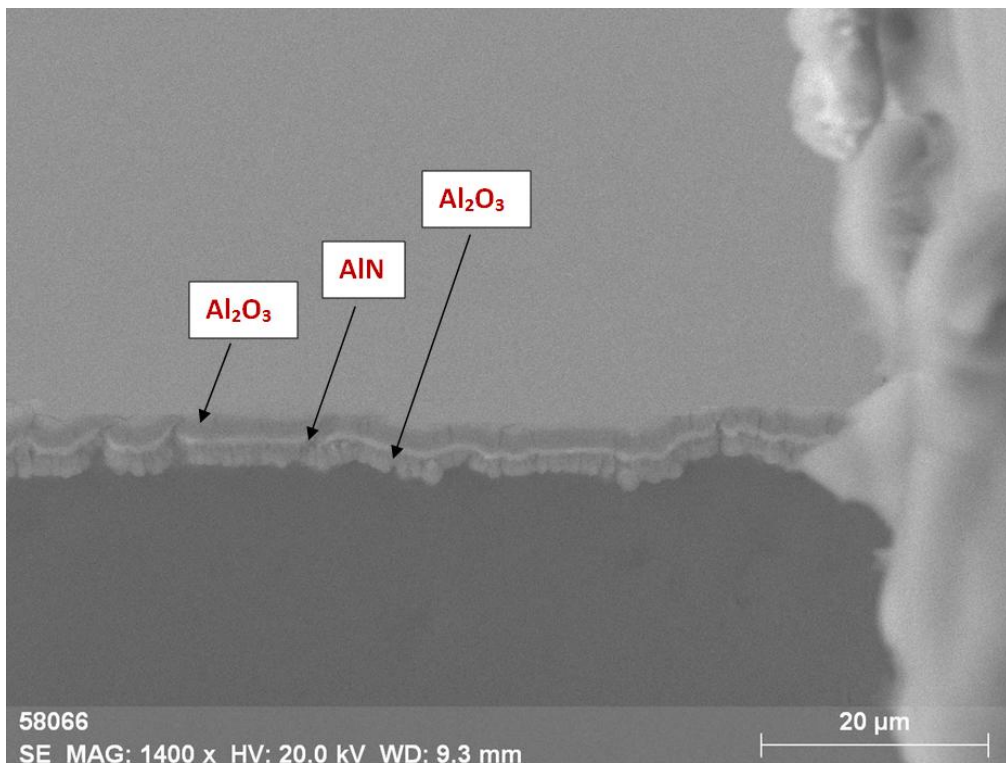


Рисунок 4.19 – Поперечный срез образца кремния с нанесенным покрытием

При нанесении покрытий на тонкие подложки важно контролировать их температуру в течение всего процесса. Для варьирования температуры подложек в экспериментах имелась возможность изменять расстояние от подложек до испаряемой мишени. Экспериментальная зависимость температуры кремниевой подложки от расстояния до распыляемой мишени представлена на рисунке 4.20.

Максимальная температура подложки (1150 °С) наблюдалась на расстоянии 1 см от распыляемой керамики. В процессе эксперимента было видно, что кремниевая подложка светилась светло-оранжевым цветом, что соответствует температуре около 1200 °С.

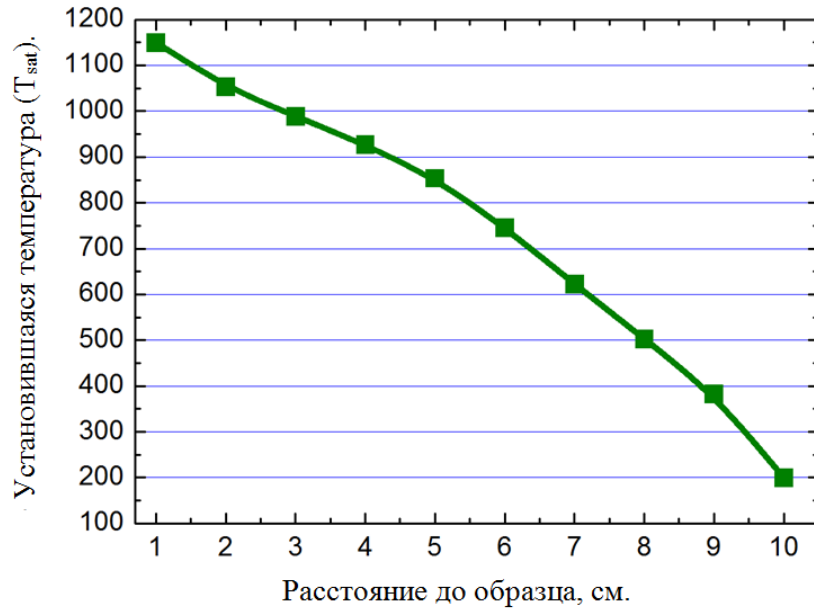


Рисунок 4.20 – Температура кремниевой подложки в зависимости от расстояния до распыляемой керамики. Параметры эксперимента: ток пучка – 100 мА; ускоряющее напряжение – 7,5 кВ;  $p=9,0$  кВт/см<sup>2</sup>

Таким образом, приведенная на рисунке 4.20 кривая может быть использована для выбора расстояния, на котором следует размещать образцы либо изделия при осаждении на них покрытий, чтобы избежать воздействия на них высоких температур.

#### 4.1.3 Исследование температурных характеристик полученных покрытий

Для оценки температуропроводности полученных многослойных керамических покрытий на кремнии измерялась скорость роста температуры образцов при их нагреве от отдельного нагревателя (галогеновых ламп). Образцы помещались на нагреватель, температура которого была 1000 °С, процесс их нагрева контролировался оптическим пирометром, время нагрева составляло 15 мин. Таким образом была оценена скорость нагрева и охлаждения трех образцов: исходного и двух образцов с разным количеством слоев керамики. Воспользуемся методом численного дифференцирования и определим скорость роста температуры для трех образцов – пластины кремния (Silicon) и пластин с



нанесенными многослойными покрытиями ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Зависимости температуры от времени вместе с производной этой температуры для каждого из образцов приведены на рисунке 4.21.

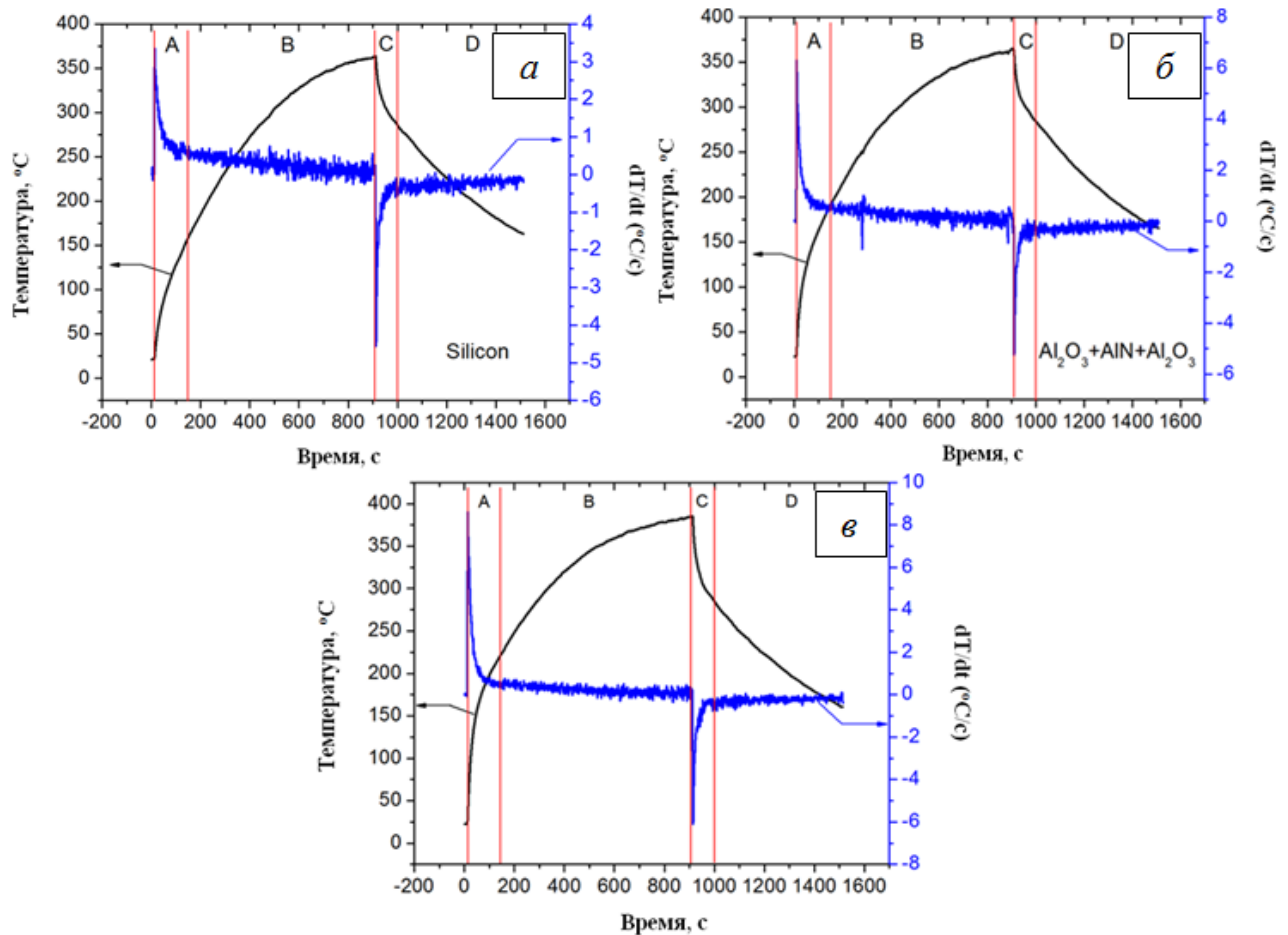


Рисунок 4.21 – Зависимости температуры и скорости роста температуры от времени для кремниевой подложки (а), покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) и покрытия  $\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$  (в). Вертикальными красными линиями обозначены границы характерных областей скоростей роста температур: А – резкий рост скорости нагрева при включении нагревателя с последующим замедлением нагрева; В – участок медленного нагрева при высокой температуре пластин; С – участок резкого охлаждения образцов сразу после отключения нагревателя; D – участок медленного охлаждения образцов при пониженных температурах

Сравним величины скоростей роста разных покрытий на одних и тех же характерных участках, сгруппированных попарно: А и С (рисунок 4.22), В и D (рисунок 4.23).

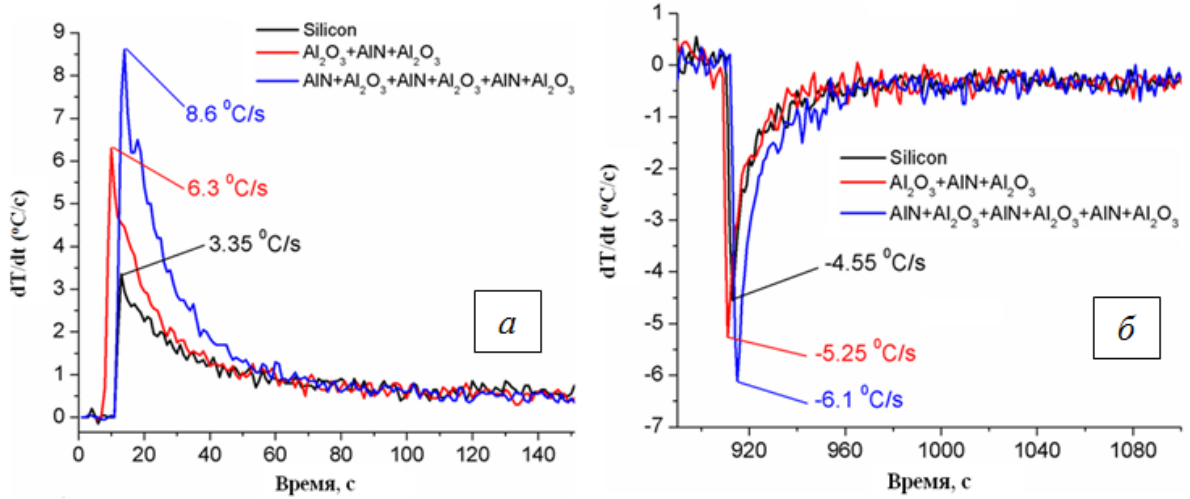


Рисунок 4.22 – Сравнение скоростей изменения температур покрытий на участках А (а) и С (б)

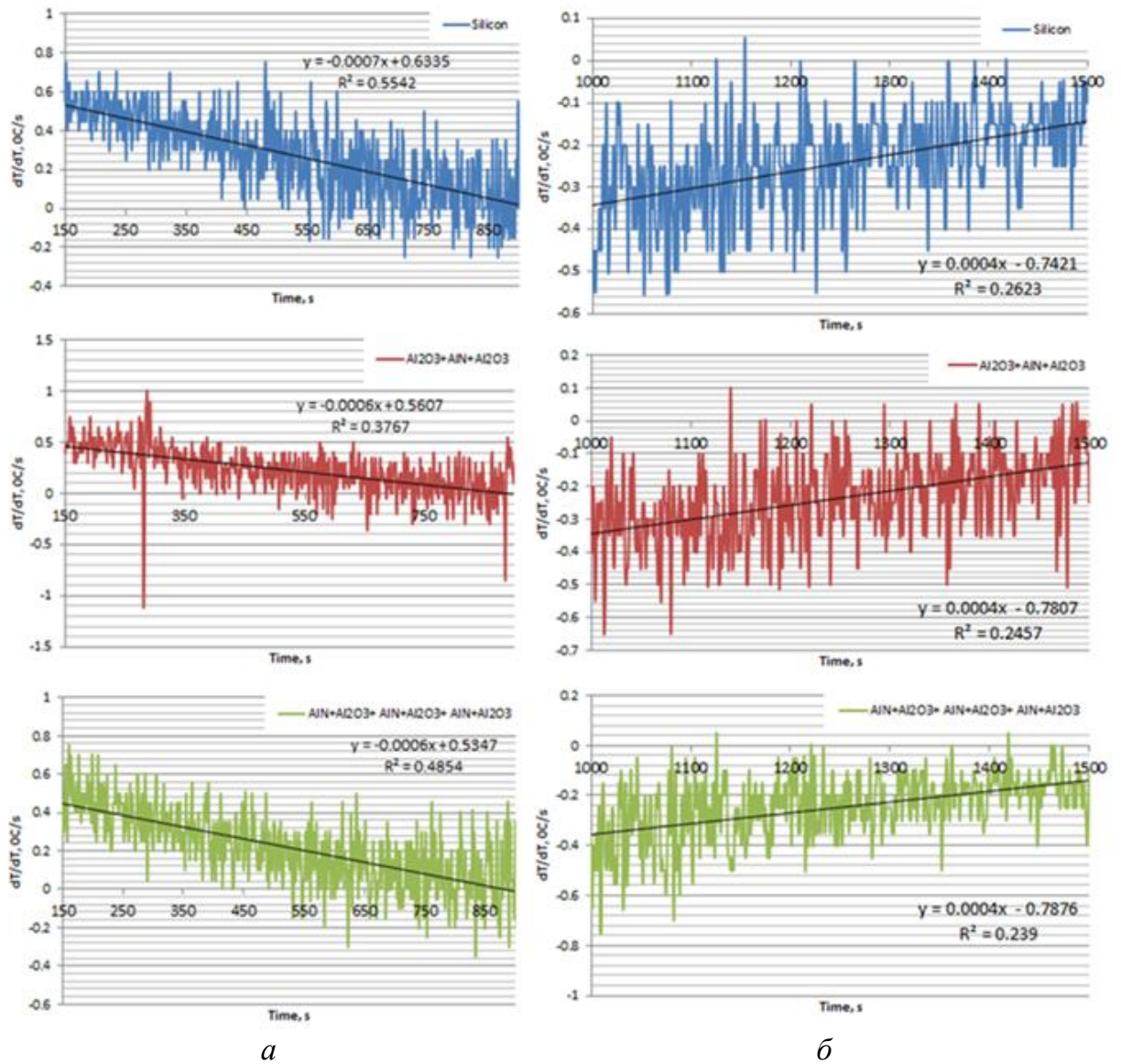


Рисунок 4.23 – Сравнение скоростей изменения температур покрытий на участках В (а) и D (б)

Из рисунка 4.21 следует, что в моменты включения и выключения нагревателя при кратковременном многократном превышении потока поступающего тепла над отводимым (рисунок 4.22,а) и наоборот (рисунок 4.22,б) многослойное покрытие  $\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает наивысшую скорость изменения температуры по сравнению с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}+\text{Al}_2\text{O}_3$  и пластиной кремния, обеспечивающей наименьшую скорость.

Однако с повышением температуры и выравниванием подводимых и отводимых тепловых потоков (см. рисунок 4.23) разница между скоростями изменения температур разных покрытий исчезает, возможно, ввиду малой толщины покрытий и слабой чувствительности метода измерения температуры. Таким образом, разница между покрытиями заметна только в краткие моменты включения и выключения источника нагрева, а с ростом температуры разница становится несущественной.

Для более точной оценки коэффициентов теплопроводности покрытий такие же покрытия были нанесены на медные образцы (рисунок 4.24). Параметры их нанесения были аналогичны образцам из кремния. Выбор меди обусловлен требованием к образцам для исследования на приборе Laser Flash DLF-1 фирмы Discovery, который работает по методу вспышки. Это наиболее распространенный способ определения температуропроводности [361]. Он заключается в равномерном облучении одной плоскости небольшого дискообразного образца лазерным импульсом. Температурно-временная зависимость на нижней поверхности регистрируется твердотельным оптическим датчиком со сверхбыстрым откликом. Температуропроводность определяется на основе полученной термограммы. По проведенным измерениям можно рассчитать теплоемкость и теплопроводность образцов.

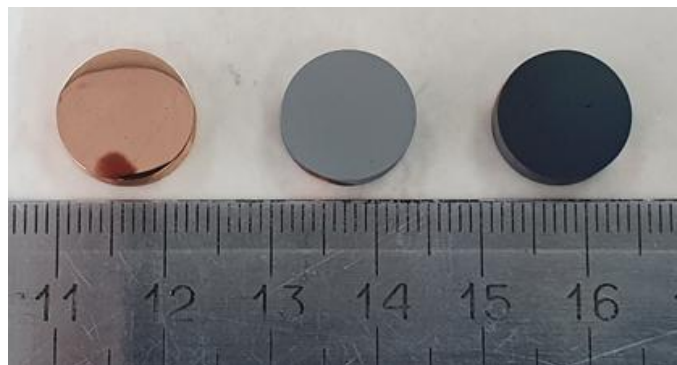


Рисунок 4.24 – Образцы для исследования теплопроводящих свойств многослойных покрытий, слева направо: исходный медный (чистый) образец без покрытия, медный образец с двумя слоями и медный образец с шестью слоями

На рисунке 4.25 приведен срез образца с тремя слоями покрытий. По фотографии можно оценить, что толщина слоя покрытия алюмооксидной керамики составляет 4,5 мкм, толщина слоя алумонитридной керамики порядка 1 мкм.

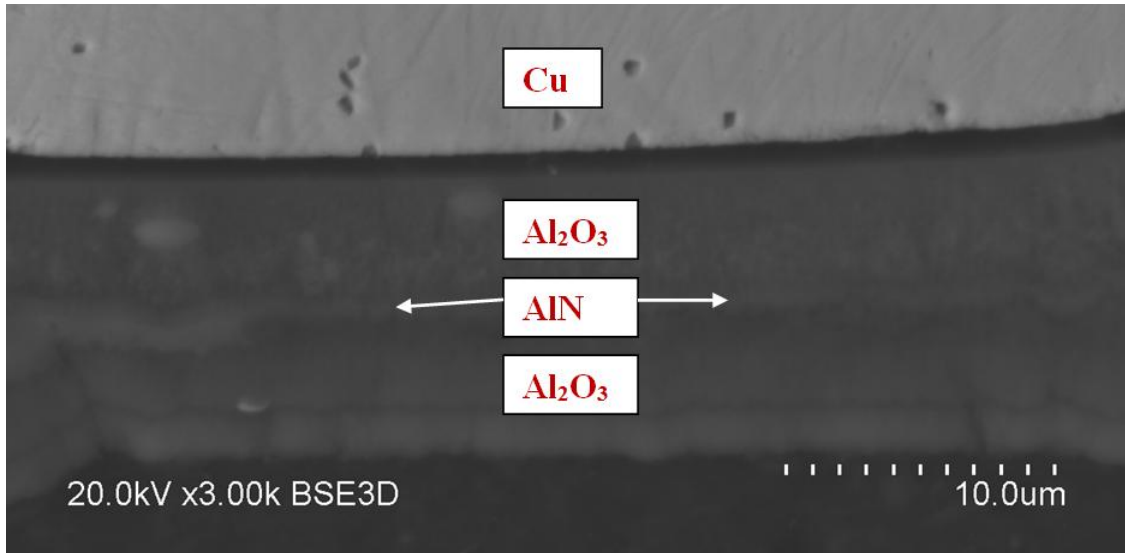


Рисунок 4.25 – Поперечный срез медного образца с осажденным трехслойным покрытием

На рисунке 4.26 приведены результаты оценки коэффициентов теплопроводности и температуропроводности исходного образца и образцов с двухслойным и шестислойным покрытием.

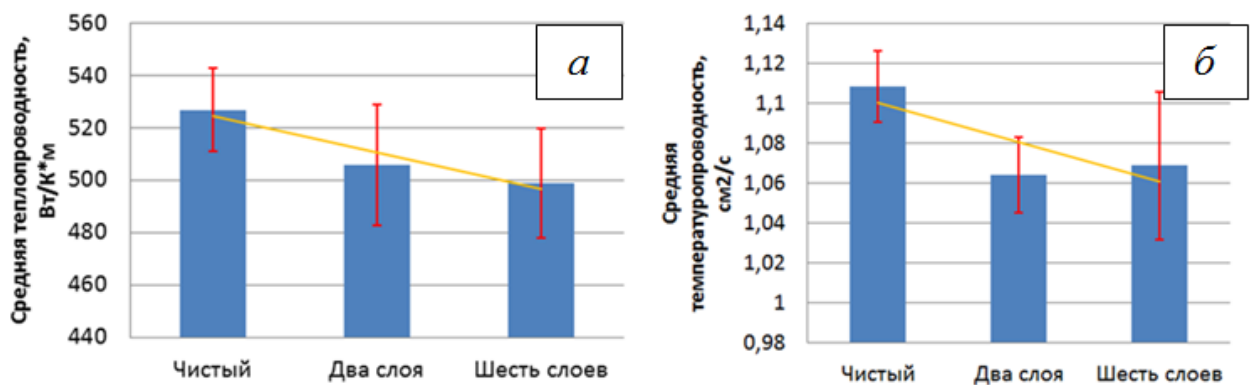


Рисунок 4.26 – Сравнение коэффициентов теплопроводности (а) и температуропроводности (б) образцов

Как следует из рисунка 4.26, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности уменьшаются с ростом количества слоев в покрытии, что свидетельствует о повышении эффективности рассеивания тепла чередующимися

слоями с различной теплопроводностью. Несмотря на довольно малую толщину покрытия (единицы микрометров), ее достаточно для обеспечения эффективной теплопроводности. Это свидетельствует о перспективности предложенного метода осаждения многослойных теплопроводящих покрытий.

#### 4.1.4 Электроизоляционные свойства покрытий

Схема эксперимента по нанесению керамических покрытий с дополнительным подслоем представлена на рисунке 4.27 [362]. Рабочий газ – остаточная атмосфера при давлении 5–6 Па.

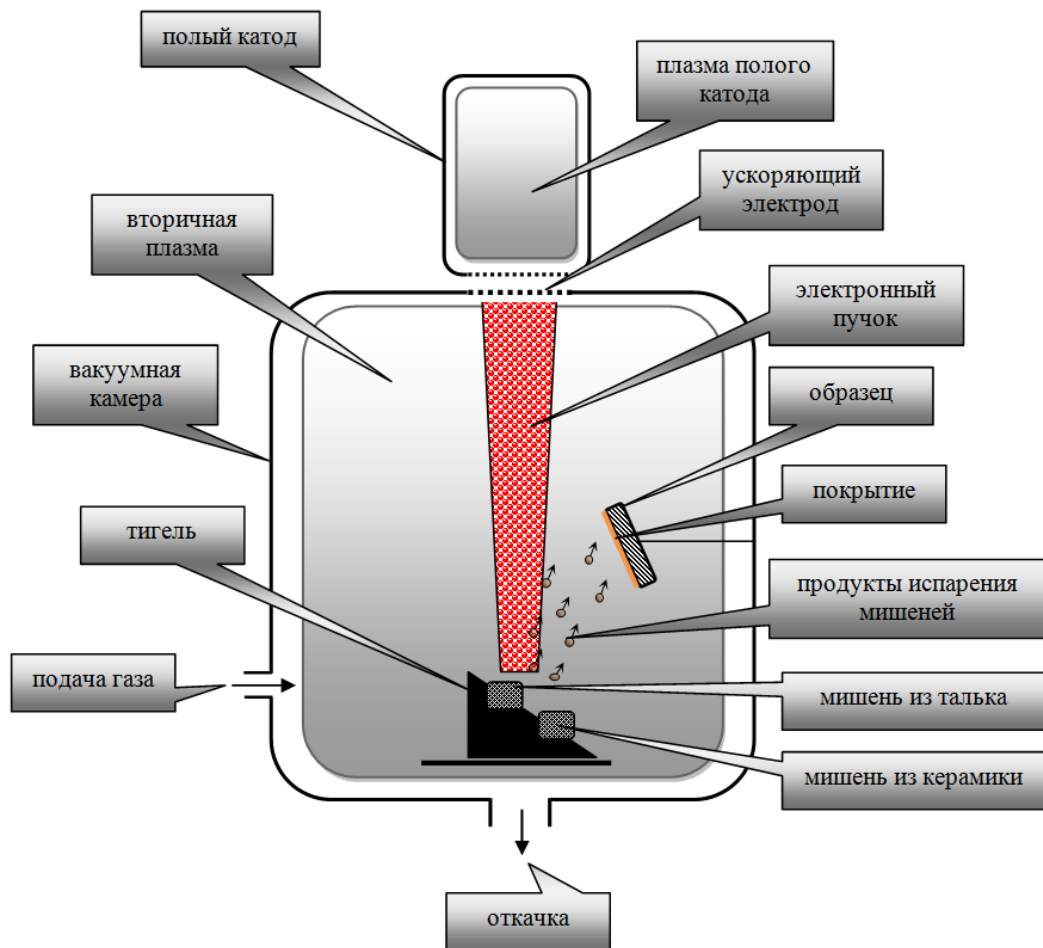


Рисунок 4.27 – Схема эксперимента по нанесению покрытий

Металлический образец, на который осаждалась диэлектрическая пленка, был расположен так, чтобы расстояние от него до распыляемых мишеней по нормали не превышало 80 мм. При этом температура образца не превышала 500 °С [363]. Угол

между направлением нормали к поверхности образца и направлением распространения электронного пучка составлял  $45^\circ$ .

Для компенсации разницы коэффициентов теплового расширения металла, из которого был изготовлен образец (медь, титан и нержавеющая сталь 12X18H10T), и наносимого покрытия из керамики (различия примерно в 3 раза [364]) сначала на металлическую подложку наносился слой талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  толщиной 200–300 нм, скорость напыления 15–20 нм/мин, а затем – керамика. Общая толщина диэлектрического покрытия составляла от 5 до 11 мкм. Нанесение покрытия проводилось в одном цикле откачки отклонением электронного пучка магнитной системой. Скорость нанесения покрытия на основе керамики составляла 120–150 нм/мин. Одновременно напылялись 4 образца. Разброс по толщине диэлектрического покрытия в одной серии не превышал 15 %. Испаряемые мишени имели форму цилиндров и были получены из спеченных горячим прессованием при температуре 300–400 °С химически чистых порошков талька (размер частиц 30–50 мкм) и алюмооксидной керамики (размер частиц ~100 мкм). Размеры мишеней: длина 8–12 мм, диаметр – 10 мм. Процесс осаждения диэлектрического покрытия на образец осуществлялся следующим образом. Сфокусированный электронный пучок направлялся на верхний торец испаряемой мишени из талька, испарял ее верхний слой, создавая на образце тонкий слой талька, который компенсировал различия в тепловом расширении металлического образца и диэлектрической пленки. Затем электронный пучок отклонялся и направлялся на мишень из алюмооксидной керамики, являющейся основным компонентом диэлектрического покрытия. Процессу испарения предшествовали стадии прогрева мишеней (для обезгаживания), которые производились постепенным увеличением мощности электронного пучка в течение 20–25 мин. В процессе испарения окиси алюминия ускоряющее напряжение составляло 18–22 кВ, ток пучка – 20–30 мА, а плотность мощности поддерживалась на уровне 5 кВт/см<sup>2</sup>. Диаметр электронного пучка на верхнем торце распыляемой мишени устанавливался с помощью одиночной магнитной линзы и поддерживался таким, чтобы образующаяся ванна расплава, из которой происходит испарение, заполняла всю верхнюю часть мишени.

Для проведения измерений электрических параметров полученного покрытия на его край методом термического напыления в вакууме наносили контактный слой

алюминия толщиной  $\sim 1$  мкм, создавая плоский конденсатор с обкладкой диаметром 5 мм. Температурные измерения проводились в трубчатой печи ПТ-0,4-28, обеспечивающей диапазон от комнатной температуры до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ . Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары хромель-алюмель. Толщина нанесенных диэлектрических пленок измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и интерференционного микроскопа-профилометра МНЛ-1. Зависимости емкости, объемного и поверхностного сопротивлений, полного сопротивления (иммитанса) и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты измерялись с помощью LCR-Meter АММ-3148 (диапазон частот от 50 Гц до 100 кГц). На постоянном напряжении измерение электрической емкости и объемного сопротивления проводилось с помощью Digital Multimeter Fluke 287. Рентгенофазовый анализ выполнялся на установке XRD-7000F (Shimadzu, Япония) в режиме скользящего пучка.

Экспериментальное измерение эффективной диэлектрической проницаемости полученного алюмооксидного покрытия было выполнено методом конденсатора. Созданный плоский конденсатор (рисунок 4.28) содержал двухслойный диэлектрик со слоями разной толщины и разными значениями относительной диэлектрической проницаемости (тальк –  $\epsilon_T = 4-5$ ; алюмооксидная керамика –  $\epsilon_{OA} = 10$ ).

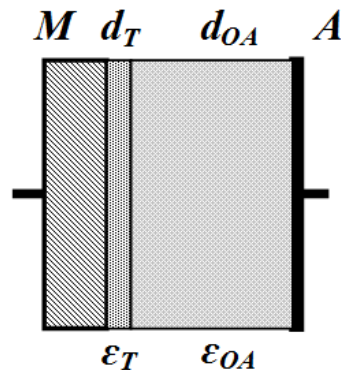


Рисунок 4.28 – Схема плоского конденсатора:  $d_T$ ,  $d_{OA}$  – толщины слоев талька (Т) и оксида алюминия (ОА);  $\epsilon_T$ ,  $\epsilon_{OA}$  – относительные диэлектрические проницаемости талька и алюмооксидной керамики соответственно; М – металлическая подложка; А – алюминиевый электрод

Эквивалентная схема такого конденсатора представляет собой последовательное соединение двух емкостей. После несложных преобразований легко получить выражение для эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{OA}} \varepsilon_{\text{T}} d_{\Sigma}}{d_{\text{T}} \varepsilon_{\text{OA}} + d_{\text{OA}} \varepsilon_{\text{T}}}, \quad (4.1)$$

где  $d_{\Sigma} = d_{\text{T}} + d_{\text{OA}}$  – общая толщина диэлектрического покрытия.

Так как толщина талька составляла 200–300 нм, то для разных толщин диэлектрического покрытия, не превышающих 5 мкм, эффективное значение относительной диэлектрической проницаемости составляло от 8,3 до 9,7, что близко к величине  $\varepsilon_{\text{eff}} = 8,9$ , полученной в работе [363].

Зависимость эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости покрытия  $\varepsilon_{\text{eff}}$  от температуры для различных частот приведена на рисунке 4.29.

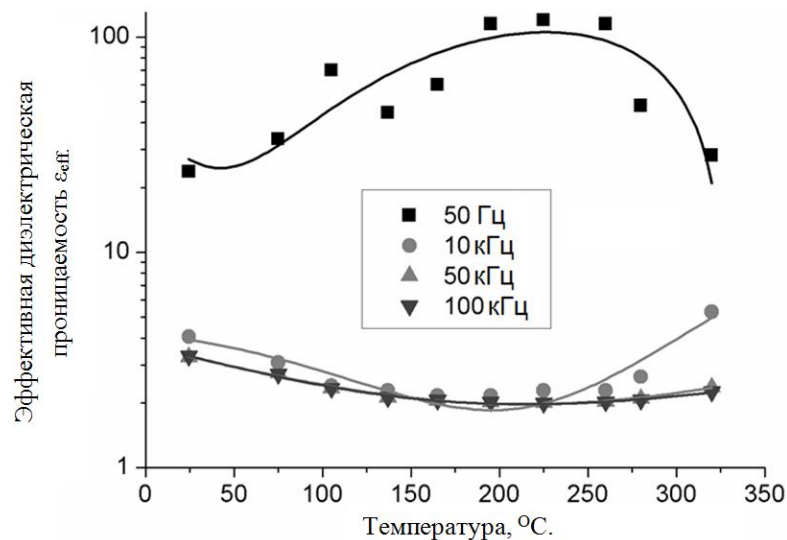


Рисунок 4.29 – Зависимость эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости покрытия от его температуры

Видно, что для частот более 10 кГц  $\varepsilon_{\text{eff}}$  практически не зависит от температуры. Для частоты 50 Гц наблюдается сложная зависимость с максимумом при температуре  $\sim 225$  °C. Подобное поведение относительной диэлектрической проницаемости характерно для электронно-релаксационной поляризации [365]. Учитывая наличие примесей, границы раздела двух разных диэлектриков, неоднородную структуру, можно предположить, что имеет место миграционная поляризация, которая проявляется при низких частотах.

На рисунке 4.30 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для разных частот. На рисунке видно, что при увеличении температуры



наблюдается сначала спад, а затем возрастание тангенса угла диэлектрических потерь. При низких частотах рост может быть обусловлен как потерями на проводимость, так и релаксационными потерями. С ростом частоты (выше 10 кГц) влияние этих механизмов уменьшается [366].

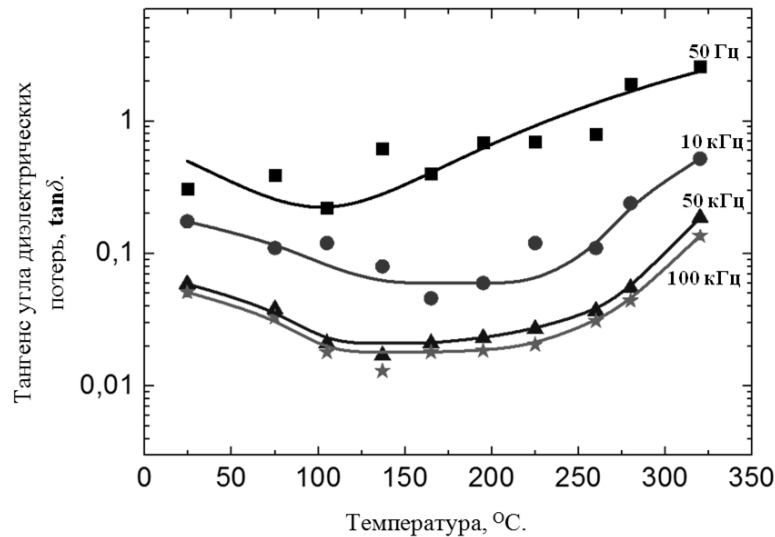


Рисунок 4.30 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь покрытия от его температуры

Результаты исследования зависимости проводимости от температуры для различных частот приведены на рисунке 4.31. Видно, что зависимость имеет сложный характер и тенденцию к росту с повышением частоты.

При постоянном напряжении на кривой можно выделить три участка с различными энергиями активации проводимости: 1 – 0,212 эВ; 2 – 0,017 эВ; 3 – 0,418 эВ. Для частот 50 Гц и 10 кГц при температуре  $\sim 440$  К ( $\sim 160$  °C) наблюдаются максимумы проводимости, обусловленные, по-видимому, релаксационными процессами. При более высоких частотах наблюдается зависимость с минимумом в области температуры  $\sim 145$  °C.

Рентгеноструктурный анализ полученного покрытия общей толщиной  $\sim 5$  мкм на подложке из титанового сплава ВТ-5 показал, что дифрактограмма (рисунок 4.32) содержит рефлексы фаз титана и алюминия (компонентов материала подложки), а также рефлексы фаз углерода, попавшего в покрытие при напылении из графитового тигля, в котором размещался материал мишени. Кроме указанных рефлексов кристаллических фаз, на дифрактограмме имеется рентгеноаморфное гало, которое соответствует аморфной или квазиаморфной структуре покрытия, структурные элементы которого

(области когерентного рассеяния) отсутствуют или не превышают нескольких единиц нанометров.

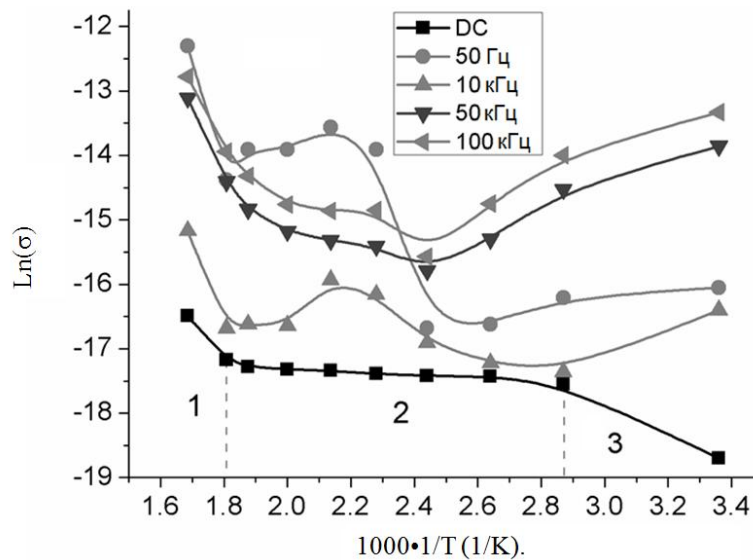


Рисунок 4.31 – Зависимость логарифма проводимости покрытия от его обратной температуры

Отсутствие кристаллических фаз в диэлектрическом покрытии, а также диэлектрической нелинейности на вольт-амперной характеристике подтверждает отсутствие поляризационных явлений типа сегнетоэлектрического эффекта.

Наличие границы двух диэлектриков с разными электрическими свойствами при подаче напряжения на конденсатор приводит к появлению свободного заряда на границе раздела. Поверхностная плотность заряда при приложении к конденсатору напряжения 0,3 В (рабочее напряжение LCRMeterAMM-3148) составляет от единиц до десяти пикокулон на квадратный метр. При приложении постоянного напряжения к конденсатору время спада тока (роста сопротивления) зависит от полярности напряжения. При отрицательной полярности на металлической подложке время достижения стационарного значения сопротивления составляет порядка 30 с. При смене полярности – порядка 14–15 мин. Причем сопротивление возрастает в 9–10 раз. Главной причиной такого поведения сопротивления (проводимости) является накопление свободного заряда на поверхности раздела слоев диэлектриков и смена знака заряда на границе в оксиде алюминия и тальке при изменении полярности приложенного напряжения. Вид поверхности и элементный состав покрытия из талька и алюмооксидной керамики представлены на рисунке 4.33.

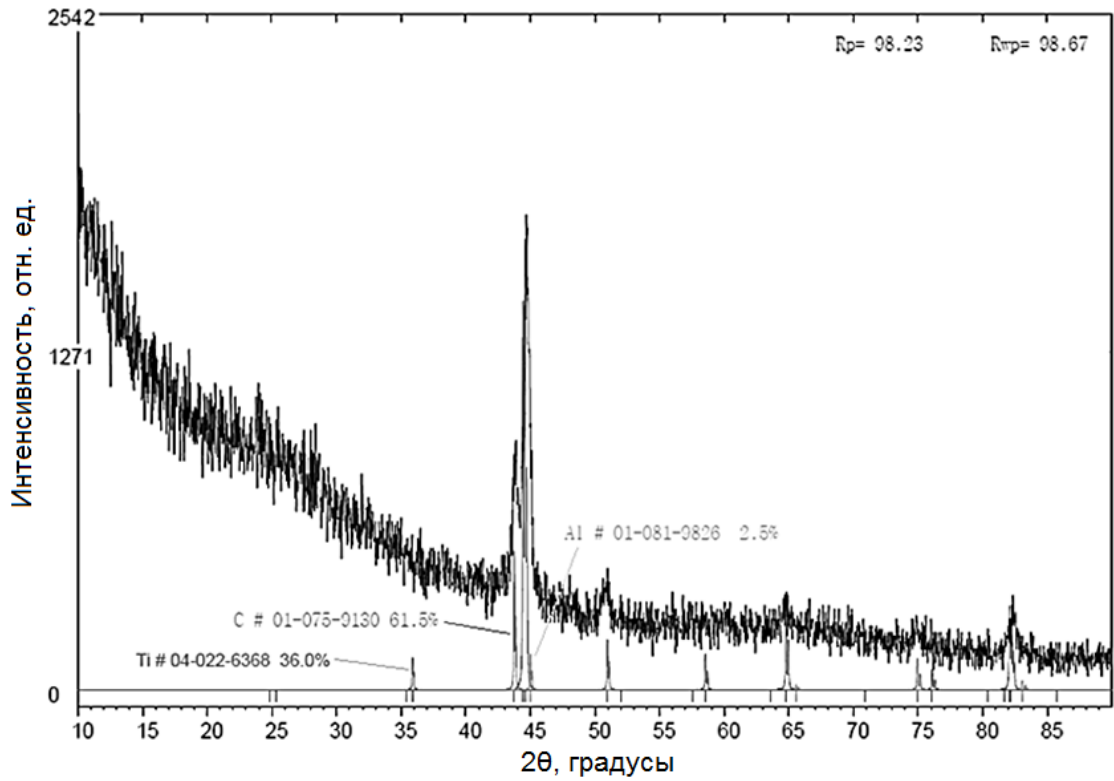


Рисунок 4.32 – Рентгеновская дифрактограмма покрытия оксида алюминия на подложке из сплава ВТ-5

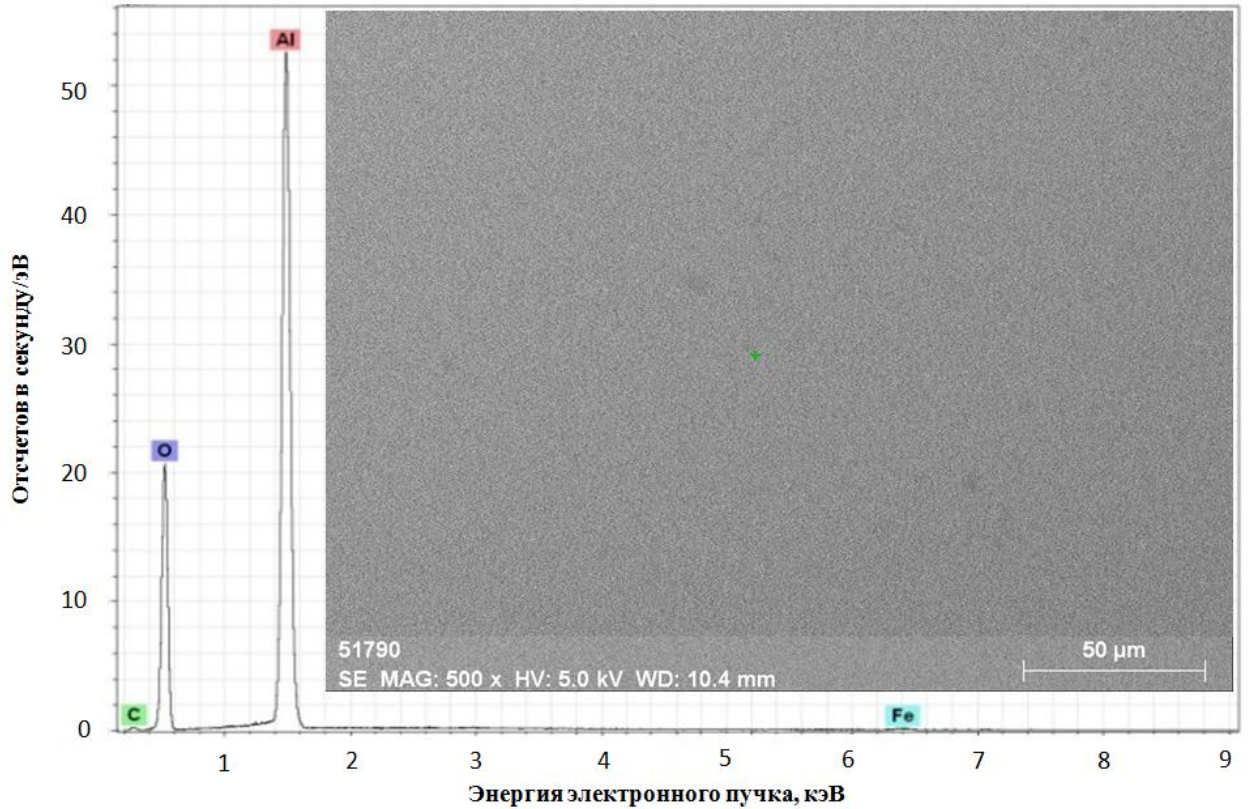


Рисунок 4 33 – Вид поверхности и ее химический состав покрытия из окиси алюминия толщиной 15 мкм

На рисунке видно, что покрытие имеет однородную поверхность без пор. Отсутствие пор и однородность покрытия связаны, по-видимому, с высокой миграционной способностью адсорбированных атомов [363]. Напыление алюминиевых контактов не приводило к появлению закороток. Химический состав покрытий толщиной более 5–6 мкм показывает наличие оксида алюминия и следов углерода (менее 1 %), а также железа (менее 0,05 %).

Исследование частотных зависимостей полного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 4.34) показало, что при низких частотах (до 1 кГц) основные потери происходят за счет сквозной проводимости. При частотах порядка 100 кГц наблюдаются релаксационные потери, характерные для твердых диэлектриков, в частности керамических материалов, содержащих дефекты, границы и примесные ионы, способные захватывать электроны [367, 368].

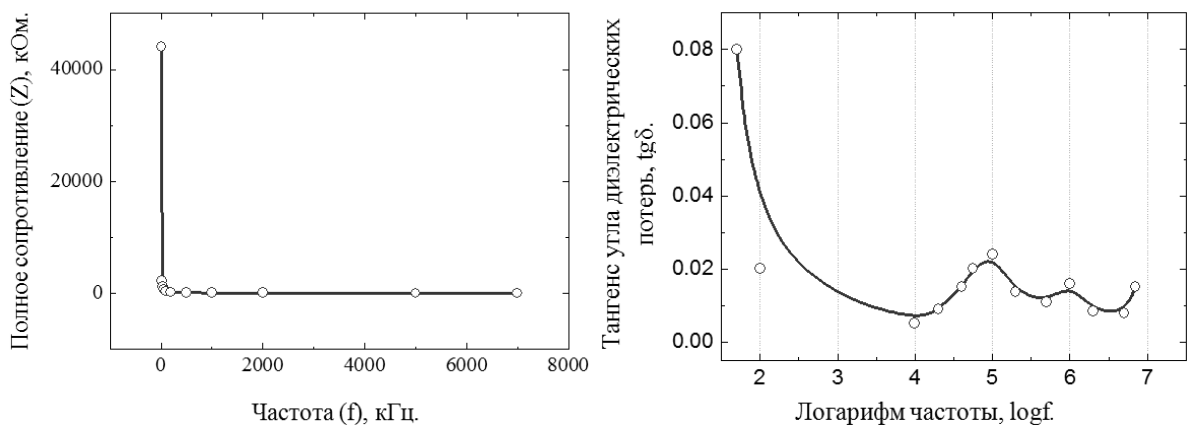


Рисунок 4.34 – Зависимость полного сопротивления  $Z$  от частоты и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  от логарифма частоты

С увеличением частоты потери за счет дипольной поляризации становятся доминирующими, что на зависимости отражается появлением нескольких максимумов в районе 0,1 МГц и 1 МГц. Как известно, это обусловлено равенством времени поляризации с периодом приложенного напряжения на данной частоте. Исследование зависимости удельного объемного сопротивления от толщины показало его увеличение с ростом толщины наносимого покрытия (рисунок 4.35).

Исследование электрической прочности полученных покрытий проводилось при подаче на образец плавно увеличивающегося напряжения со скоростью 10 В/мин. В процессе испытаний происходило увеличение пробивного напряжения, причем

насыщение наступало уже при числе воздействующих импульсов менее 10. Последнее указывает, что в покрытии присутствует незначительное количество макродефектов, которые разрушаются в первую очередь [369]. Зависимость электрической прочности от числа воздействующих импульсов для различных толщин покрытий приведена на рисунке 4.36.

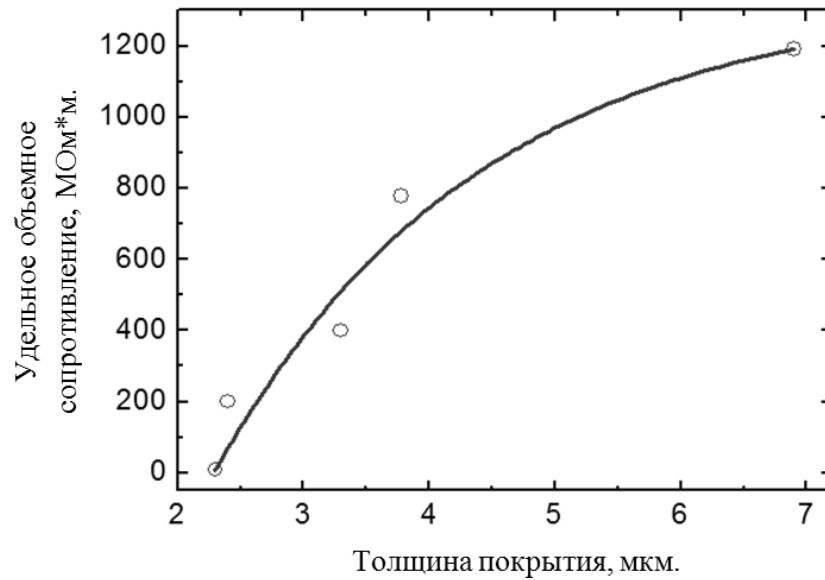


Рисунок 4.35 – Зависимость удельного объёмного сопротивления от толщины покрытия

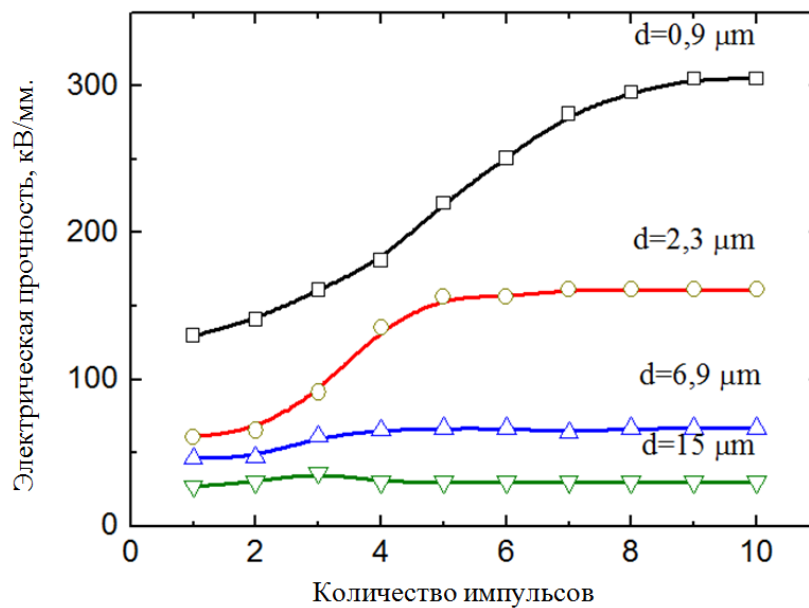


Рисунок 4.36 – Зависимость электрической прочности от числа воздействующих импульсов для различных толщин диэлектрических покрытий

Зависимость электрической прочности от толщины характерна для тонких диэлектрических пленок [370]. Причиной электрического упрочнения образцов с толщиной пленок менее 10 мкм является известный факт сокращения средней длины пробега электрона  $\lambda$  при уменьшении толщины диэлектрика. Полученные значения электрической прочности для исследованных покрытий выше, чем для анодного оксида алюминия, осаждаемого из раствора гидроксида натрия [371].

Подобная зависимость электрической прочности от толщины (рисунок 4.37) является отличительным признаком электротеплового пробоя диэлектриков, происходящего вследствие нарушения теплового равновесия в локальной области диэлектрика и его разогрева под воздействием сильного электрического поля [372].

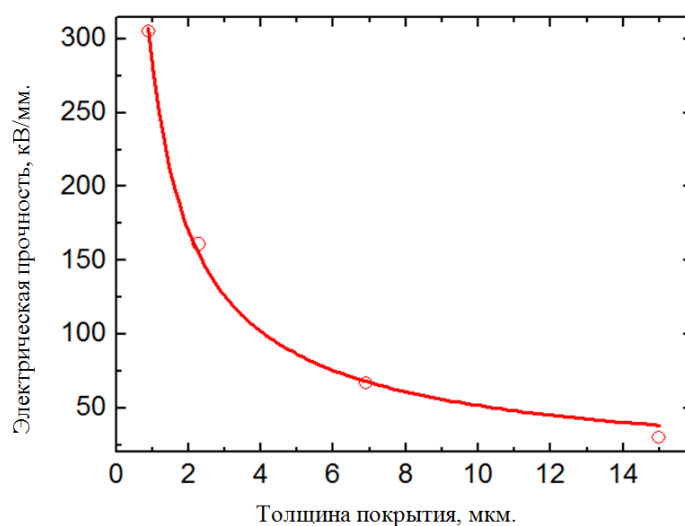


Рисунок 4.37 – Зависимость электрической прочности от толщины пленки

Зависимости, представленные на рисунках 4.35–4.37, являются типичными для тонкопленочных диэлектрических покрытий.

#### 4.1.5 Коррозионная стойкость покрытий на основе керамики $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{AlN}$

Полученные электронно-лучевым методом покрытия на основе оксидной и нитридной керамики были испытаны на коррозионную стойкость. Толщина покрытий варьировалась от 1 до 2,1 мкм [373–375]. Нанесение покрытий происходило в гелии при давлении 10 Па в течение 1 мин. Образцы из стали диаметром 1 см и толщиной 0,5 см с покрытием на одной стороне помещались в концентрированный

раствор соли на 9 дней. Всего было исследовано 2 исходных образца, 2 образца с нанесенными на них покрытиями из алюмооксидной керамики и 1 образец с покрытием на основе алумонитридной керамики. На рисунке 4.38 представлены микрофотографии образцов, сделанные на протяжении всего процесса.

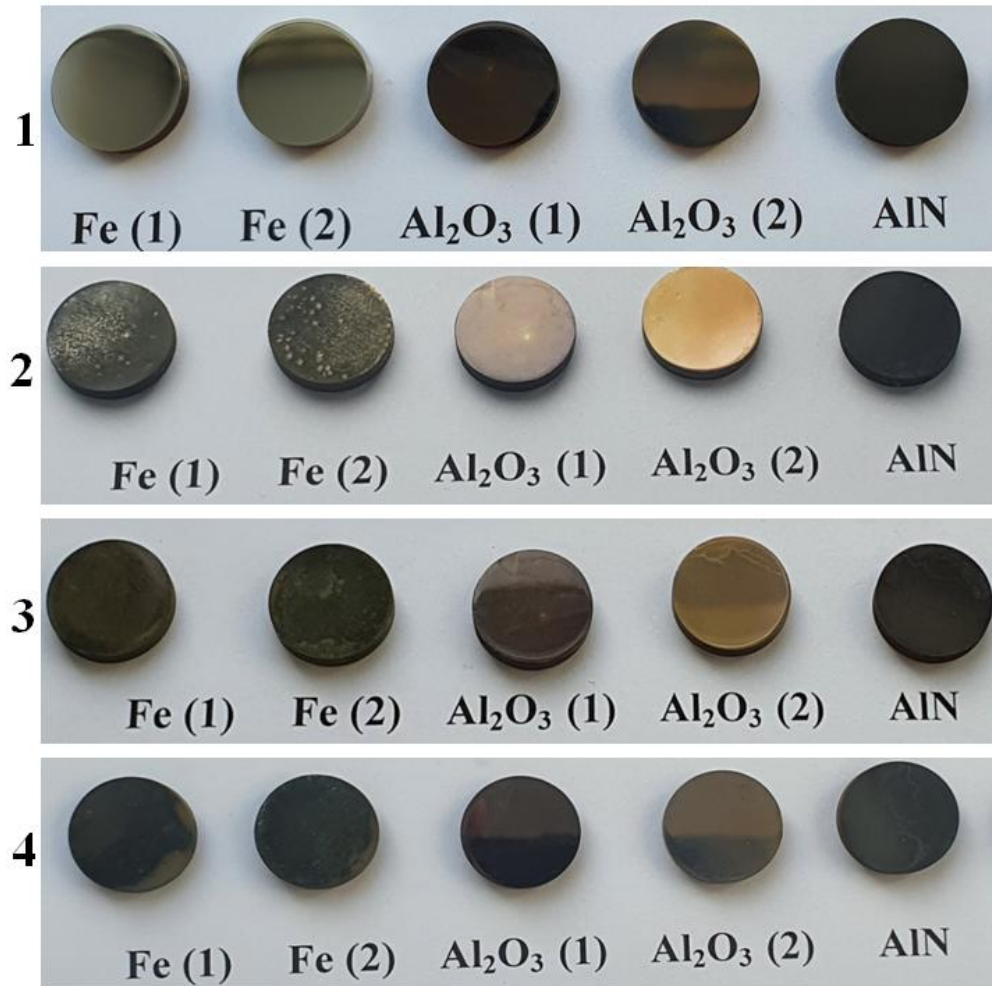


Рисунок 4.38 – Фотографии образцов: 1 – исходные;  
2 – на 3-й день; 3 – на 6-й день; 4 – на 9-й день

На рисунке 4.39 приведены микрофотографии, сделанные на оптическом микроскопе Carl Zeiss при увеличении  $10^{\times 0,25}$ . По фотографиям хорошо видно, что исходные образцы из железа после 9 дней сильно подвержены коррозии, в то время как образцы с покрытиями на основе керамики полностью сохранили структуру поверхности.

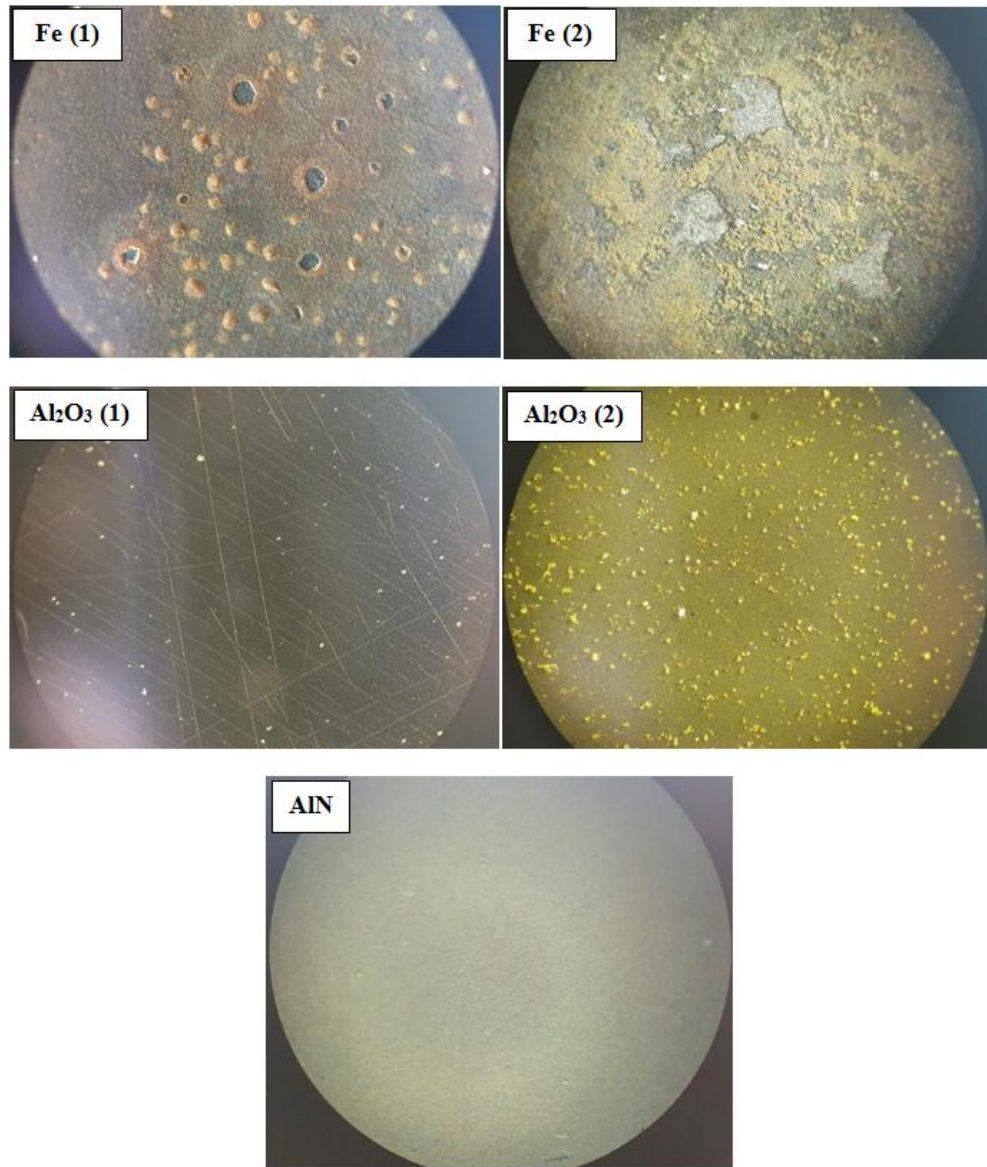


Рисунок 4.39 – Фотографии образцов после выдержки в растворе соли

#### 4.1.6 Адгезия покрытий на основе керамики

Для определения адгезионных свойств покрытий широко применяется скретч-метод [376, 377], который заключается в приложении к алмазному индентору линейно нарастающей во времени силы  $F_n$  с одновременным равномерным смещением его вдоль поверхности пленки. При критической нагрузке  $F_c$  покрытие начинает разрушаться. Критическая нагрузка определяется при помощи датчиков акустической эмиссии, силы трения, глубины погружения индентора, силы нагружения индентора и оптической микроскопии. Адгезия характеризуется параметром  $G$  – удельной работой отслаивания. Расчетная формула, связывающая параметр  $G$  с критической латеральной нагрузкой  $F_c$  начала отрыва пленки от подложки, имеет вид



$$G = (F_c)2d/\pi(r_c)4E_{IT}, \quad (4.2)$$

где  $d$  – толщина пленки;  $r_c$  – радиус пятна контакта в момент отслаивания;  $E_{IT}$  – модуль Юнга материала подложки [378].

Определение адгезии проводилось на базе установки Micro-Scratch Tester MST-S-AH-0000. На рисунке 4.40 представлены результаты измерений для образцов с покрытием из керамики на инструментальной стали. На рисунке 4.41 приведены микрофотографии поверхности при различной нагрузке  $F$ , действующей на алмазный индентор радиусом 100 мкм, полученные посредством оптического микроскопа.

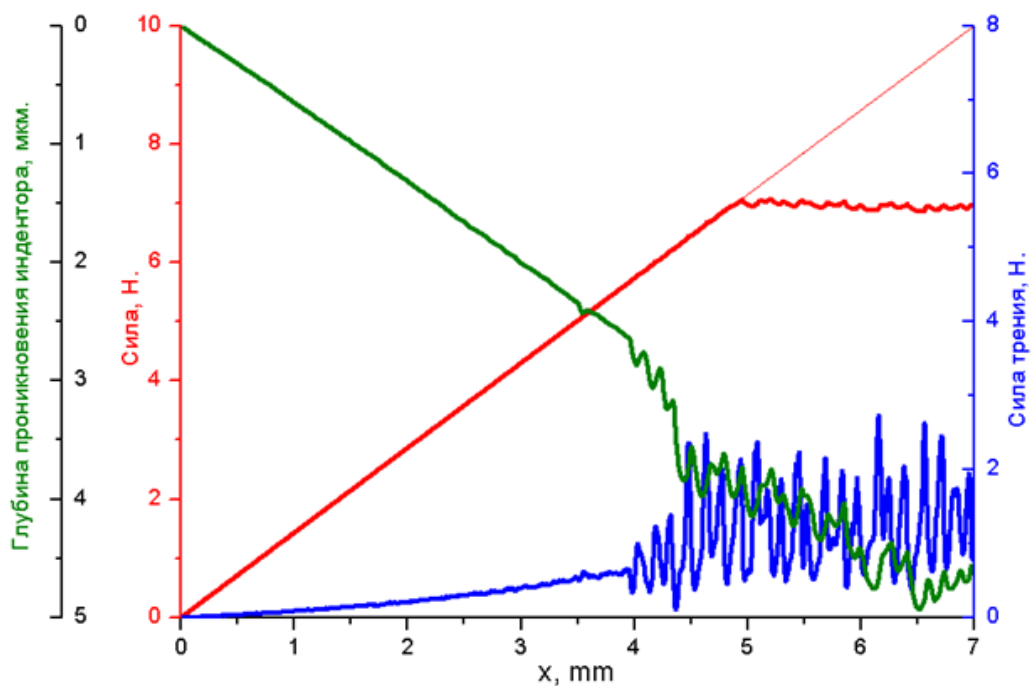


Рисунок 4.40 – Результаты измерения адгезии

Из представленных на рисунках 4.40 и 4.41 результатов исследований видно, что по мере увеличения давления на индентор он начинает плавно погружаться в покрытие. По мере погружения индентора вглубь материала возрастает коэффициент трения, свидетельствующий о сопротивлении движению со стороны образца. При давлении на пленку  $F = 1,5$  Н заметны первые флуктуации коэффициента трения, что является признаком необратимых изменений структуры поверхности. Индентор начинает углубляться, и акустический датчик регистрирует первые колебания. На микрофотографии, соответствующей давлению 3,5 Н, можно наблюдать начало процесса локального отслаивания пленки (рисунок 4.41,в ). Дальнейшее увеличение

нагрузки на индентор приводит к возрастанию флуктуаций коэффициента трения и глубины погружения индентора, что свидетельствует об отслаивании пленки от подложки и о формировании микровыступов, в которые «проваливается» индентор, вызывая сильные колебания коэффициента трения. На микрофотографиях (рисунок 4.41,з), соответствующих большему давлению ( $F = 4,5$  Н), можно наблюдать появление череды вздутий кольцевой формы под действием латеральных напряжений сжатия от внедряющегося конического индентора, свидетельствующих о потере устойчивости и отслаивании пленки от подложки.

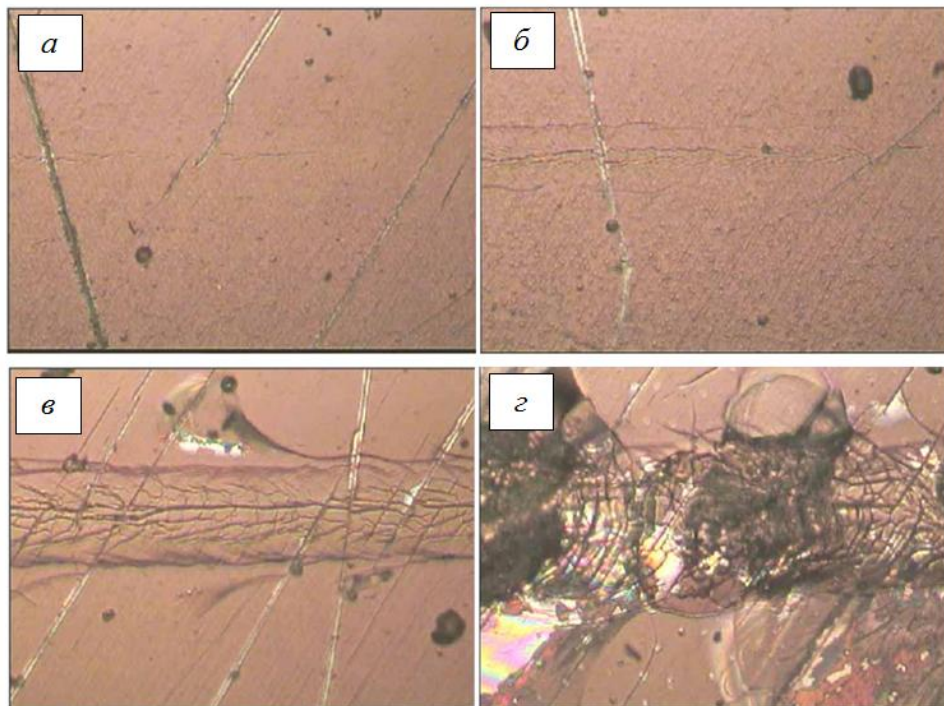


Рисунок 4.41 – Микрофотографии поверхности при различной нагрузке  $F$ , действующей на алмазный индентор радиусом 100 мкм, полученные с помощью оптического микроскопа; нагрузка на индентор:  $a$  – 1 Н;  $b$  – 2 Н;  $v$  – 3,5 Н;  $z$  – 4,5 Н

Таким образом, для покрытий на основе алюмооксидной керамики разрушение происходило при нагрузке на индентор от 4,5 до 8 Н в зависимости от типа керамики. Удельная работа отслаивания покрытий составляла от 2,6 до 8,1 Дж/м<sup>2</sup>.

Модуль Юнга для этой керамики был взят из рисунка 4.17. Для покрытий на основе алюминитридной керамики разрушение происходило при нагрузке от 5 до 7 Н, при этом работа отслаивания (модуль Юнга покрытия  $E_{IT} = 3,7 \cdot 10^4$  Н/мм<sup>2</sup>) составляла от 2,2 до 4,2 Дж/м<sup>2</sup>.

## 4.2 Многослойные покрытия, получаемые в результате последовательного электронно-лучевого испарения керамики и металла

Многослойные металлокерамические (термобарьерные) покрытия широко используются в современном двигателестроении для защиты деталей газовых турбин и ракетных двигателей, таких как лопатки, горелки, сопла и пр. Современные многослойные покрытия обычно состоят из нескольких слоев: верхнего керамического слоя, как правило на основе оксида циркония или алюминия, и адгезионного промежуточного слоя, обычно это металлы или интерметаллиды [379]. Слои последовательно наносятся на материал подложки из металла или сплава. Такая система покрытий имеет низкую теплопроводность и высокий коэффициент температурного расширения. Эти покрытия продлевают срок службы деталей или позволяют им работать при более высоких температурах, повышая тепловую эффективность, используются там, где защитный слой должен быть очень тонким, полностью повторять контур подложки и выдерживать тяжелые условия работы (например, лопатки турбин горячей секции и элементы камеры сгорания).

### 4.2.1 Схема эксперимента

Схема эксперимента по нанесению многослойных металлокерамических покрытий в форвакууме представлена на рисунке 4.42 [380].

Электронный пучок с током до 150 мА и напряжением до 15 кВ генерировался форвакуумным плазменным источником электронов и фокусировался до диаметра 5 мм. На пути к испаряемой мишени пучок транспортировался через пространство вакуумной камеры, заполненное воздухом при давлении 1–10 Па, и создавал плотную пучковую плазму [381–383].

Отклоняя электронный пучок магнитной системой, испарению поочередно подвергали кубические мишени из керамики и металла объемом 1 см<sup>3</sup>. Испаренный с поверхности мишеней материал осаждался на экспериментальные образцы (подложку), формируя многослойное металлокерамическое покрытие. Для удобства исследования поверхности образцов была предусмотрена возможность устанавливать маску в процессе напыления. После напыления каждого слоя маска смещалась.

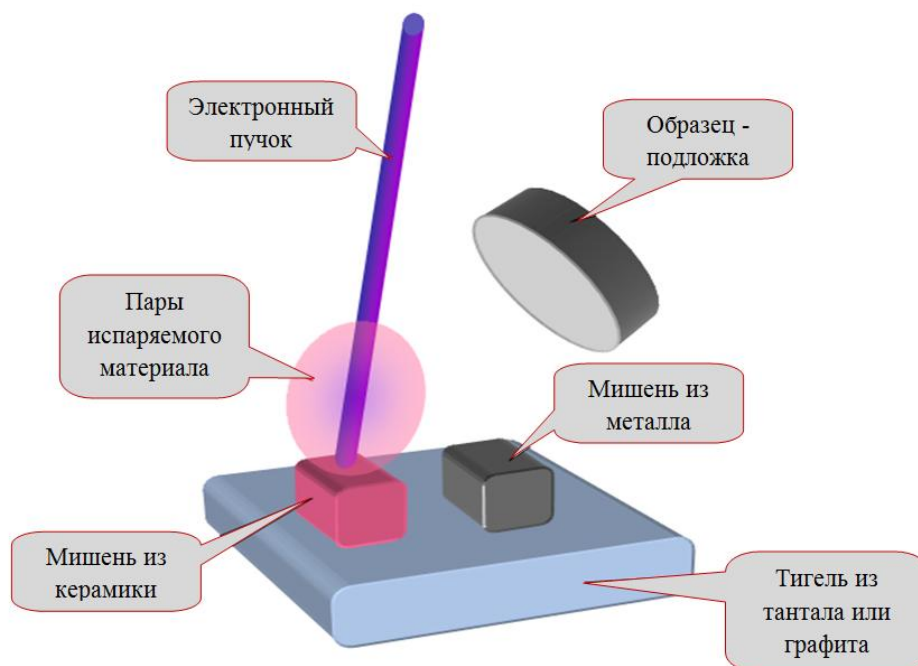


Рисунок 4.42 – Схема эксперимента по синтезу многослойных металлокерамических покрытий в форвакууме

В качестве мишеней из керамики использовалась алюмооксидная керамика, металлические мишени были изготовлены из серебра и меди. Материалом подложек являлись полированные диски диаметром 30 мм из титана толщиной 2 мм [384, 385].

#### 4.2.2 Параметры и свойства покрытий

На рисунках 4.43 и 4.44 представлены результаты исследования процесса получения покрытий из металла (меди) и алюмооксидной керамики. Видно, что при максимальных параметрах скорость роста покрытия из меди достигает порядка 2 мкм/мин, в то время как для керамики этот параметр равен 0,3 мкм/мин. Типичная скорость уноса материала мишени из керамики составляет около 70 мг/мин (около 4 г/ч), мишени из меди – 115 мг/мин (около 7 г/ч).

Скорость нанесения керамического покрытия на подложку составляет около 0,3 мкм/мин, а медного слоя – около 2 мкм/мин. На основе этих зависимостей определены времена нанесения покрытий со слоями металла и керамики заданной толщины.

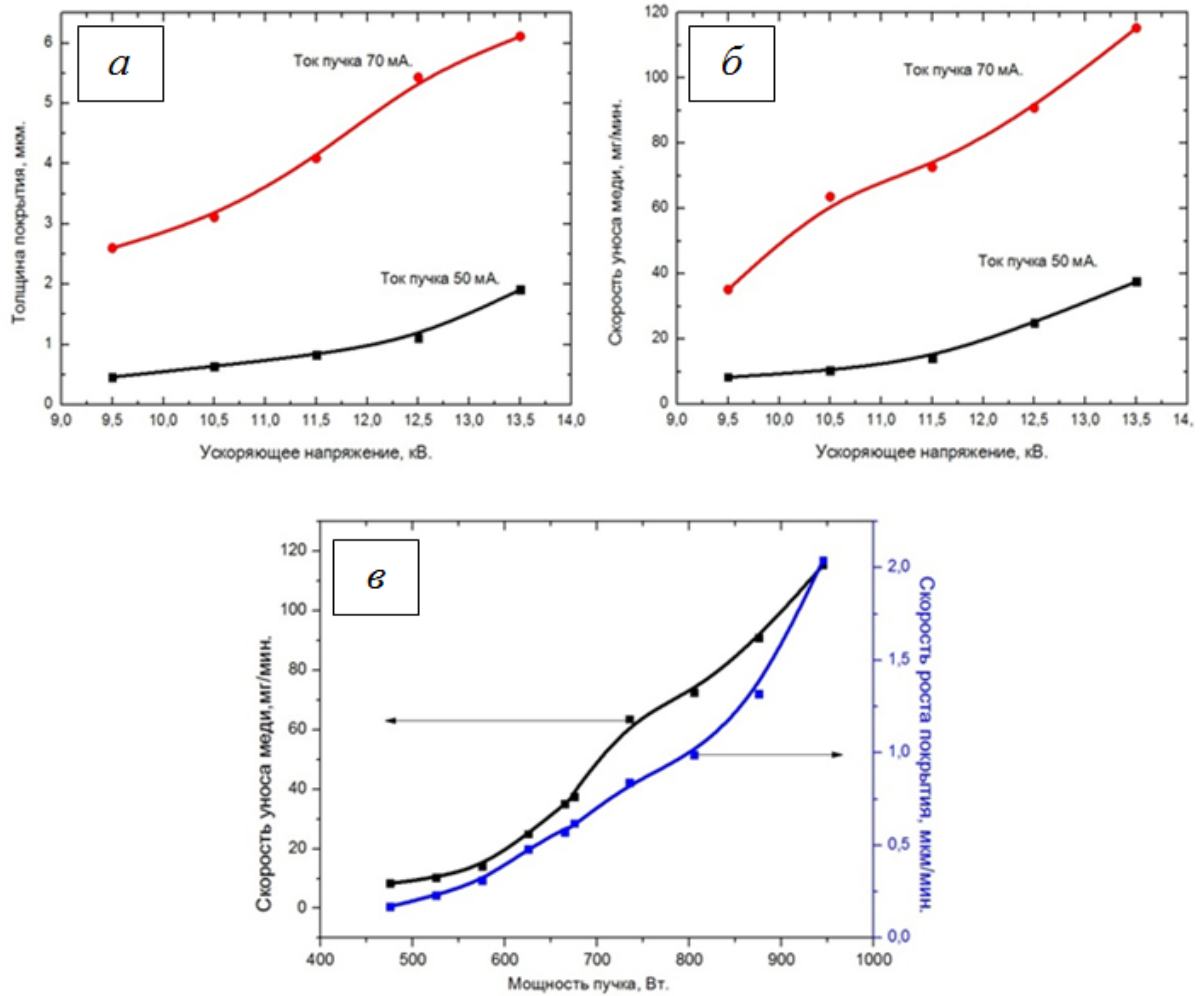


Рисунок 4.43 – Характеристики процесса получения покрытия из металла:

- a* – толщина покрытия в зависимости от ускоряющего напряжения;
- б* – скорость уноса материала мишени в зависимости от ускоряющего напряжения;
- в* – скорость роста покрытия и уноса материала мишени в зависимости от мощности электронного пучка

Для исследования пространственного распределения паров металлокерамики был использован экспериментальный стенд, представленный на рисунке 4.45. Это система с четырьмя полудугами разных диаметров, на которых крепились напыляемые образцы. В центре системы был установлен графитовый тигель, в который помещались испаряемые керамика или металл. Толщина покрытий определялась с помощью прибора Calotest CAT-S-0000 (Швейцария). В результате получены двумерные и трехмерные зависимости распределения паров металла и керамики при их испарении электронным пучком в форвакууме (рисунок 4.46).

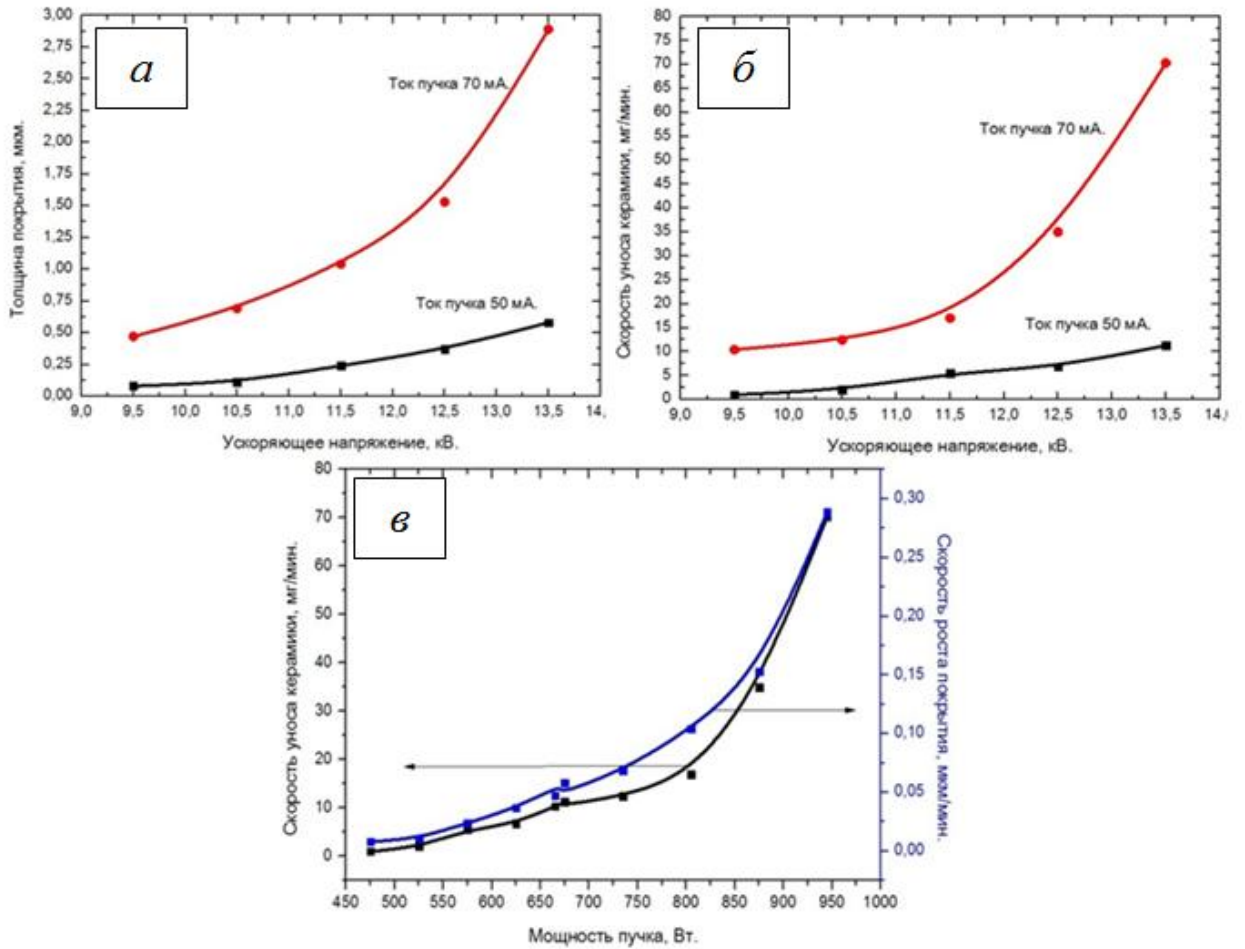


Рисунок 4.44 – Характеристики процесса получения покрытия из керамики:  
 а – толщина покрытия в зависимости от ускоряющего напряжения;  
 б – скорость уноса материала мишени в зависимости от ускоряющего напряжения;  
 в – скорость роста покрытия и уноса материала мишени в зависимости от мощности электронного пучка

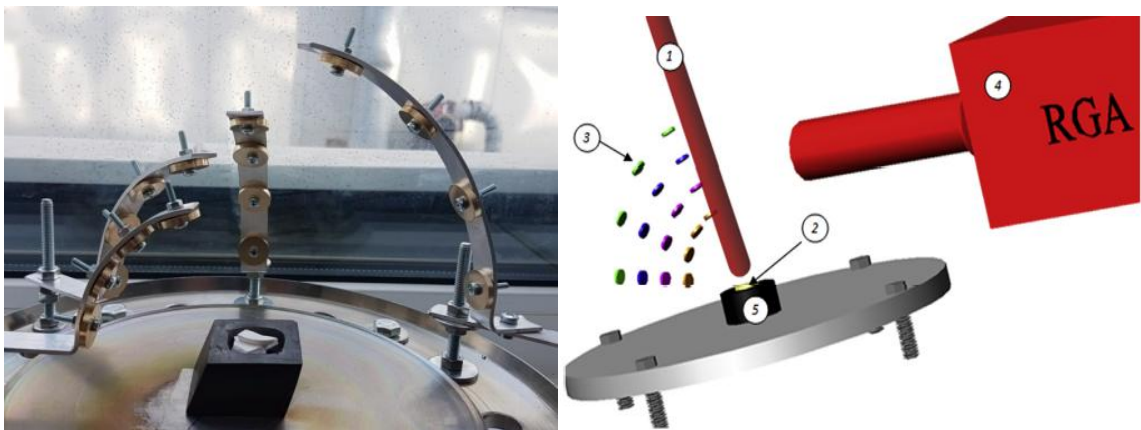


Рисунок 4.45 – Фотография и схема экспериментального стенда для исследования пространственного распределения паров металла и керамики при испарении электронным пучком в форвакууме: 1 – электронный пучок; 2 – мишень из керамики; 3 – образцы; 4 – масс-спектрометр; 5 – тигель

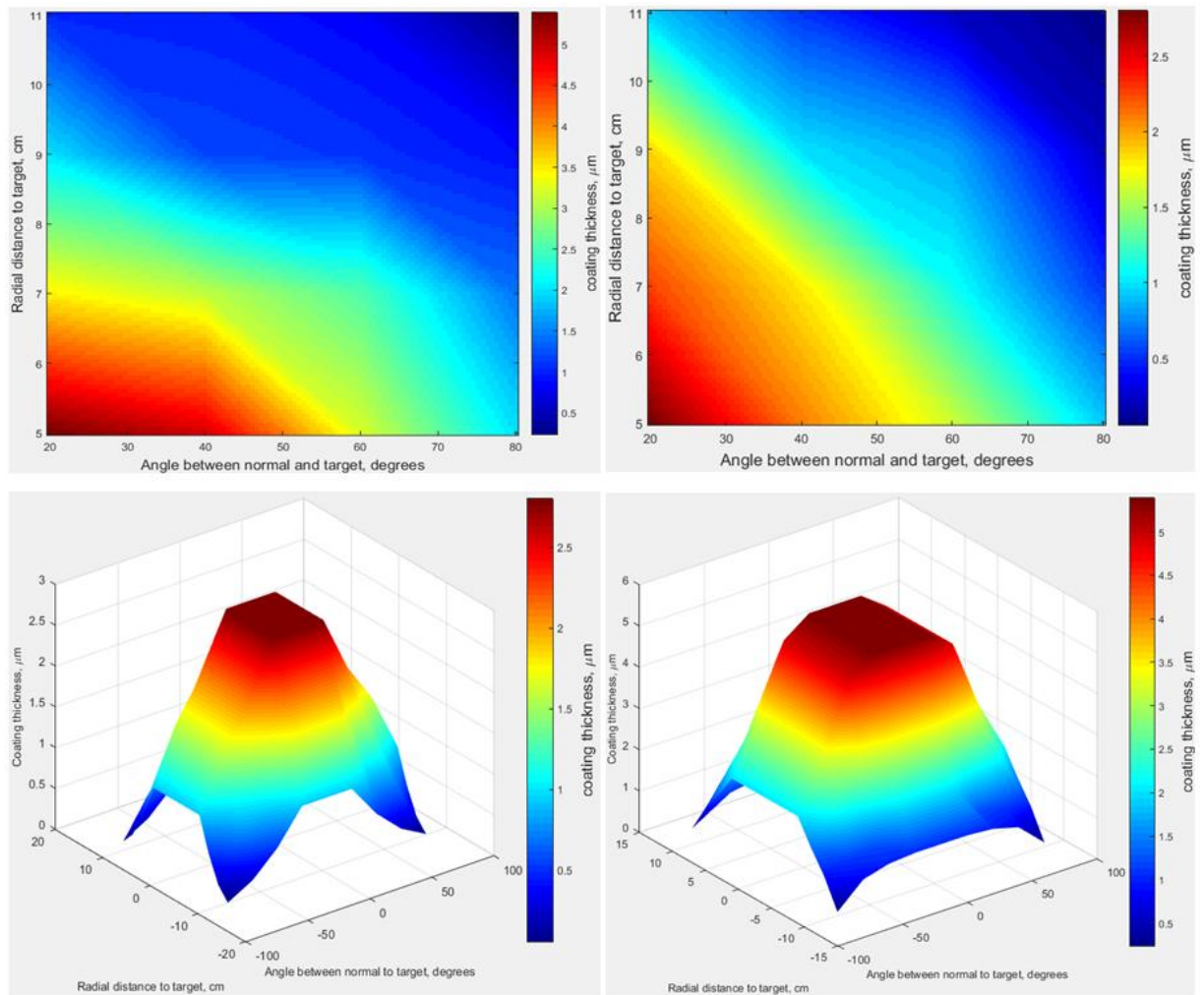


Рисунок 4.46 – 2D- и 3D-распределение паров испаряемых электронным пучком материалов: слева – для керамической мишени; справа – для металлической мишени (меди)

На рисунке 4.47 представлена фотография многослойного покрытия (4 слоя) на титановой подложке.

Полученные покрытия были исследованы с помощью электронной микроскопии. На рисунке 4.48 представлена фотография поверхности и рентгенофлуоресцентный анализ образца, состоящего из 4 слоев (2 слоя серебра и 2 слоя керамики). Заключительным слоем любого многослойного покрытия являлся слой керамики, поверхность которой и представлена на фотографии. Видно, что покрытие беспористое и обладает достаточно хорошей однородностью. Рентгенофлуоресцентный анализ показал наличие в покрытии всех элементов керамики, содержащихся в распыляемом образце. Свечение атомов серебра происходит со слоев, расположенных глубже керамических. Присутствие в спектре линий атомов титана небольшой величины

свидетельствует, что толщина слоев покрытия недостаточно большая, чтобы поглотить или рассеять характеристическое излучение титана.

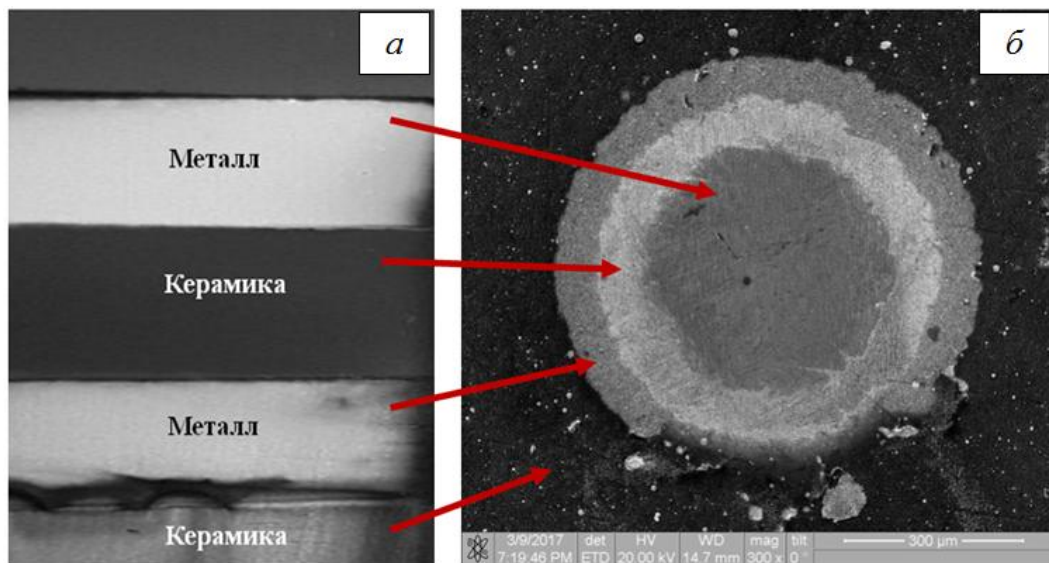


Рисунок 4.47 – Фотография многослойного металлокерамического покрытия (а) и его сферический шлейф (б)

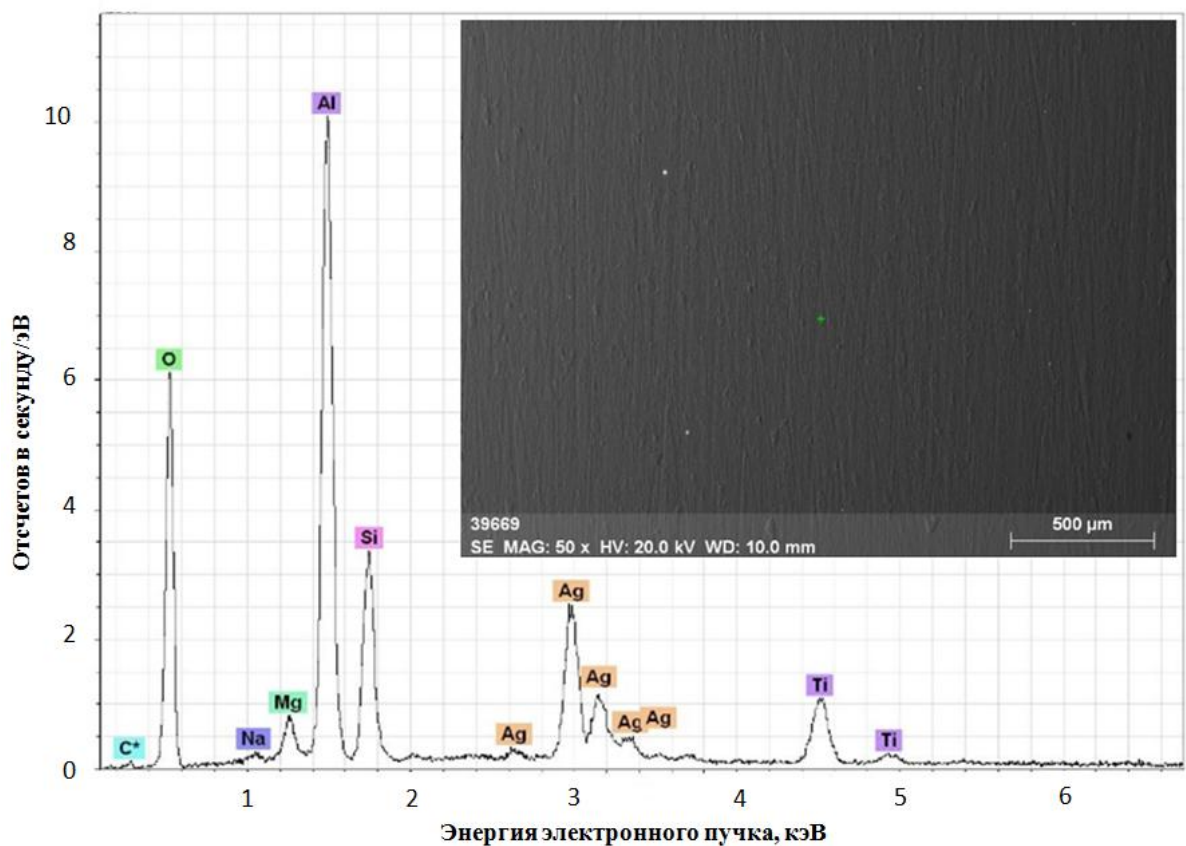


Рисунок 4.48 – Фотография металлокерамического покрытия и элементный состав образца



Элементный состав покрытия (рисунок 4.49) вдоль границы керамического и металлического слоев, созданной маской, в пределах 1 мкм показал динамику привалирования элементов в той или иной области. Видно, что в излучении с верхнего слоя преобладают пики атомов керамики, а со второго слоя – серебра. Также следует отметить, что концентрация элементов как керамического, так и металлического покрытия однородна на всем протяжении исследуемого участка.

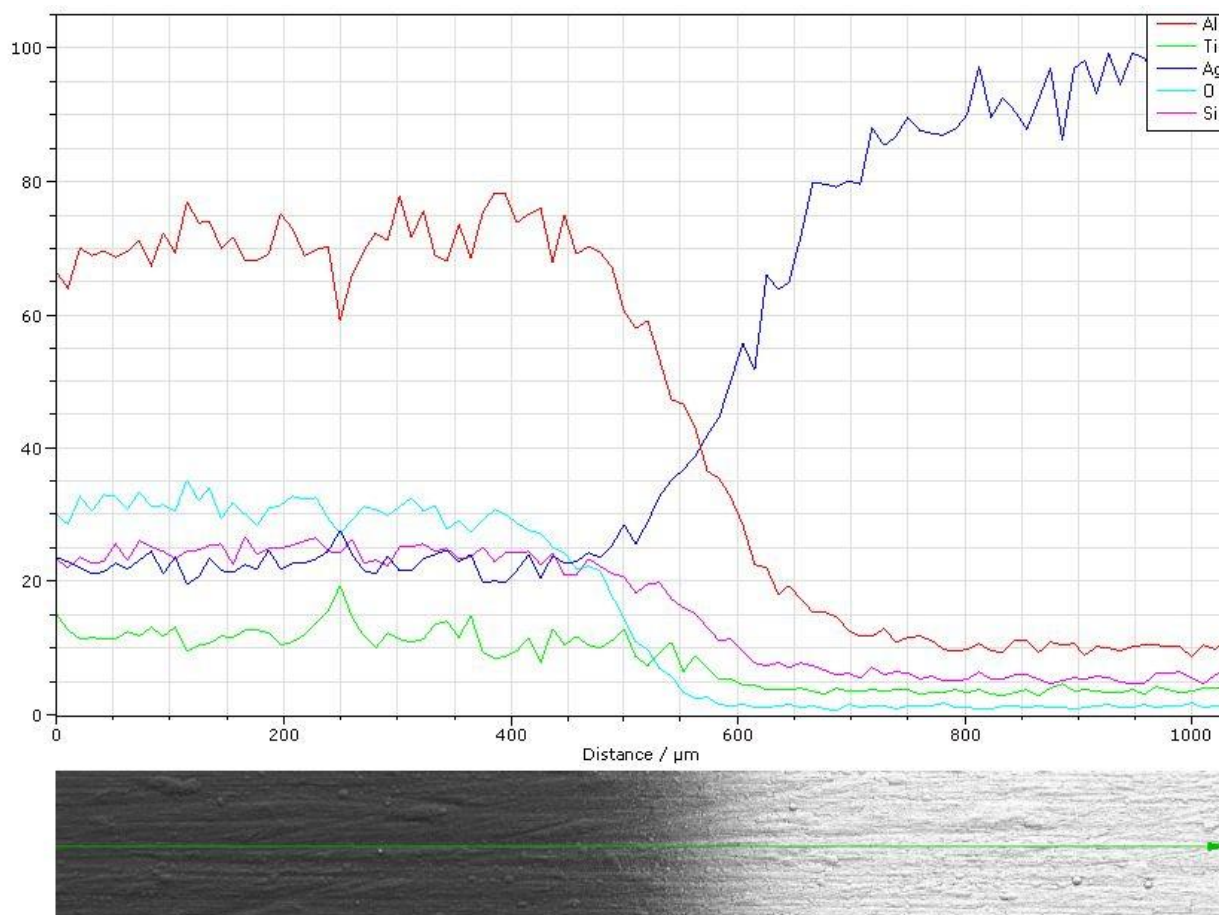


Рисунок 4.49 – Фотография покрытия и элементный состав поверхности образца

Для исследования термобарьерных свойств покрытий был собран измерительный стенд, представляющий собой камеру, в которой размещались галогеновые лампы. Сверху на коллиматор помещался образец с прикрепленной к нему с обратной стороны термопарой. При включении ламп происходил постепенный нагрев образца до температуры порядка 400 °С.

На рисунке 4.50 приведены зависимости скорости нагрева образцов от количества слоев (1 – исходный образец, 2 – образец с двумя слоями, 3 – образец с четырьмя

слоями). Исходный материал, на который наносились покрытия, – сталь марки 45, диски диаметром 5 см и толщиной 3 мм.

Из графиков на рисунке 4.50 видно, что скорость нагрева образцов с покрытиями меньше и зависит от количества слоев металла и керамики. Температура исходного образца составляет практически 400 °С, в то время как образцы с покрытиями позволили уменьшить скорость нагрева примерно в 1,5 раза.

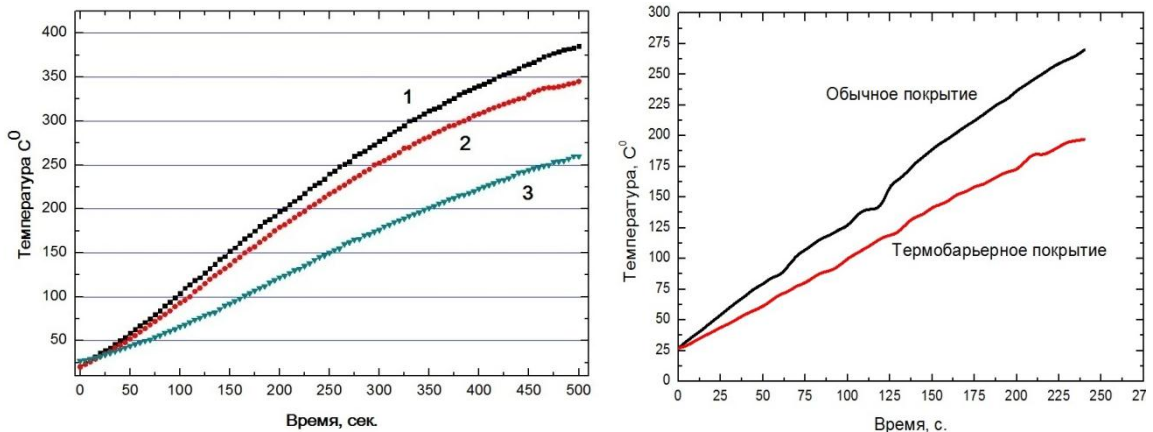


Рисунок 4.50 – Зависимость скорости нагрева образцов от количества слоев (слева):

- 1 – исходный образец; 2 – образец с двумя слоями;
- 3 – образец с четырьмя слоями; сравнение исходного образца и образца с покрытием общей толщиной 10 мкм (справа)

Результаты проведенных исследований показывают возможность успешного применения форвакуумных плазменных источников электронов для формирования металлокерамических покрытий. Несмотря на достаточно тонкие слои металла и керамики, у исходных изделий появляются термобарьерные свойства.

### 4.3 Борсодержащие покрытия

Схема эксперимента по электронно-лучевому испарению чистого кристаллического бора и нитрида бора представлена на рисунке 4.51. Источник электронов обеспечивал генерацию электронного пучка с током до 200 мА и энергией 1–20 кэВ. Пучок фокусировался до диаметра 3 мм магнитным полем фокусирующей системы. В качестве коллектора электронов использовался диск диаметром 70 мм, выполненный из стали. Электронный пучок на пути к мишени из бора транспортировался через пространство вакуумной камеры, заполненное рабочим газом

при давлении 1–15 Па, и создавал плотную пучковую плазму. Под воздействием электронного пучка происходили нагрев, испарение и частичная ионизация испаренной мишени.

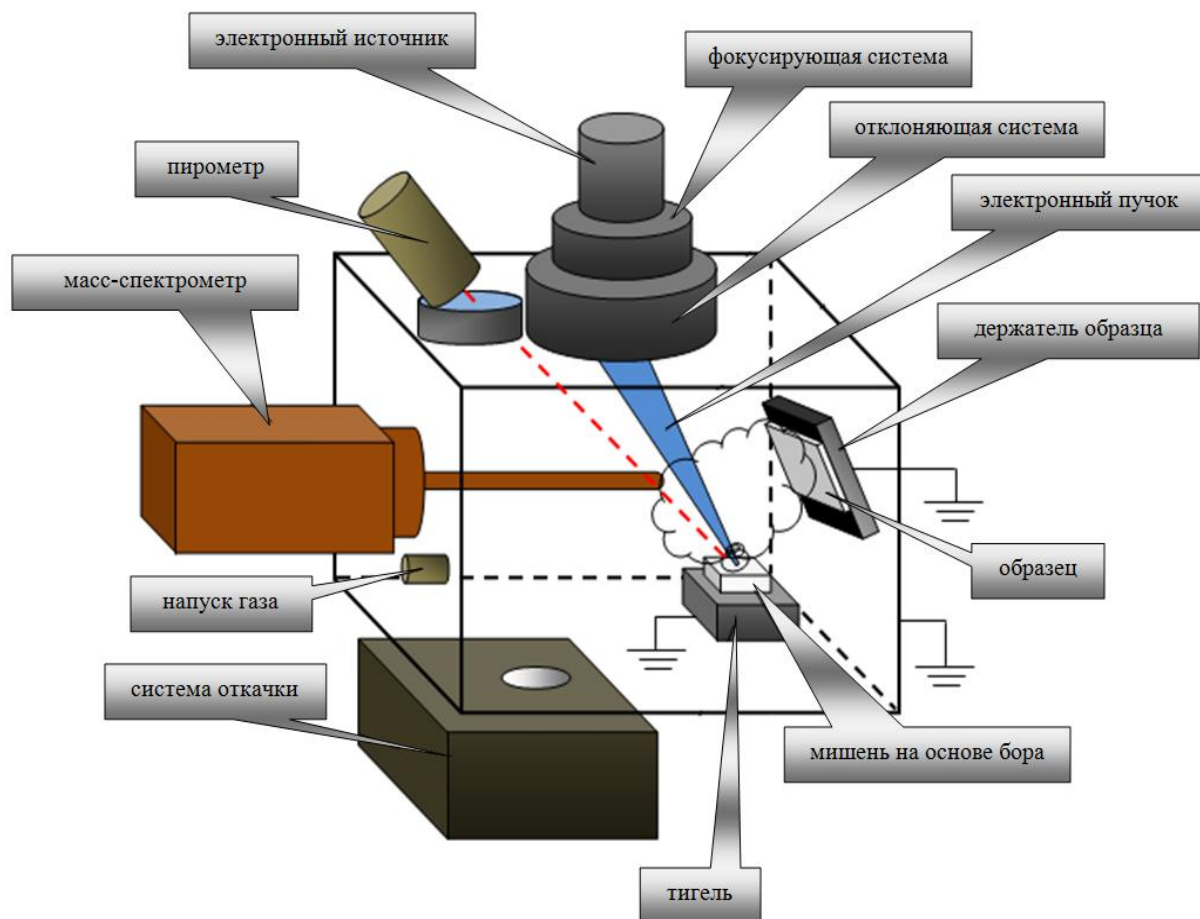


Рисунок 4.51 – Схема эксперимента для нанесения борсодержащих покрытий

Испаренный с поверхности мишени материал осаждался на экспериментальные образцы (подложки), поверхность которых располагались под углом  $30^\circ$  относительно оси распространения электронного пучка. Осаждение атомов и ионов бора на поверхность мишени обеспечивало формирование покрытия. Материалом подложек являлись полированные диски из титана диаметром 2 см и толщиной 0,5 см. Расстояние от оси пучка до подложки составляло 5 см. Температура поверхности образцов контролировалась быстродействующим оптическим пирометром. Экспериментальный цикл включал в себя 3 стадии. Вначале электронный пучок с током 100 мА и ускоряющим напряжением до 5 кВ разогревал мишень во избежание её растрескивания от термических напряжений. Затем ускоряющее напряжение медленно повышалось от

1 до 10 кВ. При достижении критической мощности электронного пучка происходило плавление мишени, а при токе пучка около 200 мА и ускоряющем напряжении 15–20 кВ осуществлялось испарение твердотельной мишени, температура которой достигала в этот момент около 2500 °С. Продолжительность всего процесса составляла от 5 до 20 мин в зависимости от состава мишени (В или BN). Одновременно с процессом формирования покрытий имелась возможность проводить мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-300 [386–387]. Фотографии полученных покрытий на основе бора при разной плотности мощности электронного пучка представлены на рисунке 4.52.

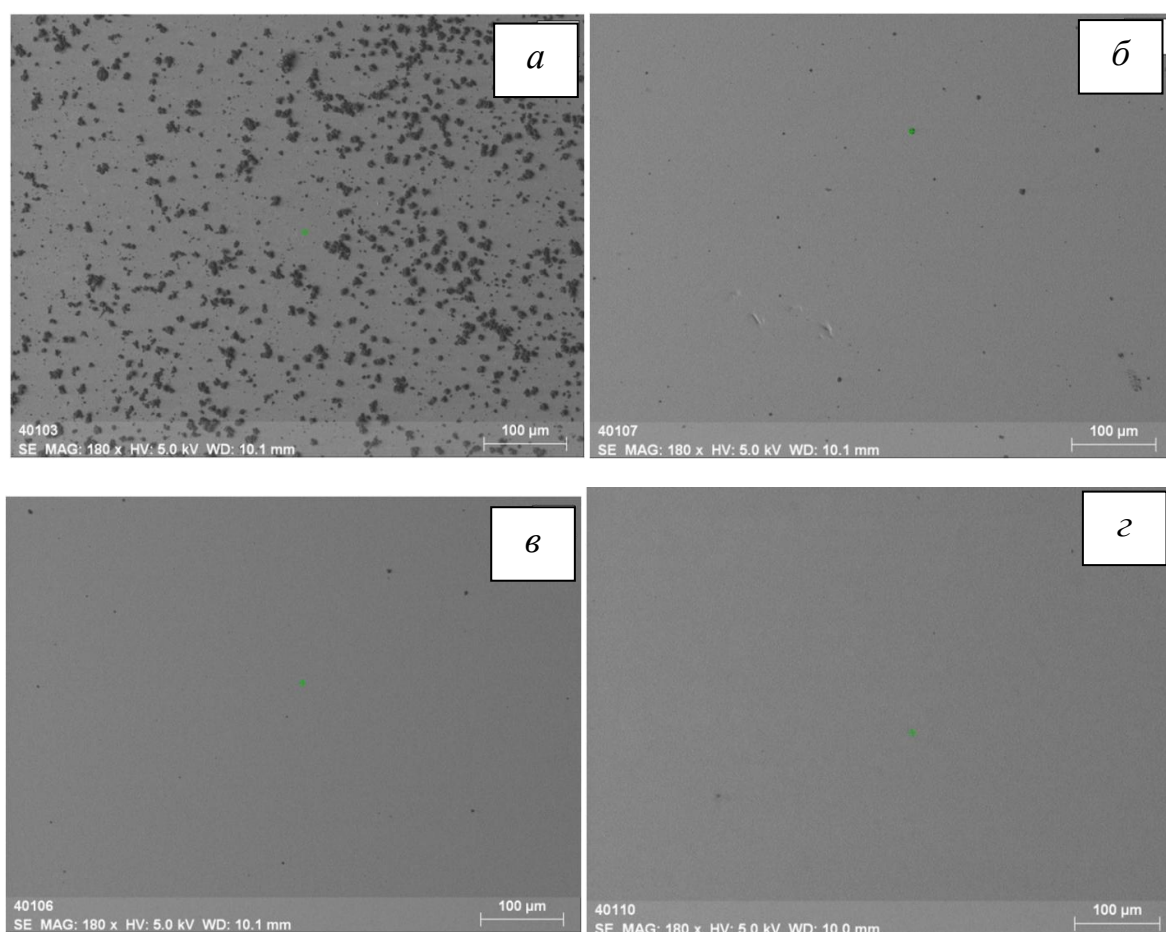


Рисунок 4.52 – Фотографии полученных покрытий на основе бора при разной плотности мощности электронного пучка: *а* – 30 кВт/см<sup>2</sup>; *б* – 25 кВт/см<sup>2</sup>; *в* – 20 кВт/см<sup>2</sup>; *г* – 15 кВт/см<sup>2</sup>

Распределение микротвердости по глубине борсодержащих покрытий, полученных при испарении бора и нитрида бора в различных газах, представлены на рисунке 4.53. Данные на графиках позволяют косвенно определить толщину покрытия. Так как все

кривые на графиках выходят в «насыщение» при давлении  $\sim 1$  ГПа, что согласуется с известным табличным значением микротвердости титана по Виккерсу (1 ГПа), то можно оценить толщину покрытий, полученных из нитрида бора в среде различных газов, около 3,5 мкм. Толщина покрытия, полученного из бора в остаточной атмосфере, достигает 5 мкм. Из графиков видно, что покрытия увеличивают исходную твердость титанового образца в 4–16 раз.

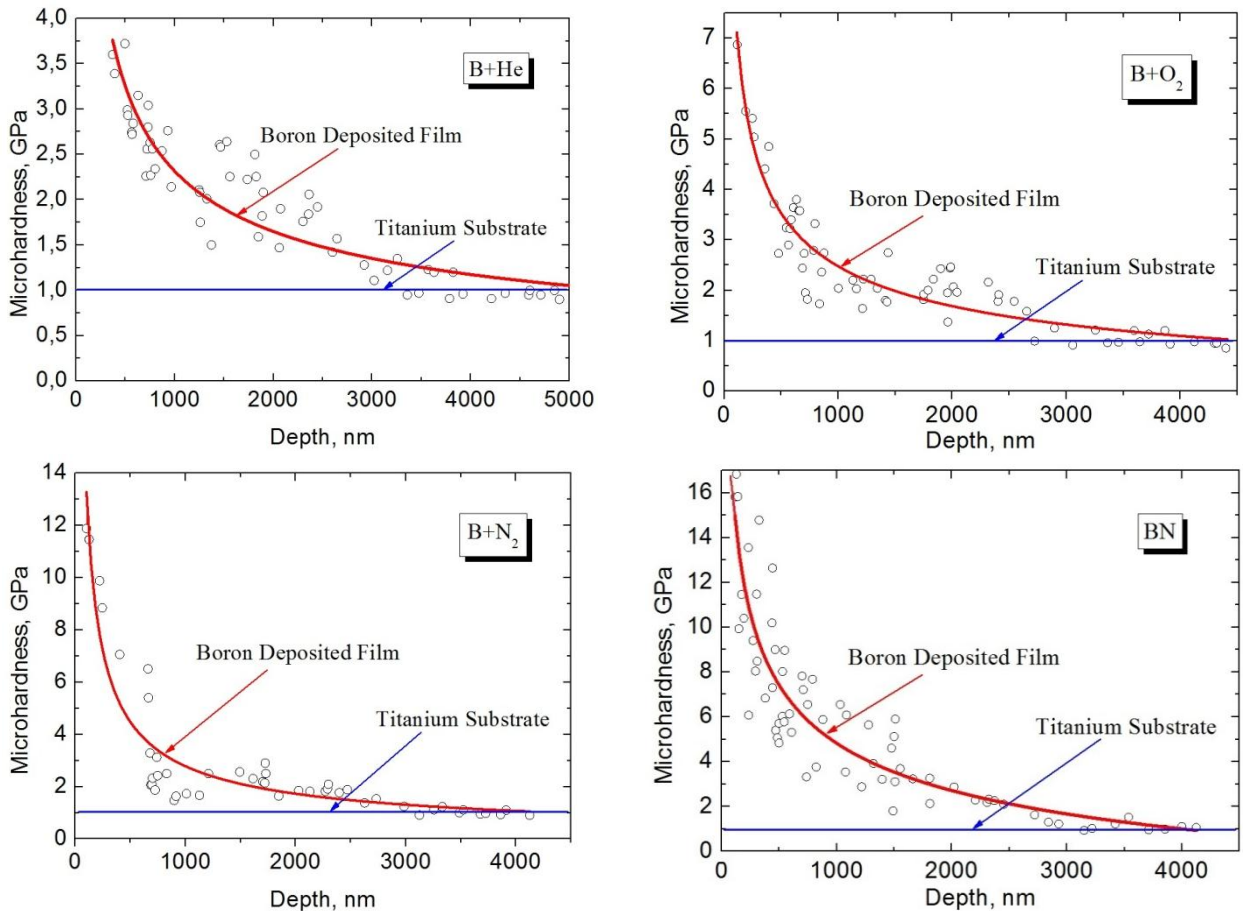


Рисунок 4.53 – Микротвердость борсодержащих покрытий по глубине

Проведенные исследования показали, что, несмотря на примерно одинаковую толщину, покрытия на основе бора, нанесенные в среде газов, в отличие от нитрида бора, отражают профиль рельефа подложки. Заметны протяженные царапины, связанные с исходной полировкой подложек титана. Как видно из трехмерных профилей поверхности (рисунок 4.54), покрытия, полученные на основе бора в различной газовой атмосфере, содержат много выступов и углублений. На их поверхности наблюдаются элементы игольчатой структуры размерами 0,1–0,5 мкм, которые могут быть

обусловлены локальными сколами или разрушениями тонких поверхностных слоев вследствие внутренних напряжений.

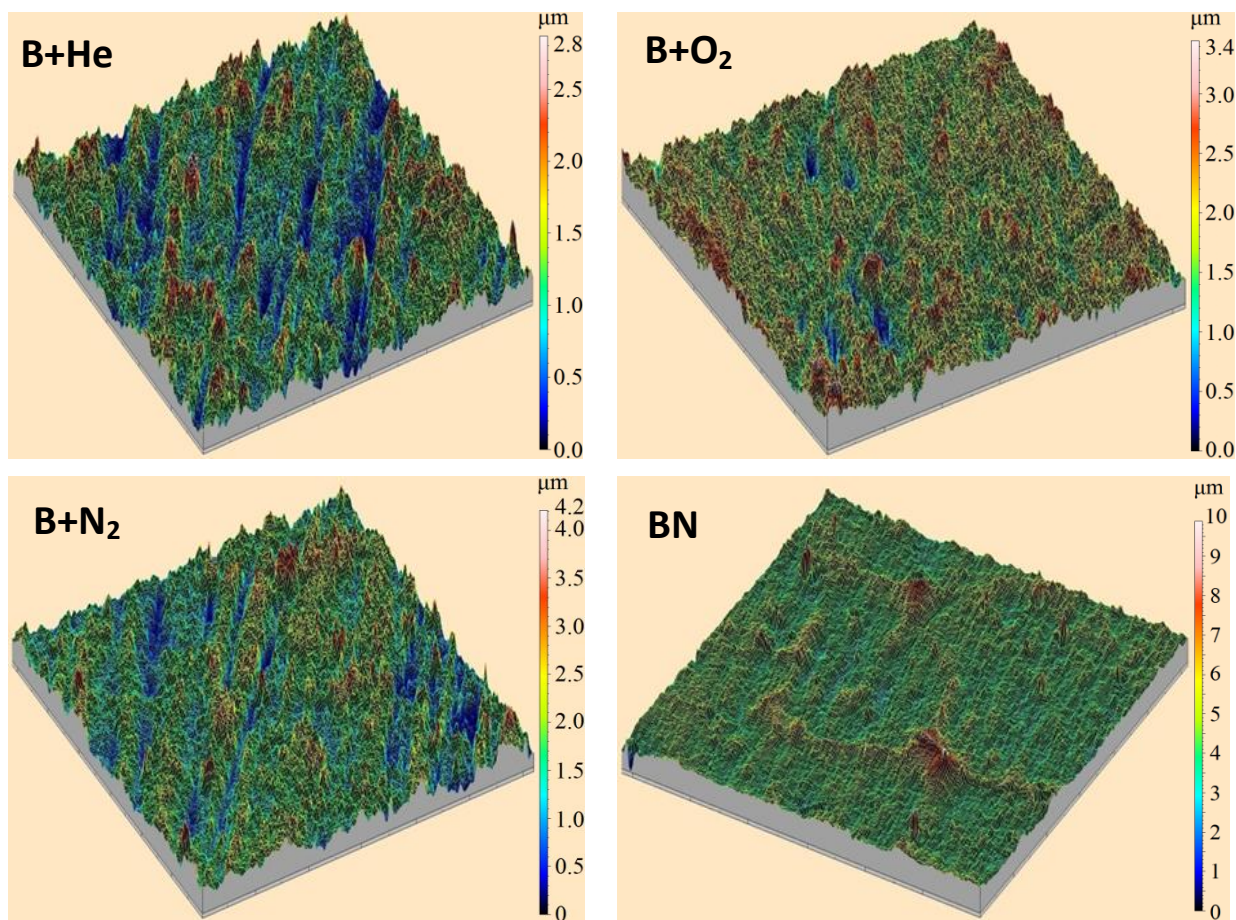


Рисунок 4.54 – Трехмерные профили поверхности борсодержащих покрытий, полученных при испарении бора в гелии, кислороде, азоте, а также нитрида бора в остаточной атмосфере

Из профилей видно, что для покрытия на основе бора в атмосфере гелия максимальная высота рельефа составляет 2,5 мкм, в атмосфере кислорода и азота – около 3 мкм, для нитрида бора характерно наличие больших включений, достигающих в пике порядка 8 мкм.

Среднее арифметическое и интегральное отклонения профиля покрытий представлены на рисунке 4.55. Оба графика показывают, что покрытие, полученное при испарении нитрида бора, обладает наибольшей шероховатостью.

На рисунке 4.56 приведены гистограммы распределения высоты микровыступов для полученных покрытий.

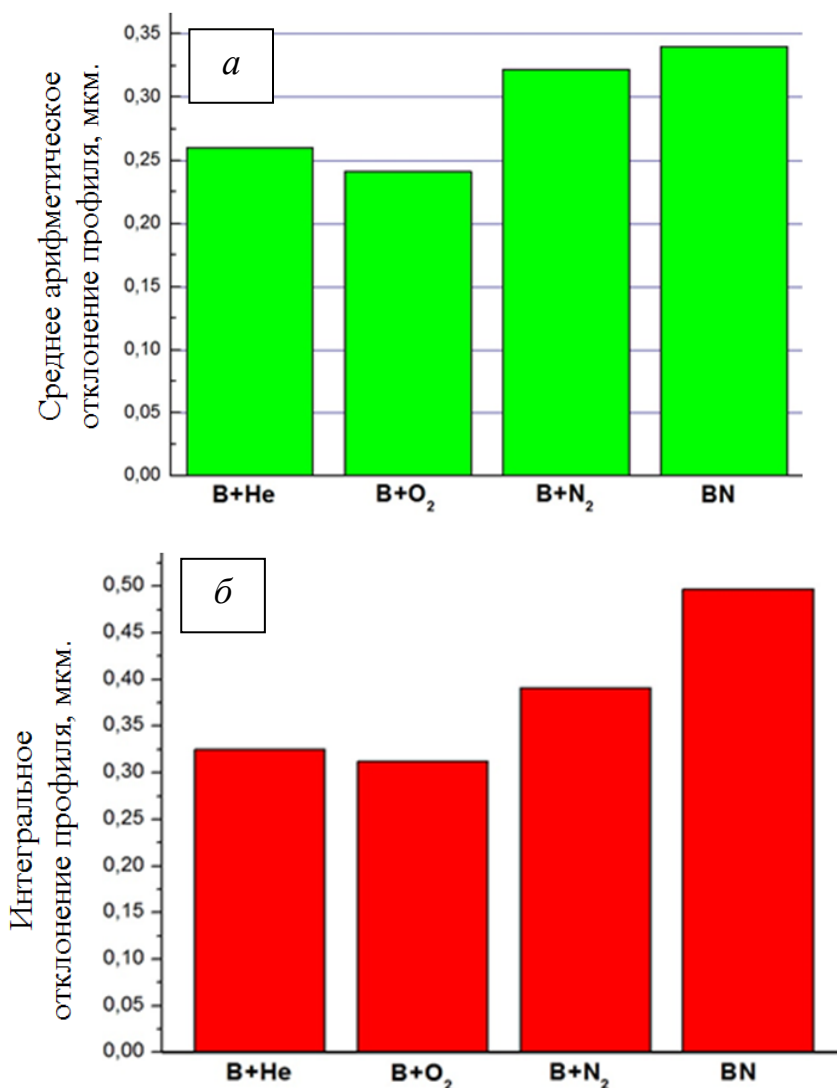


Рисунок 4.55 – Среднее арифметическое (а) и интегральное (б) отклонение профилей покрытий

Гистограммы показывают, что у покрытия, осажденного в атмосфере гелия, максимум распределения высоты пиков составляет ~1,4 мкм, у покрытий, осажденных в атмосфере кислорода и азота, – 1,9 мкм и 2,0–2,2 мкм соответственно, а у покрытий, осажденных при испарении нитрида бора, – 4,5 мкм. Необходимо отметить, что осажденные в атмосфере кислорода покрытия имеют наибольшее число пиков разнообразной высоты при самой плотной их компоновке, в то время как покрытие нитрида бора имеет небольшое число довольно высоких (4–6,5 мкм) пиков. Характерной особенностью всех образцов была симметрия количества пиков и впадин на единицу площади (рисунок 4.57). Следует также отметить, что глубина и высота пиков и впадин тоже была практически одинакова.

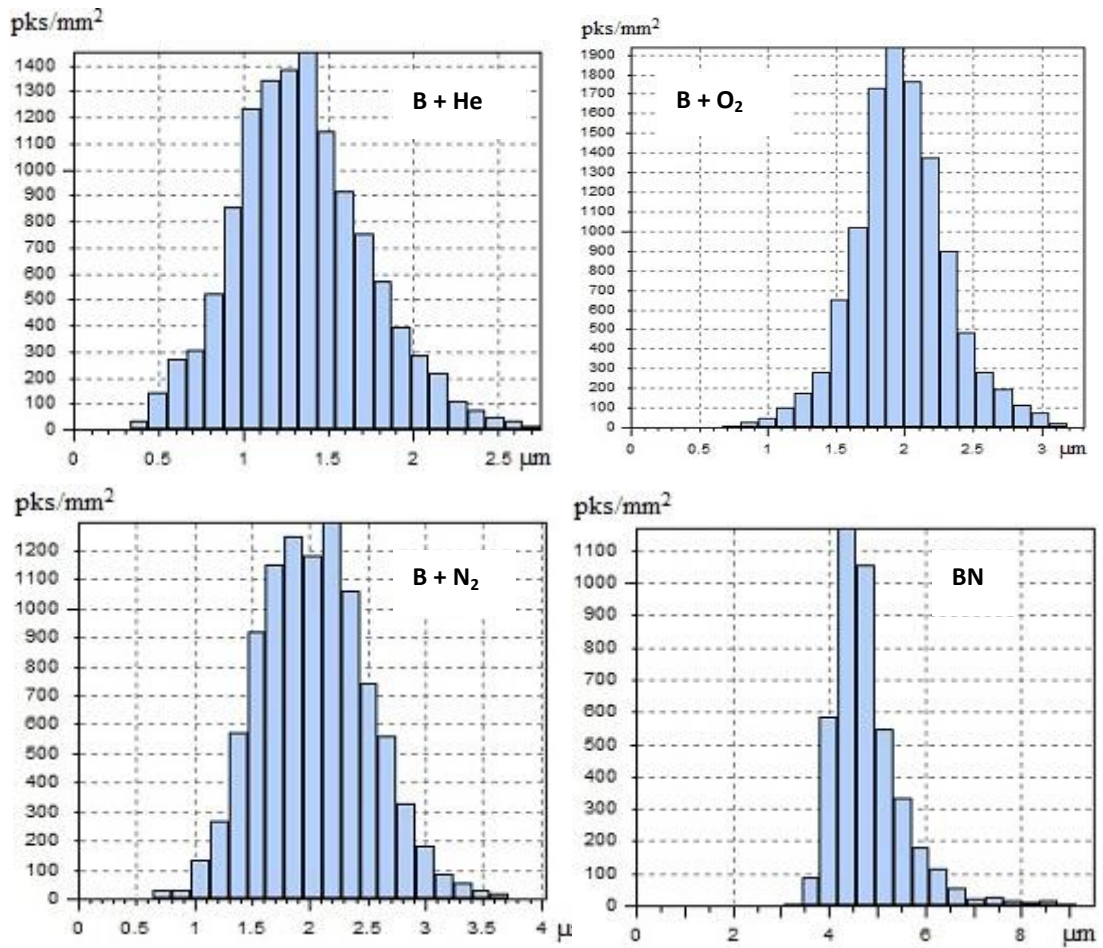


Рисунок 4.56 – Гистограммы распределения высоты пиков (микровыступов) у борсодержащих покрытий, полученных при испарении бора в гелии, кислороде, азоте, а также нитрида бора в остаточной атмосфере

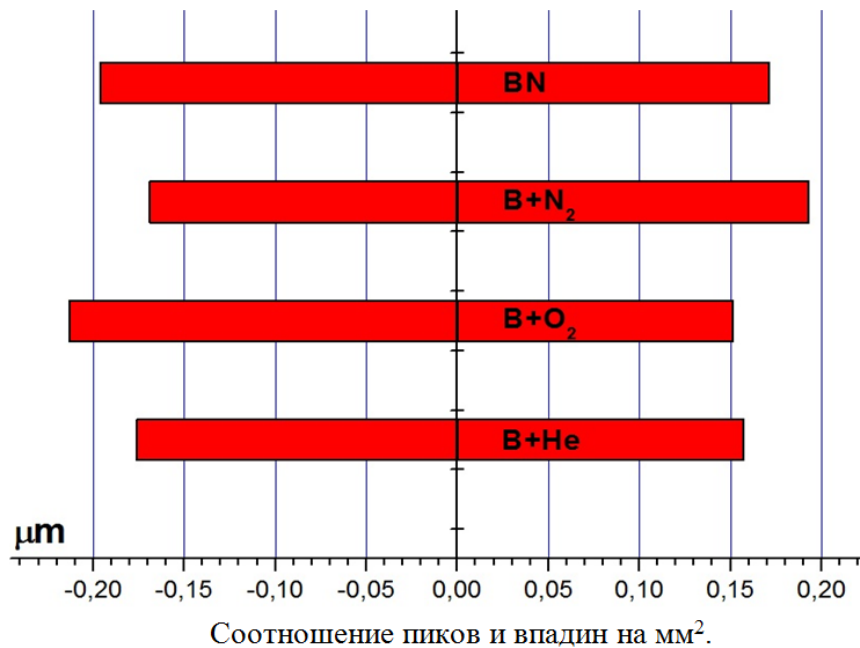


Рисунок 4.57 – Отношение пиков и впадин для борсодержащих покрытий на площади 1 мм²



Типичные фотографии и элементный состав борсодержащего покрытия и покрытия из нитрида бора представлены на рисунке 4.58. Несмотря на то что визуально покрытия, нанесенные из бора в атмосфере газов, практически не отличаются, различия между ними и покрытиями из нитрида бора весьма значительные. Рентгенофлуоресцентный анализ, проведенный на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония), показал (см. рисунок 4.58 слева), что покрытия на основе бора, полученные путем испарения мишени из чистого бора в атмосфере инертных газов, содержат преимущественно бор и кислород. Также в спектрах присутствуют линии материала подложки (титан).

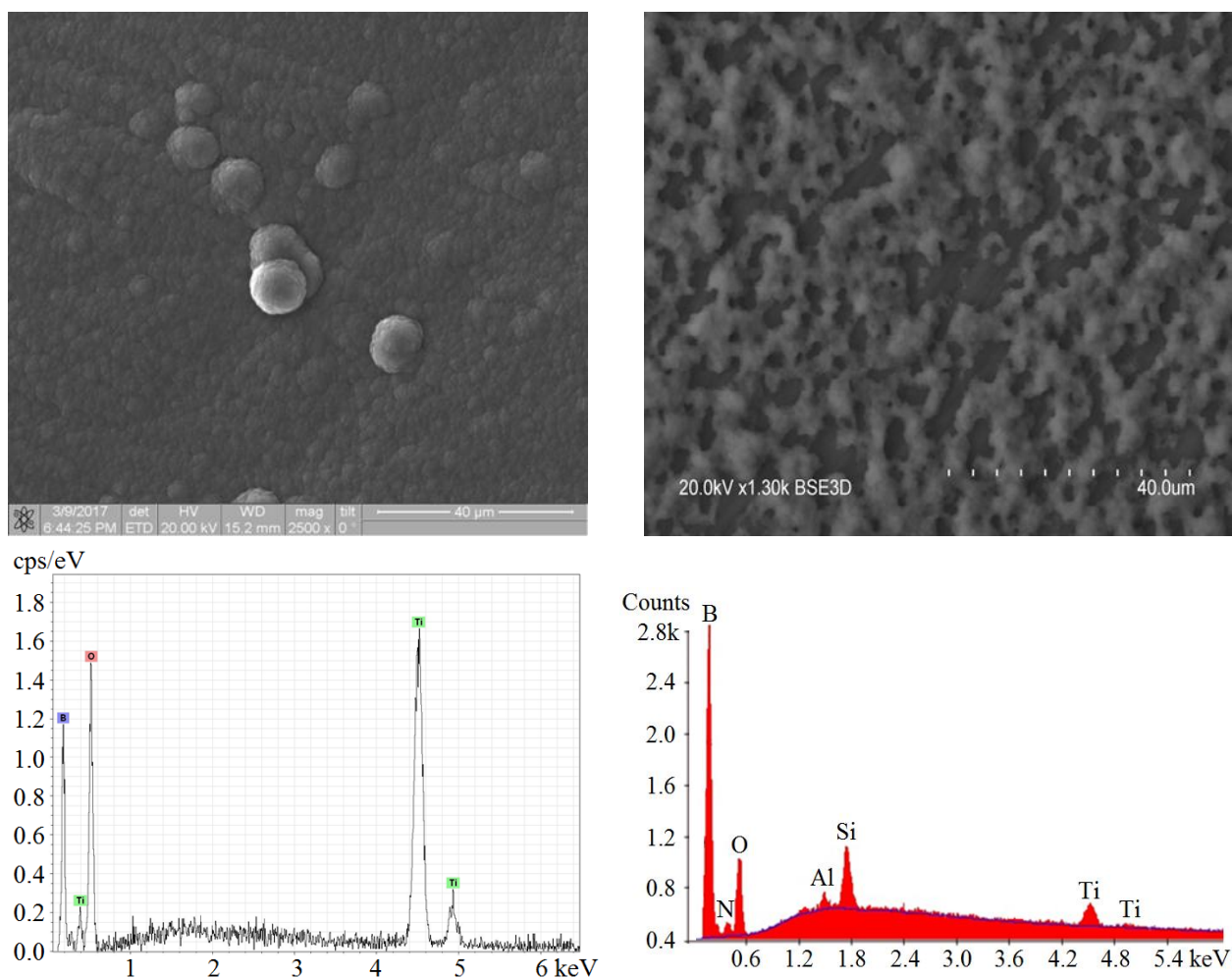


Рисунок 4.58 – Фотографии поверхности и соответствующие им элементные составы поверхности борсодержащего покрытия (слева) и покрытия из нитрида бора (справа)

Наличие кислорода связано с его содержанием в атмосфере вакуумной камеры и на поверхности титановой подложки, что способствовало его сосредоточению как внутри, так и снаружи получаемых пленок. Видно, что пики титана и кислорода преобладают

над линиями бора, что свидетельствует о малой толщине борсодержащего слоя. Напротив, для покрытий из нитрида бора (см. рисунок 4.58 справа) наблюдается наибольший пик, соответствующий бору, и слабые линии титана и кислорода, что свидетельствует о достаточно толстом борсодержащем покрытии, способном поглотить характеристическое излучение подложки (титана). Небольшую амплитуду линии кислорода можно объяснить тем, что кислородом в большей степени насыщена подложка, а не борсодержащее покрытие или его поверхностный слой. Наличие в покрытии нитрида бора большого количества примесей (магния, кальция, алюминия и кремния) связано с методикой изготовления мишени из нитрида бора, которая, например, требует наличия магния в качестве стимулятора процесса изготовления. Линии примесей обладают малой амплитудой, что свидетельствует об их незначительном содержании в получаемом покрытии. Малая амплитуда линии азота, по-видимому, связана с большим поглощением характеристического излучения азота формируемым покрытием, в результате чего в спектре наблюдаются линии атомов азота, находящихся преимущественно в его приповерхностных слоях [388].

Качественный анализ покрытия показал, что в нем присутствуют атомы бора, кислорода, углерода и азота (рисунок 4.59). Наличие существенного количества бора (порядка 30–35 %) вдоль всей толщины покрытия свидетельствует о возможности использования форвакуумного плазменного электронного источника для электронно-лучевого испарения бора и осаждения однородного борсодержащего покрытия.

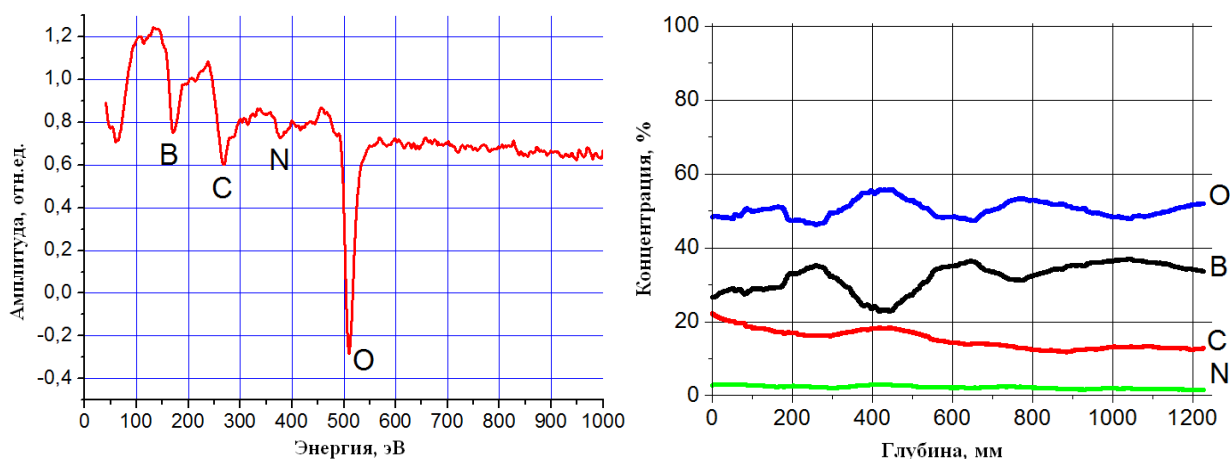


Рисунок 4.59 – Элементный состав покрытия, полученный методом оже-спектроскопии с поверхности (слева) и по глубине (справа) образца

Присутствие атомов газов в данном случае не связано с недостатками методики анализа приповерхностных слоев, где возможна сорбция различного рода газов, так как на рисунке наблюдаются элементы газов по глубине. Скорее всего, наличие газов связано с их большим количеством в остаточной атмосфере в форвакуумном диапазоне давлений и их перемешиванием с атомами и ионами бора. Возможным путем уменьшения количества газовых атомов в формируемом покрытии является нагрев подложки [389].

Следует отметить постоянство элементного состава покрытия по его толщине, что подтверждает стабильность и равномерность процесса его нанесения. Отсутствие элементов подложки в покрытии на глубине порядка 1 мкм и малое время напыления (1 мин) свидетельствуют о высокой скорости роста формируемого покрытия. Численные значения параметров поверхностей покрытий обобщены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные параметры поверхности покрытий

Амплитудные параметры	Покрытие			
	<b>B+He</b>	<b>B+O<sub>2</sub></b>	<b>+N<sub>2</sub></b>	<b>BN</b>
Среднеквадратическая шероховатость $S_q, \mu m$	0,41	0,403	0,498	0,711
Арифметическая шероховатость $S_a, \mu m$	0,325	0,312	0,391	0,497
Максимальная высота рельефа поверхности $S_z, \mu m$	2,5	2,94	3,71	7,89
Высота самого высокого пика $S_p, \mu m$	1,49	1,41	1,5	4,49
Глубина самой глубокой впадины $S_v, \mu m$	1,08	1,7	3,93	3,69
Асимметрия $S_{sk}$	0,413	-0,128	3,32	1,02
Экссесс $S_{ku}$	3,08	3,61	3,71	8,29

Параметр  $S_q$ , более чувствительный к экстремальным значениям неровностей, чем  $S_a$ , позволил выявить наличие отдельных резких неровностей, хорошо заметных на рисунке 4.54, у покрытий на основе нитрида бора. Кроме того, на них присутствуют артефакты в виде более крупных нарушений однородности поверхности типа пиков. В профилях с положительным коэффициентом асимметрии доминируют микронеровности с четкими высокими пиками, которые выделяются из среднего. Отрицательные значения  $S_{sk}$  присущи поверхностям с четкими глубокими впадинами, как у покрытия, полученного в смеси кислорода и азота, что согласуется с графиком на рисунке 4.57. Комбинацией асимметрии и эксцесса можно идентифицировать

поверхности, которые имеют относительно единообразные высшие и глубокие точки экстремума, как, например, у покрытия из бора в атмосфере гелия и азота.

На рисунке 4.60 представлена микрофотография борсодержащего покрытия при максимальном увеличении, на рисунке 4.61 – максимальная микротвердость этого покрытия и на рисунке 4.62 – профиль поверхности исходного образца и профиль его поверхности с нанесенным покрытием.

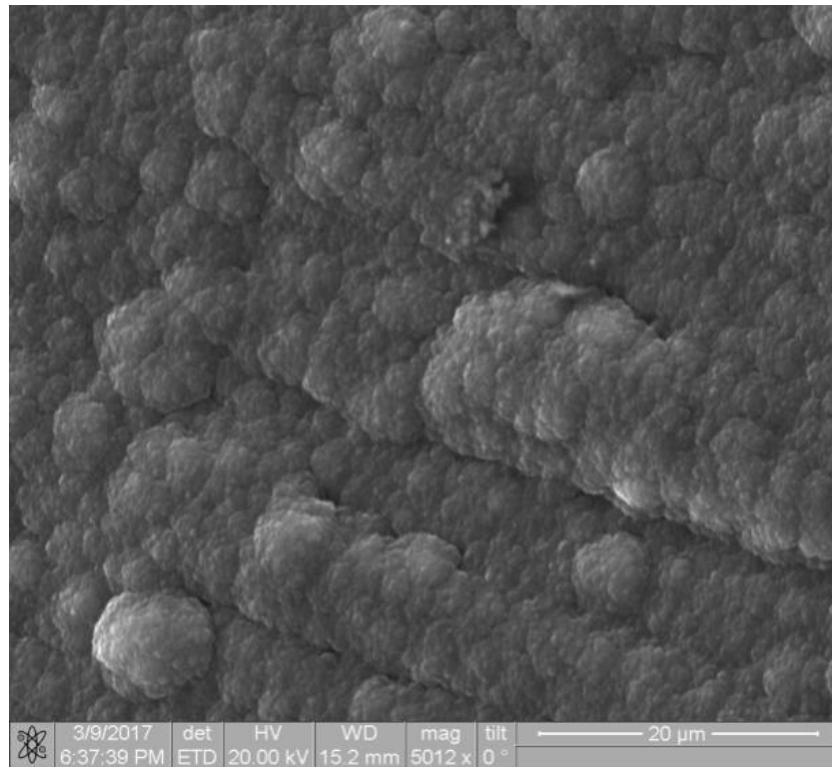


Рисунок 4.60 – Микрофотография покрытия на основе бора

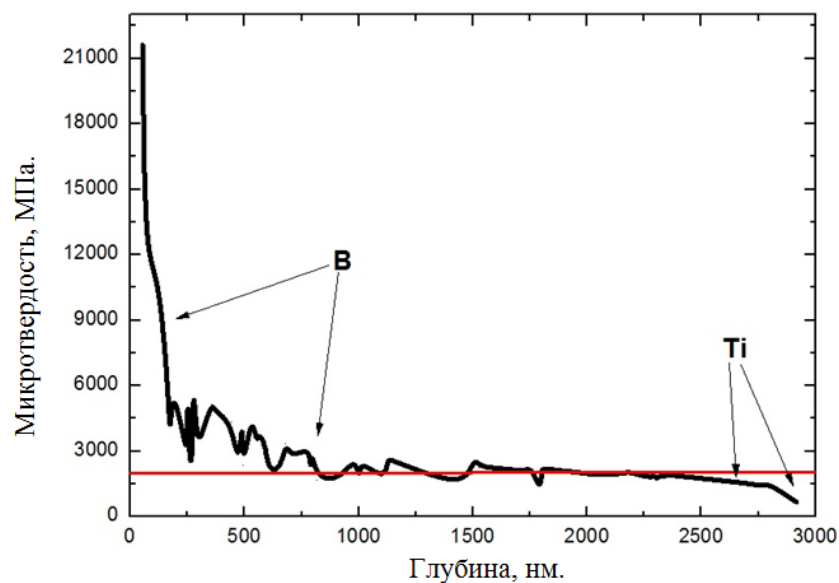


Рисунок 4.61 – Микротвердость покрытия на основе бора

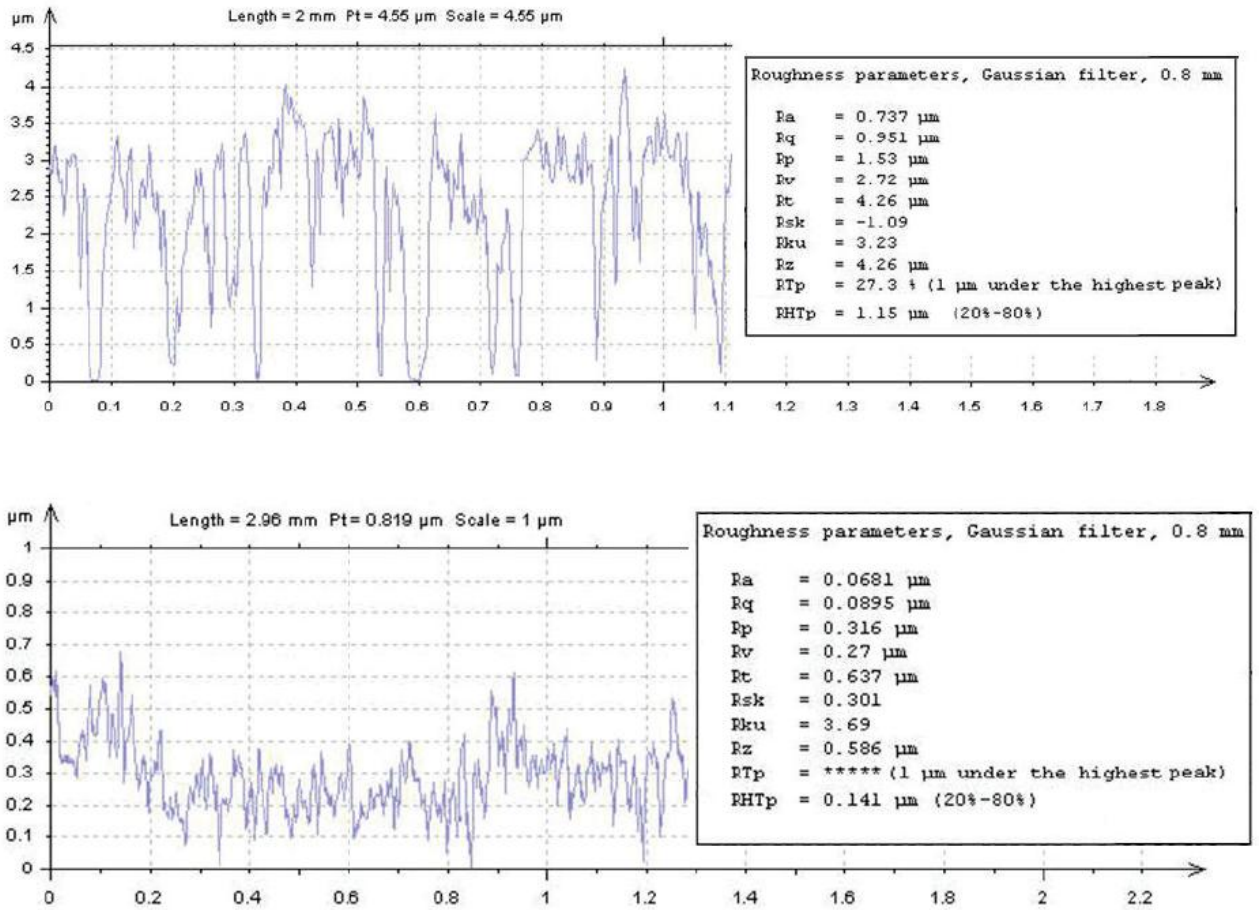


Рисунок 4.62 – Профили поверхности исходного образца (вверху) и образца с покрытием (внизу)

На рисунке 4.63 представлен сигнал акустической эмиссии, зафиксированный в скретч-тесте покрытия на основе бора, а на рис. 4.64 – микрофотографии поверхности покрытий на основе бора при различной нагрузке  $F$ , действующей на алмазный индентор.

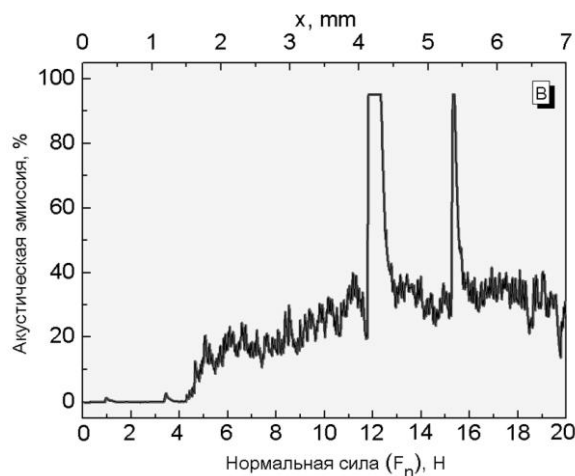


Рисунок 4.63 – Сигнал акустической эмиссии, зафиксированный в скретч-тесте покрытия на основе бора

Видно, что начало разрушения покрытий на основе бора происходит при нагрузке более 4 Н (рисунок 4.64,б).

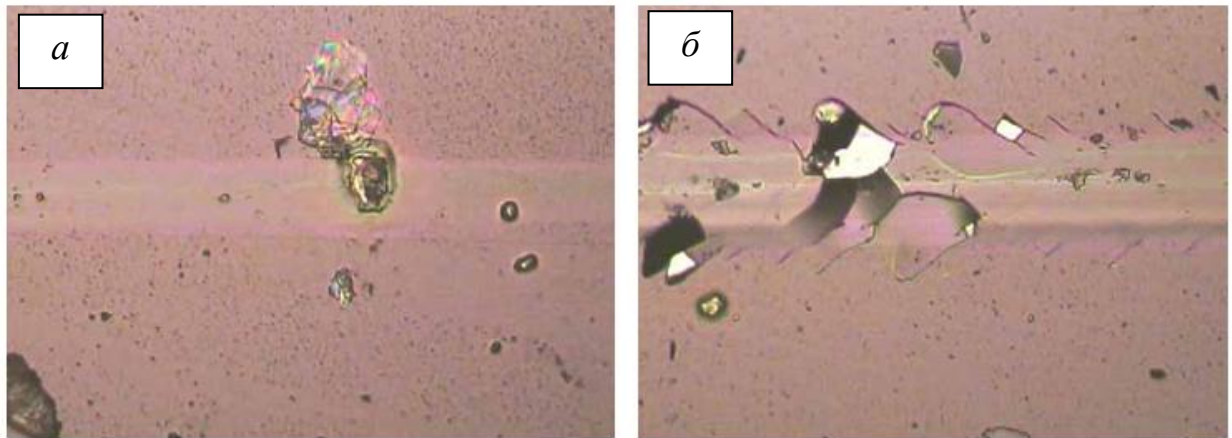


Рисунок 4.64 – Микрофотографии поверхности покрытий на основе бора при различной нагрузке  $F$ , действующей на алмазный индентор, полученные с помощью оптического микроскопа, нагрузка на индентор:  $a$  – 4 Н;  $b$  – 10 Н

На рисунке 4.65 представлен сигнал акустической эмиссии для покрытия на основе нитрида бора. Эти покрытия обладают высокой адгезией, одним из показателей которой является критическая нагрузка на индентор в скретч-тесте.

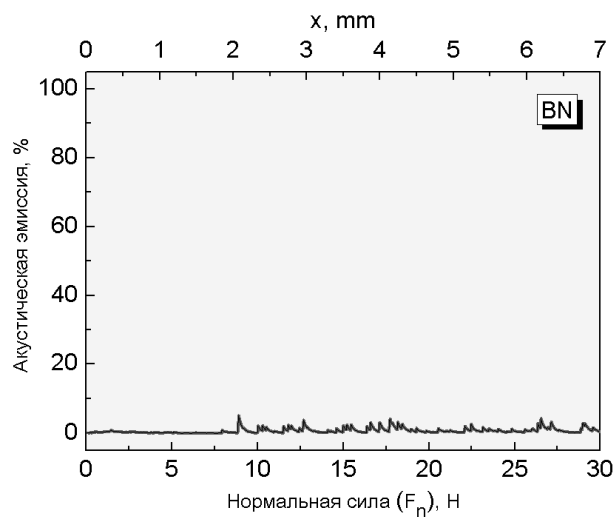


Рисунок 4.65 – Сигнал акустической эмиссии, зафиксированный в скретч-тесте покрытия на основе нитрида бора

Полученные покрытия на металлической подложке при достижении максимально возможной на данном оборудовании нормальной нагрузки (30 Н) не разрушались (отсутствовали отколы, отслоения), что отчетливо видно на растровом изображении трека, оставленного алмазным индентором на покрытии (рисунок 4.66), а уровень

сигнала акустической эмиссии не претерпевал характерного скачка, наблюдаемого при отколе покрытия (см. рисунок 4.65). Это свидетельствует о высокой адгезии нанесенного электронно-лучевым методом покрытия к твердосплавной подложке.

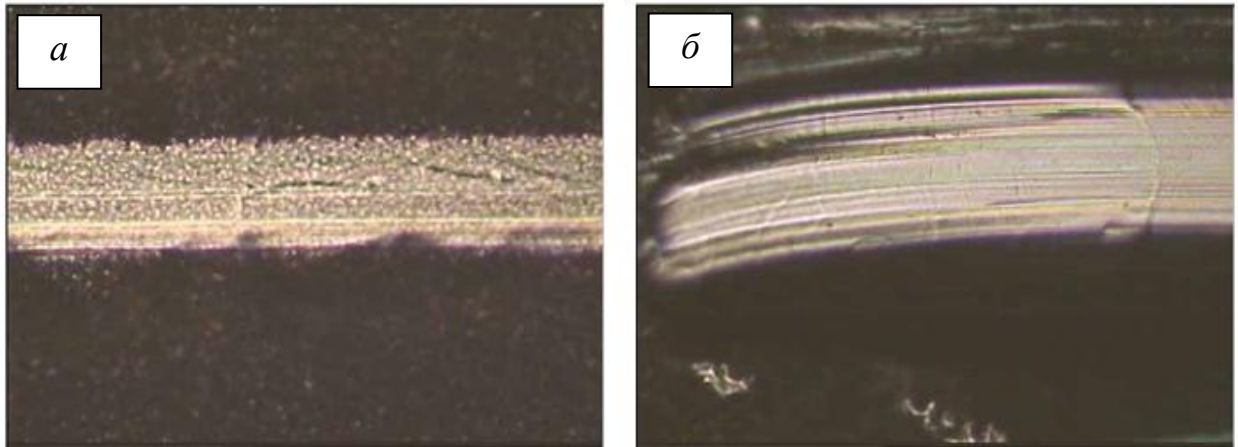


Рисунок 4.66 – Микрофотографии поверхности покрытий на основе нитрида бора при различной нагрузке  $F$ , действующей на алмазный индентор, полученные с помощью оптического микроскопа, нагрузка на индентор:  $a$  – 10 Н;  $b$  – 30 Н

Удельная работа отслаивания покрытия на основе бора составила от 3,9 до 24,8 Дж/м<sup>2</sup>, на основе нитрида бора – 98,5 Дж/м<sup>2</sup>.

### 4.3.1 Получение борсодержащих покрытий с использованием магнетронного распыления

Для сравнения результатов исследования борсодержащих покрытий, синтезированных электронно-лучевым испарением, были получены покрытия на основе бора с использованием магнетрона. Плоская мишень из чистого (99,5 %) бора диаметром  $\approx 5$  см была установлена на импульсном водоохлаждаемом планарном магнетроне (рисунок 4.67) [390]. Стандартный источник электропитания магнетрона Pinnacle®Plus (Advanced Energy) генерировал асимметричные биполярные прямоугольные импульсы напряжения с частотой следования до 350 кГц. Для обеспечения устойчивого зажигания и горения магнетронного разряда в момент времени с первоначально холодной мишенью из бора на подложку-держатель напыляемых образцов, расположенный на расстоянии 7 см от катода-мишени

магнетрона, подавалось постоянное отрицательное смещение в несколько сотен вольт, что способствовало интенсивной ионной бомбардировке мишени.

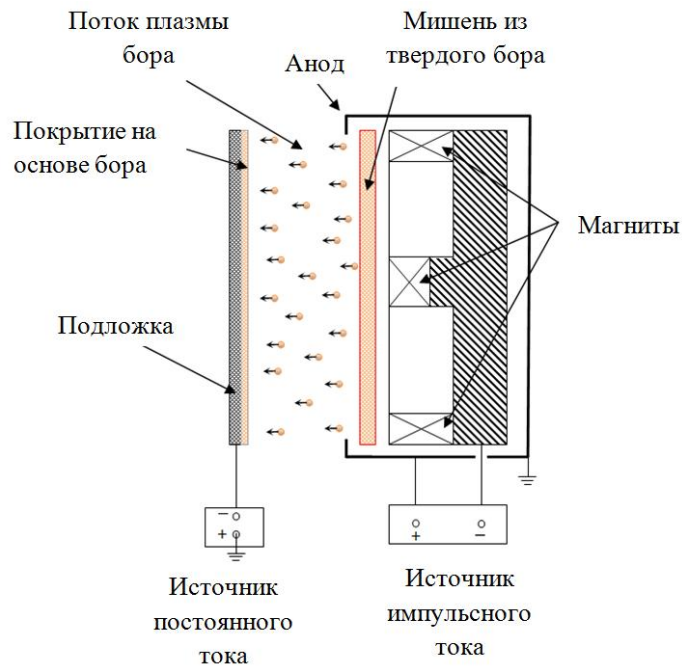


Рисунок 4.67 – Схема эксперимента для генерации борсодержащей плазмы и осаждения покрытий (вверху) и фотография работы магнетрона (внизу).

Типичные параметры: давление рабочего газа 1 Па; частота 350 кГц; разрядное напряжение 470 В; средний разрядный ток 0,53 А; средняя мощность разряда 250 Вт

По мере нагрева мишени из бора и соответственно повышения ее электропроводности необходимость в поддержании отрицательного смещения для поддержания разряда отпадала, но это смещение использовалось для ускорения ионов из



плазмы в процессе синтеза покрытий и повышения адгезии. Напыляемые образцы были изготовлены из стекла. Вакуумная камера, в которой располагалась напылительная система, откачивалась криогенным насосом до глубокого вакуума, затем напуском рабочего газа (воздуха, азота, аргона, кислорода) устанавливалось рабочее давление порядка 1 Па.

Анализ элементного состава покрытий был выполнен на электронном оже-спектрометре «Шхуна-2», обладающем разрешением по глубине 0,5–1,0 нм и чувствительностью 0,1–0,5 %ат. Морфология, профиль и параметры шероховатости поверхности покрытий исследовались трехмерным бесконтактным профилометром Micro Measure 3D Station (STIL, Франция). Фотографии поверхности покрытий получены оптическим инвертированным микроскопом OLIMPUS GX (Япония) с увеличением от 50 до 1500.

#### 4.3.2 Параметры и характеристики борсодержащих покрытий

Результаты оже-электронной спектроскопии (ОЭС) полученных покрытий представлены на рисунке 4.68.

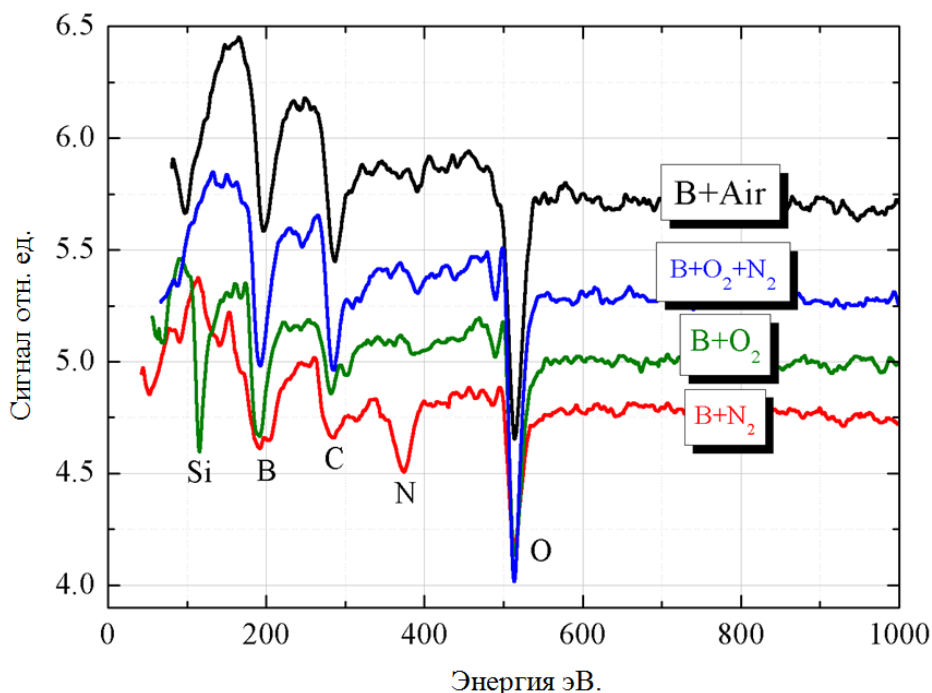


Рисунок 4.68 – Оже-спектр борсодержащих покрытий, осажденных из плазмы различного состава

Как видно из рисунка, при распылении бора в атмосфере, состоящей из любой исследуемой смеси газов, в оже-спектре покрытий присутствует хорошо различимый пик, соответствующий атомам бора. Это свидетельствует о наличии распыления мишени в каждой из использованных смесей газов.

На рисунках 4.69 и 4.70 представлены профили поверхностей полученных покрытий. Размеры сканирования составляли  $500 \times 500$  мкм. В предположении сходных параметров эксперимента для всех рассмотренных смесей газов можно проследить влияние состава газовой смеси на морфологию поверхности. Видно, что борсодержащие покрытия, полученные в атмосфере воздуха, кислорода и смеси азота и кислорода, имеют структуру, состоящую из повышенного числа остроконечных пиков и впадин. Замена рабочего газа на чистый азот приводит к значительному сглаживанию поверхности с появлением отдельных впадин. Следует отметить, что наиболее гладкое покрытие образуется при распылении бора в воздухе и чистом азоте, в то время как наличие кислорода увеличивает шероховатость поверхности [391].

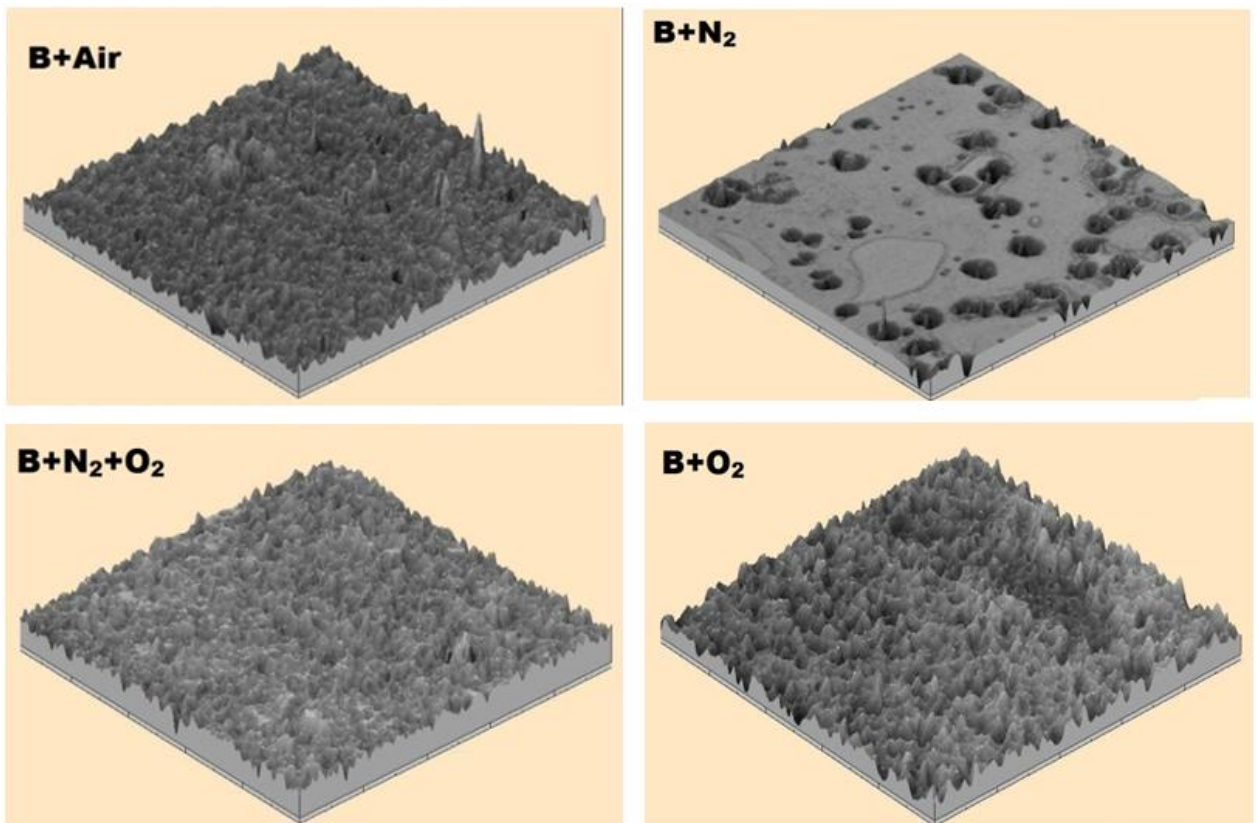


Рисунок 4.69 – Трехмерные профили поверхности полученных покрытий

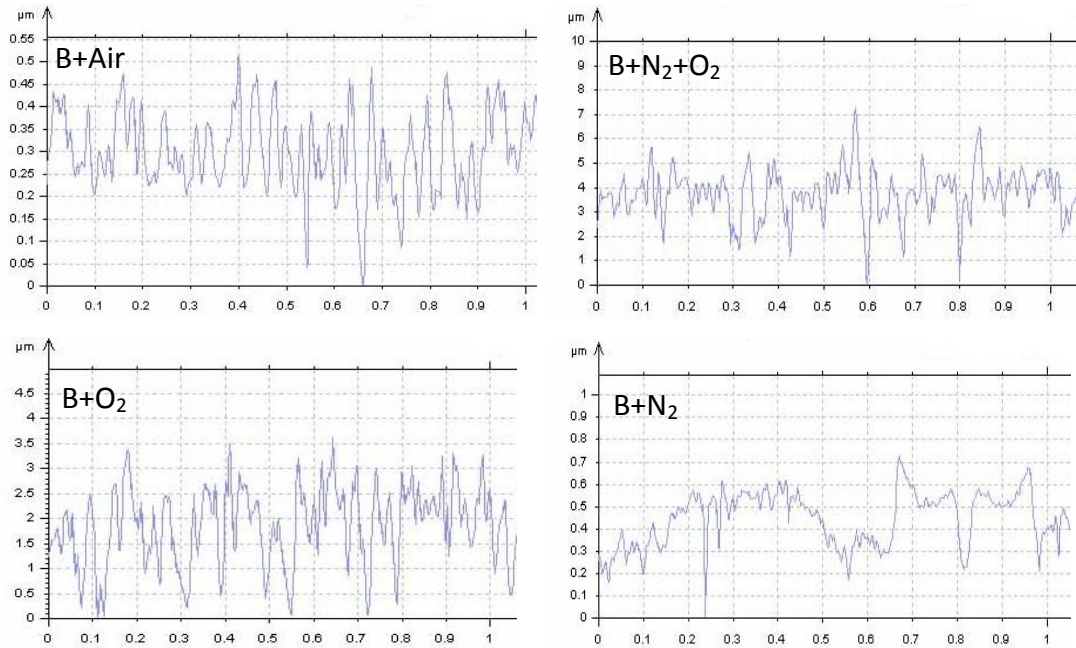


Рисунок 4.70 – Профили покрытий, полученных в различных плазмообразующих средах

На рисунке 4.71 представлено среднее арифметическое амплитудного отклонения профиля поверхности покрытий. Как можно заметить, наиболее гладкое покрытие образуется при распылении бора в воздухе и чистом азоте, в то время как наличие кислорода увеличивает шероховатость поверхности.

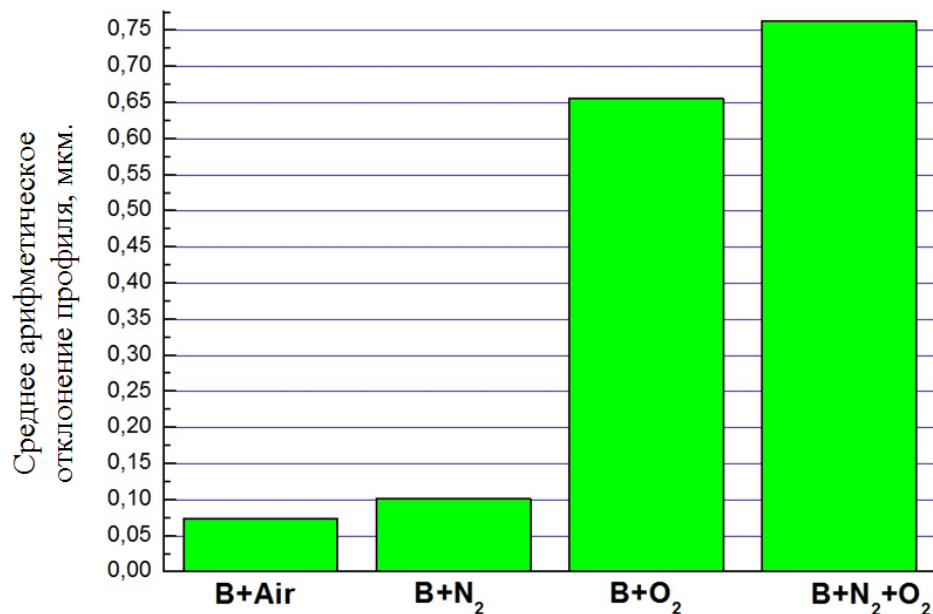


Рисунок 4.71 – Среднее арифметическое отклонение профиля боросодержащих покрытий, полученных в атмосфере разных газов

Значения основных параметров профилей поверхности (эксцесс и асимметрия распределения, а также шероховатость) для одних и тех же режимов нанесения покрытий в среде различных газов оказались существенно разными (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Параметры поверхности борсодержащих покрытий

Амплитудные параметры	Состав плазмообразующей среды			
	B+Air	B+O <sub>2</sub>	B+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	B+N <sub>2</sub>
Среднеквадратическая шероховатость $S_q$ , $\mu\text{m}$	0,0996	1,03	1,04	0,785
Арифметическая шероховатость $S_a$ , $\mu\text{m}$	0,0771	0,839	0,793	0,467
Максимальная высота рельефа поверхности $S_z$ , $\mu\text{m}$	1,05	6,29	10,4	7,66
Высота самого высокого пика $S_p$ , $\mu\text{m}$	0,717	3,4	4,9	8,12
Глубина самой глубокой впадины $S_v$ , $\mu\text{m}$	0,442	3,17	6,18	4,07
Асимметрия $S_{sk}$	0,584	0,00994	-0,393	-2,52
Эксцесс $S_{ku}$	5,57	2,67	4,85	12,3

Параметр  $S_q$ , более чувствительный к экстремальным значениям неровностей, чем  $S_a$ , позволил выявить наличие отдельных резких неровностей, хорошо заметных на рисунке 4.66, у покрытий, осажденных в атмосфере кислорода и кислорода-азота. Кроме того, на них присутствуют артефакты в виде более крупных нарушений однородности поверхности типа пиков и впадин. Параметр  $S_q$  для большинства поверхностей, полученных магнетронным напылением, больше на 20 %, чем параметр  $S_a$ , что хорошо согласуется с профилями на рисунке 4.70. В профилях с положительным коэффициентом асимметрии доминируют микронеровности с четкими высокими пиками, которые выделяются из среднего. Отрицательные значения  $S_{sk}$  присущи поверхностям с четкими глубокими впадинами, как у покрытия, полученного в смеси кислорода и азота. Значения  $|S_{sk}| \geq 0,5$  указывают на то, что поверхность имеет сложную форму, поэтому простые параметры, такие как  $S_a$ ,  $S_q$  и др., не могут адекватно характеризовать качество поверхности. Комбинацией асимметрии и эксцесса можно идентифицировать поверхности, которые имеют относительно единообразные высшие и

глубокие точки экстремума, как, например, у покрытия в атмосфере кислорода. На рисунке 4.72 [381] представлены фотографии поверхности покрытий.

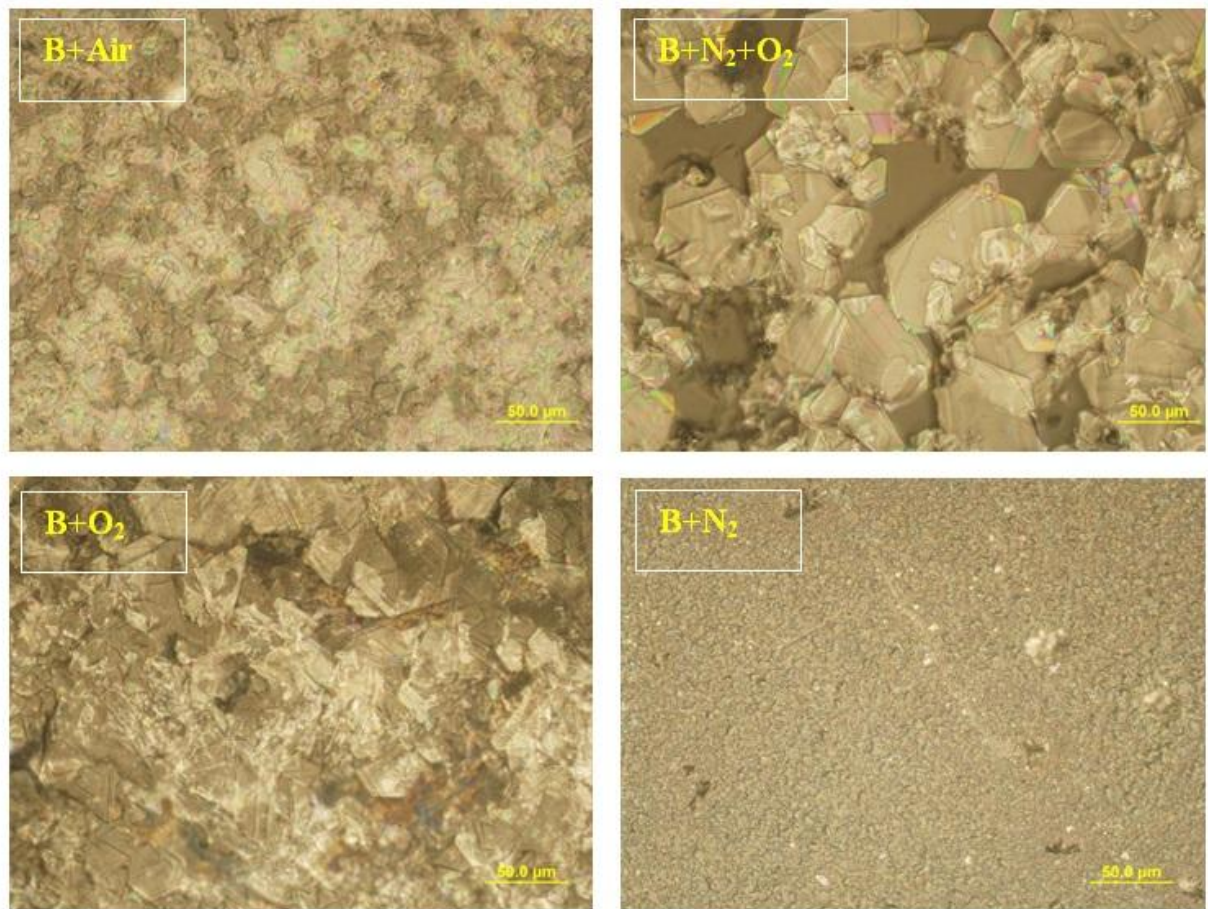


Рисунок 4.72 – Фотографии полученных покрытий, сделанные с помощью металлографического микроскопа

Они дают наглядное представление о большой степени однородности борсодержащих покрытий, полученных в атмосфере азота и воздуха, однако они имеют крупнозернистую структуру.

#### 4.4 Выводы

1. В форвакуумной области давлений при электронно-лучевом испарении алюмооксидной керамики формируются непроводящие покрытия, по своему составу соответствующие испаренному образцу. Характерная скорость нанесения покрытий при оптимальной плотности мощности пучка составляет порядка 0,5 мкм/мин, при этом толщина покрытий достигает десятков микрометров. Нанесение таких покрытий на

металлическую основу приводит к уменьшению шероховатости поверхности в 1,5–2,0 раза, увеличению микротвердости до 15 ГПа, кратному повышению тепло- и электроизоляционных свойств, а также коррозионной стойкости.

2. При нанесении керамических покрытий электронным пучком в форвакуумной области давлений покрытия, получаемые при испарении алюмооксидной керамики с наименьшим количеством присадок, обладают более высокими значениями модуля Юнга и микротвердости, однако имеют повышенную шероховатость поверхности.

3. Многослойные керамические покрытия на основе алюмооксидной и алюмонитридной керамики общей толщиной порядка десяти микрон способны обеспечивать необходимую теплопроводность подложки при сохранении ее электроизоляционных свойств. При этом для большего теплоизоляционного эффекта вместо увеличения количества слоев целесообразно увеличивать толщину каждого защитного слоя с сохранением целостности, адгезии и взаимного примыкания соседних слоев.

4. Покрытия, полученные электронно-лучевым испарением чистого кристаллического бора и нитрида бора в форвакуумной области давлений увеличивают микротвердость поверхности в 3,5–16 раз. Наиболее значительное повышение микротвердости наблюдается у покрытий, осажденных в результате испарения бора и нитрида бора в атмосфере азота.

## **ГЛАВА 5 ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ**

Использование электронных пучков в процессах ионного азотирования поверхности различных изделий имеет важное преимущество – возможность независимого регулирования тока и энергии электронного пучка, а также давления рабочего газа (азота), что позволяет обеспечить необходимую плотность плазмы и температурный режим азотируемого изделия без использования дополнительных источников электрического смещения или нагрева. Диапазон рабочих давлений и параметров электронного пучка (тока и напряжения) при облучении металлических изделий (например, из титана и различных видов сталей) электронным пучком могут существенным образом повлиять на параметры азотируемого слоя. При этом следует ожидать, что повышенное давление газа форвакуумного диапазона (единицы–десятки паскалей) будет способствовать интенсификации процесса ионного азотирования в электронно-пучковой плазме, главным образом в результате повышения плотности плазмы. Настоящая глава диссертационной работы посвящена изучению на примере титана процесса электронно-лучевого азотирования, реализуемого в рабочей области давлений форвакуумного плазменного источника электронов. В ней представлены результаты исследования масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы, параметров модифицированного слоя на основе измерения трибологических характеристик (скорости износа, коэффициента трения, микротвердости), а также рентгеноструктурного и элементного анализа азотированной поверхности. Представленные в главе результаты опубликованы в [392, 393, 401, 405].

### **5.1 Схема эксперимента по электронно-лучевому азотированию титана в форвакуумной области давлений и характеристики полученных покрытий**

Схема эксперимента по электронно-лучевому азотированию титана представлена на рисунке 5.1 [393]. Форвакуумный плазменный источник электронов на основе разряда с полым катодом обеспечивал генерацию электронного пучка с энергией до 6 кэВ и током от 30 до 100 мА. Камера предварительно откачивалась до давления

$5 \cdot 10^{-3}$  Па турбомолекулярным насосом, после чего в нее напускался азот до давления 8 Па.

Титановый образец помещался на танталовый тигель и находился под потенциалом земли. В качестве образца использовался листовый титан марки ВТ1-0 толщиной 4 мм, из которого вырезался элемент размером  $10 \times 10$  мм. Электронный пучок облучал титановый образец, что приводило к его нагреву до температур от 700 до 1020 °С. В области транспортировки электронного пучка в результате ионизации напускаемого в камеру рабочего газа (азота) образовывалась пучковая плазма [392].

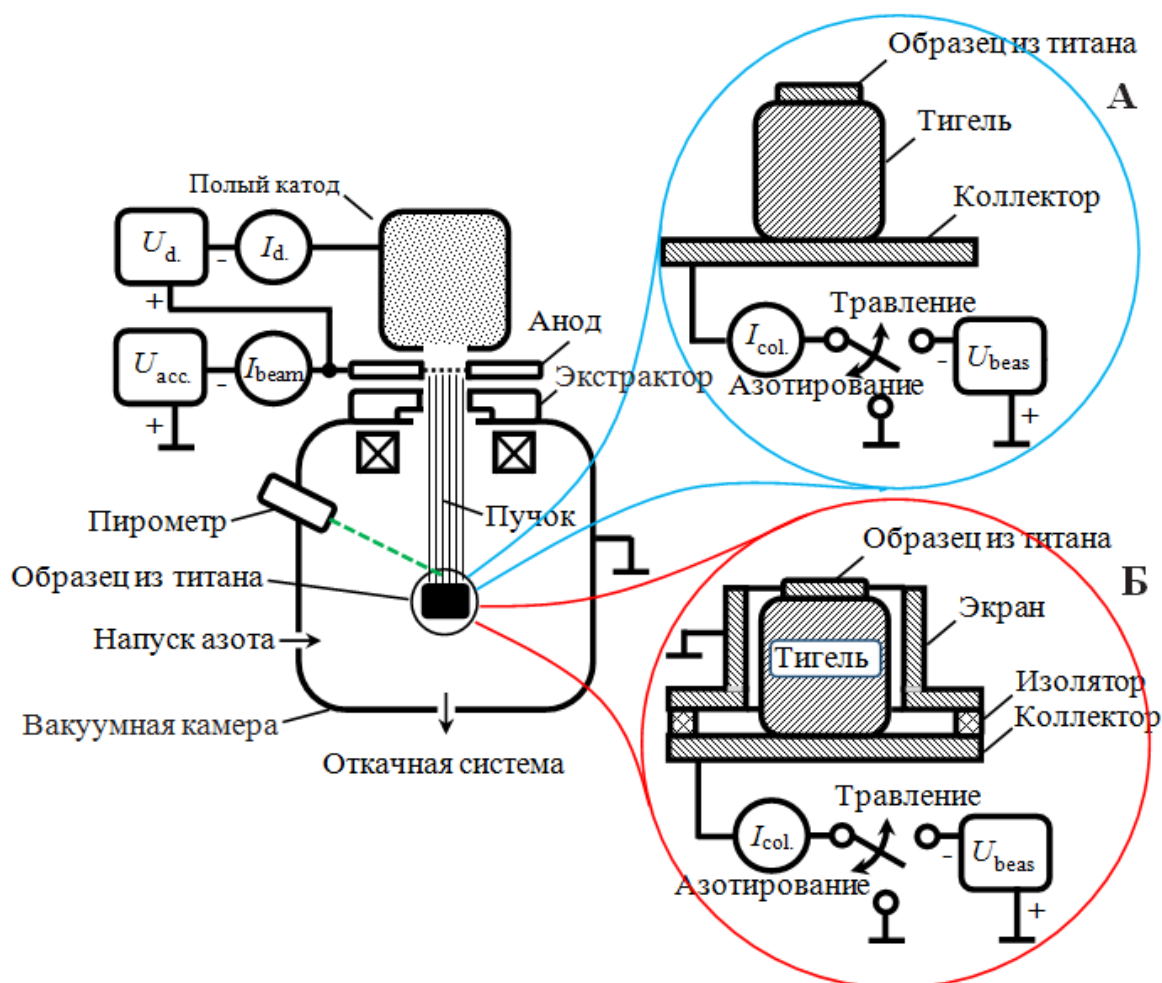


Рисунок 5.1 – Схема экспериментальной установки: А – объект при исследовании влияния температуры образца; Б – объект при исследовании влияния энергии электронов (ускоряющего напряжения)

Температура образца контролировалась бесконтактным оптическим пирометром фирмы Raytek и для данных экспериментов составляла 900 °С. Поскольку диффузное насыщение поверхности обрабатываемых деталей обеспечивается атомарным азотом



вблизи обрабатываемого образца [394], то были проведены исследования масс-зарядового состава ионов пучковой плазмы с целью поиска оптимальных параметров электронного пучка при азотировании. Процесс азотирования включает длительный и интенсивный нагрев образца и области около него, поэтому при его осуществлении анализатор (RGA-300) убирался во избежание повреждений уплотнений и изоляторов масс-сепаратора. Верхняя сторона образца, подвергающаяся воздействию электронного пучка, шлифовалась на абразивной бумаге, а перед размещением в вакуумной камере протиралась этиловым спиртом.

На рисунке 5.2 [392] представлены отношения интенсивностей сигналов ионов атомарного и молекулярного азота в зависимости от параметров эксперимента (давления, тока пучка и ускоряющего напряжения). На рисунке видно, что с повышением давления происходит практически линейный рост доли ионов атомарного азота в пучковой плазме. Рост тока пучка в диапазоне от 30 до 100 мА также приводит к увеличению доли ионов атомарного азота почти в два раза. С повышением ускоряющего напряжения наблюдается резкое уменьшение количества ионов атомарного азота в диапазоне 500–1000 В. Дальнейшее увеличение ускоряющего напряжения практически не оказывает влияния на долевое соотношение ионов атомарного и молекулярного азота.

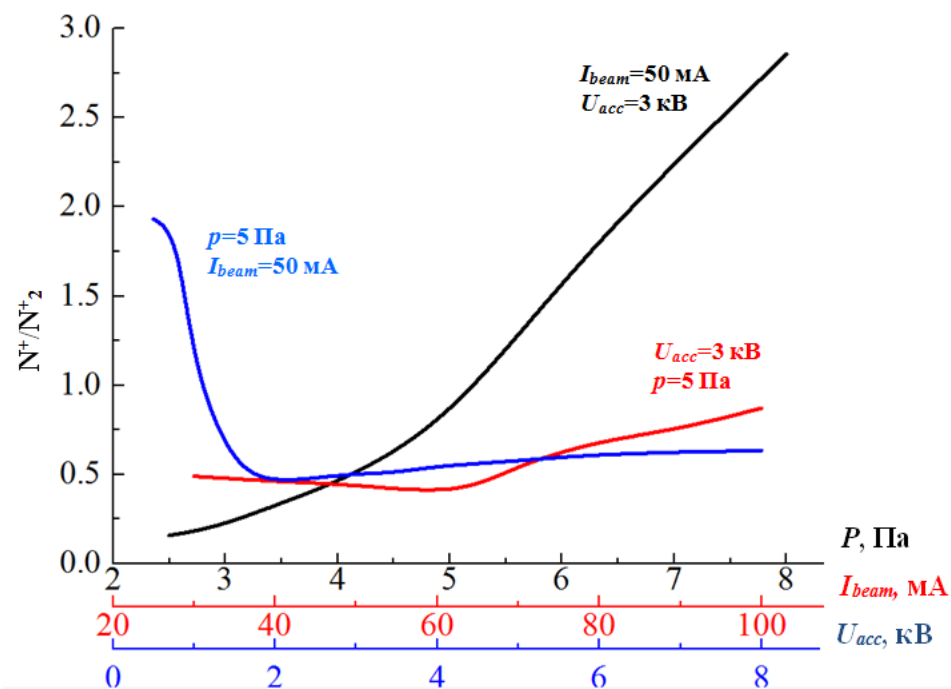


Рисунок 5.2 – Зависимость отношения ионов атомарного и молекулярного азота от параметров эксперимента

Данные выводы согласуются с работой авторов [395], которые провели измерение масс-зарядового состава плазмы, а именно отношения  $N^+/(N^+ + N_2^+)$  %, модернизированным масс-спектрометром MX-7304A при энергии электронов 0,1–0,8 кэВ, токе пучка до 2 А в режиме постоянного тока и до 10 А в импульсном режиме (0,3 мс, 200 Гц) генерации пучка. В работе [395] показано, что отношение  $N^+/(N^+ + N_2^+)$  % слабо зависит от величины энергии электронов в пучке и имеет линейный рост с повышением давления газовой смеси от 0,1 до 0,3 Па. Следовало ожидать, что при переходе в форвакуумный диапазон давлений рост отношения  $N^+/N_2^+$  также будет наблюдаться (см. рисунок 5.2).

Указанные тенденции можно объяснить, принимая во внимание сечения наиболее активных реакций в плазме, приводящих к образованию атомарных и молекулярных ионов азота ускоренным пучком электронов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Реакции образования атомарных и молекулярных ионов азота и их сечения

Номер	Реакция	Сечение реакции ( $10^{-20} \text{ м}^2$ ) при энергии электронов		
		100 эВ	500 эВ	2000 эВ
1	$e + N_2 = N_2^+ + 2e$	2,615	1,428	0,521
2	$e + N_2 = N + N + e$	1,9	0,3	0,09
3	$e + N = N^+ + 2e$	1,58	0,826	0,3
4	$e + N_2 = N^+ + N^{2+} + 3e$	0,7	0,3	0,02

Из таблицы 5.1 следует, что сечение образования молекулярных ионов (реакция 1) является наиболее высоким для всех энергий электронов. Однако при относительно низких энергиях (вблизи максимума сечений ионизации 100 эВ и ниже) резко возрастает роль диссоциации молекулярного азота (реакция 2), приводящей к генерации атомарного азота и его ионизации (реакции 3). Именно диссоциацией можно объяснить относительно высокое отношение  $N^+/N_2^+$  в пучковой плазме при низких энергиях электронов (см. рисунок 5.2). С ростом энергии электронов сечение диссоциации молекулярного азота электронным ударом стремительно падает [396] и отношение  $N^+/N_2^+$  с увеличением энергии пучка до 2000 эВ резко снижается. Рост доли атомарных ионов азота с повышением давления газа может быть связан с интенсификацией процессов неупругого рассеяния электронов на молекулах газа. Это приводит к

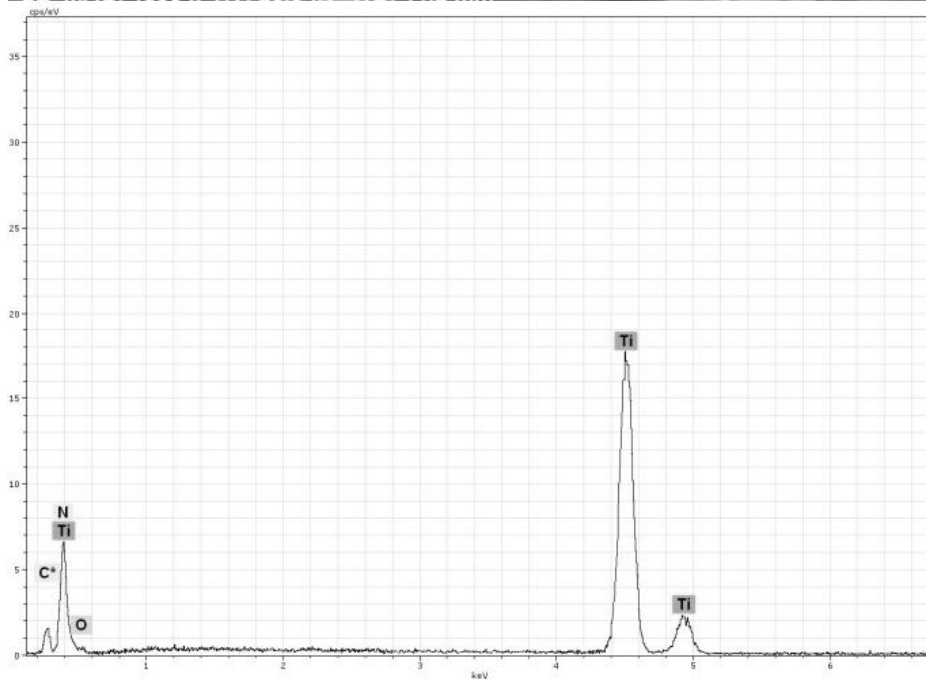
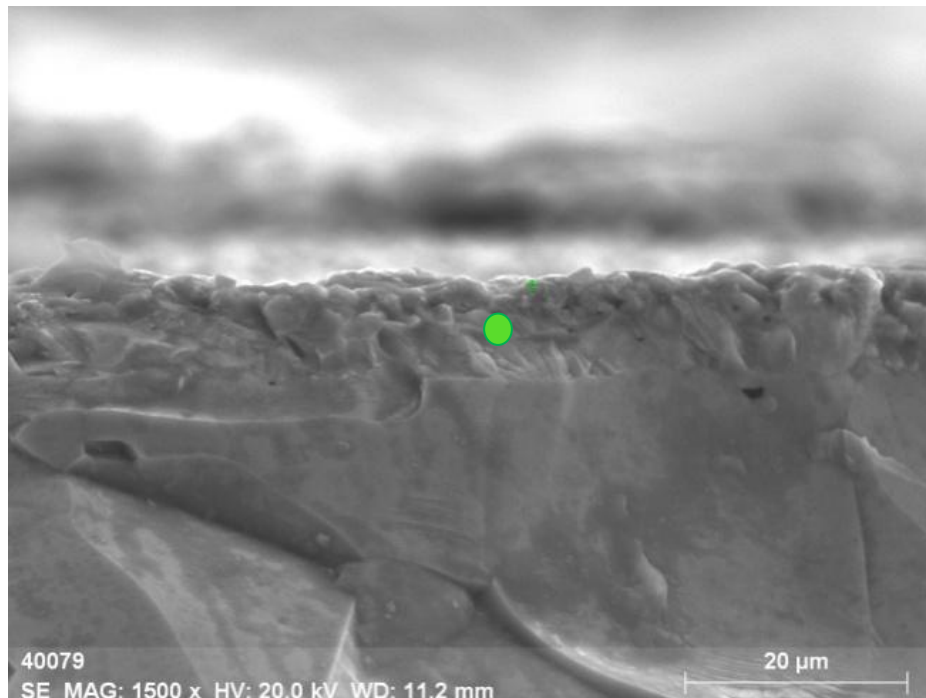
снижению средней энергии электронов пучка, что снова ведет к усилению диссоциации газа и росту доли атомарных ионов. Таким образом, из данных рисунка 5.2 и таблицы 5.1 следует, что для эффективной генерации атомарного азота электронным пучком в форвакуумной области давлений наиболее привлекательным является режим с низкой энергией пучка (500–1000 эВ) при относительно высоком давлении газа (7–10 Па). Однако мощности пучка в таком режиме недостаточно для обеспечения оптимальной температуры азотирования, поэтому мощность пучка необходимо было повысить. Для этого ускоряющее напряжение было увеличено до 6 кВ (мощность пучка около 1 кВт) и температура образца достигла 900 °С. Несмотря на то что увеличение ускоряющего напряжения приводит, на первый взгляд, к неоптимальному режиму азотирования с точки зрения отношения атомарного азота к молекулярному (см. рисунок 5.2, зависимость от ускоряющего напряжения), увеличение давления азота до 8 Па в экспериментах позволило исправить эту ситуацию и увеличить отношение  $N^+/N_2^+$  в несколько раз (см. рисунок 5.2, зависимость от давления).

Элементный состав азотированного слоя (рисунок 5.3) определялся методом регистрации характеристического рентгеновского излучения с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker X'Flash 5010.

Видно, что в слое доминирующими элементами являются титан и азот. Также присутствует кислород и небольшое количество углерода, однако сумма концентраций двух последних элементов не превышает 6,2 wt.%. Содержание небольшого количества кислорода и углерода в модифицированном слое связано с их присутствием в приповерхностном слое самого титана и, как показано в [397], в таких количествах не приводит к деградации нитридных слоев. Толщина модифицированного слоя при длительности процесса азотирования 75 мин составила порядка 8 мкм, что сопоставимо с результатами, полученными в работе [398], где титановые образцы азотировались в плазме электронного пучка в течение 3 ч и имели толщину покрытия 10–20 мкм при давлении 1 Па. В азотированном слое методом рентгеноструктурного анализа присутствие карбидных фаз не фиксировалось (рисунок 5.4, таблица 5.2).

В азотированном слое обнаружена небольшая доля оксидной фазы, соответствующей  $TiO_2$  и  $Ti_2O_3$  (см. рисунок 5.4 и таблицу 5.2). Оксиды титана занимают незначительную объемную долю в исследуемом образце и их присутствие связано с

окислением исходной поверхности. Результаты рентгеноструктурного анализа полностью подтверждают данные растровой электронной микроскопии.



Element	AN	series	Net	[wt. %]	[norm. wt. %]	[norm. at. %]	Error in wt. % (1 Sigma)
Carbon	6	K-series	720	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2865	34,61255233	25,12569431	49,61779438	6,073055593
Oxygen	8	K-series	172	8,529543521	6,191704705	10,70438571	3,478288836
Titanium	22	K-series	26593	94,61549963	68,68260098	39,67781991	2,718530531
			Sum:	137,7575955	100	100	

Рисунок 5.3 – Результаты растровой электронной микроскопии

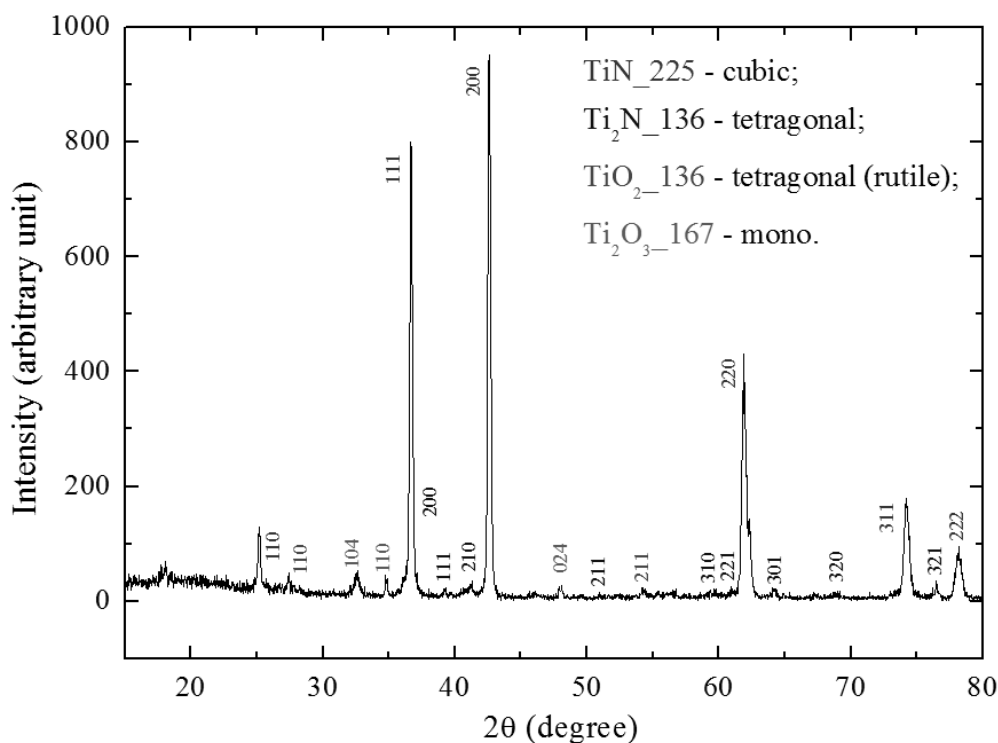


Рисунок 5.4 – Рентгеновский дифракционный спектр

Таблица 5.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Фаза	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
TiN_225	72	$a = 4,2328$	89	1,3
Ti <sub>2</sub> N_136	18	$a = 4,8754$ $c = 3,1340$	29	1,8
TiO <sub>2</sub> _136	3	$a = 4,5803$ $c = 2,9780$	62	0,5
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _167	7	$a = 5,1656$ $c = 13,6954$	17	2,3

Согласно данным на рисунке 5.4 модифицированный слой имеет поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией по кристаллографическим направлениям (111), (200), (220), характерной для  $\delta$ -TiN с ГКЦ-решеткой. Пики интенсивностей (110), (311) и (222) проявляются слабее. Кроме  $\delta$ -TiN фазы, в азотированном слое присутствует  $\gamma$ -фаза Ti<sub>2</sub>N (тетрагональный нитрид) с преимущественной ориентацией (200), остальные проявляются слабо. Рефлексы основных пиков  $\delta$ -TiN1 (111), (200) узкие, а размеры кристаллитов на уровне 89 нм, что говорит о небольшом значении остаточных напряжений в формируемом слое. Кроме

этого, как показано в [399], нитрид титана с преимущественной ориентацией (200) обладает улучшенными механическими свойствами. Несмотря на относительно малое время азотирования (1 ч), результаты рентгеноструктурного анализа качественно совпадают с результатами, полученными в работе [400] при азотировании технически чистого титана в диапазоне давлений 0,1–1 Па, электронным пучком 0,1–2,5 А с ускоряющим напряжением 0,1–1 кВ в течение 6 ч.

Результаты трибологических исследований (рисунки 5.5 и 5.6) показали, что модифицированный слой нитрида титана и поверхность исходного образца обладают коэффициентом трения, среднее значение которого  $\mu = 0,436$  (см. рисунок 5.5) для титана и  $\mu = 0,495$  (см. рисунок 5.6) для модифицированного слоя. По площади поперечного профиля трека износа был рассчитан параметр  $V$ , характеризующий скорость изнашивания, для исходного образца титана и модифицированного слоя нитрида титана. Параметр износа для титана ( $1,66 \cdot 10^6$  мкм<sup>3</sup>/Н·м) многократно превышал соответствующий параметр для слоя нитрида титана ( $4,11 \cdot 10^3$  мкм<sup>3</sup>/Н·м). Последнее значение характерно для традиционно сформированных слоев TiN (параметр износа больше 3000 мкм<sup>3</sup>/Н·м).

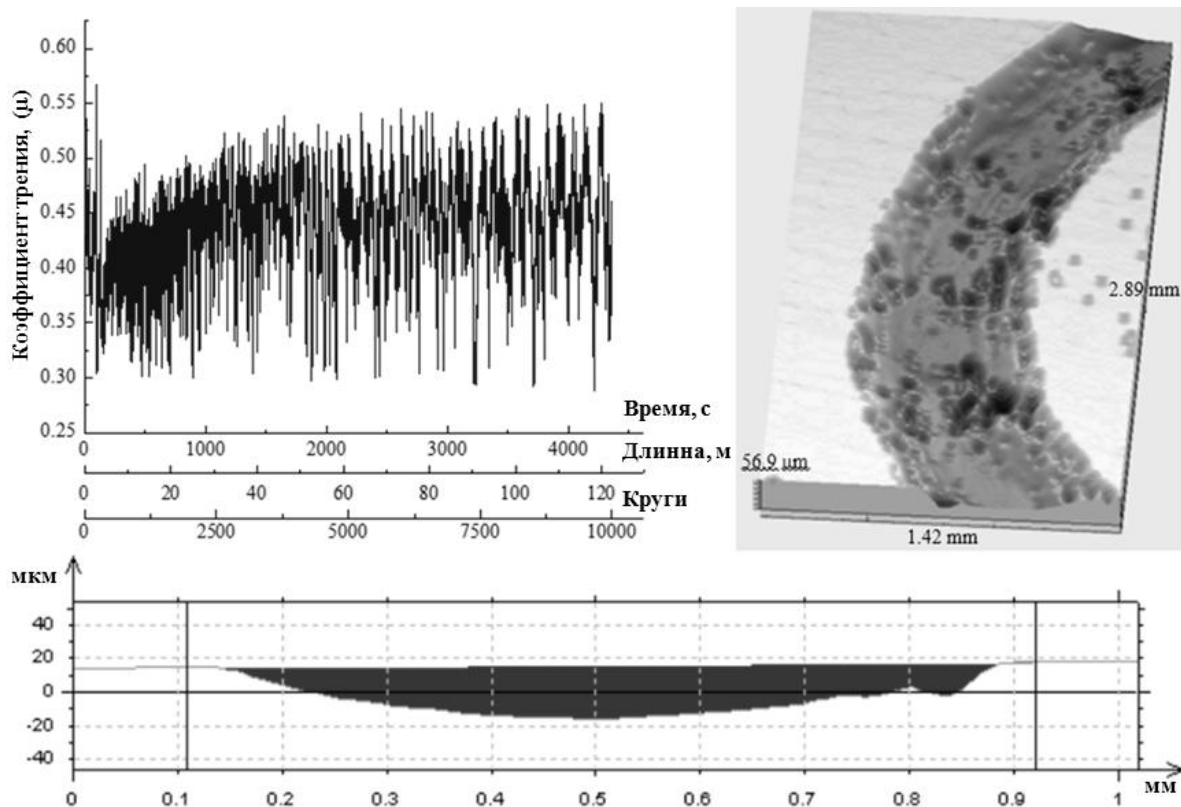


Рисунок 5.5 – Трибологические исследования исходной поверхности титана

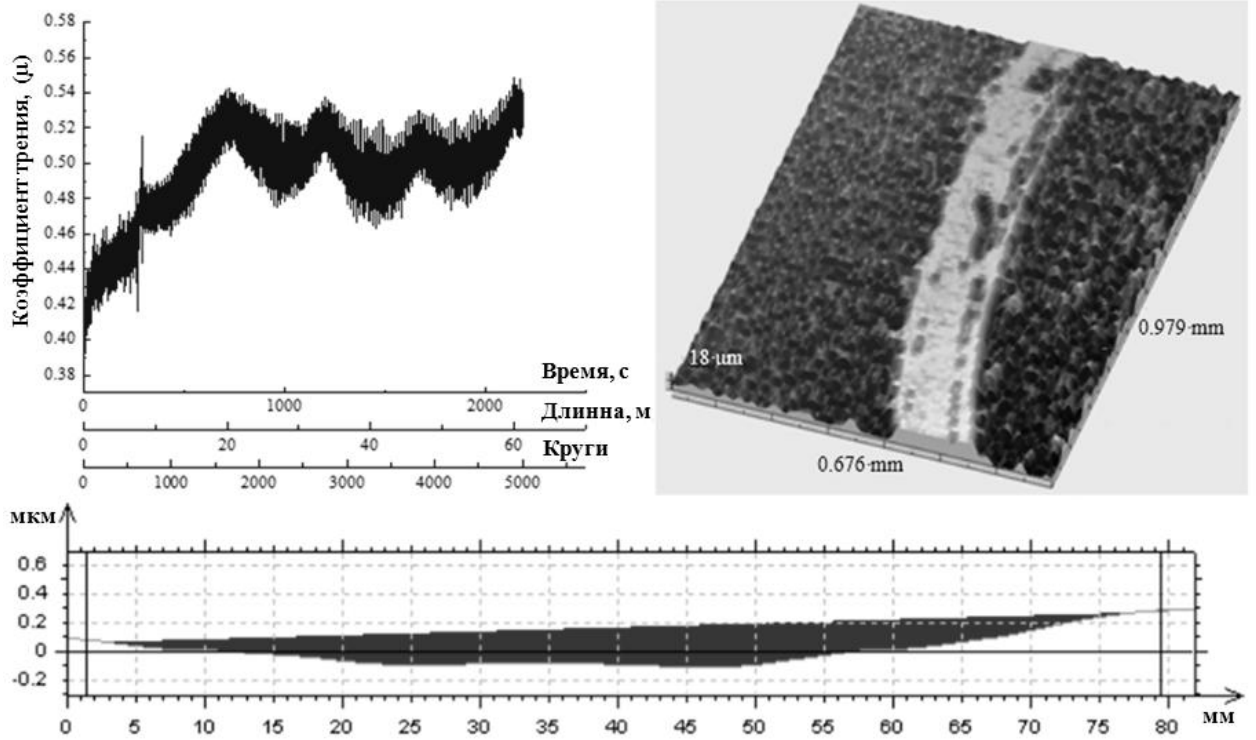


Рисунок 5.6 – Трибологические исследования поверхности азотированного слоя

Эти показатели позволяют прогнозировать увеличение срока службы титановых изделий, азотированных с использованием электронного пучка в среднем вакууме.

Следует отметить, что твердость азотированного слоя по сравнению с исходной поверхностью увеличилась практически в десять раз (рисунок 5.7).

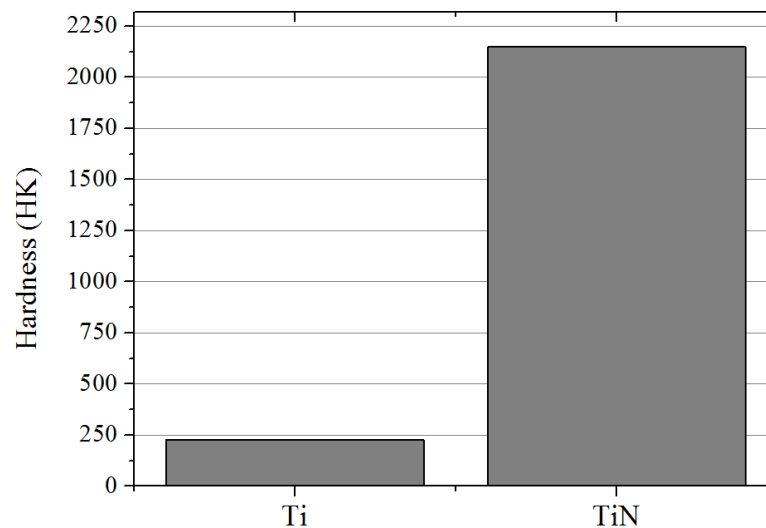


Рисунок 5.7 – Твердость исходного и азотированного образцов

## 5.2 Влияние температуры поверхности образца на процессы электронно-лучевого азотирования титана

В настоящем параграфе представлены результаты электронно-лучевого азотирования технически чистого титана марки ВТ1-0 в форвакуумной области давлений при разной мощности электронного пучка, обеспечивающей установившуюся температуру поверхности образца. Схема эксперимента по азотированию титана представлена на рисунке 5.1.

Как известно, наличие примесей оказывает влияние на свойства титановых сплавов, поэтому с целью минимизировать влияние примесей на структурно-фазовое состояние поверхностных слоев и на скорость диффузии азота в поверхностные слои в качестве азотируемого материала использовался технический титан марки ВТ1-0 в виде образцов толщиной 3 мм и диаметром 20 мм. Перед азотированием для удаления естественной оксидной пленки поверхность образца подвергалась травлению в среде аргона. Для этого на него подавалось отрицательное смещение величиной 250 В. Кроме того, образцы проходили этап предварительного разогрева электронным пучком в среде азота. Во время процесса азотирования обрабатываемый образец находился под потенциалом земли (см. схемы А и Б на рисунке 5.1). Параметры травления и разогрева представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры травления и предварительного нагрева образцов

Травление		Нагрев	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
$U_{\text{уск.}}$ , кВ	3	$U_{\text{уск.}}$ , кВ	3
$U_{\text{тр.}}$ , В	250	$I_{\text{пучка}}$ , мА	100
$I_{\text{пучка}}$ , мА	100	$I_{\text{кол.}}$ , мА	a-45; b-5
$I_{\text{кол.}}$ , мА	12	$p$ , Па	5
$p$ , Па	2	$t$ , мин	30
$t$ , мин	20	$t_{\text{образца}}$ , °С	550

При исследовании влияния температуры образца на свойства модифицированного слоя танталовый тигель с азотируемым образцом помещался на коллектор, подключенный к амперметру (см. схему А на рисунке 5.1). По показаниям амперметра



задавался поперечный размер электронного пучка, а именно снижение тока на коллектор указывало на превышение диаметра коллектора поперечным размером электронного пучка. Таким образом, диаметр электронного пучка в экспериментах был соизмерим с диаметром коллектора (9 см). Увеличение температуры образца достигалось путем увеличения мощности пучка электронов, достигающих коллектор. В таблице 5.4 представлены параметры эксперимента по влиянию температуры поверхности титанового образца на характеристики азотированного слоя. Результаты электронной микроскопии азотированных образцов приведены на рисунке 5.8 [401].

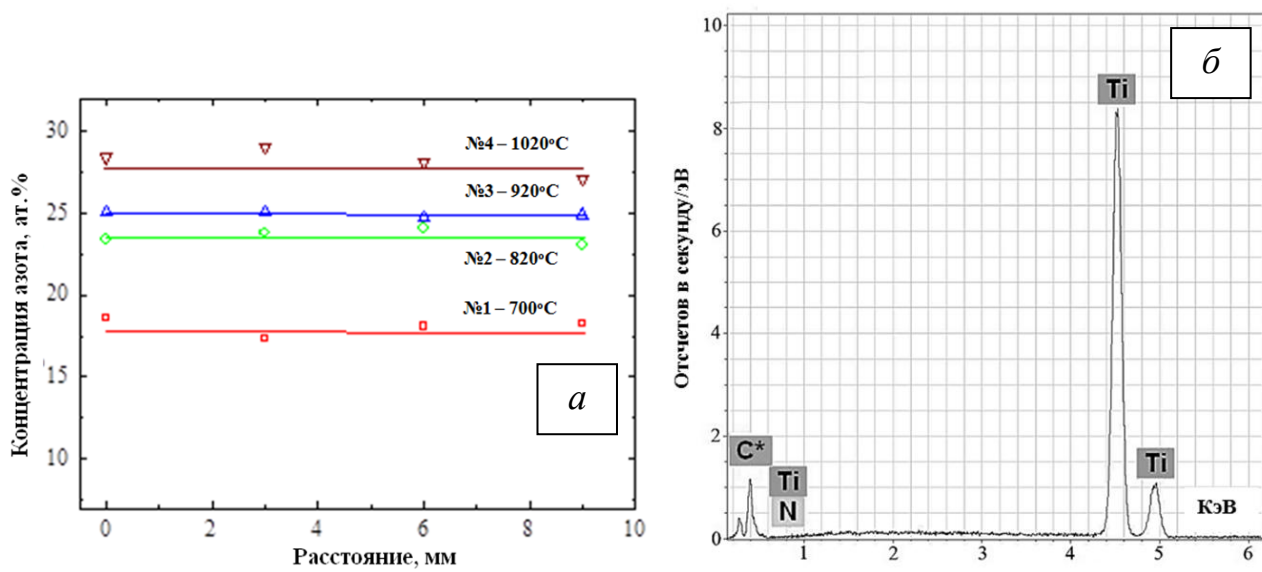
Таблица 5.4 – Параметры эксперимента по исследованию влияния температуры поверхности образца на процессы электронно-лучевого азотирования титана

Параметр	Образец			
	1	2	3	4
$U_{\text{уск}}$ , кВ	4	4,5	5	5,5
$I_{\text{пучка}}$ , мА	100	100	100	100
$I_{\text{кол}}$ , мА	45	45	45	45
$p$ , Па	5	5	5	5
$t$ , мин	60	60	60	60
$t_{\text{образца}}$ , °С	700	820	920	1020

Исследования поверхности азотированных образцов показали, что в модифицированных слоях в основном присутствуют пики азота, углерода и титана (рисунок 5.8,*a*), и только в образце, азотированном при температуре 1020 °С, был зафиксирован в небольшом количестве кислород (4,4 wt.%). Содержание кислорода и углерода в модифицированном слое может быть связано с его присутствием в приповерхностном слое самого титана. Доля этих примесей настолько мала, что они не оказывают заметного влияния на деградацию нитридных слоев.

При повышении температуры образца ожидаемо увеличивается количество диффундировавших в поверхность атомов азота (см. рисунок 5.8,*a*). Обращает на себя внимание тот факт, что количество азота в образцах 2 – 820 °С и 3 – 920 °С (см. рисунок 5.8,*a*), азотированных при температурах, близких к температуре  $\alpha$ - $\beta$ -трансформации титана, отличается незначительно. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с образованием на поверхности образца 3 нитрида титана с

кубической решеткой типа NaCl, что, как известно [402], затрудняет диффузию азота в поверхностные слои.



700 °C

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	424	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1246	6,298561	6,051689	18,04584	1,368617
Titanium	22	K-series	70143	97,78082	93,94831	81,95416	2,759263
			Sum:	104,0794	100	100	

820 °C

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	1173	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2223	9,257984	8,781241	24,75949	1,736218
Titanium	22	K-series	86919	96,17113	91,21876	75,24051	2,703479
			Sum:	105,4291	100	100	

920 °C

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	951	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1962	8,979626	8,635194	24,41884	1,733377
Titanium	22	K-series	72756	95,00908	91,36481	75,58116	2,682207
			Sum:	103,9887	100	100	

1020 °C

Element	AN	series	Net	[wt.%]	orm. wt.%	orm. at.%	(1 Sigma)
Carbon	6	K-series	605	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2160	11,32565	11,04106	28,12856	2,132391
Oxygen	8	K-series	191	3,848971	3,752254	8,36876	1,52414
Titanium	22	K-series	59193	87,40294	85,20669	63,50268	2,473042
			Sum:	102,5776	100	100	

Рисунок 5.8 – Результаты электронной микроскопии образцов № 1 – № 4:  
*a* – однородность распределения азота в поверхностном слое от температуры;  
*б* – типичный спектр (точка на краю образца № 3);  
*в* – количественный анализ элементов на краю образцов

Предположение о формировании слоя нитрида с кубической решёткой подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 5.9 и таблица 5.5) [393].

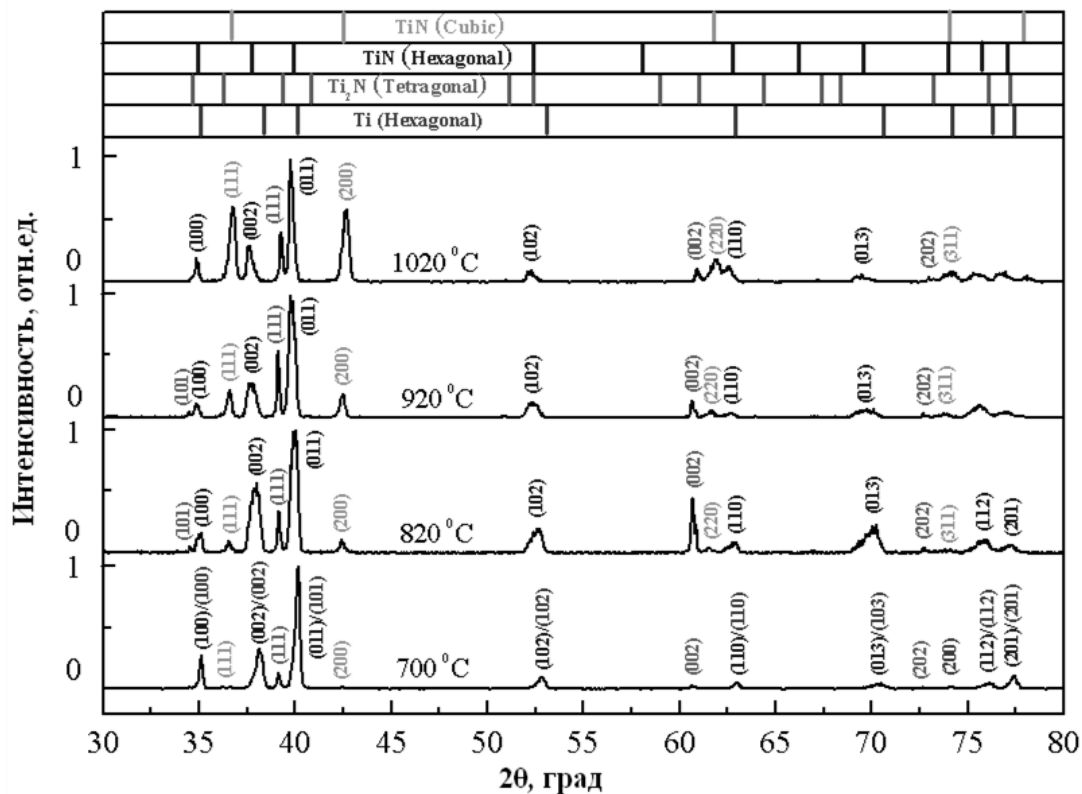


Рисунок 5.9 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, азотированных при различных температурах

Таблица 5.5 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, азотированных при различных температурах

Образец	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
№1 (700 °C)	Ti_194	55	a = 2,9458 c = 4,7115	>100	0,3
	TiN_164	40	a = 2,9548 c = 4,7160	54	0,7
	TiN_225	<1	–	–	–
	Ti <sub>2</sub> N_136	5	a = 4,9471 c = 3,0501	36	1,7
№2 (820 °C)	Ti_194	–	–	–	–
	TiN_164	88	a = 2,9609 c = 4,7456	67	3,6

Образец	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
	TiN_225	6	a = 4,2599	69	0,6
	Ti <sub>2</sub> N_136	6	a = 4,9200 c = 3,0512	67	2,3
№3 (920 °С)	Ti_194	–	–	–	–
	TiN_164	72	a = 2,9662 c = 4,7636	32	0,8
	TiN_225	16	a = 4,2516	47	0,9
	Ti <sub>2</sub> N_136	12	a = 4,9720 c = 3,0436	56	0,5
№4 (1020 °С)	Ti_194	–	–	–	–
	TiN_164	42	a = 2,9667 c = 4,7781	57	0,7
	TiN_225	48	a = 4,2348	33	1,2
	Ti <sub>2</sub> N_136	10	a = 4,9396 c = 3,0384	>100	0,3

Видно, что содержание фазы нитрида титана с кубической решеткой (TiN) увеличивается с ростом температуры и она становится доминирующей при температуре выше 820 °С. Кроме фазы нитрида титана с кубической решеткой, в образцах содержатся фазы нитрида титана с гексагональной (TiN<sub>0,26</sub>) и тетрагональной (Ti<sub>2</sub>N) решеткой. Так как толщина слоя, с которого принимается информация при рентгеноструктурном анализе в режиме прямого пучка, может достигать десяти микрометров, то отсутствие фазы α-титана при температурах выше 700 °С означает расширение азотированного (диффузионного) слоя с увеличением температуры. Наличие слабых рефлексов, соответствующих гексагональному и тетрагональному нитриду титана, а также присутствие пиков α-титана указывает на относительно малую толщину диффузионного слоя образца, азотированного при температуре 700 °С. Это в свою очередь может свидетельствовать о низких эксплуатационных свойствах поверхности (износостойкость, твердость).

Увеличение твердости поверхности образцов с повышением температуры (рисунок 5.10) может быть связано как с повышением содержания азота в приповерхностном слое, так и с формированием в нем фазы нитрида титана с

кубической решеткой. При этом поверхностная твердость в зависимости от температуры возрастает в 3–6 раз.

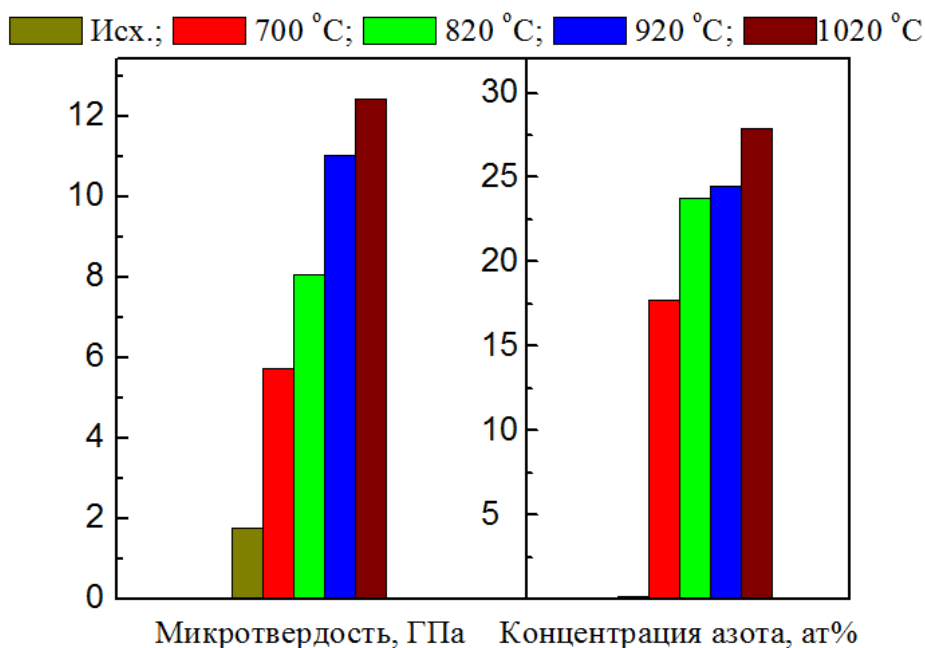


Рисунок 5.10 – Зависимость твердости поверхности и содержания азота в поверхностном слое образцов от температуры

Максимальное значение поверхностной твердости оказалось меньше значения твердости стехиометрического нитрида титана. Это связано, на наш взгляд, с относительно небольшой толщиной сформированного слоя TiN. Такое предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа, так как, помимо кубического нитрида титана, содержание которого составляет 48 %, регистрируются другие фазы нитрида титана. Однако следует отметить, что продолжительности азотирования 1 ч достаточно для существенного увеличения поверхностной твердости даже при низкотемпературном азотировании. Несмотря на малое содержание нитридных фаз в образце 1, азотирование при температуре 700 °C приводит к многократному (от  $122 \cdot 10^{-5}$  до  $4,9 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м) снижению износа поверхности образца (рисунок 5.11). Увеличение температуры азотирования до 820 °C повышает износостойкость поверхности еще на порядок и достигает значения  $0,4 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменению износостойкости поверхности образцов.

Следует отметить, что шероховатость образцов, азотированных при температуре ниже температуры полиморфного превращения, и исходного образца лежит в пределах 0,2–0,4 мкм.

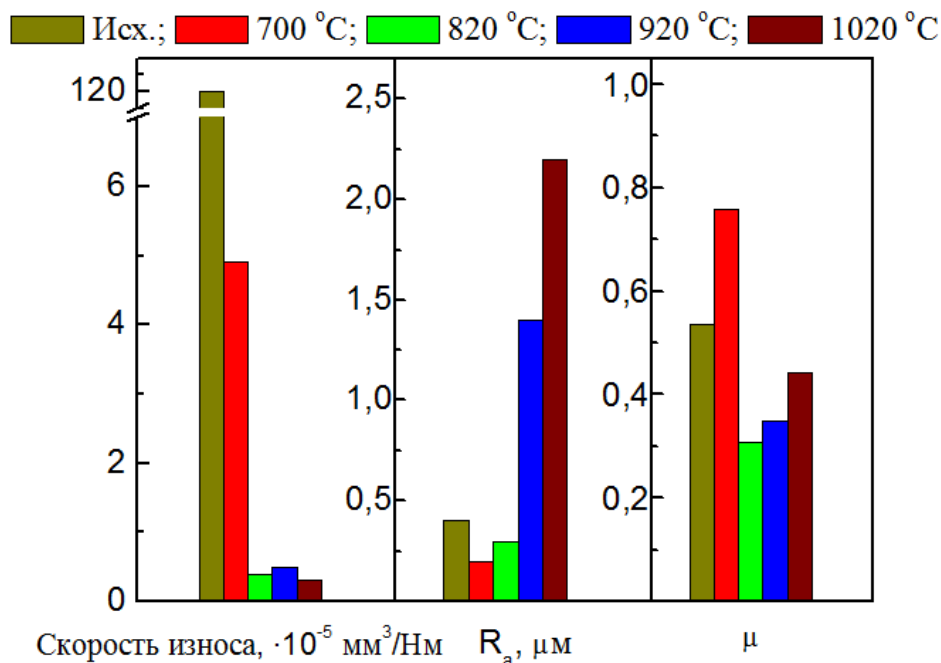


Рисунок 5.11 – Результаты трибологических исследований (скорость износа, шероховатость поверхности и коэффициент трения)

Различия для каждого образца, скорее всего, связаны с подготовкой поверхности. Однако увеличение температуры азотирования выше температуры полиморфного превращения приводит к резкому росту шероховатости поверхности до 2,2 мкм. Данные по шероховатости образцов соответствуют изображениям их поверхности, полученным электронным микроскопом (рисунок 5.12). В отличие от поверхности образца 1 (700 °C), поверхность образца 4 (1020 °C) выглядит сильно оплавленной, что и является причиной увеличения параметра  $R_a$ .

Высокое значение коэффициента трения образца может быть связано с относительно небольшим содержанием нитридных фаз в модифицированном слое и малой его протяженностью при температуре азотирования 700 °C. Увеличение температуры азотирования до 820 °C приводит к снижению коэффициента трения с 0,53 до 0,3.

При дальнейшем повышении температуры азотирования коэффициент трения снова возрастает, что может быть обусловлено существенным увеличением

шероховатости поверхности. Как и ожидалось, с увеличением температуры азотирования наблюдается рост глубины проникновения азота в образец (рисунок 5.13).

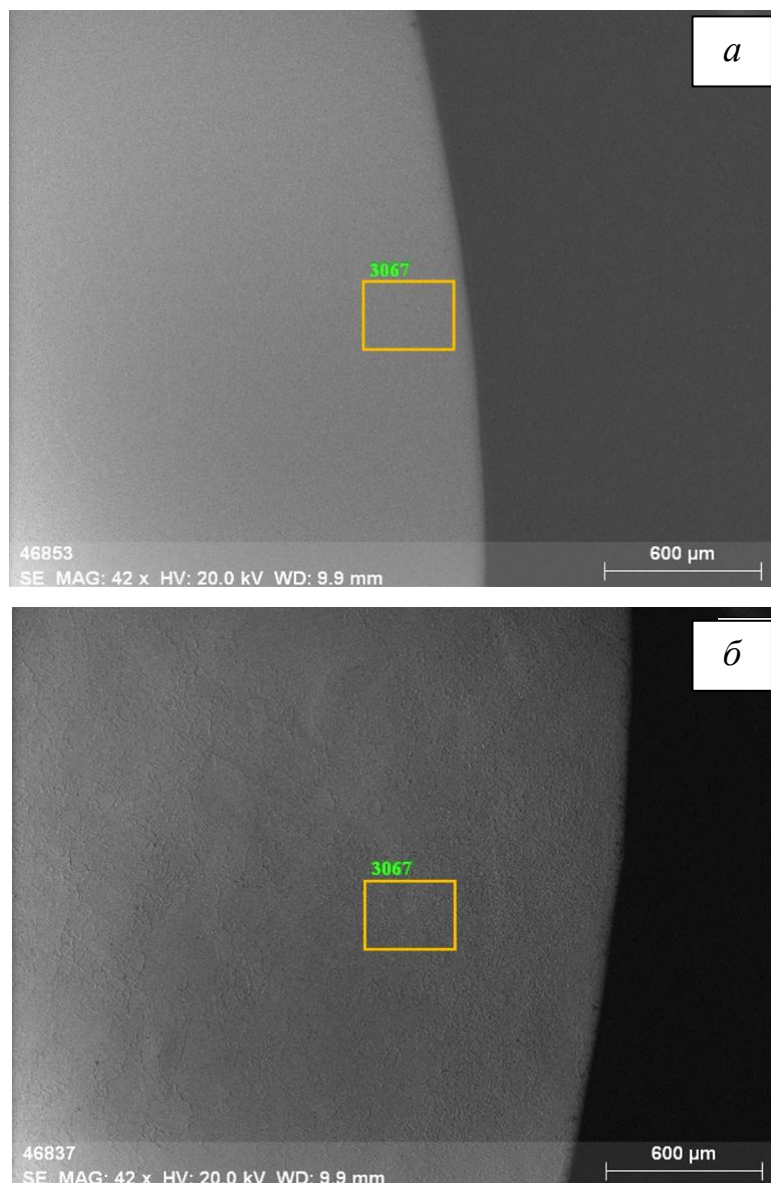


Рисунок 5.12 – Изображения поверхности азотированных образцов, полученные растровым электронным микроскопом:  
*a* – образец 1 (700 °C); *б* – образец 4 (1020 °C)

Содержание азота с увеличением температуры возрастает как у поверхности, так и вглубь образца. Также с увеличением температуры азотирования наблюдается рост протяженности compound layer (слой, содержащий TiN и Ti<sub>2</sub>N) с 0,5 до 2 мкм. Данные результаты коррелируют с результатами, полученными авторами работы [403], в которой при азотировании аустенитной стали электронным пучком с током до 20 А и

ускоряющим напряжением до 500 В при давлении азотно-аргоновой смеси 1–10 Па были получены концентрации азота в модифицированном слое от 30 до 15 % на глубине до 10 мкм.

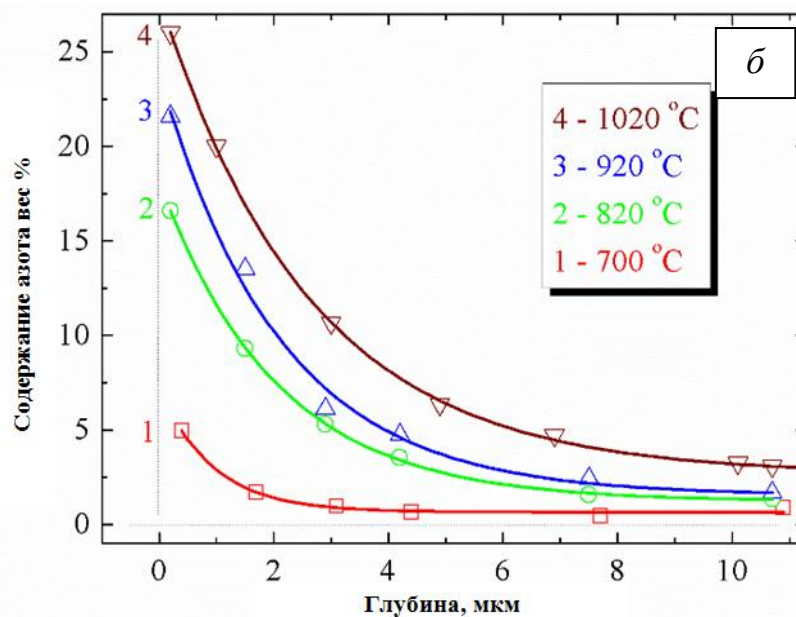
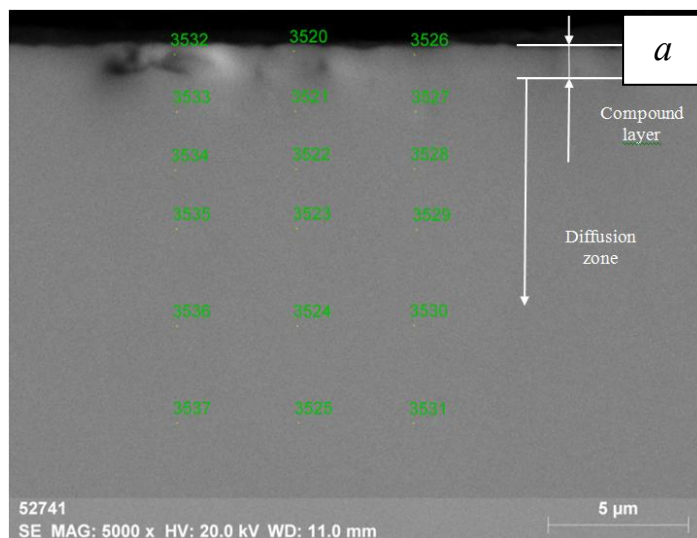


Рисунок 5.13 – Содержание азота по глубине образца:

*a* – изображение поперечного шлифа в растровом электронном микроскопе;

*б* – распределение азота по глубине образца

Данные электронной микроскопии подтверждаются результатами измерения твердости поверхности вдоль поперечного шлифа образцов (рисунок 5.14). Глубина проникновения азота и твердость диффузионного слоя с увеличением температуры азотирования увеличиваются. Соответственно увеличивается и толщина модифицированного слоя с 15 до 35 мкм. Следует отметить, что измерения твердости



поверхности поперечных шлифов осуществлялись с начальной точки, отстоящей от края образца на 4 мкм, что было обусловлено используемой методикой. Учитывая протяженность compound layer, можно ожидать более высоких значений твердости (0,1–4 мкм).

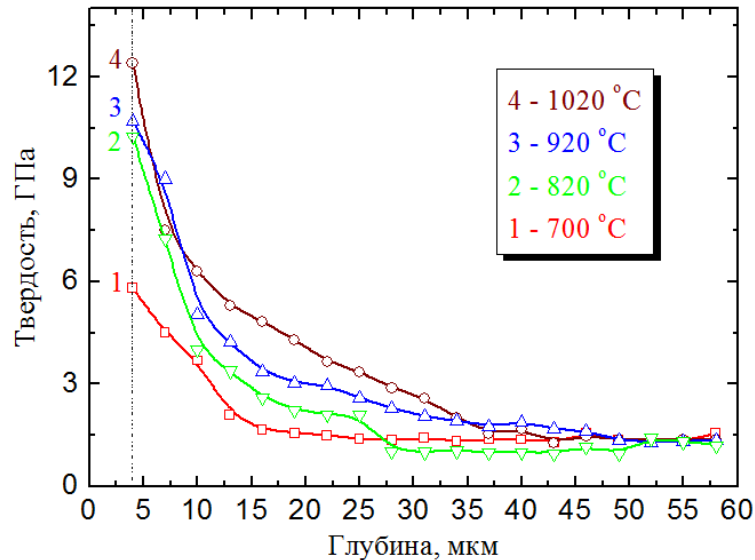


Рисунок 5.14 – Профили твердости для различных температур азотирования

Таким образом, повышение температуры электронно-лучевого азотирования в форвакуумной области давлений приводит, так же как и при ионном азотировании в тлеющем разряде, к увеличению содержания азота в поверхностных слоях, протяженности compound layer и диффузионной зоны, что отражается на твердости поверхности, твердости по глубине и на износостойкости. Однако длительность процесса азотирования с использованием электронного пучка существенно меньше времени ионного азотирования в тлеющем разряде. Сокращение времени азотирования, по-видимому, обусловлено более эффективной генерацией электронным пучком атомарного азота (в виде ионов и нейтралов) в рабочей области давлений форвакуумного плазменного электронного источника. Полученные значения микротвердости азотированного титана 10–12 ГПа сопоставимы с результатами работ [205, 398], в которых при азотировании титана в плазме низкоэнергетичного электронного пучка при температуре образца 600 °C, времени азотирования 4 ч и давлении азота до 1 Па получены значения микротвердости 10–14 ГПа. Увеличение микротвердости и толщины азотированного слоя нержавеющей стали в зависимости от температуры образца подробно исследовано в работе [404]. Авторы показали, что в

интервале температур от 325 до 426 °С микротвердость азотированной нержавеющей стали возрастает от 16 до 18 ГПа при увеличении толщины азотированного слоя от 2,2 до 40 мкм.

### 5.3 Влияние ускоряющего напряжения на процессы электронно-лучевого азотирования титана

Изучение влияния ускоряющего напряжения на свойства азотированной поверхности проводилось при постоянной мощности пучка электронов, что обеспечивало постоянную температуру образца. Для этого тигель с образцом помещался в заземленный, изолированный от коллектора экран (см. схему Б на рисунке 5.1). Увеличение ускоряющего напряжения компенсировалось уменьшением тока на образец за счет расфокусировки электронного пучка. Параметры экспериментов представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Параметры экспериментов по влиянию ускоряющего напряжения на процессы электронно-лучевого азотирования титана

Параметр	Образец		
	5	6	7
$U_{\text{уск}}$ , кВ	4	5	6
$I_{\text{пучка}}$ , мА	140	140	140
$I_{\text{кол}}$ , мА	13,5	11	9
$p$ , Па	5	5	5
$t$ , мин	60	60	60
$t_{\text{образца}}$ , °С	820	820	820

На рисунке 5.15 [405] и в таблице 5.7 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов, азотированных при различных ускоряющих напряжениях.

В образцах содержится преимущественно фаза нитрида титана с гексагональной решеткой. Малое содержание фаз нитрида титана с тетрагональной и кубической решетками может свидетельствовать о небольшой протяженности compound layer. Увеличение энергии электронов пучка не оказывает существенного влияния на структуру и фазовый состав образцов. Кроме того, с увеличением энергии электронов

пучка повышается содержание азота в поверхностном слое и возрастает его твердость (рисунок 5.16).

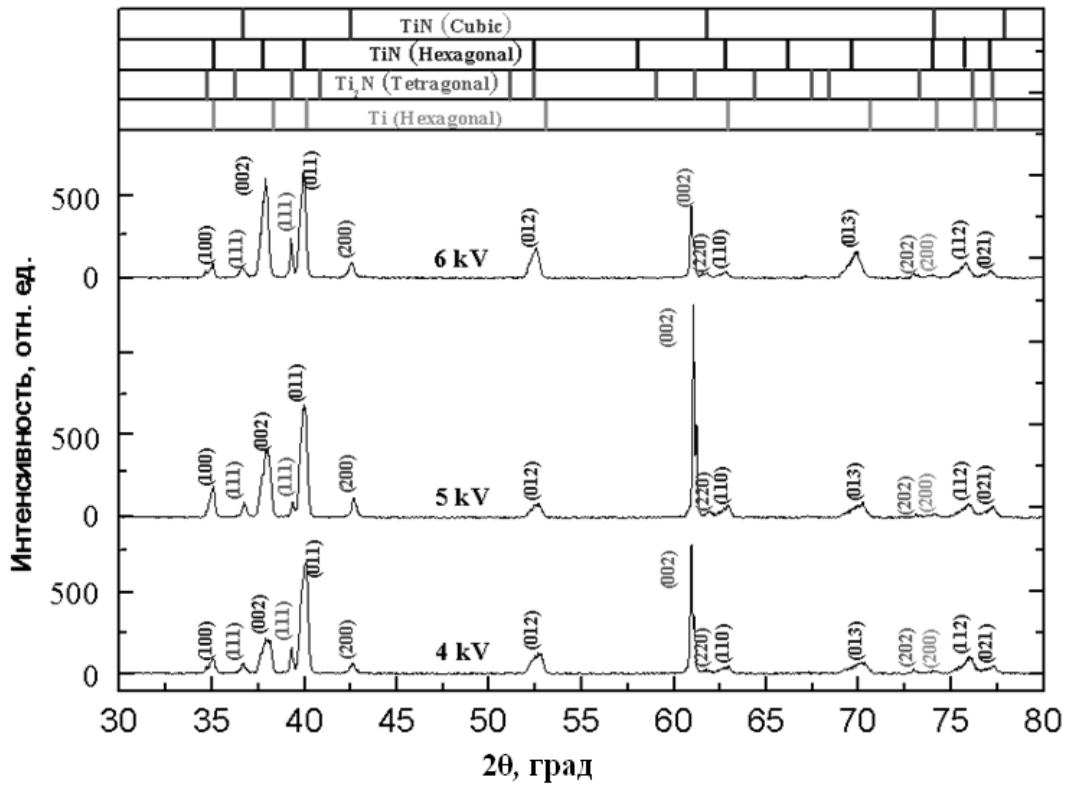


Рисунок 5.15 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, азотированных при различных ускоряющих напряжениях

Таблица 5.7 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, азотированных при различных ускоряющих напряжениях

Образец	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
№5 (4 кэВ)	Ti_194	<1	–	–	–
	TiN_164	82	a = 2,9582 c = 4,7469	37	2,3
	TiN_225	6	a = 4,2443	53	0,8
	Ti <sub>2</sub> N_136	12	a = 4,9401 c = 3,0399	>100	1,0
№6 (5 кэВ)	Ti_194	3	a = 2,9561 c = 4,7136	32	4,0
	TiN_164	89	a = 2,9570 c = 4,7508	54	3,2
	TiN_225	8	a = 4,2348	73	0,6

Образец	Фаза	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
	Ti <sub>2</sub> N_136	9	a = 4,9379 c = 3,0334	>100	0,3
№7 (6 кэВ)	Ti_194	<1	–	–	–
	TiN_164	82	a = 2,9579 c = 4,7482	44	3,3
	TiN_225	8	a = 4,2458	39	1,0
	Ti <sub>2</sub> N_136	10	a = 4,9392 c = 3,0380	>100	0,3

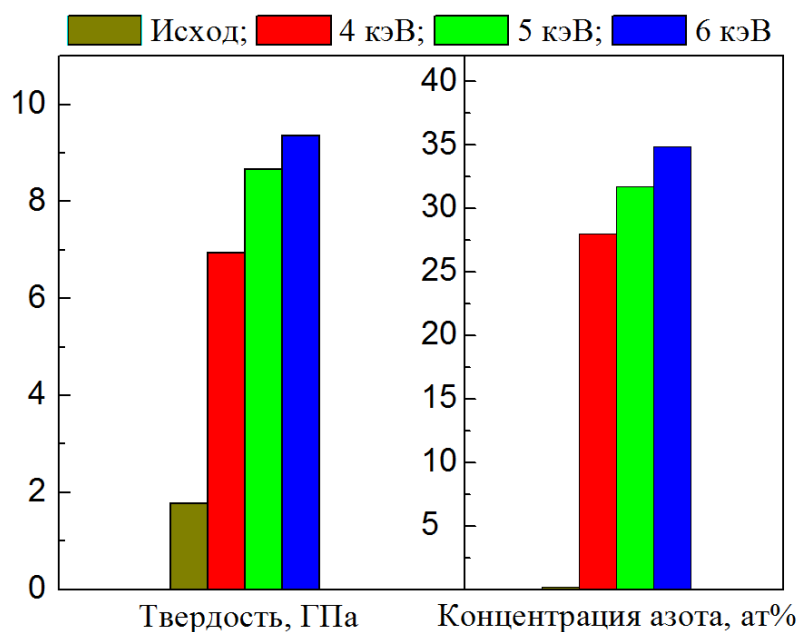


Рисунок 5.16 – Зависимость твердости поверхности и содержания азота в поверхностном слое образцов от ускоряющего напряжения

Существенного различия в значениях износостойкости, шероховатости и коэффициента трения образцов, азотированных при различных энергиях электронного пучка, не выявлено (рисунок 5.17). Однако у всех образцов наблюдается существенное снижение скорости износа и коэффициента трения по сравнению с исходным образцом.

С увеличением энергии электронов при сохранении постоянной температуры образца твердость, глубина проникновения азота, а соответственно и толщина модифицированного (диффузионного) слоя возрастает с 40 до 60 мкм (рисунок 5.18). При этом протяженность compound layer для всех трех образцов составляет порядка 1 мкм.

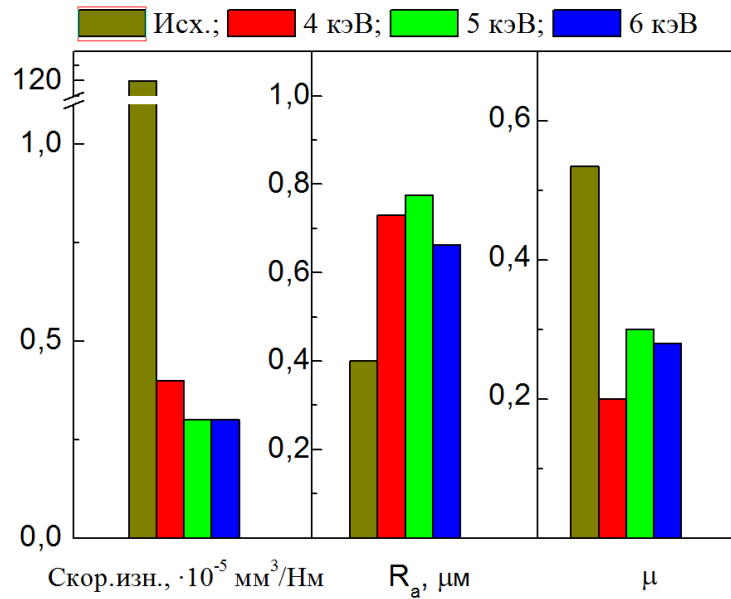


Рисунок 5.17 – Результаты трибологических исследований образцов, азотированных при разных ускоряющих напряжениях (скорость износа, шероховатость поверхности и коэффициент трения)

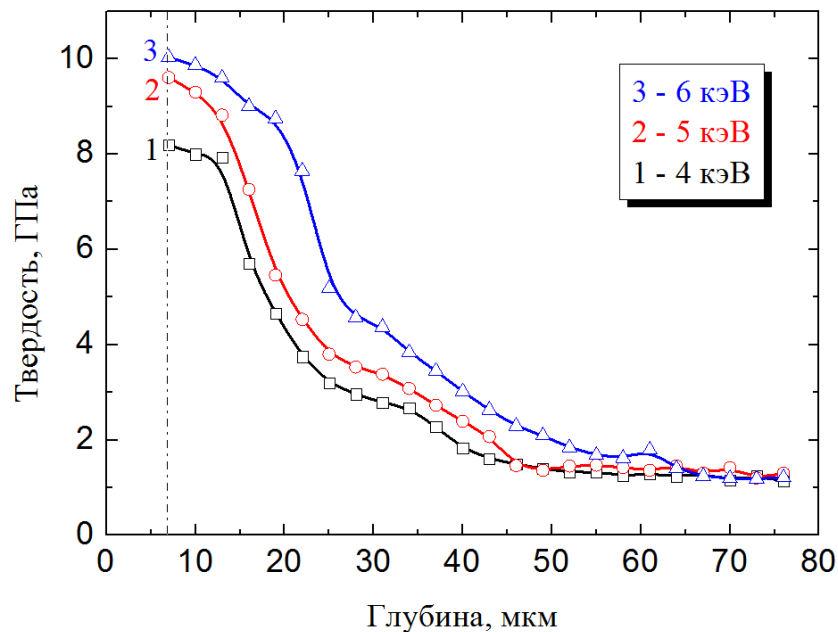


Рисунок 5.18 – Профили твердости для титановых образцов, азотированных при различных ускоряющих напряжениях

Следует отметить, что фактором, влияющим на поверхностные свойства азотированных образцов в форвакуумной области давлений при увеличении энергии электронов пучка, по-видимому, является генерация большего количества ионов и нейтралов атомарного азота. Результаты влияния ускоряющего напряжения при

азотировании технически чистого титана электронным пучком с током 0,1–2,5 А, энергией электронов 0,1–1 кэВ при давлении газа 0,01–1 Па обсуждались в [205]. В этой работе показано, что в процессе азотирования при температуре образцов 600 °С с увеличением энергии электронов микротвердость поверхности образцов существенно возрастает – с 3,5 до 7 ГПа, при изменении ускоряющего напряжения от 300 до 1000 В. Данный эффект авторы связывают с тем, что, поскольку эксперименты проводились при постоянной температуре образцов, ток пучка с ростом энергии электронов приходилось снижать, поэтому плотность ионного тока из плазмы на образец при увеличении энергии электронов уменьшалась. Соответственно уменьшалась и скорость ионного распыления поверхности.

#### 5.4 Выводы

Показана эффективность использования форвакуумного режима электронно-лучевого азотирования титана. В результате экспериментальных исследований процесса электронно-лучевого азотирования технически чистого титана с использованием форвакуумного плазменного источника электронов установлено, что с увеличением температуры азотирования происходит рост протяженности compound layer и содержания азота как в приповерхностных слоях, так и вглубь образца. Повышается также содержание фазы нитрида титана с кубической решёткой, что способствует кратному увеличению твердости поверхности и значительному снижению скорости износа. Полученные значения микротвердости азотированных образцов 13 ГПа не уступают значениям, достигнутым при азотировании технически чистого титана электронным пучком, однако следует отметить, что такие значения микротвердости были получены при сравнительно малом времени азотирования – около 1 ч.

В форвакуумном диапазоне давлений при азотировании технически чистого титана электронным пучком с повышением давления наблюдается практически линейный рост доли ионов атомарного азота в пучковой плазме. Рост тока пучка от 60 до 100 мА также приводит к увеличению количества ионов атомарного азота почти в два раза. С повышением ускоряющего напряжения наблюдается резкое уменьшение количества ионов атомарного азота в диапазоне ускоряющего напряжения 500–1000 В. Полученные зависимости соответствуют представленным в литературных источниках, однако

следует отметить, что в диапазоне рабочих давлений от 1 до 10 Па и при значениях ускоряющего напряжения 1–8 кВ такие исследования проведены впервые.

Таким образом, электронно-лучевое азотирование в форвакуумной области давлений вместе с устойчивым поддержанием требуемой температуры образца варьированием мощности электронного пучка обеспечивает сокращение времени обработки за счет генерации более плотной азотной плазмы с повышенным содержанием атомарного азота.

## ГЛАВА 6 ПРИМЕРЫ ВОЗМОЖНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ СОЗДАНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В настоящей главе представлен ряд примеров возможных применений в устройствах многофункциональных покрытий, полученных электронно-лучевым испарением диэлектрических мишеней в форвакуумной области давлений. Результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в [414–416, 426, 427] и документально подтверждены актами их внедрения и использования.

### 6.1 Нанесение борсодержащих защитных покрытий для улучшения характеристик микрокатодных дуговых двигателей

Микрокатодные дуговые двигатели малой тяги (в англоязычной терминологии Micro-Cathode Arc Thruster –  $\mu$ CAT) – это миниатюрные маломощные импульсные двигатели, подходящие для небольших спутников, таких, например, как кубсаты (CubeSats) [406–408]. Они представляют собой электроразрядные устройства на основе вакуумной дуги, способные генерировать в среднем тягу величиной 1–10 мкН. Одна из самых важных характеристик таких двигателей – срок службы, или ресурс. Их ресурс определяется общим количеством импульсов, которое может обеспечить разрядная система двигателя до полного выхода из строя из-за необратимой деградации геометрии электродов, межэлектродного зазора. В настоящее время у двигателей на основе вакуумной дуги малой мощности (несколько ватт) максимальный ресурс одиночного разрядного анод-катодного промежутка составляет от нескольких сотен тысяч [409] до одного миллиона импульсов [410–412]. Одна из электродных схем микрокатодного двигателя приведена на рисунке 6.1.

Устройство работает следующим образом. На анод-катодный промежуток подается импульс напряжения амплитудой в несколько сотен вольт и длительностью порядка десяти микросекунд. Напряжение вызывает пробой по торцевой поверхности керамического изолятора между катодом и анодом. Для снижения напряжения пробоя на эту поверхность наносится слабопроводящая углеродная пленка. Пробой стимулирует инициирование катодного пятна и зажигание дуги. При этом формируется



струя дуговой плазмы, обеспечивающая механическую тягу двигателя. Устройство работает с частотой повторения импульсов 1–10 имп/с [411].

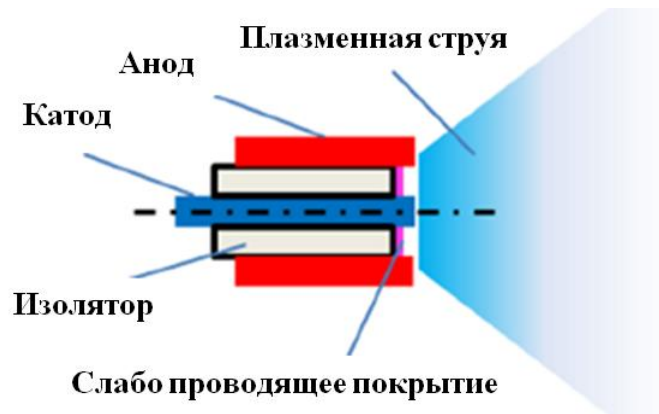


Рисунок 6.1 – Схема микрокатодного дугового двигателя

Во время ресурсных испытаний микрокатодного двигателя такого типа (рисунок 6.2) было обнаружено, что при оптимальных величинах межэлектродного зазора и мощности его отказ происходит в основном из-за деградации под действием ионной бомбардировки поверхности керамического изолятора между катодом и анодом разрядного промежутка.

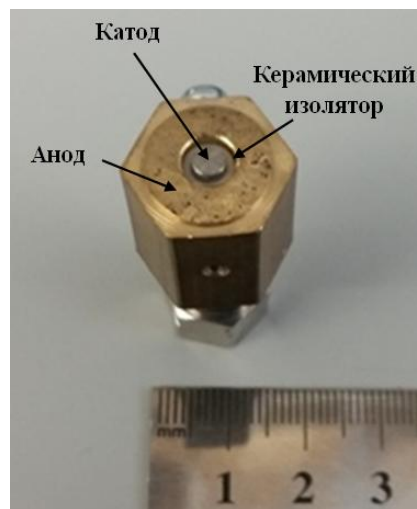


Рисунок 6.2 – Фотография дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя

Деградация покрытия сопровождается значительным увеличением поверхностного сопротивления между катодом и анодом до нескольких сотен килоом, что затрудняет иницирование дуги и в конечном счете приводит к снижению тяги. Можно

предположить, что если поверхность между катодом и анодом будет закрыта устойчивым к ионному распылению покрытием, это защитит его от повреждений и, следовательно, продлит срок службы. Для решения этой задачи были выбраны покрытия из бора и нитрида бора, отличающиеся высокой поверхностной твердостью и устойчивостью к распылению [413]. Покрытия наносили на керамическую поверхность дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя в результате электронно-лучевого испарения мишеней из бора и нитрида бора с использованием форвакуумного плазменного источника электронов.

Схема эксперимента по нанесению покрытий на изолятор дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя представлена на рисунке 6.3 [414].

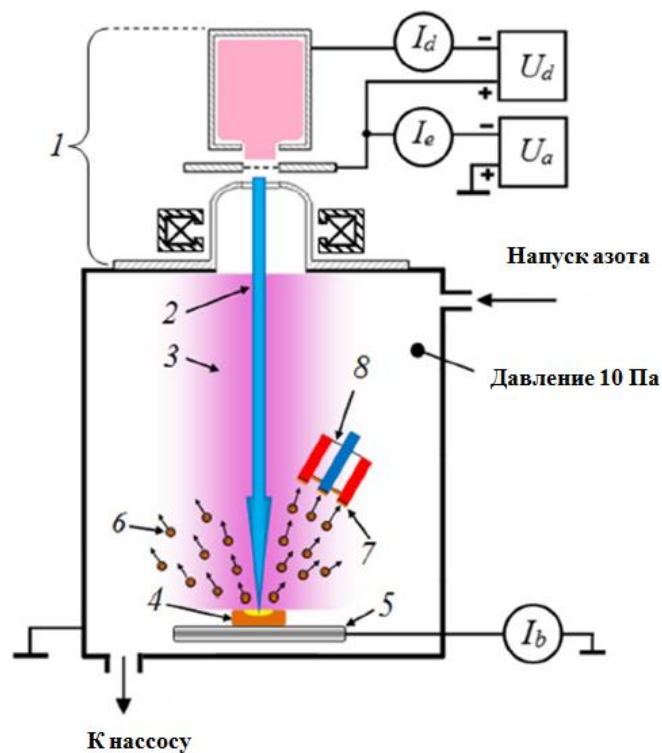


Рисунок 6.3 – Схема нанесения покрытия на основе бора на изолятор дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя

Форвакуумный источник электронов с плазменным катодом 1 генерировал электронный пучок 2 с током до 50 мА и энергией до 15 кэВ, который фокусировался на поверхность борсодержащей мишени 4 (из чистого бора или нитрида бора); величина тока пучка контролировалась коллектором 5. Пары мишени 6 образовывали борсодержащее покрытие 7 в течение 15 мин на поверхности микрокатодного двигателя 8, расположенного вблизи мишени.

На рисунке 6.4 [414] показана процедура, используемая для подготовки разрядной системы к тестированию. На первом этапе борсодержащее покрытие наносилось на лобовую часть дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя с последующим охлаждением ее в вакуумной камере, откачанной до давления 1 Па. На втором этапе борсодержащее покрытие механическим способом снималось с электродов дуговой разрядной системы. На третьем этапе межэлектродный зазор с борсодержащим покрытием покрывался токопроводящей углеродсодержащей краской. Экспериментальные образцы указаны в таблице 6.1

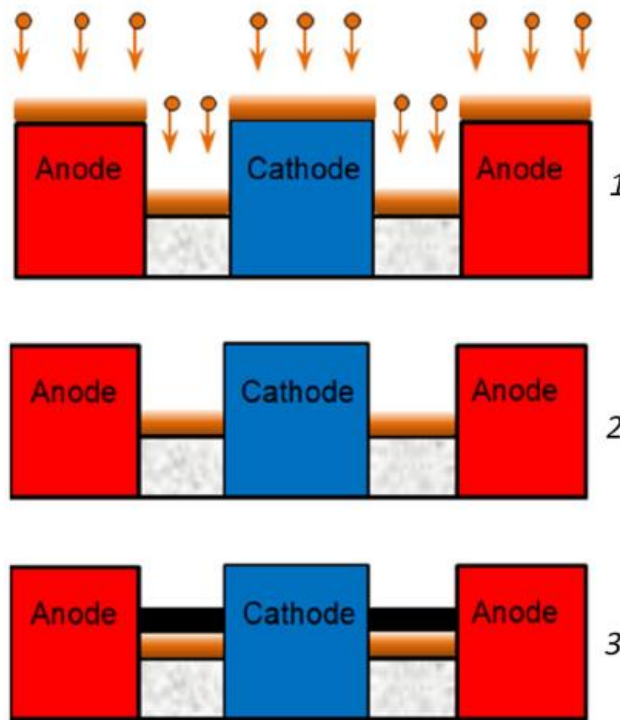


Рисунок 6.4 – Подготовка дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя к испытаниям

Таблица 6.1 – Покрытия, нанесенные на межэлектродный промежуток

Образец	Покрытие	Толщина покрытия, мкм
Контрольный	Без покрытия	0
С покрытием	Бор ( <b>B</b> )	2
С покрытием	Нитрид бора ( <b>BN</b> )	2

Результаты измерения средних скоростей ионов дуговой плазмы времяпролетным методом (т.е. по времени задержки между пиками ионных токов на зонды,

расположенные на известном расстоянии друг от друга) показали, что величина скорости слабо зависит от наличия борсодержащего покрытия на изоляторе дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя, а также практически не зависит от частоты следования импульсов зажигания (рисунок 6.5). Это позволяет использовать соответствующие значения скоростей ионов для расчета тяги этих двигателей.

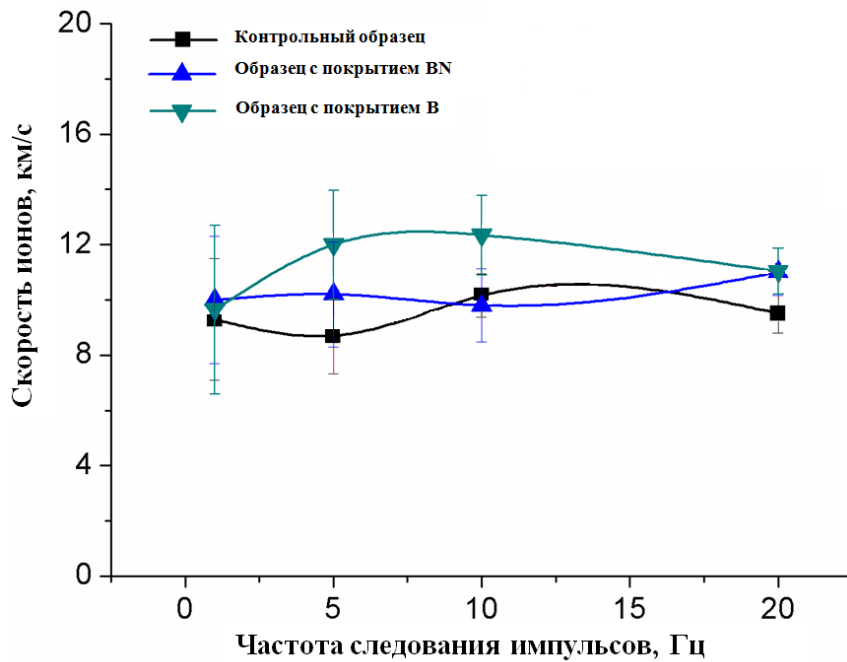


Рисунок 6.5 – Зависимость скорости ионов от частоты повторения импульсов дугового разряда для разных типов покрытия

Результаты измерений сопротивления разрядного анод-катодного промежутка, общего заряда ионов в импульсе в зависимости от количества импульсов, поданных на разрядную систему микродугового двигателя малой тяги, для разных типов нанесенного покрытия приведены на рисунке 6.6. Образец без покрытия достиг относительно высоких значений энерговыделения за один импульс. При таких энергиях общий заряд ионов, эмитируемых в одном импульсе (около 2000 мкКл/импульс), а также отношение полного заряда ионов к заряду, переносимому за импульс тока дуги (5–6 %), были высокими и стабильными в течение всего срока службы, обеспечивая высокие и стабильные уровни тяги (43–56 мкН).

Однако такая большая энергия в импульсе привела к интенсивному повторному осаждению анод-катодной пленки на изолятор, что вызвало резкое падение

сопротивления анод-катод (рисунок 6.6,*a*) и соответственно быстрый отказ образца вследствие замыкания межэлектродного промежутка уже после 15 тыс. импульсов.

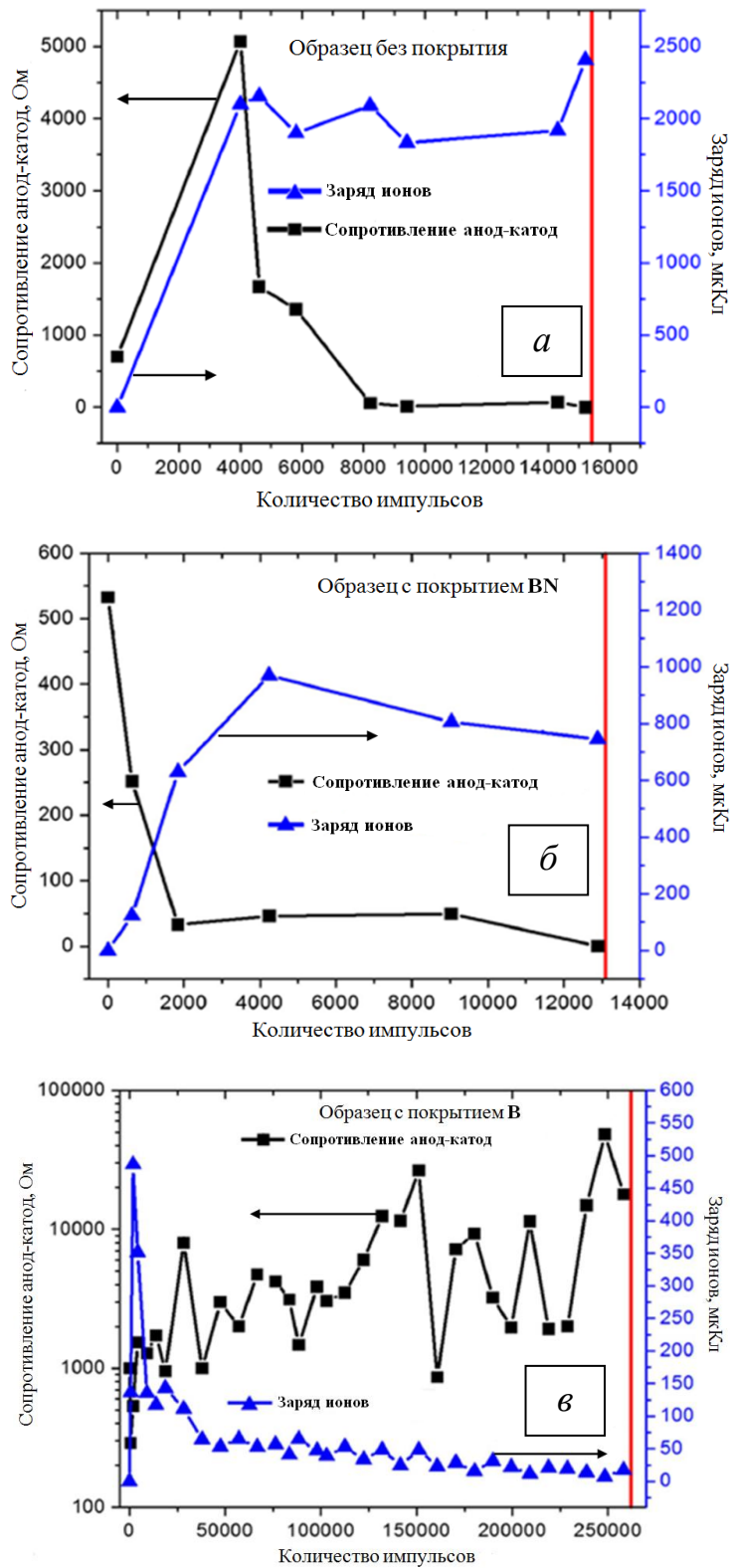


Рисунок 6.6 – Результаты испытаний: *a* – исходный образец; *б* – образец с покрытием на основе нитрида бора; *в* – образец с покрытием на основе бора

Испытания образца с покрытием на основе нитрида бора показали, что, хотя его энергия в импульсе (210–950 мДж) практически в два раза меньше, чем у образца без покрытия (1266–1872 мДж), срок службы при этом составил 13000 импульсов, то есть еще меньше, чем срок службы исходного образца (рисунок 6.6,б). Это может означать, что покрытие BN, осажденное в азоте с использованием форвакуумного плазменного источника электронов, не является подходящим для улучшения качества диэлектрика анод-катодного промежутка дуговой разрядной системы микрокатодного двигателя. Результаты исследований по испытанию образца с покрытием на основе бора представлены на рисунке 6.6,в. При еще меньших значениях энергии в импульсах (85–350 мДж) образец выдал до 258000 успешных импульсов, что почти в 17 раз больше, чем у исходного образца. Общий заряд ионов в импульсе (до 500 мкКл/импульс), отношение полного заряда ионов к заряду, переносимому за импульс тока дуги (до 4,5 %), и тяга (до 12 мкН) у образца с покрытием на основе бора были высокими только в первые несколько десятков тысяч импульсов, а затем начинали ухудшаться с постепенным ростом сопротивления анод-катод (см. рисунок 6.6,в). Однако если такая разрядная система может использоваться в качестве первой ступени в двухступенчатом двигателе с более мощной второй ступенью, то низкая тяга и низкий общий заряд ионов в одном импульсе, создаваемые  $\mu$ CAT в качестве первой ступени, не кажутся недостатком, поскольку большинство ионов будет создано и ускорено мощной второй ступенью. С этой точки зрения привлекательна ступень с меньшей тягой, но более долговечная. Сравнительные результаты по уровням энергии и тяги в зависимости от срока службы приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Сравнение уровней энергии и тяги в зависимости от срока службы разрядной системы микрокатодного двигателя

Образец	Энергия в импульсе, мДж	Тяга, мкН	Ресурс, имп.	Ресурс по сравнению с контрольным
Контрольный	1266–1872	43–56	15000	–
С покрытием <b>B</b>	85–350	0,5–10	258000	+1697 %
С покрытием <b>BN</b>	210–950	3–23	13000	–15 %

Из данных таблицы 6.2 видно, что покрытие из чистого бора привело к увеличению ресурса разрядной системы микрокатодного двигателя в 17 раз. Кроме того, в этой

конфигурации при фиксированном зазоре анод-катод устройства имеют большее время жизни при более низкой энергии в импульсе. Подробное описание экспериментов и результатов тестирования микрокатодных двигателей представлено в [414].

## **6.2 Синтез диэлектрических покрытий для улучшения теплоотвода изолированных монолитных интегральных схем**

Как было изложено ранее (см. главу 4), наилучшего сочетания диэлектрических и теплопроводящих свойств можно достичь, используя покрытия из нитрида либо оксинитрида алюминия, поэтому такие покрытия подходят для решения задач микроэлектроники [415, 416]. Задача данного этапа исследований диссертационной работы состояла в демонстрации совместимости режимов нанесения покрытий электронным пучком в форвакууме на основе AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с технологией изготовления монолитных интегральных схем.

Исследования совместимости покрытий AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с технологией производства монолитных интегральных схем (МИС) СВЧ-диапазона проводились на предоставленной в качестве образца МИС двойного балансного смесителя ММ608 для диапазона частот 4–18 ГГц. Смеситель ММ608 изготовлен в АО «НИИПП» с использованием базовой технологии МИС на основе диодов Шоттки вертикальной конструкции (процесс SD – Schottky Diode). Данная технология характеризуется относительно большими проектными нормами активных элементов (3,5–4,5 мкм), что позволяет получить большой процент выхода годных МИС. При этом предельные частоты активных элементов составляют более 1 ТГц, что дает возможность получать МИС в широком частотном диапазоне. МИС СВЧ, выполненные по базовой технологии SD, могут содержать диоды с барьерами Шоттки, катушки индуктивности, МДМ-конденсаторы, тонкопленочные резисторы, микрополосковые делители/сумматоры/трансформаторы и сквозные металлизированные отверстия. Кроме этого, возможно исполнение МИС с балочными выводами для мм-диапазона длин волн finline-конструкции. Смеситель ММ608 построен по кольцевой схеме и включает 2 моста Маршанда, 4 диода и фильтр нижних частот на основе спиральной катушки индуктивности и МДМ-конденсаторов. МДМ-конденсатор и пассивация МИС выполнены диэлектриком Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Размер МИС смесителя 1,5×1,3×0,1 мм. С учетом

пассивации активных элементов МИС предполагалось, что основным фактором возможной деградации ее активных элементов (диодов Шоттки) может быть высокая температура в процессе нанесения диэлектрических покрытий. По данным, представленным на рисунке 4.20, была определена оптимальная температура для нанесения покрытий, которая составляла не более 200 °С, при этом микросхема находилась на расстоянии 10 см от испаряемой электронным пучком керамики. Смеситель ММ608 был смонтирован на плату с SMA-разъемами. Нанесение диэлектрических покрытий проводилось в несколько этапов, в процессе каждого этапа увеличивалась толщина покрытия (каждый слой 500 мкм). После нанесения каждого слоя измерялись основные параметры смесителя: потери преобразования (Conversion Loss), развязка между каналами LO/RF (LO to RF Isolation) и LO/IF (LO to IF Isolation). До проведения экспериментов смеситель имел следующие характеристики в диапазоне частот  $f_{RF}$  и  $f_{LO}$  4–18 ГГц: потери преобразования не более 10 дБ; развязка между каналами LO/RF не менее 30 дБ; развязка между каналами LO/IF не менее 35 дБ.

На рисунке 6.7 представлены фотографии процесса нанесения покрытия электронно-лучевым испарением керамики  $AlN$  и  $Al_2O_3$  на поверхность микросхемы.

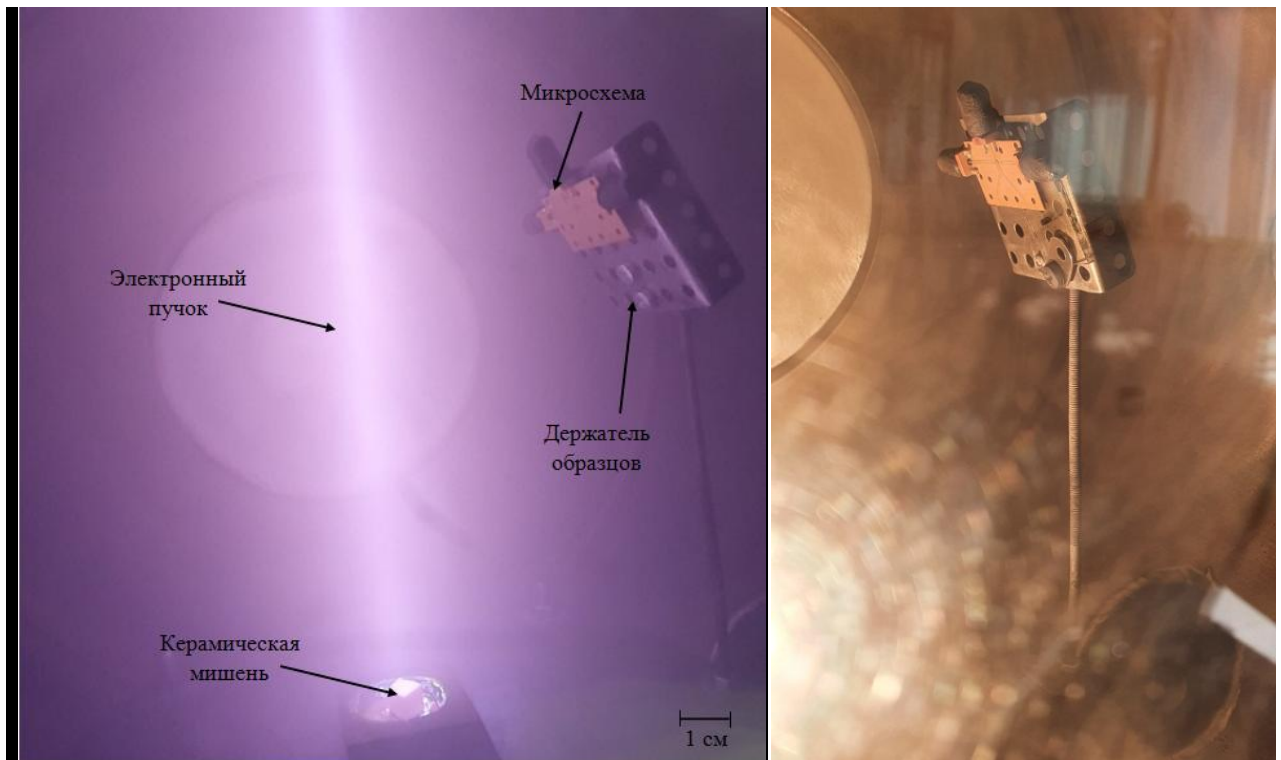


Рисунок 6.7 – Процесс электронно-лучевого нанесения покрытия на образец МИС



Плотность мощности электронного пучка составляла  $4 \text{ кВт/см}^2$ . Выбор в качестве рабочего газа гелия обусловлен отсутствием химических реакций в процессе образования покрытия на микросхеме. Время нанесения покрытий составляло 1 мин.

На рисунке 6.8 представлены фотографии микросхемы до нанесения покрытия и после.

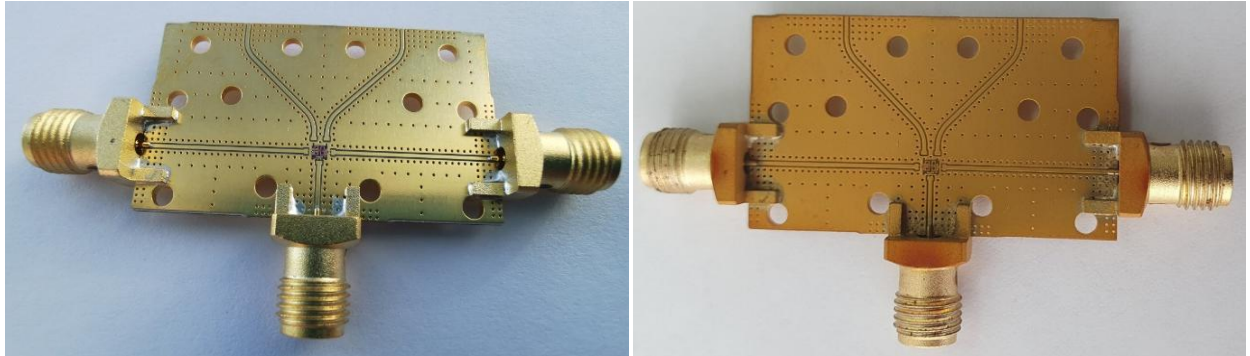


Рисунок 6.8 – Плата с SMA-разъемами до нанесения покрытий (слева) и с нанесенным покрытием на основе алюминитридной керамики (справа)

На рисунке 6.9 представлены микрофотографии микросхемы на всех этапах нанесения покрытий.

Как видно, на поверхности изделия отсутствуют явные дефекты (микрокапли, трещины и т.д.), что свидетельствует о правильно выбранных режимах процесса. Общая толщина покрытия составляла  $1,5 \text{ мкм}$ , каждого слоя –  $500 \text{ нм}$ .

Режимы измерения параметров смесителя: частота  $f_{IF} = 100 \text{ МГц}$ , мощность гетеродина  $P_{LO} = 13 \text{ дБм}$ , мощность сигнала  $P_{RF} = 0 \text{ дБм}$ . Как видно из экспериментальных данных (рисунок 6.10), увеличение толщины от  $500 \text{ нм}$  до  $1,5 \text{ мкм}$  покрытия на основе керамики не приводит к увеличению потерь преобразования смесителя в области верхних рабочих частот. Незначительные различия характеристик в более низком диапазоне рабочих частот ( $4\text{--}16 \text{ ГГц}$ ) могут быть обусловлены погрешностью измерения приборов.

Существенных изменений в развязках между каналами LO/RF и LO/RF также не наблюдается (см. рисунок 6.10). Проведенные эксперименты показали совместимость режимов нанесения покрытий на основе  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с технологией изготовления МИС СВЧ, а именно технологией МИС на основе диодов Шоттки вертикальной конструкции.

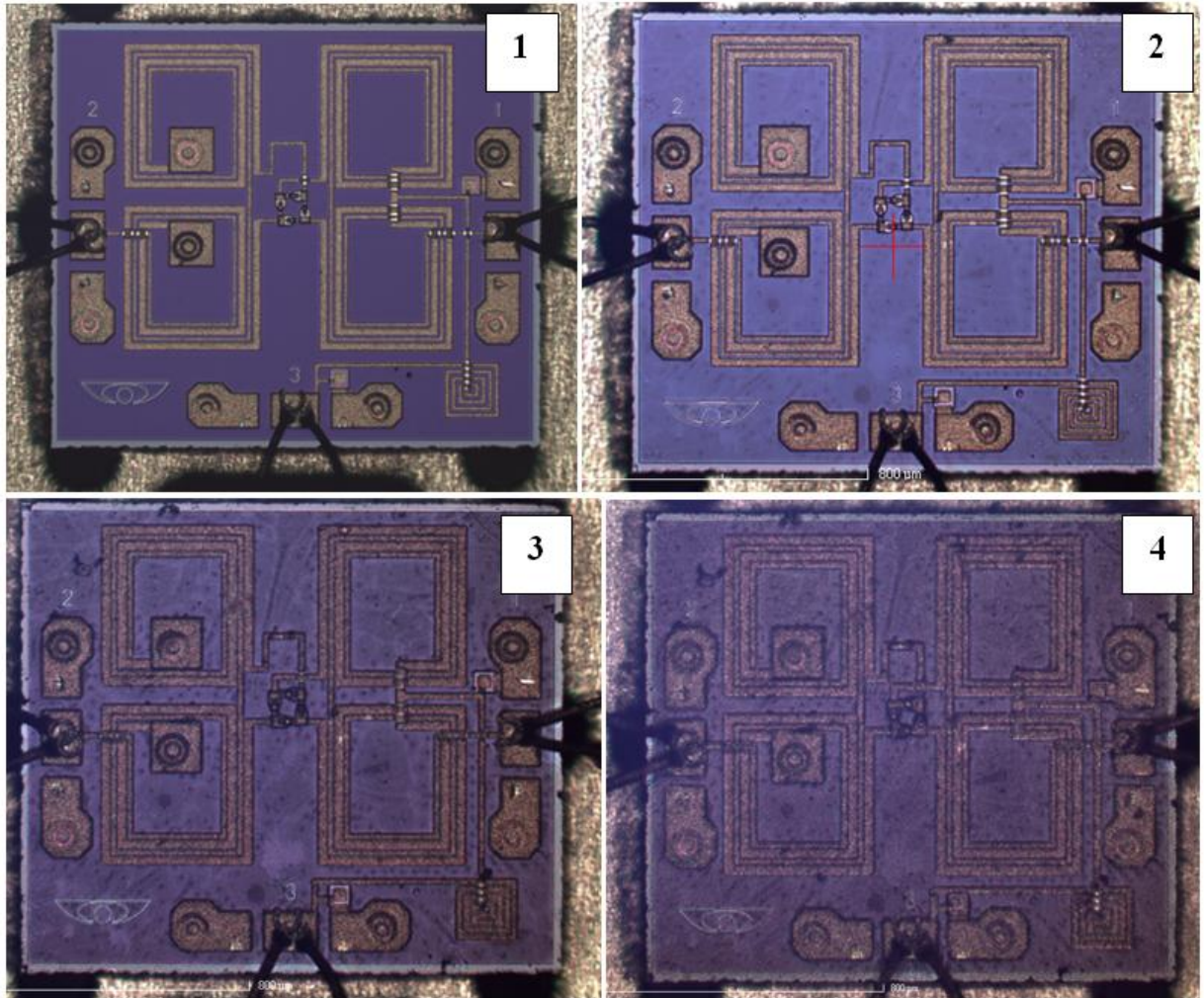


Рисунок 6.9 – Фотография микросхемы на всех этапах нанесения покрытия:  
 1 – исходная; 2 – после нанесения первого слоя (толщина покрытия 0,5 мкм);  
 3 – после нанесения второго слоя (толщина покрытия 1 мкм);  
 4 – после нанесения третьего слоя (толщина покрытия 1,5 мкм)

Необходимо отметить, что напыление покрытий на основе  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производилось на МИС, активные области которой были пассивированы диэлектриком  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , что позволяет сделать вывод о возможности применения покрытий  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве конструкционных материалов для пассивированных МИС СВЧ. Для изучения влияния таких диэлектрических покрытий на непассивированные активные элементы требуется проведение дополнительных экспериментов.

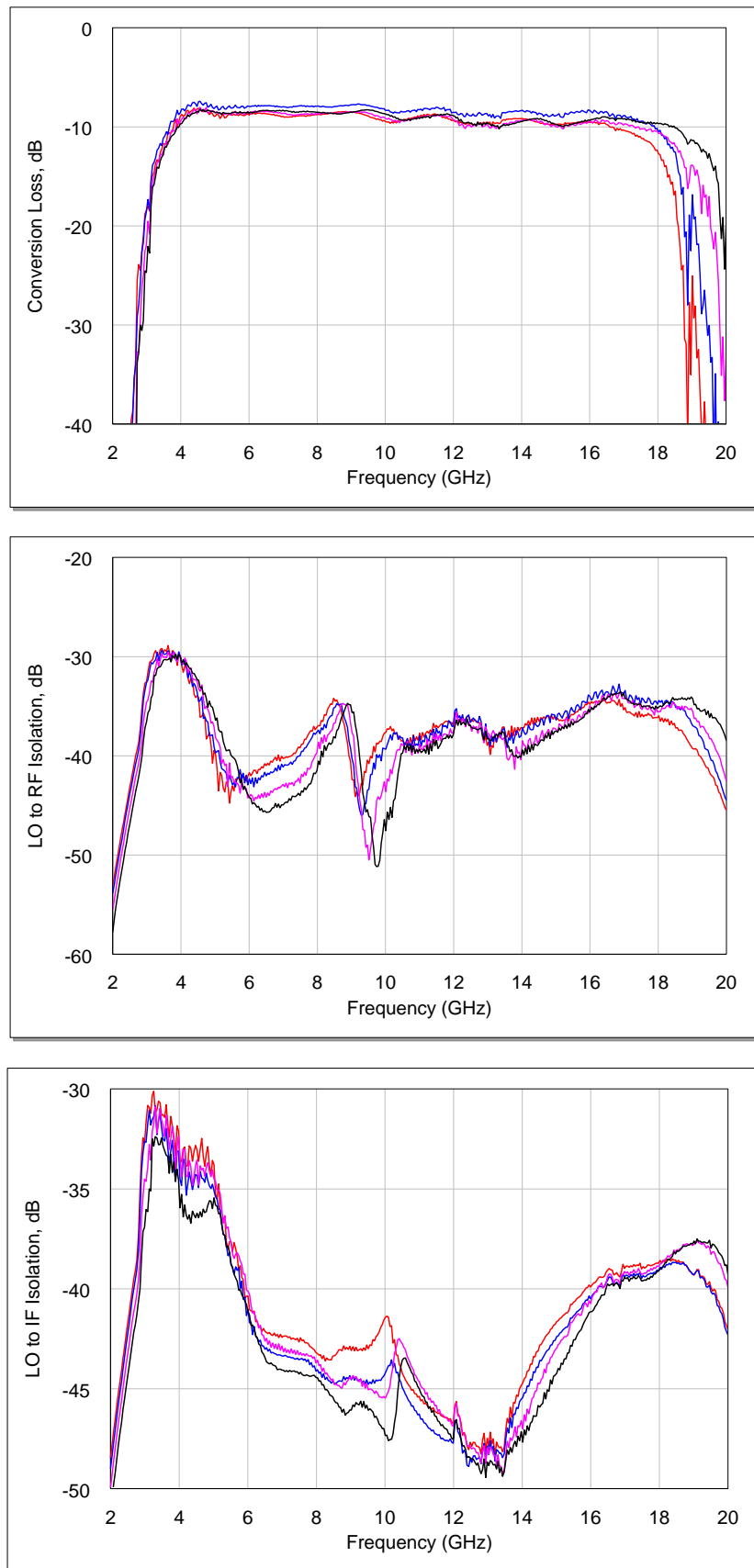


Рисунок 6.10 – Исследование основных параметров смесителя: потери преобразования (Conversion Loss), развязка между каналами LO/RF (LO to RF Isolation) и LO/IF (LO to IF Isolation)

### 6.3 Нанесение диэлектрических покрытий на потенциальный электрод разрядной системы электрогидравлических установок

В основе электрогидравлических технологий лежит эффект, заключающийся в преобразовании электрической энергии в механическую за счет мощного электрического разряда, возбужденного в жидкости [417]. Для получения такого разряда требуется импульс тока с крутизной фронта до  $2 \cdot 10^{11}$  А/с и абсолютными значениями токов до 250 кА, мощностью до 100 МВт и энергией  $10^6$  Дж [418]. Большое значение энергии и быстрое ее выделение за единицы или десятки микросекунд в малом объеме вызывают процесс, аналогичный взрыву химических веществ. В канале разряда осуществляется преобразование электрической энергии в тепловую, в результате чего в нем происходит нагрев вещества до температур  $(10-40) \cdot 10^3$  К и, как следствие, рост давления до  $(1-1,5) \cdot 10^3$  МПа, что приводит к расширению канала с высокой радиальной скоростью и передаче импульсного давления через жидкость к объекту обработки.

Различают несколько стадий развития процесса: формирование токопроводящего канала разряда между электродами; выделение в канале разряда энергии накопителя; заключительная стадия, когда все электрические процессы в канале разряда завершены, газовые продукты под действием остаточных температур расширяются и пульсируют до полного восстановления свойств среды в разрядном промежутке. На рисунке 6.11 показана схема электрогидравлического процесса.

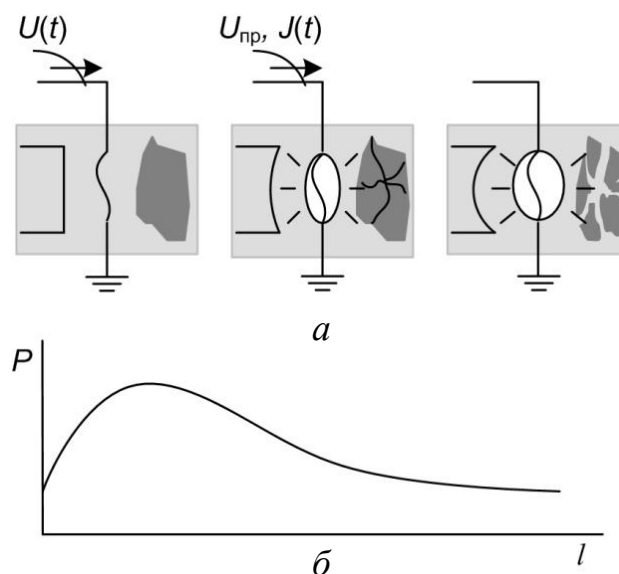


Рисунок 6.11 – Схема электрогидравлического процесса (а) и зависимость изменения давления от расстояния до канала разряда (б)

Для практической реализации электрогидравлического эффекта используются высоковольтные электрические установки, состоящие из узлов, функционально относящихся к зарядному контуру, разрядному контуру, контуру заземления, схеме управления и сигнализации. Структурная схема установки показана на рисунке 6.12. Основные энергетические параметры установки: разрядное напряжение 5–50 кВ; максимальная энергия в импульсе 100 кДж; частота следования импульсов 0,1–2 Гц. Главная проблема, препятствующая внедрению электрогидравлической технологии в производство, связана с получением стабильного электрического разряда в проводящих средах, таких как техническая вода и цементный раствор [419].

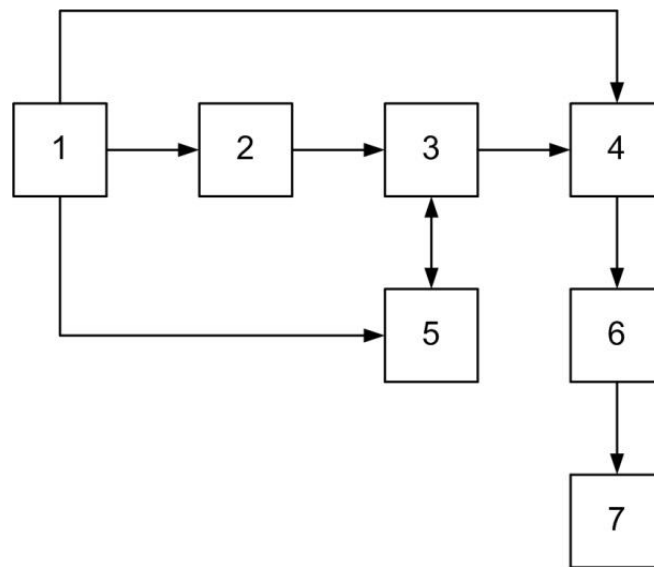


Рисунок 6.12 – Структурная схема установки:

1 – пульт управления; 2 – зарядное устройство;

3 – устройство защитного заземления; 4 – генератор импульсных токов;

5 – коммутатор; 6 – передающая линия; 7 – электродная система

Используемые в настоящее время электрогидравлические установки в основном обеспечивают тепловой механизм пробоя разрядного промежутка. В этом случае за счет токов ионной проводимости происходит разогрев значительной области раствора между электродами. Затем образуется парогазовая среда, в которой формируется канал разряда. При этом большая часть энергии импульса затрачивается на ее образование. Наличие потерь энергии на стадии формирования канала разряда искажает форму импульса, влияет на вероятность пробоя разрядного промежутка и соответственно оказывает отрицательное влияние на эффективность процесса в целом. Для компенсации потерь

приходится увеличивать энергию импульса, что сокращает срок службы электродных систем, в частности из-за разрушения изоляции электродов. Поэтому важной задачей является снижение потерь энергии на стадии формирования канала разряда, что позволяет уменьшить потери энергии импульса и соответственно снизить запасаемую в генераторе энергию. Для уменьшения этого типа потерь энергии используются различные методы инициирования [420]. Но большинство из них усложняет электрическую или технологическую схему установок и не всегда их можно применить в скважинах, бетонных растворах и установках разрушения железобетона.

Известно [421, 422], что уменьшение оголенной части потенциального электрода ведет к сокращению потерь энергии на стадии развития разряда, но вызывает разрушение основной изоляции электрода. Решением этой проблемы могут быть диэлектрические покрытия, нанесенные на потенциальный электрод, например электроизоляционный лак. Однако для получения механически высокопрочного эмалевого покрытия лак необходимо наносить тонкими слоями в несколько приемов. Другим методом решения этой проблемы является нанесение диэлектрического покрытия испарением керамики электронным пучком в форвакууме.

В настоящей работе на потенциальный электрод наносилось покрытие на основе алюмооксидной керамики. Данное вещество отличается высокой твердостью и электроизоляционными свойствами, обладает объёмным удельным электрическим сопротивлением более  $10^{14}$  Ом·см. Износостойкие электроизоляционные покрытия обеспечивают диэлектрические свойства изделий даже в условиях очень сильного абразивного и гидроабразивного износа. Эти особенности позволяют снижать уровень внешней изоляции, а в каких-то случаях использовать электрод без нее, что обеспечивает устранение тройной точки, формирования разрядов по всей площади электрода и локализации разряда на острие. На рисунке 6.13 показано развитие пробоя в разрядном промежутке с электродом без диэлектрического покрытия.

Для определения влияния керамического покрытия на вероятность пробоя была проведена серия опытов в технической воде.

Покрyтия на электроде формировались осаждением паров керамики в форвакуумной области давлений [423–425]. Плотность мощности электронного пучка при испарении керамики составляла  $6 \text{ кВт/см}^2$ , давление в рабочей камере – 8 Па, используемый газ – гелий. Электрод располагался на расстоянии 5 см от испаряемой

электронным пучком керамики, процесс длился 10 мин, температура электрода, выполненного из стали, составляла 900–1000 °С. В результате на электродах были получены покрытия толщиной до 10 мкм.

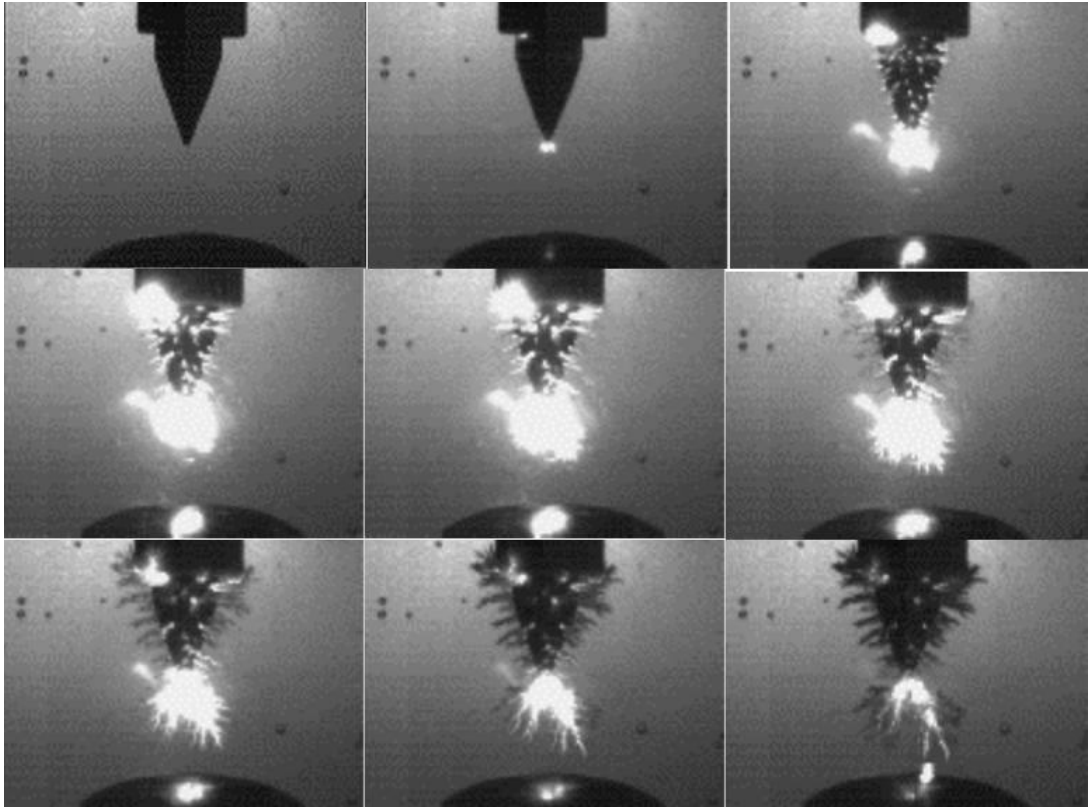


Рисунок 6.13 – Фотографии развития разряда в разрядном промежутке с электродом без керамического покрытия

В качестве источника импульсов применялся генератор импульсных токов с параметрами:  $U_0 = 25\text{--}35$  кВ,  $L = 5\text{--}7$  мкГн,  $C_0 = 0,25$  мкФ. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 6.14 [426, 427].

В экспериментах применялась система электродов «острие – плоскость». Высоковольтный электрод представлял собой металлический стержень диаметром 10 мм, который через проходной изолятор вводился в рабочую камеру. Длина оголенной части потенциального электрода составляла 10 мм. Длина рабочего промежутка между электродами варьировалась в пределах 5–15 мм. Располагалась электродная система в рабочей камере, которая заполнялась технической водой с удельным электрическим сопротивлением  $\rho \approx 1 \cdot 10^3$  Ом·см. Экспериментальные данные приведены в таблице 6.3, осциллограммы напряжения и тока – на рисунках 6.15, 6.16.

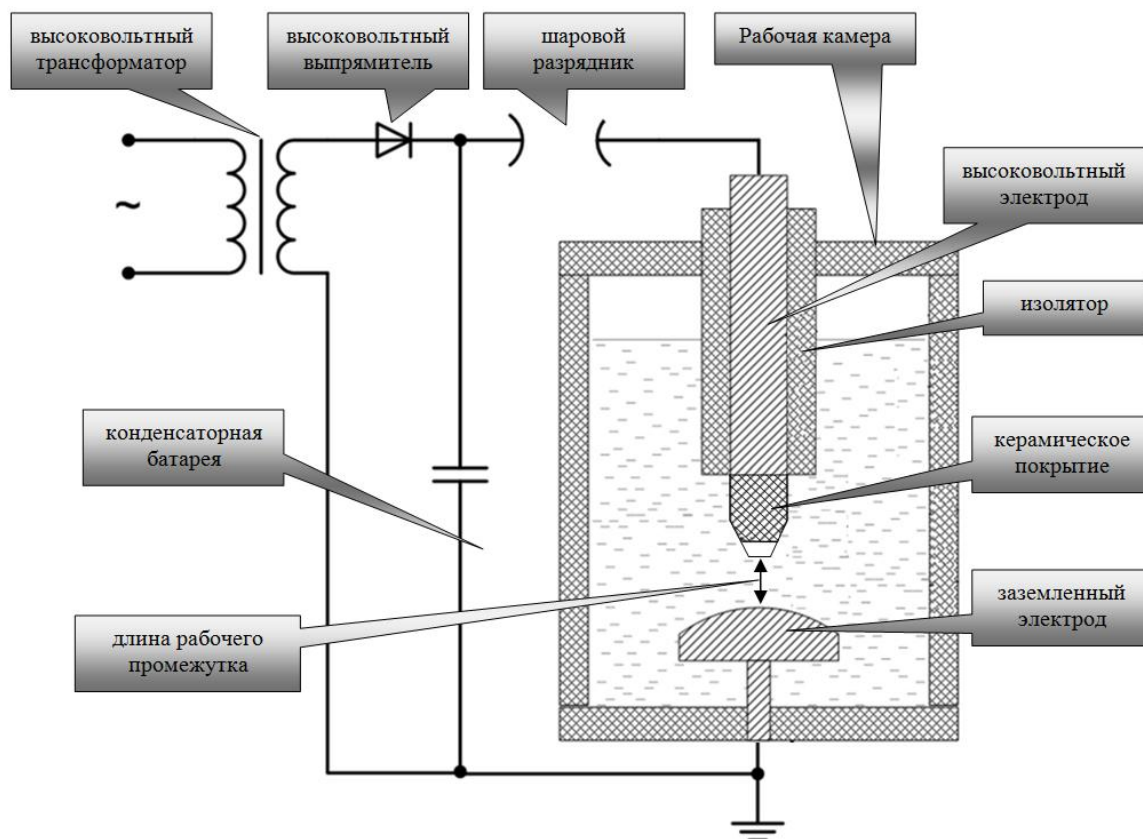


Рисунок 6.14 – Схема экспериментальной установки для определения влияния керамического покрытия на ресурс и параметры электрода

Таблица 6.3 – Зависимость длительности развития разряда от длины рабочего промежутка для разных электродов (с покрытием и без)

Длина рабочего промежутка $l_{рп}$ , мм	5	10	15	Вид электродной системы
Длительность развития разряда $t_{л}$ , мкс	20,3	27,8	35,2	Без керамического напыления
	9,4	12,4	17,3	С керамическим напылением

Анализ полученных результатов показал, что нанесенное на потенциальный электрод покрытие на основе керамики приводит к увеличению вероятности пробоя промежутка и уменьшению времени образования лидеров (слабо светящегося разряда, инициирующего основной разряд) по сравнению с обычной конструкцией высоковольтного электрода. Эти данные подтверждаются осциллограммами напряжения и тока (см. рисунки 6.15 и 6.16). Из осциллограмм видно, что время запаздывания разряда уменьшается до 60 %, что объясняется наличием дополнительного механизма развития перегревной неустойчивости.



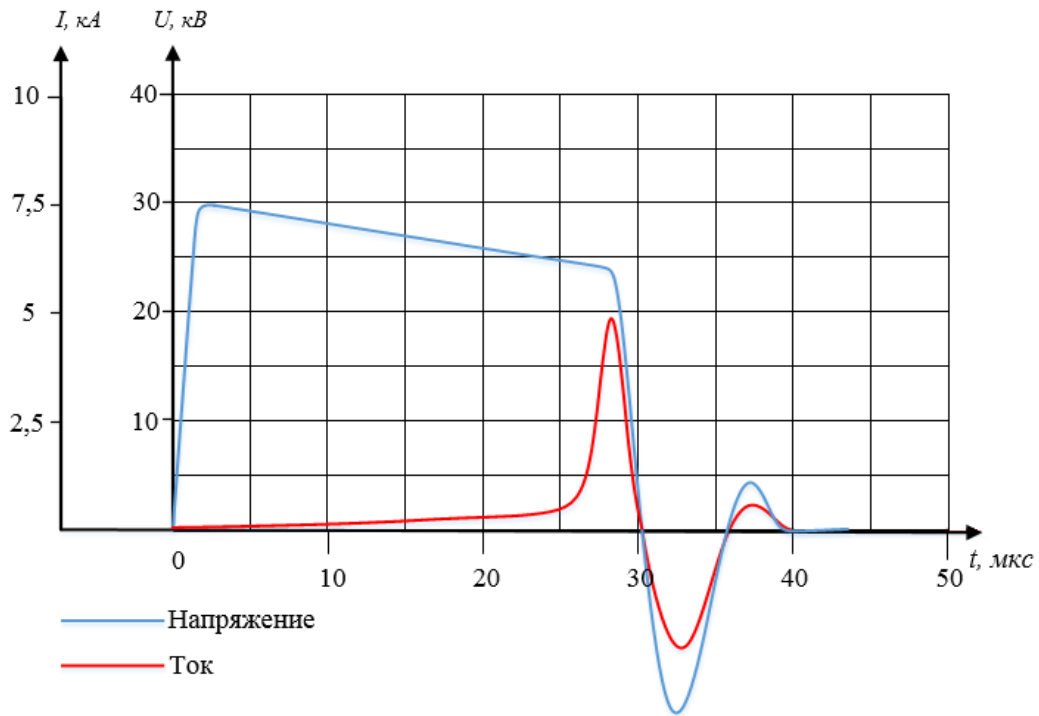


Рисунок 6.15 – Осциллограммы напряжения и тока разряда в воде с использованием потенциального электрода без керамического покрытия

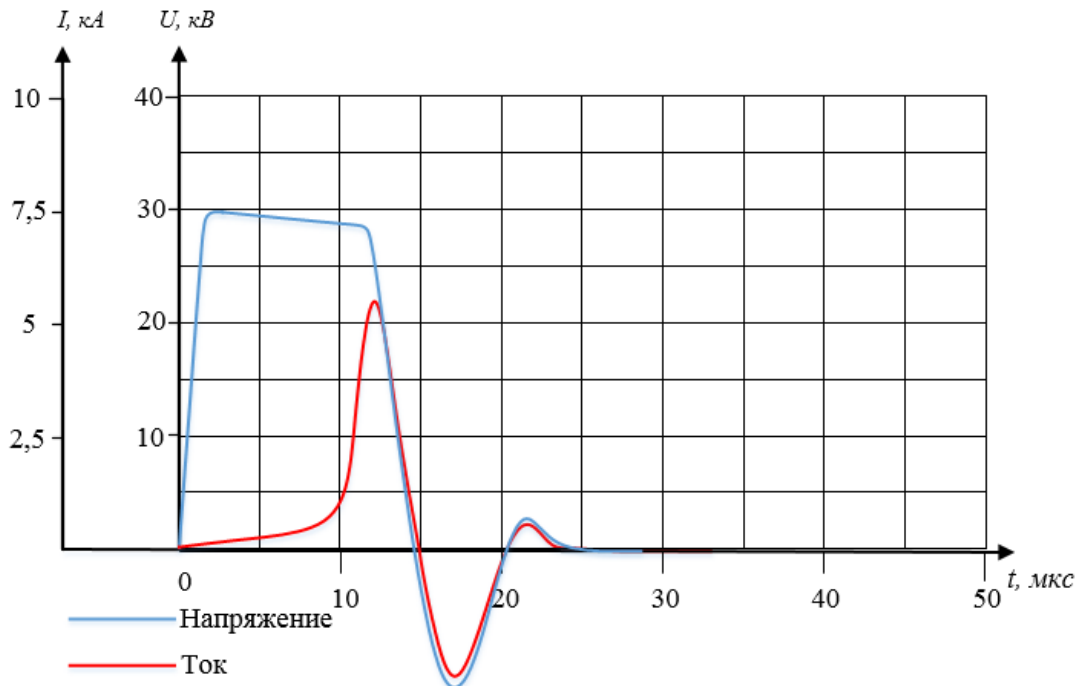


Рисунок 6.16 – Осциллограммы напряжения и тока разряда в воде с использованием потенциального электрода с керамическим покрытием

Для более детального изучения процесса формирования канала разряда между электродами с покрытием были проведены дополнительные оптические исследования. Сравнивая статические фотографии электрического разряда (рисунок 6.17) электродной

системы с покрытием и обычной электродной системы острие – плоскость (см. рисунок 6.13), можно отметить, что разряд начинает свое развитие с острия в рабочий промежуток, а не с поверхности электрода или «тройной» точки. Длительность долидерной стадии определяется временем создания перегретой неустойчивости. Применяемое покрытие приводит к уменьшению этого времени и соответственно к уменьшению потерь энергии на долидерной стадии и увеличению напряжения в разрядном промежутке при разрядке емкостного накопителя.

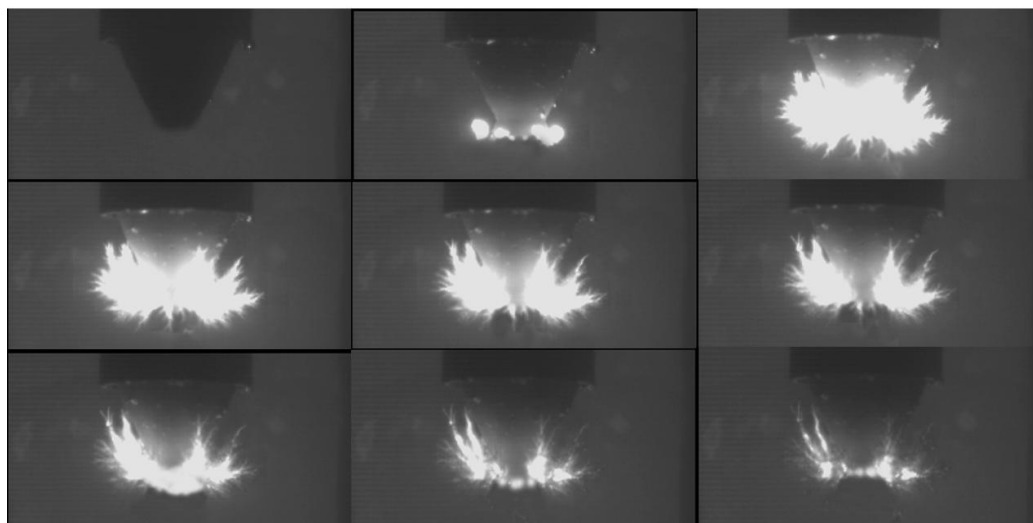


Рисунок 6.17 – Статические фотографии электрического разряда электродной системы с покрытием на основе керамики

Повышение данного напряжения должно приводить к увеличению скорости прорастания лидеров [421]. Все эти составляющие в совокупности обеспечивают общее снижение потерь и повышение надежности и ресурса изоляции потенциального электрода. После проведения десятков экспериментов не было замечено снижение вероятности пробоя межэлектродного промежутка и увеличение времени формирования и развития разряда.

Результаты проведенных экспериментов показали, что использование керамического покрытия на потенциальном электроде обеспечивает увеличение вероятности пробоя промежутка. Установлено, что время запаздывания разряда уменьшается почти на 60 %, а электрод с нанесенным на него керамическим покрытием менее восприимчив к ударному разрушению и эрозии. Предлагаемый способ нанесения покрытия способствует созданию надежной системы электродов для установок, принцип действия которых основан на электрическом импульсе.

## 6.4 Выводы

1. В форвакуумной области давлений электронно-лучевое нанесение покрытий на основе бора на поверхность межэлектродного изолятора электрореактивного (микрокатодного) плазменного дугового двигателя позволяет многократно (в 6–17 раз) увеличить время безаварийной работы двигателя и значительно снизить минимальный критичный уровень тяги.

2. Сохранение характеристик монолитных интегральных схем СВЧ-диапазона после нанесения покрытий на основе алюмонитридной и алюмооксидной керамики свидетельствует о возможности применения таких покрытий в качестве изолирующих материалов для этих устройств.

3. Покрытие на основе алюмооксидной керамики, нанесенное электронно-лучевым испарением на торец потенциального электрода разрядной системы электрогидравлической установки, увеличивает вероятность инициирования разряда, снижает на 60 % время запаздывания развития разряда, а также делает потенциальный электрод менее восприимчивым к ударному разрушению и эрозии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для достижения целей и решения задач исследований осуществлена модернизация электронно-лучевого и диагностического оборудования, а именно:

– в форвакуумном плазменном источнике непрерывного пучка электронов на основе разряда с полым катодом при ускоряющем напряжении 20 кВ достигнута мощность пучка 9 кВт при плотности мощности до 50 кВт/см<sup>2</sup>. Энергетические параметры электронного пучка являются достаточными для реализации в области повышенных давлений форвакуумного диапазона процессов электронно-лучевого плавления и испарения высокотемпературных диэлектрических материалов, включая керамики и кристаллический бор. Они также обеспечивают возможность проведения исследований в широком диапазоне изменения параметров электронного пучка для определения оптимальных условий электронно-лучевого воздействия на диэлектрические материалы;

– создан обращенный времяпролетный масс-спектрометр для измерения ионного состава разрядной и пучковой плазмы, особенностью которого является отбор и ускорение ионов из плазмы, находящейся под потенциалом, близким к потенциалу земли. Спектрометр обеспечивает возможность мониторинга временной эволюции масс-зарядового состава ионов с временным разрешением микросекундного уровня и его целесообразно использовать в качестве обзорного для определения всех типов ионов плазмы;

– проведена модернизация конструкции стандартного квадрупольного анализатора остаточной газовой атмосферы типа RGA, заключающаяся в замене собственного ионизатора устройства на трехэлектродную одноапертурную систему извлечения ионов из плазмы и формирования ионного потока в рабочий объем анализатора. Это обуславливает возможность измерения масс-зарядового состава плазмы непосредственно в области ее генерации. Оптимизация потенциалов электродов анализатора обеспечила достижение чувствительности и разрешения прибора, достаточных для исследования плазмы, генерируемой электронным пучком в форвакуумной области давлений.

2. Показано, что при электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумном диапазоне давлений в области транспортировки электронного пучка

генерируется многокомпонентная плазма, включающая ионы рабочего газа, ионы остаточной газовой атмосферы, а также ионы испаряемого металла. Концентрация пучковой плазмы пропорционально возрастает с повышением давления рабочего газа, а также с увеличением тока и энергии электронного пучка. При этом долевое содержание газовых ионов в плазме определяется давлением и родом используемого рабочего газа, а фракция ионов металла – параметрами электронного пучка. Зависимость температуры электронов с повышением доли металлического компонента ионов в пучковой плазме имеет немонотонный характер. Такая зависимость может быть связана, с одной стороны, с повышением энерговклада электронного пучка в плазму, с другой – со снижением потерь на ионизацию из-за присутствия атомов металла с более низким потенциалом ионизации.

3. Установлено, что в процессе взаимодействия электронного пучка с непроводящей керамической поверхностью повышение давления газа, приводящее к росту концентрации пучковой плазмы, обеспечивает эффективную нейтрализацию отрицательного заряда, вносимого электронным пучком на поверхность керамики, и соответственно снижает максимальное абсолютное значение отрицательного потенциала ее поверхности. Так, при энергии электронного пучка 10 кэВ повышение давления от 2,5 до 10 Па приводит к снижению абсолютного значения отрицательного потенциала поверхности от нескольких киловольт до ста вольт. При этом распределение потенциала по поверхности мишени становится более однородным. Вместе с тем, при электронно-лучевом нагреве керамики в форвакуумной области давлений на начальных этапах роста температуры керамического образца вклад теплопроводности осточного газа в тепловом баланс процесса соизмерим с тепловым излучением. В этих условиях реализуется возможность управления скоростью нагрева керамики в результате изменения давления и рода газа.

4. Выявлено, что в форвакуумном диапазоне давлений оптимальная для электронно-лучевого испарения диэлектрика плотность мощности электронного пучка составляет в зависимости от испаряемого материала 1–30 кВт/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности мощности электронного пучка выше оптимальных значений приводит к взрывному вскипанию материала мишени и загрязнению потока испаряемого материала капельной фракцией, а снижение плотности мощности уменьшает скорость процесса.

По своему составу диэлектрические покрытия соответствуют испаренному образцу, а толщина покрытий может достигать несколько микрон.

5. Установлено, что при плотности мощности электронного пучка, оптимальной для электронно-лучевого испарения керамик на основе оксида алюминия ( $1-10 \text{ кВт/см}^2$ ), максимальная скорость испарения составляет  $5 \text{ г/ч}$ , а скорость нанесения покрытий – около  $0,5 \text{ мкм/мин}$ . Нанесение на металлическую основу покрытий электронно-лучевым испарением алюмооксидной керамики приводит к уменьшению шероховатости поверхности в  $1,5-2,0$  раза, увеличению микротвердости, кратному повышению тепло- и электроизоляционных свойств, а также коррозионной стойкости. При этом покрытия, полученные при испарении мишени из алюмооксидной керамики с наименьшим количеством присадок, имеют более высокие значения модуля Юнга и микротвердости, однако обладают повышенной шероховатостью.

6. Показано, что многослойные покрытия, получаемые в результате последовательного электронно-лучевого испарения алюмооксидной и алюмонитридной керамик, способны обеспечивать необходимую теплопроводность при сохранении электроизоляционных свойств. При этом выявлено, что для большего теплоизоляционного эффекта вместо увеличения количества слоев целесообразно повышать толщину каждого слоя с сохранением целостности, адгезии и взаимного примыкания соседних слоев.

7. Установлено, что при электронно-лучевом испарении борсодержащих мишеней в форвакуумной области давлений во избежание термоупругих разрушений мишени, начиная с температуры  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , темп ее повышения не должен превышать  $20 \text{ }^\circ\text{C/с}$ . При оптимальной плотности мощности электронного пучка  $10-20 \text{ кВт/см}^2$  для мишени из чистого бора (В) и  $20-30 \text{ кВт/см}^2$  для нитрида бора (ВN) скорость электронно-лучевого испарения В и ВN достигает  $3,2 \text{ г/ч}$  и  $2,4 \text{ г/ч}$  соответственно. При испарении мишени из нитрида бора доля азотсодержащих ионов в плазме выше, чем в случае испарения чистого бора в атмосфере азота. В материале покрытия при испарении нитрида бора присутствует азот, что делает возможным синтез бинарных высокотемпературных покрытий, таких как ВN. Нанесенные покрытия увеличивают микротвердость поверхности до  $4-16 \text{ ГПа}$ . Наиболее значительное повышение микротвердости наблюдается у покрытий, полученных в результате электронно-лучевого испарения как бора, так и нитрида бора в атмосфере азота.

8. Показано, что в форвакуумном диапазоне давлений при электронно-лучевом азотировании технически чистого титана происходит практически линейный рост доли ионов атомарного азота в пучковой плазме с повышением давления азота и увеличением тока электронного пучка. С повышением ускоряющего напряжения от 500 до 1000 В количество ионов атомарного азота в плазме резко уменьшается. С повышением температуры азотируемой поверхности наблюдается увеличение протяженности так называемого compound layer и доли содержания азота как в приповерхностном слое, так и в глубине образца. Возрастает также доля фазы нитрида титана с кубической решёткой, что способствует кратному увеличению твердости поверхности и значительному снижению скорости износа. В результате электронно-лучевого азотирования в форвакуумной области давлений значения микротвердости образцов достигают 13 ГПа и не уступают значениям, получаемым в процессе электронно-лучевого азотирования технически чистого титана при более низких давлениях. Однако следует отметить, что в форвакуумном диапазоне давлений такие значения микротвердости были достигнуты за более короткий временной промежуток азотирования – порядка 1 ч. Сокращение времени азотирования, по-видимому, связано с генерацией более плотной плазмы с повышенным содержанием атомарного азота.

9. Представлено несколько примеров возможных применений многофункциональных покрытий, полученных в результате электронно-лучевого испарения диэлектрических мишеней в форвакуумной области давлений. Борсодержащее покрытие на поверхности межэлектродного изолятора электрореактивного (микрокатодного) плазменного дугового двигателя позволяет многократно (в 17 раз) увеличить время его безаварийной работы и значительно снизить минимальный критичный уровень тяги. Покрытия из алюмооксидной и алюмонитридной керамики на поверхности монолитных интегральных схем СВЧ-диапазона могут быть использованы в качестве изолирующих и теплопроводящих, так как они не влияют на характеристики этих устройств. Покрытие из алюмооксидной керамики, нанесенное на торец потенциального электрода разрядной системы электрогидравлической установки, увеличивает вероятность инициирования разряда, снижает приблизительно на 60 % время запаздывания развития разряда, а также делает потенциальный электрод менее восприимчивым к ударному разрушению и эрозии.

Результаты диссертационной работы представлены в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук [308, 311, 313, 319, 320, 328, 334, 336, 337, 341, 346, 347, 349, 350, 351, 353–355, 360, 362, 363, 373–375, 381, 382, 386, 387, 390–393, 414, 424, 452] , а также в трудах международных и российских симпозиумов и конференций [307, 309, 310, 312, 314–316, 321, 327, 369, 380, 383–385, 388, 389, 401, 405, 415, 416, 423, 426, 427].

Совокупность изложенных в диссертационной работе результатов исследований, научно обоснованных технических и технологических решений может быть квалифицирована как решение важной проблемы создания основ технологии получения многофункциональных диэлектрических покрытий в результате электронно-лучевого испарения высокотемпературных диэлектрических материалов.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить научного консультанта д-ра техн. наук Ефима Михайловича Окса, а также д-ра техн. наук Виктора Алексеевича Бурдовицина, канд. техн. наук Андрея Владимировича Тюнькова, канд. физ.-мат. наук Дениса Борисовича Золотухина и других сотрудников лаборатории плазменной электроники кафедры физики ТУСУРа за помощь в проведении исследований и участие в обсуждении результатов.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Данилин В.С. Магнетронные распылительные системы / В.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
2. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления / А.И. Кузьмичев. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
3. Берлин Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
4. Духопельников Д.В. Магнетронный разряд с жидкофазным катодом / Д.В. Духопельников, В.С. Булычев, Е.В. Воробьев // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2018. – № 1(76).
5. Thornton J.A. Sputter deposition processes / J.A. Thornton, J.E. Greene // Handbook of deposition technologies for films and coatings / ed. R.F. Bunslmh. – 2 ed. – USA: Noyes Publications, 1992. – P. 249–319.
6. Waits R.K. Planar magnetron sputtering / R.K. Waits // J. Vac. Sci. Technol. – 1978. – Vol. 15, No 2. – P. 179–187.
7. Kelly P.J. Magnetron sputtering: a review of developments and application / P.J. Kelly, R.D. Arnell // Vacuum. – Elsevier Science SA. – 2000. – Vol. 56. – P. 159–172.
8. A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes / P.J. Kelly [et al.] // Surface and coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 952–956.
9. Дермель И.В. Особенности магнетронного распыления металлов в присутствии реактивных газов / И.В. Дермель, К.А. Шашкеев // Труды ВИАМ. – 2017. – № 11 (59).
10. Берлин Е.Б. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.Б. Берлин, Л.А. Сейдман – М.: Техносфера, 2014. – 256 с.
11. Исследование состава, оптических свойств покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления / Е.С. Киселева [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №.12. – С. 21–25.
12. Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда / А. А. Гончаров [и др.] // Журнал технической физики. – 2014.– Т. 84, вып. 6. – С. 98–106.

13. Бе́лянин А.Ф. Конструкции магнетронных распылительных систем (Обзор) / А.Ф. Бе́лянин // Техника средств связи. Сер. ТПО. – 1992. – Вып. 1-2. – С. 6–27 ; Бе́лянин А.Ф., Пащенко П.В. Конструирование магнетронных распылительных систем, используемых для производства ГНС и устройств функциональной микроэлектроники // Там же. С. 28–47 ; Бесоногов В.В. Житковский В.Д., Пащенко П.В., Елисеев А.Ю. Конструкции магнетронов для распыления металлов // Там же. – С. 48–51.
14. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий / И.В. Свадковский ; под ред. А.П. Достанко. – Минск, 2002. – 242 с.
15. Марченко В.А. Процессы на поверхности мишени при реактивном распылении ванадия в Ar-O<sub>2</sub> средах / В.А. Марченко // Известия РАН. Сер. физическая. – 2009. – Т. 73, № 7. – С. 920–923.
16. Anders A. Physics of arcing, and implications to sputter deposition / A. Anders // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 502. – P. 22–28.
17. Musil J. Discharge in dual magnetron sputtering system / J. Musil, P. Baroch // IEEE transactions on plasma science. – 2005. – Vol. 33, No 2. – P. 338–339.
18. Effect of thickness on optical and microwave dielectric properties of Hydroxyapatite films deposited by RF magnetron sputtering / A. Das [et al.] // Journal of alloys and compounds. – Vol. 739. – P. 729–736.
19. Pulsed magnetron sputter technology / S. Schiller [et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1993. – Vol. 61. – P. 331–337.
20. Сегнетоэлектрические свойства пленок танталата стронция-висмута, нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления / Д.Э. Окоджи [и др.] // ПФМТ. – 2018. – № 1(34). – С. 33–37.
21. Fujishima A. TiO<sub>2</sub> photoelectrochemistry and photocatalysis / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – Vol. 37. – P. 238.
22. Sellers J. Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD / J. Sellers // Surface and Coatings Technol. – Elsevier Science SA. – 1998. – Vol. 98. – P. 1245–1250.
23. Pasadowski W.M. Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter / W.M. Pasadowski, A. Wiatrowski, J. Dora // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516(14). – P. 4478–4482.

24. Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron / A. Vizir [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2014. – Vol. 85. – P. 02C302.
25. Boron ion source based on planar magnetron discharge in self-sputtering mode / V.I. Gushenets [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2010. – Vol. 81. – P. 02B303.
26. Generation of boron ion beams by vacuum arc and planar magnetron ion sources / A. Bugaev [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 2019. – Vol. 90. – P. 103302.
27. Anders André. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R- HiPIMS) / André Anders // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 171101.
28. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
29. Вакуумные дуги / под ред. Джю Лафферти. – М.: Мир, 1982.
30. Месяц Г.А. Эктон – лавина электронов из металла / Г.А. Месяц // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 6. – С. 601–626.
31. The physics and technology of ion sources / ed. by I.G. Brown. – New York: John Wiley, 1989.
32. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга / Г.А. Месяц. – М.: Наука, 2000. – 424 с.
33. Проскуровский Д.И. Эмиссионная электроника: учеб. пособие / Д.И. Проскуровский. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск: Том. гос. ун-т, 2010. – 287 с.
34. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
35. Барвинок В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.
36. Разработка и исследование многослойно-композиционных покрытий с нанодисперсной структурой, осаждаемых на режущие инструменты при использовании ассистированных катодно-вакуумно-дуговых процессов / Ю.В. Максимов [и др.] // Известия МГТУ. – 2013. – № 1 (15).
37. Технологическое использование вакуумно-дугового разряда / В.П. Валуев [и др.] // Инструмент и технологии. – 2011. – № 31, вып. 1. – С. 16–27.

38. Гаврилов Н.В. Технологические источники широких пучков газовых ионов на основе дугового и тлеющего разрядов в магнитном поле: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.13 / Н.В. Гаврилов. – Екатеринбург, 1999. – 39 с.

39. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые плазменные источники (испарители) / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев // Материалы XI междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России» (Москва). – 2005. – С. 566–587.

40. Voxman R.L. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / R.L. Voxman, D.M. Sanders : ed. P.J. Martin. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1995.

41. Vacuum arc ion and plasma source Raduga 5 for materials treatment / A.I. Ryabchikov [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 1998. – Vol. 69. – P. 810–813.

42. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование / И.И. Аксенов [и др.]. – Киев: Наукова думка, 2011. – 724 с.

43. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition / ed. Andre Anders. – John Wiley & Sons, Inc., NY / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto, USA, 2000. – 736 p. ; Mattox D.M. The History of Vacuum Coating Technology / D.M. Mattox. – Albuquerque, NM, USA, 2002. – 48 p.

44. Нанокристаллические покрытия, получаемые вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием: синтез, структура, характеристики / Н.Н. Коваль [и др.] // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2011. – № 3. – С. 77–80.

45. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – P. 430–434.

46. Хороших В.М. Пространственное распределение потоков частиц в стационарном дуговом разряде низкого давления / В.М. Хороших, М.Г. Холомеев // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1–2. – С. 24–27.

47. Удрис Я.Я. Разбрызгивание капель катодным пятном ртутной дуги / Я.Я. Удрис // Исследование в области электрического разряда в газах. – М.-Л.: ГЭИ, 1958. – С. 107–128.

48. Васильевский В.В. Нанесение тонких пленок вакуумно-дуговым методом: метод. указания по проведению лабораторных работ по дисциплинам «Материаловедение тонких пленок» и «Технология материалов и изделий электронной

техники» / В.В. Васильевский, Е.К. Куломзин, Б.А. Лапшинов. – М.: Московский гос. ин-т электроники и математики, 2006. – 18 с.

49. Storer J. Transport of vacuum arc plasma through straight and curved magnetic ducts / J. Storer, J.E. Galvin, I.G. Brown // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 66, No 11. – P. 5245–5250.

50. Pat. 5.433.836 US. Arc source macroparticle filter / P.J. Martin, R.P. Netterfield, T.J. Kinder. – Opub. 18.07.1995.

51. Anders A. Transport of vacuum arc plasmas through magnetic macroparticle filters / A. Anders, S. Anders, I. Brown // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1995. – Vol. 4. – P. 1–12.

52. Formation of Vacuum-Arc Plasma Flows in Optically Opaque Plasma-Guides of The Shutter Type / I.B. Stepanov [et al.] // *Proceedings of 5th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – Tomsk, 2000. – P. 198–203.

53. Степанов И.Б. Оптически непрозрачные системы жалюзийного типа для очистки плазмы вакуумно-дугового разряда от микрокапельной фракции / И.Б. Степанов // *Известия вузов. Физика*. – 2007. – № 10/3. – С. 16–24.

54. Аксёнов И.И. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор / И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2007. – № 2 (90). – С. 190–202.

55. Voxman R.L. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control / R.L. Voxman, S. Goldsmith // *Surf. Coas. Technol.* – 1992. – Vol. 52. – P. 39–50.

56. Comparison of filtered high current pulsed arc deposition (U-HCA) with conventional vacuum arc methods / T. Witke [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 126. – P. 81–88.

57. Leng Y.X. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 420–421. – P. 408.

58. Луценко А.Н. Промышленные технологические процессы ионной обработки поверхности / А.Н. Луценко, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский // *Авиационные материалы и технологии*. – 2005. – № 1.

59. Nanocomposite Ti–Si–N, Zr–Si–N, Ti–Al–Si–N, Ti–Al–V–Si–N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition / P.J. Martin [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 2228–2235.
60. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability / A. Flink [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 1535–1542.
61. Tsyganov I. [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 174–175. – P. 591.
62. Брус В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д. // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 8. – С. 110.
63. Бобров Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование) / Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интермет, 2004. – 624 с.
64. Electrochromic properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown by thermionic vacuum arc method / Erbil Şilik [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 640. – P. 27–32.
65. Bendavid A., Martin P. J., Jamting A., and Takikawa H. // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 6. – P. 355–356.
66. Yordanov R., Boyadjiev S., Georgieva V. // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2014. – Vol. 9, No 2. – P. 467.
67. Dannenberg R., Greene P. // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 360. – P. 122.
68. Characteristics of a Pulsed Vacuum Arc Discharge with Pure Boron Cathode / V. Gushenets [et al.] // *28th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (ISDEIV)*. – 2018.
69. Gushenets Vasily I. A pulsed vacuum arc ion source with a pure boron cathode / Vasily I. Gushenets, Efim M. Oks, Alexey S. Bugaev // *AIP Conference Proceedings*. – 2011. – P. 090006.
70. Generation of Boron Ions for Beam and Plasma Technologies / A.S. Bugaev [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol. 62. – P. 1117–1122.
71. Generation of boron ion beams by vacuum arc and planar magnetron ion sources / A. Bugaev [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 2019. – Vol. 90. – P. 103302.
72. Powell C.F. *Vapor Deposition* / C.F. Powell, J.H. Oxley, Jr. J. M. Blocher. – New York: Wiley, 1967.

73. Low Pressure Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment // Crystec Technology Trading GmbH.

74. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future / Yasaman Hamedani [et al.]. – 2015.

75. Handbook of thin-film deposition process and techniques / ed. by K.K. Schuegraf. – Noyes Publications, 1988. – P. 413.

76. Обижаев Д.Ю. Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Ю. Обижаев. – М., 2007. – 22 с.

77. Archer N.J. Ceramic Surfaces and Surface Treatments / N.J. Archer : eds. R. Morell, M.G. Nicolas // Brit. Ceram. Proc. – 1984. – No 34. – P. 187–194.

78. CVD-processes by hollow cathode glow discharge / A. Hellmich [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1998. – Vol. 98. – P. 1541–1546.

79. Jun Xie Thermal stability of ultrathin amorphous carbon films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition and filtered cathodic vacuum arc / Jun Xie & Kyriakos Komvopoulos // Philosophical Magazine. – 2017. – Vol. 97, No 11. – P. 820–832.

80. High rate PECVD of a-Si alloys on large areas / S. Röhlecke [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1995. – V. 74/75. – P. 259–263.

81. Животов В.К. Плазмохимические процессы в СВЧ-разряде / В.К. Животов, В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – С. 200–246.

82. Иванов А.А. Электронные пучки в плазмохимии / А.А. Иванов, В.Г. Лейман. – С. 176–221.

83. Laser annealing effect of SiC films prepared by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) / N.I. Cho [et al.] // Thin Solid Films. – 2002, 22 April. – Vol. 409, Iss. 1. – P. 1–7.

84. Broadband low-reflectivity coating for semiconductor power lasers by ion-beam and PECVD deposition / E. Marclay [et al.] // Applied Surface Science. – 1989, December. – Vol. 43, Iss. 1–4. – P. 43–46.

85. Тюкавкин А.В. Торможение электронных пучков в газовых средах / А.В. Тюкавкин // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2000. – № 2.

86. Пат. RU 2211258 С2. Способ нанесения вакуумных покрытий в отверстиях / Анкудинов С.Н., Дмитриев А.Л., Черепанов Л.Н. – Опубл. 27.08.2003 ; заявка № 2001107391/02 от 20.03.2001.

87. Vasilieva T. Factors responsible for biomaterials modification in the electron-beam plasma / T. Vasilieva, S. Lysenko // J. Phys.: Conf. Ser. – 2007. – Vol. 63, Iss. 1. – P. 012033.

88. Injection of high-current relativistic electron beams into plasma and gas / G. Wallis [et al.] // Sov. Phys. Usp. – 1975. – Vol. 17. – P. 492–506.

89. Steel 45 surface modification by a combined electron–ion-plasma method / Y.F. Ivanov [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2015. – Vol. 19, No 1. – P. 29–36.

90. Generation of pulsed direct-current plasma above 100 torr for large area diamond deposition / W.-S. Lee [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 2220–2224 ; Improving the wear and corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD / F. Movassagh-Alanagh [et al.] // Wear. – 2017. – Vol. 390. – P. 93–103.

91. Обижаев Д.Ю. Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Ю. Обижаев. – М., 2007. – 22 с.

92. Handbook of thin-film deposition process and techniques / ed. K.K. Schuegraf. – Noyes Publications, 1988. – P. 413.

93. Oxidation stages of aluminium nitride thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) / N. Azema [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 1991. – Vol. 8, Iss. 5. – P. 291–298.

94. Chryssou C.E. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (ТМАО) as the Al precursor / C.E. Chryssou, C.W. Pitt // Appl. Phys. – 1997. – Vol. A 65. – P. 469–475.

95. Vasilieva T.M. Production of bioactive compounds and materials on the basis of processes stimulated by beam-plasma action on the substance / T.M. Vasilieva // Proceedings of the VIII International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (September 10–15, 2018. Ivanovo, Russia). – Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2018. – 168 p.



96. Martinu L. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings / L. Martinu, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha. – 2010. – Peter M. Martin. Published by Elsevier Inc.
97. Кривобоков В.П. Плазменные покрытия (методы и оборудование): учеб. пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 104 с.
98. Kaiyun Jiang. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films: Relation between Structural Evolution, Mechanical Properties, and Stability: Materials Chemistry Dissertation / Jiang Kaiyun. – 2011. – No 14.
99. Подсвиров О.А. [и др.] // Поверхность. – 2010. – № 3. – С. 81.
100. Batanov G.M. [et al.] // J. Nanophoton. – 2016. – Vol. 10, No 1. – P. 012520.
101. Probe diagnostic development for electron beam produced plasmas / D.D. Blackwell [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 2001. – Vol. A 19, No 4.
102. Generation of electron-beam produced plasmas and applications to surface modification / D. Leonhardt [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177–178. – P. 682–687.
103. On the extraction of positive and negative ions from electron-beam-generated plasmas / S.G. Walton [et al.] // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83, No 4.
104. Форвакуумные плазменные источники электронов / В.А. Бурдовицин [и др.]. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2014. – 288 с.
105. Пячин С.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие / С.А. Пячин, М.А. Пугачевский. – Хабаровск, 2013. – 38 с.
106. Дьяченко О.В. Технологические режимы лазерной обработки и их влияние на физико-механические свойства покрытий системы Fe-Cr-B-Si / О.В. Дьяченко // Наука и техника. – 2014. – № 2.
107. Шиганов И.Н. Технологические процессы лазерной обработки / И.Н. Шиганов, А.Г. Григорьянц, А.И. Мисюров. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008.
108. Бирюков В.П. Лазерные системы для упрочнения, наплавки деталей и точного раскроя листового материала / В.П. Бирюков, А.В. Дозоров // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2006. – № 1. – С. 60–66.

109. Ion J.C. Laser processing of engineering materials: Principles, procedure and industrial application / J.C. Ion. – Burlington: Elsevier Butterworth–Heinemann, 2005. – 576 p.
110. Thivillon L. Industrial technology of laser assisted direct metal deposition / L. Thivillon, Ph. Bertrand, I. Smurov // International Thermal Spraying Conference (ITSC-2008), Maastricht, 2008, 2–4 June.
111. Высокотемпературные сверхпроводящие пленки на фасетированных монокристаллических нитях / М.Л. Чухаркин [и др.] // Журнал радиоэлектроники. – 2013. – № 2.
112. Физические основы технологии создания высокотемпературных сверхпроводящих проводов третьего поколения на кварцевых подложках / Н.В. Порохов [и др.] // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2015. – № 2.
113. Лазерная абляция монокристаллического кремния под действием импульсно-частотного излучения волоконного лазера / В.П. Вейко [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – № 3.
114. Mechanical properties up to 1900 K of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics grown by the laser floating zone method / M.C. Mesa [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34, No 9. – P. 2081–2087.
115.  $\text{ZrO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$  eutectic plates produced by laser zone melting [Electronic resource] / A. Larrea [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22, No 2. – P. 191–198. – Mode of access: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)).
116. Импульсное лазерное напыление твердого углеродного покрытия при атмосферном давлении / Т.В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 3. – С. 189–191 [Quantum Electron., 33:3 (2003), 189–191].
117. Лазерное наноструктурирование материалов: методы реализации и диагностики: учеб. пособие / С.М. Аракелян [и др.]. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 140 с.
118. Физико-химические свойства наноразмерных оксидных покрытий, получаемых на сплаве циркония высокоскоростным лазерным синтезом / И.О. Башкова [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. – № 1.

119. Petitbon A. Laser Surface Treatment of Ceramic Coatings / A. Petitbon, D. Guignot // *Materials Science and Engineering*. – 1989. Vol. A 121. – P. 545–548.
120. Underwater cladding with laser beam and plasma arc welding / R.A. White [et al.] // *Welding J*. – 1997. – No 1. – P. 57–61.
121. Raid A. Ismail. Preparation and characterization of aluminum oxide nanoparticles by laser ablation in liquid as passivating and anti-reflection coating for silicon photodiodes / Raid A. Ismail, Shihab A. Zaidan, Rafal M. Kadhim. // *Appl Nanosci*. – DOI 10.1007/s13204-017-0580-0.
122. Булаев С.А. Сущность импульсного лазерного напыления в вакууме как способа получения пленок нанометровых толщин / С.А. Булаев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – № 18.
123. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противokaпельного экрана / В.Н. Неволин [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79, вып. 11. – С. 120–127.
124. Пугачевский М.А. Диспергирование диоксида циркония импульсным лазерным излучением / М.А. Пугачевский, В.Г. Заводницкий, А.П. Кузьменко // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81, вып. 2.
125. Сомонов В.В. Лазерный технологический комплекс «СКАТ-301» [Электронный ресурс]: лаб. практикум / В.В. Сомонов. – Электрон. дан. – СПб., 2011.
126. Dual growth mode of boron nitride nanotubes in high temperature pressure laser ablation / Jun Hee Kim [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, Article number: 15674.
127. Microstructure of the intermediate turbostratic boron nitride layer / X.W. Zhang [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – Vol. 14, No 9. – P. 1474–1481.
128. <https://caeonline.com/buy/lasers/lambda-physik-lpx-300/9177297>.
129. Paperny V. Sources of Multiply Charged Metal Ions: Vacuum Discharge or Laser Produced Plasma? // *Emerging Applications of Vacuum-Arc-Produced Plasma, Ion and Electron Beams. NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry)* / eds. E. Oks, I. Brown. – Springer, Dordrecht, 2002. – Vol. 88.
130. Справочник по лазерам / пер. с англ. под ред. А.М. Прохорова. – М., 1978. – Т. 1 ; Прохоров А.М. Новое поколение твердотельных лазеров / А.М. Прохоров // *УФН*. – 1986. – Т. 148. – С. 7.

131. OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers, February 7–10, 1994, Salt Lake City, UT. – 1994. – Vol. 20.
132. Рыкалин Н.Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов / Н.Н. Рыкалин. – М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.
133. Аброян И.А. Физические основы электронной и ионной технологии / И.А. Аброян, А.Н. Андронов, А.И. Титов. – М.: Высшая школа, 1984. – 320 с.
134. Электронно-лучевая наплавка композиционных покрытий на основе карбида титана / В.Е. Панин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 2. – С. 54–58.
135. Jeffus L. Welding: principles and applications / L. Jeffus. – New York: Cengage Learning, 2011. – 972 p.
136. Назаренко О.К. Электронно-лучевая сварка / О.К. Назаренко, Е.И. Истомин, В.Е. Локшин. – Харьков: Машиностроение, 1985. – 127 с.
137. Rempé N. A plasma-cathode electron source design for industrial use / N. Rempé, I. Osipov // Review of Scientific Instruments. – 2000. – Vol. 71, No 4. – P. 1638.
138. Шиллер З. Электронно-лучевая технология / З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер. – М.: Энергия, 1980. – 528 с.
139. Lelait L. Microstructural investigations of EB-PVD thermal barrier coatings / L. Lelait, S. Alperine, C. Diot // Journal de Physique III. – 1993. – Vol. 3. – P. 645–654.
140. Preparation of YSZ electrolyte coatings for SOFC by electron beam physical vapor deposition combined with a sol infiltration treatment / B. Meng [et al.] // Materials Science and Engineering. – 2008. – Vol. B150. – P. 83–88.
141. Structure and phase composition of a chromium-silicon system modified by high-current electron beams / V.V. Uglov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – Vol. 6, No 1. – P. 67–72.
142. Воробьев М.С. Источник электронов с многоапертурным плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу / М.С. Воробьев, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин // Приборы и техника эксперимента. – 2015. – № 5. – С. 112–120.
143. Модификация органических материалов с помощью широкоапертурного ускорителя электронов с сетчатым плазменным катодом и выводом пучка большого сечения в атмосферу / М.С. Воробьев [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр. – Минск, 2017. – В 3 кн. – С. 52–60.

144. Инновационный метод стерилизации перевязочных средств / В.В. Ростов [и др.] // Приволжский научный вестник. – 2012. – № 2 (6).
145. Промышленные ускорители электронов ИЛУ для стерилизации медицинских изделий и обработки пищевых продуктов / В.В. Безгулов [и др.] // Письма в ЭЧАЯ. – 2016. – Т. 13, № 7(205). – С. 1581–1585.
146. Лоусон Дж. Физика пучков заряженных частиц / Дж. Лоусон. – М.: Мир, 1980.
147. Григорьев С.Н. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента: учеб. пособие / С.Н. Григорьев, В.П. Табаков, М.А. Волосова.
148. Harsha K.S.S. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films / K.S.S. Harsha. – Elsevier, Great Britain, 2006. – P. 400.
149. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справ. / Н.Н. Рыкалин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.
150. Lafferty J.M. Boride cathodes / J.M. Lafferty // Journal of Applied Physics. – 1951. – Vol. 22, Is. 3. – P. 299–309.
151. Елизаров А.А. Системы формирования электронных пучков в электровакуумных СВЧ-приборах: современное состояние и тенденции развития / А.А. Елизаров, М.В. Ефремова // Т-Comm. – 2013. – № 9.
152. Пирс Дж. Р. Теория и расчет электронных пучков / Дж. Р. Пирс. – М.: Мир, 1986.
153. W. Hanson [et al.]. System Aspects of Communications TWTA's // Appl. Note. – Hughes Aircraft Co., Electron Dynamics Div., Torrance, CA, Aug. 1982.
154. Батраков А.В. Эмиссионная электроника: учеб. пособие / А.В. Батраков. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 143 с.
155. Эмиссионная электроника: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск: Том. гос. ун-т, 2010. – 288 с.
156. Белюк С.И. Исследование возможности расширения области давлений рабочего газа плазменного источника электронов / С.И. Белюк, Ю.Е. Крейндель, Н.Г. Ремпе // ЖТФ. – 1980. – Т. 50, № 1. – С. 203–205.
157. Pat. 5951886 United States. Apparatus for electron beam welding at atmospheric pressure. – Publ. 14.09.99.

158. Крейнделъ Ю.Е. Плазменные источники электронов / Ю.Е. Крейнделъ. – М.: Атомиздат, 1977. – 144 с.
159. Плазменные процессы в технологических электронных пушках / М.А. Завьялов [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 256 с.
160. Источники электронов с плазменным эмиттером: сб. ст. / под ред. проф. Ю.Е. Крейнделя. – Новосибирск: Наука, 1983. – 120 с.
161. Щанин П.М. Источники заряженных частиц с плазменным эмиттером / П.М. Щанин. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. – 152 с.
162. Известия вузов «Физика» / Тем. выпуск «Плазменная эмиссионная электроника» / под ред. профессора П.М. Щанина. – 2001. – Т. 44, № 9. – 96 с.
163. Oks E.M. Physics and technique of plasma electron sources / E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. – 1992. – Vol. 1. – P. 249–255.
164. Oks E.M. Development of plasma cathode electron guns / E.M. Oks, P.M. Schanin // Physics of Plasmas. – 1999. – Vol. 7, No 5. – P. 1649–1654.
165. Current Status of the Plasma Emission Electronics: I. Basic Physical Processes / V. I. Gushenets [et al.] // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21, No 2. – P. 123–138.
166. Current Status of the Plasma Emission Electronics: II. Hardware / A.S. Bugaev [et al.] // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21, No 2. – P. 139–156.
167. Белюк С.И. Промышленное применение электронных источников с плазменным эмиттером / С.И. Белюк, И.В. Осипов, Н.Г. Ремпе // Изв. вузов. Физика. – 2001. – № 9. – С. 77–84.
168. Москалев Б.И. Разряд с полым катодом / Б.И. Москалев. – М.: Энергия, 1969. – С. 184.
169. Крейнделъ М.Ю. Параметры плазмы в отражательном разряде с полым катодом / М.Ю. Крейнделъ, И.В. Осипов, Н.Г. Ремпе // Журнал технической физики. – 1992. – Т. 62, № 10. – С. 165–169.
170. Wolfe D.E. Growth of TiN coatings by Reactive Ion Beam-Assisted, Electron Beam-Physical Vapor Deposition (RIBA, EB-PVD) and hard Coatings Evaluation MS Thesis, Penn state University. – University Park, PA, 1996.
171. Crystallographic texture of EB-PVD TBCs deposited on stationary flat surfaces in a multiple ingot coating chamber as function of chamber position / J.S. Bernier [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 95–99. – P. 163–164.

172. Microstructure investigation on gradient porous TBC prepared by EB-PVD / H. Guo [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44, No 4. – P. 683–687.
173. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs / J.R. Nicholls [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – No 151–152. – P. 383–391.
174. Rahmani H. Development of alloy coatings by electron beam physical vapour deposition method / H. Rahmani, I.L. Cabanas // *Surface Engineering*. – 2019. – P. 1–9.
175. Esmaeili M.M. Tantalum carbide coating on Ti-6Al-4V by electron beam physical vapor deposition method: Study of corrosion and biocompatibility behavior / M.M. Esmaeili, M. Mahmoodi, R. Imani // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2017. – Vol. 14, No 3. – P. 374–382.
176. Singh J. Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) / J. Singh, D. Wolfe // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 1–26.
177. Шадт Е.В. Модернизация электронно-лучевой пушки кэп-2м-01 / Е.В. Шадт, К.Д. Кинцель, Н.В. Успенский // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2012. – № 8.
178. Suzuki K. State of the art in large area vacuum coatings on glass / K. Suzuki // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 351. – P. 8–14 ; Филачев А.М. Проблемы электронно-лучевой обработки диэлектриков / А.М. Филачев, Б.И. Фукс // *Прикладная физика*. – 1996. – № 3. – С. 39–46.
179. Девойно О.Г. Композиционный порошок на основе диоксида циркония, частично стабилизированный оксидом церия / О.Г. Девойно, В.В. Оковитый // *Наука и техника*. – 2013. – № 6. – С. 3–8.
180. Comparative study of dielectric coating materials for micro-cavity applications / Najwa Sidqi [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2019. – Vol. 9, Iss. 8. – P. 3452–3468.
181. Ceramic Composite Materials Obtained by Electron-Beam Physical Vapor Deposition Used as Thermal Barriers in the Aerospace Industry / B.S. Vasile [et al.] // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 370.
182. Moncrieff D., Robinson V.N., Harris L.B. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 11. – P. 2315.

183. Properties of Al doped zinc oxide films prepared by electron beam-PVD / N. Yamaguchi [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2013. – Vol. 121, No 12. – P. 981–983.
184. Лахтин Ю.М. Азотирование стали / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.
185. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справ. / Г.В. Борисенок [и др.]. – М.: Metallurgia, 1981. – 424 с.
186. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Арзамасов [и др.]. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.
187. Кипарисов С.С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский. – М.: Metallurgia, 1979. – 200 с.
188. Кипарисов С.С. Азотирование тугоплавких металлов / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский. – М.: Metallurgia, 1972.
189. Petrova L.G. Internal nitriding of high-temperature steels and alloys / L.G. Petrova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2001. – Vol. 43, No 1–2. – P. 11–17 ; Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании / Л.Г. Петрова // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2007. – № 4. – С. 9–17.
190. Герасимов С.А. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 518 с.
191. Смирнов М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливец, Л. Г. Журавлёв. – М.: Наука и технологии, 2002. – 439 с.
192. Азотирование и карбонитрирование / под ред. А.В. Супова. – М.: Metallurgia, 1990. – 139 с.
193. Williamson D.L. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing / D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – Vol. 103/104. – P. 178–184.
194. Rolinski E. Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys / E. Rolinski // *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. – 2015. – P. 413–457.



195. Дружинина Е.Н. Повышение работоспособности зубчатых колес станкостроения низкотемпературной нитроцементацией / Е.Н. Дружинина, В.Н. Волынский // Технология изготовления заготовок в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 207–215.
196. Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Ю.С. Елисеев, Н.В. Абраимов, В.В. Крымов. – М.: Высшая школа, 1999. – 525 с.
197. Развитие азотирования в России / О.А. Банных [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 67с.
198. Герасимов С.А. Прогрессивные методы азотирования / С.А. Герасимов. – М.: Машиностроение, 1985.
199. Бабад-Захряпин А.А. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде / А.А. Бабад-Захряпин, Г.Д. Кузнецов. – М.: Атомиздат, 1975. – 175 с.
200. Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И.М. Пастух. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
201. Азотирование и карбонитрирование / Р. Чаттерджи – Фишер [и др.]. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
202. Research on new rapid and deep plasma nitriding techniques of AISI-420 martensitic stainless steel / K. Wu [et al.] // Vacuum. – 2010. – Vol. 84.– P. 870–875.
203. Tibbetts G.G. Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding” / G.G. Tibbetts // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, No 11. – P. 5072–5073.
204. Об азотировании анода в тлеющем разряде / Ю.Е. Крейнделъ [и др.] // Электронная обработка материалов. – 1983. – № 4 (118). – С. 32–34.
205. Гаврилов Н.В. Низкотемпературное азотирование титана в плазме низкоэнергетического электронного пучка / Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 15. – С. 57–64.
206. Гаврилов Н.В. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, вып. 3. – С. 88–93.
207. Gavrilo N.V. Low-Temperature Nitriding of Titanium and Titanium Alloys by Electron-Beam-Generated Plasma / N.V. Gavrilo, A.S. Mamaev // Elektrotechnica & Electronica. – 2009. – Vol. 44, No 5–6. – P. 142–148.

208. Гаврилов Н.В., Каменецких А.С. // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, вып. 3. – С. 12.
209. Гаврилов Н.В. Азотирование нержавеющей стали в плазме импульсного электронного пучка / Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев, А.В. Чукин // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, вып. 9.
210. Опыт разработки и применения форвакуумных плазменных электронных источников / В.А. Бурдовицин [и др.] // Доклады ТУСУР. – 2016. – № 2.
211. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения / Е.М. Окс. – Томск: НТЛ, 2005. – 216 с.
212. Эмиссионная электроника / Н.Н. Коваль [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 596 с. (Сер. Электроника).
213. Расширение рабочего диапазона форвакуумных плазменных источников электронов в область более высоких давлений / В.А. Бурдовицин [и др.] // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, вып. 8. – С. 62–66.
214. Источник электронов с плазменным катодом для генерации сфокусированного пучка в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 6. – С. 66–68.
215. Пат. 116734U1 Российская Федерация, МПК H05H 5/00 (2006.01). Газоразрядный электронный источник / Бурдовицин В.А., Гореев А.К., Зенин А.А., Климов А.С., Окс Е.М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2011144541/07 ; заявл. 02.11.2011 ; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. – 2 с.: ил.
216. Климов А.С. Форвакуумный плазменный источник ленточного электронного пучка с повышенной плотностью тока на основе разряда с протяженным полым катодом / А.С. Климов, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // Тр. III междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ, Россия, 2009. – 2009, июнь. – С. 105–111.
217. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда / А.В. Казаков [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – Вып. 6. – С. 50–53.

218. Генерация стационарных электронных пучков форвакуумным плазменным источником в области давлений 100 Па / А.А. Зенин [и др.] // ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 9–14.

219. Generation of high-power-density electron beams by a forevacuum-pressure plasma-cathode electron source / I.Yu. Bakeev [et al.] // Plasma Sources Science and Technology. – 2018. – No 27. – P. 6.

220. Бурдовицин В.А. О возможности электронно-лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 11. – С. 61–66.

221. Особенности плавления керамики под воздействием электронного пучка / Е.В. Скробов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 5. – С. 10–14.

222. Электронно-лучевая обработка керамики / А.В. Медовник [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 39–44.

223. Электронно-лучевая сварка керамики с металлом с использованием форвакуумного плазменного источника электронов / А.К. Гореев [и др.] // Перспективные материалы. – 2012. – № 3. – С. 77–80.

224. Спекание алюмооксидной керамики электронным пучком в форвакууме / А.В. Казаков, А.С. Климов // Современные материалы, техника и технологии. – 2015. – № 2 (2).

225. О параметрах электронного пучка пушки с плазменным эмиттером / С.Ю. Корнилов // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, №. 19. – С. 1–8.

226. Goebel D.M. High current low pressure plasma cathode electron gun / D.M. Goebel, R.M. Watkins // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – Vol. 71, No 2. – P. 388–398.

227. Гаврилов Н.В. Автоколебательный режим генерации электронного пучка в источнике с сетчатым плазменным эмиттером / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, № 10. – С. 32–37.

228. Окс Е.М. Сильноточный магнетронный разряд в плазменном эмиттере электронов / Е.М. Окс, А.А. Чагин // Журнал технической физики. – 1988. – Т. 58, вып. 6. – С. 1191–1193.

229. Эффективное использование дуги низкого давления в сетчатом плазменном эмиттере электронов / Н.Н. Коваль [и др.] // Письма в ЖТФ – 1983. – Т. 9, вып. 9. – С. 568–572.

230. Electron beam generation in a diode with a gaseous plasma electron source I: Plasma source based on a hollow anode ignited by a multi-arc system / A. Krokhmal [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, No 1. – P. 44–54.

231. Broad beam electron guns with plasma cathodes / N.N. Koval [et al.] // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Research. – 1992. – Vol. A312. – P. 417–428.

232. Бурдовицин В.А. Об электрической прочности ускоряющего промежутка плазменного источника электронов в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин, М.Н. Куземченко, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2002. – Т. 72, вып. 7. – С. 134–136.

233. Груздев В.А. Влияние ионизации газа в высоковольтном промежутке с плазменным катодом на положение эмиссионной поверхности плазмы / В.А. Груздев, Ю.Е. Крейндел, Ю.М. Ларин // ЖТФ. – 1973. – Т. 43, вып. 11. – С. 2318–2323.

234. Крейндел Ю.Е. Электрический пробой промежутка между плазмой и положительным электродом / Ю.Е. Крейндел, В.А. Никитинский // ЖТФ. – 1971. – Т. 41, вып. 11. – С. 2378–2382.

235. Белюк С.И. Исследование возможности расширения области давлений рабочего газа плазменного источника электронов / С.И. Белюк, Ю.Е. Крейндел, Н.Г. Ремпе // ЖТФ. – 1980. – Т. 50. – С. 203–205.

236. О предельном рабочем давлении плазменного источника электронов на основе разряда с полым катодом / В.А. Бурдовицин [и др.] // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, вып. 2. – С. 48–50.

237. Бурдовицин В.А. Пробой ускоряющего промежутка плазменного источника электронов в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин // Вестник Томского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки (спецвыпуск). – 2005. – Вып. 7(51). – С. 98–100.

238. Зенин А.А. Плазменный источник электронов для генерации непрерывных электронных пучков в области предельных рабочих давлений форвакуумного диапазона: дис. ... канд. техн. наук / А.А. Зенин. – Томск: ТУСУР, 2014. – 105 с.

239. Инициирование разряда в плазменном источнике электронов с полым катодом / И.С. Жирков [и др.] // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 10. – С. 128–131.

240. Повышение эффективности извлечения электронов из полого катода форвакуумного плазменного электронного источника / А.А. Зенин, А.С. Климов, А.Н. Николаенко // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2017. – Т. 20, № 2. – С. 40–42.

241. Burdovitsin V. Hollow cathode plasma electron gun for beam generation at forepump gas pressure / V. Burdovitsin, E. Oks // Rev. Sci. Instrum. – 1999. – Vol. 70, No 7. – P. 2975–2978.

242. Медовник А.В. Плазменный источник электронов для генерации импульсных пучков в форвакуумной области давлений : дис. ... канд. техн. наук / А.В. Медовник. – Томск: ТУСУР, 2010.

243. Жаринов А.В. Роль быстрых электронов в разряде с полым катодом / А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко // Известия вузов. Физика. – 2001. – Т. 44, № 9. – С. 44–47.

244. Генерация электронных пучков в форвакуумном диапазоне давлений / Ю.А. Бурачевский [и др.] // Изв. вузов. Физика. – 2001. – № 9. – С. 85–89.

245. Medovnik A.V. Formation of a pulsed electron beam in a plasmacatode system under forevacuum pressures / A.V. Medovnik, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Russian Physics Journal. – 2010. – Vol. 53, No 2. – P. 134–139.

246. Гвозденко Е.А. О влиянии диаметра выходного отверстия перфорированного электрода форвакуумного плазменного электронного источника на параметры пучка при работе на гелии / Е.А. Гвозденко, А.А. Зенин // Электронные средства и системы управления: материалы докл. междунар. науч.-практ. конф. – 2019. – Т. 1, № 1-1. – С. 195–197.

247. Мытников А.В. Источник электронов с плазменным катодом для генерации пучков в форвакуумном диапазоне давлений / А.В. Мытников, Е.М. Окс, А.А. Чагин // Приборы и техника эксперимента. – 1998. – Вып. 2. – С. 95–98.

248. Burdovitsin V. Development of hollow-cathode plasma electron gun for operation at forepump gas pressure / V. Burdovitsin, A. Mytnikov, E. Oks // IEEE International

Conference on Plasma Science. 26th IEEE International Conference (Cat. No.99CH36297). – Piscataway, NJ, USA, 1999. – P. 221.

249. Features of functioning plasma electron source based on discharge with hollow cathode at high pressure / A.A. Zenin [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 12/3. – С. 220–222.

250. Зенин А.А. Влияние геометрии ускоряющего промежутка на предельное рабочее давление плазменного источника электронов / А.А. Зенин, А.В. Казаков, А.С. Климов // Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2012»: в 5 ч. – Томск : В-Спектр, 2012. – Ч. 2. – С. 133–135.

251. Зенин А.А. Функционирование плазменного источника электронов при высоких давлениях / А.А. Зенин, А.С. Климов // VIII междунар. науч.-практ. конф. «Электронные средства и системы управления»: в 2 ч. – Томск : В-Спектр, 2012. – Ч. 1. – С. 114–117.

252. Generation of high power density electron beams by a forevacuum-pressure plasma-cathode electron source / I. Bakeev [et al.] // Plasma Sources Science and Technology. – 2018. – Vol. 27, Iss. 7. – P. 075002.

253. Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях / под ред. чл.-кор. РАН Н.С. Диканского. – Новосибирск: Параллель, 2009. – 294 с.

254. Нархинов В.П. Регистрация и измерение тока ленточных пучков электронов на фиксированном участке сходящейся эмиттерной системы / В.П. Нархинов // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, вып. 4.

255. Коллектор типа цилиндра Фарадея с транспортировочным электродом: препринт / В.Ф. Быковский [и др.]. – Новосибирск: [б. и. ], 1993. – 12 с. (ИЯФ 93–79 СО АН СССР).

256. Секционированный цилиндр Фарадея для замагненных электронных пучков / И.З. Глейзер [и др.] // ПТЭ. – 1980. – № 2. – С. 46–48.

257. Степовик А.П. Диагностика мощных пучков электронов с помощью калориметров полного поглощения / А.П. Степовик, Д.В. Хмельницкий // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44, № 6.

258. Москалев В.А. Измерение параметров пучков заряженных частиц / В.А. Москалев, Г.И. Сергеев. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 240 с.

259. Абрамян Е.А. Интенсивные электронные пучки / Е.А. Абрамян, Б.А. Альтеркоп, Г.Д. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 231 с.
260. Лукша О.И. Применение распределенной мелкодисперсной мишени для анализа структуры электронного потока / О.И. Лукша, О.Ю. Цыбин // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 15, № 23. – С. 75–78.
261. Springer Handbook of Mechanical Engineering / Karl-Heinrich Grote, Erik K. – Springer, Berlin. – Vol. 10.
262. Forevacuum-pressure plasma-cathode high-power continuous electron beam source. Review of Scientific Instruments / A.A. Zenin [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2020. – Vol. 91, No 3. – P. 033303.
263. Forevacuum plasma source of continuous electron beam / A. Klimov [et al.] // Laser and Particle Beams. – 2019. – Vol. 37, No 2. – P. 203–208. – doi:10.1017/S0263034619000375.
264. Жирков И.С. Плазменные источники электронов для генерации сфокусированных непрерывных электронных пучков в форвакуумной области давлений : дис. ... канд. тех. наук: 01.04.04 / Жирков Игорь Сергеевич. – Томск, 2008. – 119 с.
265. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1992. – 536 с.
266. Controlling the electron energy distribution function of electron beam generated plasmas with molecular gas concentration: I. Experimental results / D.R. Boris [et al.] // Plasma Sources Sci. Technol. – 2013. – Vol. 22, No 6. – P. 065004.
267. Особенности формирования узкосфокусированных электронных пучков, генерируемых источником с плазменным катодом в форвакуумном диапазоне давлений / И.С. Жирков [и др.] // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 6. – С. 106–110.
268. Production of large-area plasmas by electron beams / R.F. Fernsler [et al.] // Phys. Plasmas. – 1998. – Vol. 5, No 5. – P. 2137–2143.
269. Бурдовицин В.А. Параметры «плазменного листа», генерируемого ленточным электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс, М.В. Федоров // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47, № 3. – С. 74–78.

270. Lock E.H. Experimental and theoretical evaluations of electron temperature in continuous electron beam generated plasmas / E.H. Lock, R.F. Fernsler, S.G. Walton // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 17, No 2. – P. 025009.

271. Electron beam treatment of non-conducting materials by a fore-pump-pressure plasma-cathode electron beam source / V.A. Burdovitsin [et al.] // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 19, No 5. – P. 055003.

272. Beam-generated plasmas for processing applications / R.A. Meger [et al.] // *Phys. Plasmas.* – 2000. – Vol. 8, No 5. – P. 2558–2564.

273. Параметры пучковой плазмы, формируемой форвакуумным плазменным источником ленточного электронного пучка в системе транспортировки без магнитного поля / А.С. Климов [и др.] // *Журнал технической физики.* – 2017. – Т. 87, вып. 2.

274. Хаддлстоун Р. Диагностика плазмы / Р. Хаддлстоун, С. Леонард. – М.: Мир, 1967. – 515 с.

275. Brand John C.D. Lines of Light: The Sources of Dispersive Spectroscopy, 1800–1930 / C.D. John Brand. – Gordon and Breach Publishers, 1995. – P. 37–42.

276. Диагностика плазмы / под ред. Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда. – М.: Мир, 1967. – С. 102.

277. Суриков В.Т. Начало истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Первые экспериментальные и серийные спектрометры / В.Т. Суриков // *Аналитика и контроль.* – 2002. – Т. 6. – С. 323–334.

278. Wolff M.M. A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion / M.M. Wolff, W.E. Stephens // *Review of Scientific Instruments.* – 1953. – Vol. 24, iss. 8. – P. 616–617.

279. Ion energy distributions in a pulsed, electron beam-generated plasma / S.G. Walton [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 2001. – Vol. 19, No 4. – P. 1325.

280. Improved time-of-flight ion charge state diagnostic / I.G. Brown [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 1987. – Vol. 58, No 9. – P. 1589–1592.

281. Inverted time-of-flight spectrometer for mass-to-charge analysis of plasma / V.I. Gushenets [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 2014. – Vol. 85, No 2. – P. 02A738.

282. Распределение тепловых полей при электронно-лучевой обработке кварцевого стекла плазменным источником электронов / И.Ю. Бакеев [и др.] // *Прикладная физика.* – 2018. – № 2. – С. 5–9.



283. Климов А.С. Поведение керамических материалов при термической обработке электронным лучом / А. С. Климов, А. В. Барков // Физика твердого тела: сб. материалов XI рос. науч. студ. конф. – Томск: Том. гос. ун-т, 2008. – С. 167–170.

284. Казаков А.В. Форвакуумный технологический комплекс плавки, сварки и модификации поверхности диэлектрических материалов / А.В. Казаков, А.А. Зенин, А.С. Климов // Труды XVII междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2012. – С. 25–26.

285. Гореев А.К. Электронно-лучевая сварка керамики с металлом / А.К. Гореев, А.С. Климов, М.С. Воронинский // Научная сессия ТУСУР–2011: материалы всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: в 6 ч. – Томск: В-Спектр, 2011. – Ч. 2. – С. 76–78.

286. Зенин А.А. Электронно-лучевая технология получения металлокерамических соединений / А.А. Зенин, А.С. Климов // Современные материалы, техника и технология: междунар. науч.-практ. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2011. – С. 153–156.

287. Казаков А.В. Получение вакуумно-плотного соединения пары алюмооксидной керамики с металлом с применением форвакуумного источника электронов / А.В. Казаков, А.А. Зенин, А.С. Климов // Сб. докл. V всерос. конф. молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии». – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2012. – С. 43–46.

288. Электронно-лучевая сварка керамики с металлом с использованием форвакуумного плазменного источника электронов / А.К. Гореев [и др.] // Перспективные материалы. – 2012. – № 3. – С. 77–80.

289. Зенин А.А. Электронно-лучевая пайка алюмооксидной керамики с металлом с применением форвакуумного плазменного источника электронов / А.А. Зенин, А.С. Климов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2013. – Т. 1(27), ч. 1. – С. 10–13.

290. Зенин А.А. Особенности получения металлокерамических соединений с применением форвакуумных плазменных источников электронов / А.А. Зенин, А.П. Андрейчик, А.С. Климов // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 1(4). – С. 66–71.

291. Двухстороннее электронно-лучевое спекание алюмооксидной керамики / А.И. Копейкин [и др.] // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: в 5 ч. – Томск: В-Спектр, 2013. – Ч. 2. – С. 139–141.

292. Медведев М.В. Исследование возможности равномерного электронно-лучевого спекания керамических компактов с использованием вращающего устройства / М.В. Медведев, А.С. Климов, А.В. Казаков // Перспективы развития фундаментальных наук: сб. тр. XII междунар. конф. студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2015. – С. 1509–1511.

293. Особенности влияния режимов электронно-лучевого спекания на плотность спеченной керамики на основе карбида кремния / В.В. Каранский [и др.] // Электронные средства и системы управления: материалы докл. XI междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. – Томск: В-Спектр, 2015. – Ч. 1. – С. 91–94.

294. Каранский В.В. Тепловые процессы при электронно-лучевом спекании SiC-керамики в форвакуумном диапазоне давлений / В.В. Каранский, А.С. Климов, А.А. Зенин // Научная сессия ТУСУР–2015: материалы всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: в 5 ч. – Томск: В-Спектр, 2015. – Ч. 2. – С. 304–306.

295. Казаков А.В. Спекание алюмооксидной керамики электронным пучком в форвакууме / А.В. Казаков, А.С. Климов // Современные материалы, техника и технологии. – 2015. – № 2(2). – С. 59–64.

296. Климов А.С. Тепловые процессы при спекании керамики с использованием плазменного электронного источника / А.С. Климов, А.А. Зенин, А.С. Жигалкина // Изв. вузов. Физика. – 2014. – № 3/3. – С. 176–181.

297. Бакеев И.Ю. Особенности применения тепловизора для контроля процесса электронно-лучевой обработки кварцевого стекла / И.Ю. Бакеев, А.А. Зенин, А.Н. Николаенко // Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. тр. XV междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – 2018. – В 7 т. – С. 132–134.

298. Распределение тепловых полей при электронно-лучевой обработке кварцевого стекла плазменным источником электронов / И.Ю. Бакеев [и др.] // Прикладная физика. – 2018. – № 2. – С. 5–9.

299. Application of a forevacuum plasma source of a focused electron beam for cutting quartz glass / I.Yu. Bakeev [et al.] // 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" Journal of Physics. Conference Series. – 2019. – Vol. 1393. – P. 012075.
300. Narrow-aperture electron beam in the forevacuum pressure range as a tool for dimensional processing of silica glass / A. Zenin, A. Klimov, I.Yu. Bakeev // МАТЕС. – 2018.
301. Пат. на полезную модель RU 183652 U1. Приспособление для электронно-лучевой сварки труб из стекла / Bakeev I.Yu., Burdovitsin V.A., Zenin A.A., Klimov A.S., Oks E.M., Frolova V.P. – Заявка № 2018114852 от 20.04.18.
302. Бурачевский Ю.А. Анодирование алюминия и кремния в плазме несамостоятельного тлеющего разряда / Ю.А. Бурачевский, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // Прикладная физика. – 2011. – № 2. – С. 23–26.
303. Sterilization of dielectric containers using a fore-vacuum pressure plasma-cathode electron source / D. Zolotukhin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 652. – P. 012044.
304. Золотухин Д.Б. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками / Д.Б. Золотухин, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 142–144.
305. Zolotukhin D.B. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore-vacuum pressures / D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Plasma Sources Sci. Technol. – 2015. – Vol. 25, No 2. – P. 015001.
306. Золотухин Д.Б. О пути замыкания тока при инъекции электронного пучка в диэлектрическую полость / Д.Б. Золотухин // Материалы всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2015». – Томск: В-Спектр, 2015. – Ч. 2. – С. 347–349.
307. Electron beam deposition of ceramic coatings at fore-vacuum pressure / A. Tyunkov [et al.] // Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2016). AIP Conf. Proc. – Vol. 1772. – P. 040002-1–040002-5. – doi: 10.1063/1.4964561.
308. An experimental test-stand for investigation of electron-beam synthesis of dielectric coatings in medium vacuum pressure range / A.V. Tyunkov [et al.] // Vacuum. – 2019. – Vol. 163. – P. 31–36.

309. Юшков Ю.Г. Оптимизация эмиссионного электрода в электронном источнике с плазменным катодом в форвакууме / Ю.Г. Юшков, Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков // Наука вчера, сегодня, завтра: сб. ст. по материалам XLIII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск: СибАК, 2017. – № 2(36). – С. 92–96.

310. Forevacuum Plasma Electron Source for Dielectric Surface Treatment / A. Zenin [et al.] // 20th International Symposium on High-Current Electronics (ISHCE). – 2018. – doi:10.1109/ISHCE.2018.8521231.

311. Особенности генерации пучковой плазмы в изолированной металлической полости в форвакуумной области давлений / Д.Б. Золотухин [и др.] // Доклады ТУСУР. – 2017. – № 1.

312. Исследование масс-зарядового состава пучковой плазмы форвакуумного источника электронов с помощью обращенного времяпролетного спектрометра / Ю.Г. Юшков [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер. Физика. – 2014. – Т. 57, № 11/3.

313. Inverse time-of-flight spectrometer for beam plasma research / Yu.G. Yushkov [et al.] // Citation: Review of Scientific Instruments. – 2014. – Vol. 85. – P. 083306. – doi: 10.1063/1.4893651.

314. Мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы при давлении до 10 Па / Д.Б. Золотухин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер. Физика. – 2015. – Т. 58, № 9/3.

315. Золотухин Д.Б. Обращенный времяпролетный спектрометр для исследования масс-зарядового состава плазмы в форвакуумной области давлений / Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков // Тр. всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР, 2014». – Томск, 2014. – С. 149–152.

316. Золотухин Д.Б. Исследование масс-зарядового состава плазмы обращенным времяпролетным спектрометром / Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков, К.П. Савкин // XI междунар. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – 2014.

317. Пауль В. // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160, вып. 12. – С. 109.

318. Paternoster C., Zhirkov I., Delplancke-Ogletree M. // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 42.

319. Modified quadrupole mass analyzer RGA-100 for beam plasma research in forevacuum pressure range / D.B. Zolotukhin [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 2015. – Vol. 86, No 12. – P. 123301.

320. Тюньков А.В. Мониторинг масс-зарядового состава пучковой плазмы модернизированным квадрупольным анализатором в форвакуумной области давлений / А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков, А.С. Климов // *Прикладная физика.* – 2016. – № 1. – С. 96–99.

321. Генерация пучковой плазмы в металлической полости в форвакуумной области давлений: эксперимент и моделирование / Д.Б. Золотухин [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Сер. Физика.* – Т. 58, № 9/2. – Сентябрь. – С. 132–137.

322. ГОСТ 2999-75 (СТ СЭВ 470-77). Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу.

323. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 1977-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1993.

324. Сравнение расчетного метода оценки поверхностной нано- и микротвердости материалов с методом Оливера и Фарра / В.И. Мощенок [и др.] // *Вестник ХНАДУ.* – 2009. – № 46.

325. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т.А. Карлсон ; пер. с англ. И.А. Брытов, Н.И. Комяк, В.В. Кораблев. – Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.

326. On thermal properties of metallic powder in laser powder bed fusion additive manufacturing / Sh. Zhang [et al.] // *Journal of Manufacturing Processes.* – 2019, November. – Vol. 47. – P. 382–392.

327. Особенности генерации плазмы при электронно-лучевом испарении металлической мишени в форвакуумной области давлений / Д.Б. Золотухин [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Сер. Физика.* – 2016. – Т. 59, № 9/2. – М. 216–220.

328. On the influence of electron-beam metal evaporation on parameters of beam plasma in medium vacuum / D.B. Zolotukhin [et al.] // *Phys. Plasmas.* – 2019. – Vol. 26. – P. 053512. – <https://doi.org/10.1063/1.5095165>.

329. Elghazaly M.H. Study of Some Basic Transport Coefficients in Noble-Gas Discharge Plasmas / M.H. Elghazaly, S. Solyman, A.M. Abdelbaky // *Egypt. J. Solids.* – 2007. – Vol. 30, No1. – P. 137–149.

330. Девятков А.М. Исследование положительного столба разряда в парах щелочных металлов. Зондовые измерения / А.М. Девятков, Т.Н. Соловьев, Л.М. Волкова // Теплофизика высоких температур. – 1974. – Т. 12, № 4. – С. 705–709.

331. Никеров В.А. Кинетика деградационных процессов / В.А. Никеров, Г.В. Шолин. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 136 с.

332. Total electron-impact ionization cross sections of helium / A.A. Sorokin [et al.] // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2004. – Vol. 37. – P. 3215–3226.

333. Lotz W. Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms and ions from Scandium to Zinc / W. Lotz // Z. Physik. – 1969. – Vol. 220. – P. 466–472.

334. Генерация ионов магния в пучковой плазме форвакуумного электронного источника / А.В. Тюньков [и др.] // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014, декабрь. – № 4 (34). – С. 60–62.

335. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi [et al.] // Nucl. Phys. A. – 2003. – Vol. 729, No 1. – P. 3–128.

336. Generation of metal ions in the beam plasma produced by a forevacuum-pressure electron beam source / A.V. Tyunkov [et al.] // Physics of Plasmas. – 2014. – Vol. 21, No 12. – P. 123115.

337. Deposition of dielectric films on silicon surface by fore-vacuum plasma electron source / D.B. Zolotukhin [et al.] // Rev. Sci. Instrum. – 2016. – Vol. 87, No 6. – P. 063302.

338. Stull D.R. Thermodynamic properties of the elements / D.R. Stull, G.C. Sinke // Advances in Chemistry Series № 18, American Chemical Society. – 1956. – 142 p.

339. Lock E.H., Fernsler R.F., Walton S.G. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2008. – Vol. 17, No 2. – P. 025009.

340. Левитский С.М. Сборник задач и расчетов по физической электронике / С.М. Левитский. – Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1964. – 209 с.

341. Different stages of electron-beam evaporation of ceramic target in medium vacuum / Yury G. Yushkov [et al.] // J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 127. – P. 113303. – <https://doi.org/10.1063/1.5142420>.

342. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е.К. Казенас, Д.М. Чижиков. – М.: Наука, 1976. – 342 с.

343. Таблица коэффициентов серости [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.omega.com/temperature/z/pdf/z088-089.pdf>.

344. Блейхер Г.А. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц / Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков. – Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с.

345. Brewer L. The gaseous species of the Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / L. Brewer, A.W. Searcy // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, No 11. – P. 5308.

346. Электронно-лучевое испарение керамики в форвакуумном диапазоне давлений / А.С. Климов [и др.] // Прикладная физика. – 2016. – № 3. – С. 40–44.

347. Effect of working gas on the electron-beam heating of a ceramic target in the forevacuum pressure range / D.B. Zolotukhin [et al.] // Vacuum. – 2020, September. – Vol. 179. – P. 109500.

348. Bird R. Byron. Transport Phenomena / R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. – 2nd ed. – John Wiley & Sons, Inc., 2007.

349. Электронно-лучевое испарение бора для ионно-плазменного синтеза покрытий в форвакуумной области давлений / Ю.Г. Юшков [и др.] // Прикладная физика. – 2016. – № 4. – С. 54–58.

350. Plasma Process Polym. / Yury G. Yushkov [et al.]. – 2020. – P. e2000057.

351. Electron beam evaporation of boron at forevacuum pressures for plasma-assisted deposition of boron-containing coatings / Yu. G. Yushkov [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 120. – P. 233302. – doi: 10.1063/1.4972268

352. Paternoster C., Zhirkov I., Delplancke-Ogletree M.-P. // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol. 227. – P. 42.

353. Alumina coating deposition by electron-beam evaporation of ceramic using a forevacuum plasma-cathode electron source / Yu.G. Yushkov [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 9782–9787.

354. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation / E.M. Oks [et al.] // Surface and Coatings Technology. – P. 325. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.042.

355. On the effect of ceramic target composition on coatings deposited by electron-beam evaporation at forevacuum pressure / Yu.G. Yushkov [et al.] // Ceramics International. – doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.259.

356. Толкачева А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности: учеб. пособие: в 2 ч. / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – Ч. 1. – 124 с.

357. Пат. EP 2004/053680. Method of ceramic materials painting / Vinjali Gratsiano, Gvidzardi Fabritsio, Dzhordzhi Mikele. – Publ. 22.12.2004.

358. Заводинский В.Г. Механические свойства наноразмерных покрытий на основе Ti, TiN и ZrN / В.Г. Заводинский, Ю.Г. Кабалдин // Computational nanotechnology. – 2018. – № 1.

359. Синтез пленкообразующих материалов на основе нитрида алюминия для формирования из них оптических покрытий / В.В. Кириленко [и др.] // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75, № 12. – С. 50–56.

360. Electron-Beam Deposition of Heat-Conducting Ceramic Coatings in the ForeVacuum Pressure Range / Yu.G. Yushkov [et al.] // Ceramics International. – Vol. 46, Iss. 13. – P. 21190–21195.

361. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance / Nan Ce-Wen [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81, No 10. – P. 6692–6699.

362. Электрические свойства пленки алюмооксидной керамики на металле / И.Ю. Бакеев [и др.] // Перспективные материалы. – 2020.

363. Параметры и свойства электроизоляционного покрытия окиси алюминия, осажденного на металле форвакуумным источником / Ю.Г. Юшков [и др.] // Прикладная физика. – 2020. – № 2. – С. 53–58.

364. Краткий справочник по химии / под ред. О.Д. Куриленко. – 4-е изд. – Киев: Наукова думка, 1974. – 967 с.

365. Богородицкий Н.П. Электротехнические материалы: учеб. для вузов / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.

366. Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И. Сканава. – М.-Л.: Гос. изд-во технической литературы, 1949. – 500 с.

367. Tareev В.М. Electroradiomaterials: Textbook for technical universities / В.М. Tareev, N.V. Korotkova, A.A. Preobrazhensky. – Moscow: Higher Education, 1978 [in Russian].



368. Fedoseeva N.V., Shilova M.V. Dielectric losses with thermal types of polarization. Solid State Physics. Laboratory workshop. Vol. 2: Physical properties of solids / ed. A.F. Khokhlov. – Moscow: Higher Education, 2001 [in Russian].
369. Fore-vacuum plasma-assisted deposition of dielectric coatings and process characterization / Yu.G. Yushkov [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1145. – P. 012012.
370. Vorobyev G.A. Breakdown of thin dielectric films / G.A. Vorobyev, V.A. Muhachev. – Moscow: Soviet Radio, 1977 [in Russian].
371. Filyak M.M., Kanygina O.N. // Bulletin of Orenburg State University. – 2015. – Vol. 176, No 1. – P. 245–249 [in Russian].
372. Poplavko Yu.M. Physics of dielectrics: a textbook for universities / Yu.M. Poplavko. – Kiev: High School. Head office, 1980 [in Russian].
373. Gas-metal e-beam-produced plasma for oxide coating deposition at fore-vacuum pressures / D.B. Zolotukhin [et al.] // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2016, декабрь. – № 4 (19). – С. 10–12.
374. Новые возможности применения форвакуумных плазменных источников в технологических процессах электронно-лучевой обработки диэлектрических материалов / В.А. Бурдовицин [и др.] // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2017. – Т. 20, № 3. – С. 70–75.
375. Реактивные методы осаждения пленок оксидов титана / Д.Б. Золотухин [и др.] // Успехи прикладной физики. – 2017. – Т. 5, № 5. – С. 442–453.
376. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, вып. 12. – С. 2113–2142.
377. Chapman B.N. Thin-film adhesion / B.N. Chapman // J. Vacuum Science and Technology. – 1974. – Vol. 11, No 1. – P. 106.
378. Jacobson R. Measurement of the adhesion of thin films / R. Jacobson // Thin Solid Films. – 1976. – Vol. 34. – P. 181–199.
379. Hui Mei. Comparison of oxidation resistance of NiCoCrAlTaY-coated and -uncoated Mar-M247 superalloys in the air at 1150 C / Mei Hui, Liu Yanan, Cheng Laifei // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47. – P. 2278–2283.

380. Forevacuum electron beam plasma synthesis of multilayer metal–ceramic coatings / Yu.G. Yushkov [et al.] // IOP Conf. Series. Journal of Physics. Conf. Series 1145. – 2019. – P. 012011. – doi:10.1088/1742-6596/1145/012011.

381. Beam-plasma discharge in a dielectric cavity by electron beam injection / D.B. Zolotukhin [et al.] // Plasma Sources Science and Technology. – 2019. – Vol. 28, No 3. – P. 035018 (1-11). – doi: 10.1088/1361-6595/ab0942.

382. Генерация плазмы при ионизации газа электронными источниками в диапазоне давлений 1–100 Па (обзор) / А.С. Климов [и др.] // Успехи прикладной физики. – 2019. – Т. 7, № 3.

383. Mass-Charged Composition of Beam Plasma Generated by Fore-Vacuum Plasma Electron Source / D.B. Zolotukhin [et al.] // 18th International Symposium on High Current Electronics, September 21–26, 2014, Tomsk, Russia.

384. Бехтольд В.С. Пучково-плазменный синтез металлокерамических покрытий на подложках в форвакуумной области давлений / В.С. Бехтольд, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков // Сб. науч. тр. XV междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 24–27 апреля 2018). – 2018. – С. 39–42.

385. Electron-beam Deposition of Ceramic Coatings / E.M. Oks [et al.] // Advanced Materials Proceedings. – 2019. – Vol. 4, No 2. – P. 93–95. – doi: 10.5185/amp.2019.1453.

386. Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets / Yu.G. Yushkov [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – P. 4519–4525.

387. Генерация ионов бора для пучковых и плазменных технологий / А.В. Визирь [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 7. – С. 19–24.

388. Zolotukhin D. Synthesis of the boron-based coating in beam plasma using fore-vacuum electron Source / D. Zolotukhin, A. Tyunkov, Yu. Yushkov // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1899. – P. 040004.

389. Features of plasma generation by electron-beam evaporation of metal target in fore-vacuum pressure range / D.B. Zolotukhin [et al.] // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, October 2–7, 2016, Tomsk, Russia.

390. Sputtering of pure boron using a magnetron without a radio-frequency supply / Efim Oks [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2017. – Vol. 88. – P. 043506. – doi: 10.1063/1.4980149.

391. Synthesis of boron-containing coatings through planar magnetron sputtering of boron targets / E.M. Oks [et al.] // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 155. – P. 38–42.

392. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum / V.A. Burdovitsin [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 358. – P. 726–731.

393. Nitriding of titanium in electron beam excited plasma in medium vacuum / A.V. Tyunkov [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 383. – P. 125241.

394. Tibbetts G.G. // *J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 45, No 11. – P. 5072–5073.

395. Gavrilov Nikolay V. Mass Analysis of Plasma Generated by Low-Energy Electron Beam in Low-Pressure N<sub>2</sub> – Ar Mixtures / Nikolay V. Gavrilov, Oleg Bureyev // 16th International Symposium on High-Current Electronics, September 19–24, 2010, Tomsk, Russia. – Tomsk, 2010. – P. 35–38.

396. Electron Beam Generated Plasmas for Ultra Low Te Processing / S.G. Walton [et al.] // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2015. – Vol. 4, No 6. – P. N5033–N5040.

397. Multicomponent hard and superhard submicro- and nanocomposite coatings on the basis of titanium and iron nitrides / A.D. Korotaev [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2007. – Vol. 10, No 3–4. – P. 156–167.

398. Гаврилов Н.В. Азотирование титана в плазме электронного пучка при плавающем потенциале образцов / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // Тр. 4-го междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ, Россия. – 2012. – С. 130–137.

399. Pelleg J. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates / J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo // *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 197. – P. 117–128.

400. Азотирование материалов в плазме электронного пучка / Н.В. Гаврилов [и др.] // Тр. 2-го междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника», 23–30 июня 2009 г.

401. Formation of Nitride by Electron-Beam Irradiation of Titanium in Nitrogen Media / A.V. Tyunkov [et al.] // *Advanced Materials Proceedings*. – 2019. – Vol. 4, No 2. – P. 85–87.

402. Kashaev N. Nitriding of Ti-6% Al-4% V alloy in the plasma of an intensified glow discharge / N. Kashaev, H.-R. Stock, P. Mayr // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2004. – Vol. 46, No 7–8. – P. 294–298.

403. Гаврилов Н.В. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82, вып. 3.

404. Low-temperature nitriding of stainless steel in an electron beam generated plasma / C. Muratore [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 191. – P. 255–262.

405. Influence of the temperature of electron-beam nitriding of titanium in the forevacuum pressure range on tstructure and properties of its surface / Denis Zolotukhin [et al.] // 13th International Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 30 – October 3, 2019, Minsk, Belarus.

406. Electric Propulsion for Small Satellites / M. Keidar [et al.] // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 2015. – Vol. 57, No 1. – P. 014005. – <https://doi.org/10.1088/0741-3335/57/1/014005>.

407. Explore Space Using Swarms of Tiny Satellites / I. Levchenko [et l.] // *Nature (London)*. – 2018. – Vol. 562, No 7726. – P. 185–187. – <https://doi.org/10.1038/d41586-018-06957-2>.

408. Recent Progress and Perspectives of Space Electric Propulsion Systems Based on Smart Nanomaterials / I. Levchenko [et al.] // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9, No 4. – P. 1–19. – Paper 879. – <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02269-7>.

409. Discharge Ignition in the Micro-Cathode Arc Thruster / G. Teel [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 121, No 2. P. 023303. – <https://doi.org/10.1063/1.4974004>.

410. Kronhaus I. Inline Screw Feeding Vacuum Arc Thruster / I. Kronhaus, M. Laterza, Y. Maor // *Review of Scientific Instruments*. – 2017. – Vol. 88, No 4. – P. 043505. – <https://doi.org/10.1063/1.4979706>.

411. Long-Term Performance of Vacuum Arc Thrusters / J. Schein [et al.] // 40th AIAA/ASME/SAE/ ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit AIAA. – 2004. – P. 3617. – <https://doi.org/10.2514/6.2004-3617>.

412. Zolotukhin D. Optimization of Discharge Triggering in Micro-Cathode Vacuum Arc Thruster for CubeSats / D. Zolotukhin, M. Keidar // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2018. – Vol. 27, No 7. – P. 074001. – <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aacdb0>.

413. Бырылов И.Ф. Свойства электролитического композиционного покрытия на основе сплава никель-бор, осажденного из хлоридного электролита / И.Ф. Бырылов, А.В. Арзуманова, В.И. Балакай // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. – 2012. – № 2.

414. Improvement of Microcathode Arc Thruster Lifetime by Deposition of Boron-Containing Coating / Denis B. Zolotukhin [et al.] // Journal of Propulsion and power. – 2020.

415. Properties of Thermo-Conductive Ceramic-Based Coatings Deposited Using Fore-Vacuum Plasma-Cathode Electron Source / Yury Yushkov [et al.] // Proceed. IEEE 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020), Tomsk, Russia, September 14 – 26, 2020. – 2020. – P. 844–847.

416. Electron-Beam Deposition of Magneto-Dielectric Coatings in Medium Vacuum / Yury Yushkov [et al.] // Proceed. IEEE 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2020), Tomsk, Russia, September 14 – 26, 2020. – 2020. – P. 840–843.

417. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.

418. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий / Г.А. Гулый. – Киев.: Наукова думка, 1990. – 208 с.

419. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости / Е.В. Кривицкий. – Киев: Наукова думка, 1986. – 206 с.

420. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии / П.П. Малюшевский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 272 с.

421. Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей / В.Я. Ушаков. – Томск: Изд-во ТПИ, 1975. – 256 с.

422. Курец В.И. Влияние методов инициирования импульсного разряда на вероятность пробоя жидких проводящих сред / В.И. Курец, Г.П. Филатов, А.Ю. Юшков // Электронная обработка материалов. – 2004. – № 1. – С. 54–57.

423. Potential distribution over a dielectric surface irradiated by an electron beam at forevacuum pressures / Y.G. Yushkov [et al.] // IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS 2017).

424. Local ion-plasma etching of dielectrics initiated and controlled by the electron beam in fore-vacuum pressure range / A.V. Tyunkov [et al.] // Vacuum. – 2020, October. – Vol. 180. – P. 109573.

425. Золотухин Д.Б. Распределение потенциала по поверхности непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакууме / Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков // Прикладная физика. – 2017. – № 6. – С. 39–44.

426. Исследование инициирования электрического разряда в воде при разработке электрогидравлической технологии / Ю.Г. Юшков [и др.] // Технические науки: теория и практика: материалы междунар. науч. конф. – 2012. – С. 138–142.

427. Использование электрогидравлической технологии для создания буронабивных свай / А.Ю. Юшков [и др.] // Междунар. науч.-практ. конф. «Технические науки – основа современной инновационной системы».

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Документы, подтверждающие внедрение результатов  
диссертационного исследования

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 199908

**ЗОНД ЛЕНГМЮРА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ГАЗО-  
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Золотухин Денис Борисович (RU), Тюньков Андрей Викторович (RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU)*

Заявка № 2020113515

Приоритет полезной модели 15 апреля 2020 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 25 сентября 2020 г.

Срок действия исключительного права на полезную модель истекает 15 апреля 2030 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 163747

## ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015150466

Приоритет полезной модели 24 ноября 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 18 июля 2016 г.

Срок действия патента истекает 24 ноября 2025 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев





## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 153376

**ФОРВАКУУМНЫЙ ИСТОЧНИК ГАЗОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014147983

Приоритет полезной модели **27 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **19 июня 2015 г.**

Срок действия патента истекает **27 ноября 2024 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*



## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 175576

**УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУРОНАБИВНЫХ  
СВАЙ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Юшков Анатолий Юрьевич (RU), Золотухин Денис Борисович (RU), Тюньков Андрей Викторович (RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU)*

Заявка № 2017128051

Приоритет полезной модели 04 августа 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 11 декабря 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 04 августа 2027 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016618798

**Анализ зондовой характеристики автоматизированного  
одиночного зонда Ленгмюра**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Золотухин Денис Борисович (RU),  
Юшков Юрий Георгиевич (RU)*

Заявка № **2016616404**Дата поступления **20 июня 2016 г.**Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ **08 августа 2016 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2018661019**

### РАСЧЕТ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАЗМЫ В ЭМИССИОННОМ КАНАЛЕ ФОРВАКУУМНОГО ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Климов Александр Сергеевич (RU), Бакеев Илья Юрьевич (RU), Юшков Юрий Георгиевич (RU)*

Заявка № **2018618546**

Дата поступления **09 августа 2018 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **31 августа 2018 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

 *Г.П. Излиев*



**THE GEORGE  
WASHINGTON  
UNIVERSITY**

WASHINGTON, DC

## Department of Mechanical and Aerospace Engineering

Michael Keidar  
*A. James Clark Professor*  
 Mechanical and Aerospace Engineering, School of Engineering and Applied Science  
 Neurological Surgery, School of Medicine and Health Sciences  
 Director, GW Institute for Nanotechnology  
 Director, Micropropulsion and Nanotechnology Laboratory  
*The George Washington University*  
 Science & Engineering Hall 3550  
 801 22nd Street, Northwest  
 Washington, DC 20052  
 tel: 202-994-6929; fax: 202-994-0238  
 email: [keidar@gwu.edu](mailto:keidar@gwu.edu)

July 21, 2019

### Confirmation of use

To whom it may concern

This letter is to confirm that hard and wear-resistive boron-containing coatings, deposited on ceramic inter-electrode insulator of Micro-Cathode Arc Thruster (Micro-CAT) using the fore-vacuum plasma-cathode electron source by the employees of the Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (TUSUR):

Dr. Denis B. Zolotukhin, Senior Research Fellow, Associated Professor;  
 Dr. Yury G. Yushkov, Senior Research Fellow, Associated Professor;  
 Dr. Andrey V. Tyunkov, Senior Research Fellow, Associated Professor;

led to increase of Micro-CAT lifetime by 6-17 times, while all other testing parameters were kept the same. This is important observation for future utilization of these thrusters in various space mission.

Sincerely



Michael Keidar





Общество с ограниченной ответственностью  
«Научно-производственная компания  
Томские электронные технологии»  
(ООО «НПК ТЭТа»)

производство электронно-лучевого оборудования

Юридический адрес: ул.Путепровод,2, с. Богашево,  
Томский район, Томская область, Россия, 634570  
Почтовый адрес: ул.Советская,1а, д.Лоскутово,  
г.Томск, 634526

Телефон: (3822) 943-000, 943-977  
Факс : (3822) 943-076  
www.tetacom.ru e-mail: office@tetacom.ru  
ИНН 7017292040 КПП 701401001

06.10.2017 № 422

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**  
**программ для электронно-вычислительных машин (ЭВМ)**

Настоящим актом подтверждаем, что нижеследующие программы для ЭВМ:

- **«Анализ зондовой характеристики автоматизированного одиночного зонда Ленгмюра»**, разработанная **Золотухиным Денисом Борисовичем**, научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, и **Юшковым Юрием Георгиевичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники;
- **«Алгоритм для обработки видеоизображения, полученного из системы наблюдения на отраженных электронах в установке электронно-лучевой сварки изделий»**, разработанная **Золотухиным Денисом Борисовичем**, научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, **Миллером Андреем Валерьевичем**, сотрудником ООО «НПК ТЭТа», **Новгородовым Романом Геворковичем**, сотрудником ООО «НПК ТЭТа», **Тюньковым Андреем Владимировичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники и **Юшковым Юрием Георгиевичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники;

внедрены в ООО «Научно-производственная компания Томские электронные технологии» (ООО «НПК ТЭТа»).

Внедрение программы для ЭВМ **«Анализ зондовой характеристики автоматизированного одиночного зонда Ленгмюра»** позволило многократно увеличить точность, надежность, воспроизводимость и скорость вычисления параметров пучковой плазмы, генерируемой при электронно-лучевой обработке мишени при повышенных давлениях рабочего газа.

Внедрение программы для ЭВМ **«Алгоритм для обработки видеоизображения, полученного из системы наблюдения на отраженных электронах в установке электронно-лучевой сварки изделий»** позволило значительно повысить качество изображения, формируемой системой наблюдения на отраженных электронах, с возможностью фильтрации, Фурье-анализа, усреднения, регулировки качества и динамического диапазона яркости обработанного изображения.

Директор



Ray А. Г.



Общество с ограниченной ответственностью  
«Научно-производственная компания  
Томские электронные технологии»  
(ООО «НПК ТЭТа»)

производство электронно-лучевого оборудования

Юридический адрес: ул.Путепровод,2, с. Богашево,  
Томский район, Томская область, Россия, 634570  
Почтовый адрес: ул.Советская,1а, д.Лоскутово,  
г.Томск, 634526

Телефон: (3822) 943-000, 943-977

Факс : (3822) 943-076

www.tetacom.ru

ИНН 7017292040

e-mail: office@tetacom.ru

КПП 701401001

06.10.2017 № 423

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаю, что результаты научных исследований, полученные в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» с «10» января\_2015 г. по «1» октября\_2017 г. старшими научными сотрудниками Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники Юшковым Юрием Георгиевичем, Климовым Александром Сергеевичем и Медовником Александром Владимировичем, по формированию и транспортировке электронных пучков, генерируемых источниками с плазменным катодом, внедрены в ООО «Научно-производственная компания Томские электронные технологии» (ООО «НПК ТЭТа») и используются при проектировании электронно-лучевых установок.

Директор



Ray A. G.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

результатов научно-исследовательской и  
опытно-конструкторской работы

Настоящим актом подтверждаем, что результаты работы «Формирование электроизоляционных покрытий на проводящих поверхностях электронно-лучевым методом в форвакууме», выполненной в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» с «15» октября 2018 г. по «14» января 2019 г., **Юшковым Юрием Георгиевичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, **Золотухиным Денисом Борисовичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, **Тюньковым Андреем Владимировичем**, старшим научным сотрудником Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, внедрены в ООО «ФОТОН» при создании излучателя для высоковольтной электрогидравлической установки РИУС-10, используемой в производстве свай-РИТ.

В результате работы была разработана конструкция излучателя, в котором на высоковольтном электроде имелось электроизоляционное покрытие на основе алюмооксидной керамики, нанесенное методом электронно-лучевого испарения. Данная конструкция высоковольтного электрода уменьшает на 50...60 % время запаздывания развития разряда, обеспечивает снижение потерь энергии на стадии формирования канала разряда в бетонной смеси и увеличивает надежность работы излучателя.

Эффект от внедрения электроизоляционного покрытия на основе алюмооксидной керамики в конструкцию излучателя увеличивает его срок службы в 1,7...2 раза и уменьшает расход энергии установки на 15...20 %.

Директор ООО «ФОТОН»

«21» января 2019 г.

  
В. С. Верховский





АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «РОССИЙСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА»



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ» (АО «НИИПП»)

✉ Россия, 634034, г. Томск, ул. Красноармейская, 99а, ИНН/КПП 7017084932/701701001  
☎ (382-2) 288-288 (приемная), факс (382-2) 55-50-89.  
E-mail: niipp@niipp.ru www.niipp.ru

Письмо поддержки

Настоящим письмом подтверждаем, что результаты работ по электронно-лучевому нанесению керамических покрытий на устройства микроэлектроники, полученные сотрудниками Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, лаборатории плазменной эмиссионной электроники с.н.с. Юшковым Юрием Георгиевичем, с.н.с. Золотухиным Денисом Борисовичем и с.н.с. Тюньковым Андреем Владимировичем, являются перспективными для дальнейшего использования на нашем предприятии при разработке твердотельных устройств с повышенным тепловыделением.

Проведенные эксперименты показали совместимость режимов нанесения покрытий AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с технологией изготовления монокристаллических интегральных схем СВЧ диапазона. Нанесение таких покрытий показало возможность их применения в качестве конструкционных материалов для пассивированных монокристаллических интегральных схем СВЧ диапазона.

С уважением,

И.о. заместителя генерального  
директора по научной работе



А.В. Васильев