

УДК 621.795

**И. Н. Жоглик**

Государственное научное учреждение «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси»,  
ул. Купревича, 10, 220141 Минск, Республика Беларусь, +375 (17) 369 77 95, ftisipi@mail.ru

## ЭМИССИЯ МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ $V^{2+}$ , $Ti^{2+}$ , $Zr^{2+}$ В ВАКУУМНОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Обнаруженная эмиссия моноэнергетических двухзарядных ионов  $V^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$  в плазме вакуумного электродугового разряда интерпретируется туннелированием отрицательно заряженных ионов металлов через барьер потенциала катода.

**Ключевые слова:** вакуум; электрический дуговой разряд; плазма; эмиссия; ванадий; титан; цирконий; масс-спектрометр; энергоанализатор; моноэнергетические ионы.

Рис. 4. Библиогр.: 6 назв.

**I. N. Zhohlik**

State Scientific Institution "Physical-Technical Institute, The National Academy of Sciences of Belarus",  
10, Kuprevicha str., 220141 Minsk, the Republic of Belarus, +375 (17) 369 77 95, ftisipi@mail.ru

## EMISSION OF MONOENERGETIC FLOW OF $V^{2+}$ , $Ti^{2+}$ , $Zr^{2+}$ IONS IN VACUUM ELECTROARC DISCHARGE

The revealed emission of monoenergetic double-charged ions  $V^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$  in the plasma of vacuum electroarc discharge is realized through tunneling of anions of metals via the barrier of cathode potential.

**Key words:** vacuum; electric arc discharge; plasma; emission; vanadium; titanium; zirconium; mass-spectrometer; energy analyzer; monoenergetic ions.

Fig. 4. Ref.: 6 titles.

**Введение.** Вакуумный электродуговой (далее — ВЭД) разряд используется в ионно-плазменной технологии нанесения покрытий на основе металлов и синтезированных соединений. Стационарный ВЭД-разряд является динамичным многофакторным процессом со значительным уровнем пульсаций и шума, в котором одновременно функционируют несколько физических механизмов эмиссии частиц: термическая электронная и ионная эмиссия, вторичная ион-электронная и ион-ионная эмиссия, микро-взрывы выступов поверхности и др. Величина энергии и заряда ионов, конденсирующихся на подслое, являются одними из основных параметров, определяющими в конечном итоге свойства получаемых покрытий. Тип функции распределения ионов по энергии свидетельствует о физических механизмах эмиссии ионов и характере поведения (типа) катодного пятна, что также имеет практическую пользу. В частности, если энергетический спектр имеет форму распределения Гаусса, а в разряде превалирует катодное пятно первого типа (тепловое), это свидетельствует о недостаточном охлаждении катода, при котором мощность разряда следует снижать. Зависимость энергии и заряда ионов от режимов работы электродуговых испарителей устанавливается эмпирическим путём. Одни из первых работ [1] в СССР по исследованию зарядовых и энергетических характеристик ионов в плазме вакуумного электродугового разряда были проведены с использованием ВЭД-испарителей типа «Булат» со «свободным» катодным пятном. Исследования проводились с помощью радиочастотного масс-спектрометра МХ-7301, оснащённого многосеточным энергоанализатором с регистрацией интегральных энергетических спектров ионов. Функции распределения получались путём пересчёта интегральных спектров.

Опубликованные авторами данные об ионном составе плазмы ВЭД-разряда, величине средней энергии ионов различной степени ионизации сформулировали определённый «плазменный паспорт» вакуумного электродугового испарителя. Однако при дальнейшем развитии ионно-плазменной технологии были разработаны ВЭД-испарители типа «Юнион» с управлением плазменным потоком посредством магнитного поля, которое создавалось несколькими электромагнитными катушками, дающими дополнительные технологические преимущества. Потребовалось провести исследования параметров плазмы, генерируемой испарителями этого типа.

**Методика эксперимента.** Экспериментальное исследование масс-спектров и спектров распределения по энергии ионов ВЭД-разряда проводилось с помощью экспериментальной вакуумной установки [2], созданной на базе вакуумного поста ВУ-1, оснащённой энергоанализаторами интегрального и дифференциального типа на входе масс-спектрометра МХ-7304. Определение средней энергии ионов на заряд проводилось на интегральных многосеточных энергоанализаторах. С их помощью получены зависимости средней энергии и оценочной функции распределения ионов по энергии от тока дуги, напряжённости магнитного поля, давления рабочего газа. Однако получаемые данные не обеспечивают достаточную разрешающую способность по энергии и, как следствие, не дают достоверной картины неоднородностей в энергетических спектрах. Также нежелательным фактором является взаимодействие ионов с электродными сетками, что может приводить к появлению «приборных» ошибок, вызываемых вторичной ион-электронной эмиссией вследствие динаatronного эффекта.

При разработке дифференциальных энергоанализаторов были испытаны различные типы конструкций. Двойной конденсатор с плоско-параллельными или угловыми электродами обеспечивает более высокое разрешение, но вносит искажения в анализируемый пучок ионов за счёт дополнительного тангенциального ускорения ионов анализирующим полем. Чувствительность (пропускная способность по ионному току) таких энергоанализаторов оказалась низкой из-за значительного пространственного разброса ионов, что на фоне сильнопульсирующего плазменного потока вносит значительную погрешность в характер энергетических спектров. Определён оптимальный вариант конструкции энергоанализатора — двойной цилиндрический конденсатор с углом отклонения  $2 \times 63^\circ$  (рисунок 1).

В первой паре отклоняющих пластин ионы определённой энергии в соответствии с приложенной разностью потенциалов двигаются по центральной круговой орбите между пластинами, ионы других энергий осаждаются на пластинах. Во второй паре пластин ионы отклоняются по такому же принципу на  $63^\circ$  в обратном направлении вращения и на выходе двигаются параллельно входному пучку. Схема двойного аналитического поворота обеспечивает компенсацию пространственной неоднородности (абберации) пучка. Разработаны также соответствующие блоки управления развёрткой энергоанализатора. Разрешающая способность определяется как отношение величины ионного тока на входе к ионному току на выходе энергоанализатора, в нашем случае имеет уровень 1%. Дополнительным преимуществом разработанного энергоанализатора [3] является возможность сохранять первоначальную

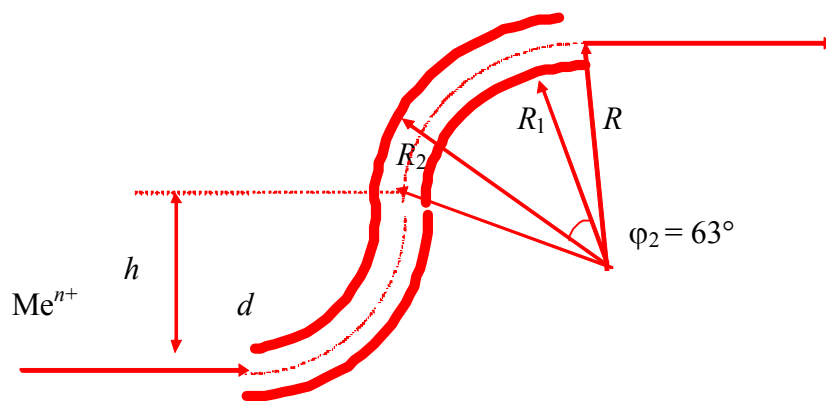


Рисунок 1. — Схема двойного цилиндрического энергоанализатора

юстировку анализатора, производимую по источнику света, для проведения массанализа с энергоанализатором и без него, что достигается за счёт разворота анализатора масс-спектрометра на 180° вокруг своей оси, так как количество крепёжных болтов чётное. Аналогичная конструкция двойного цилиндрического энергоанализатора представлена в работе [4], особенности создания и юстировки прибора также обсуждались при личной встрече с разработчиками.

Входящий пучок ионов  $Me^{n+}$  формируется входной диафрагмой с отверстием диаметром 1 мм и направляется по центральной круговой орбите с радиусом  $R$ . После двойного аналитического поворота на угол  $\varphi_1$ , равный 63°, и  $\varphi_2$ , равный 63°, между двумя парами секторов цилиндров с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , разница которых равна межэлектродному промежутку  $d$ , ионы определённой энергии попадают во входную диафрагму анализатора масс-спектрометра диаметром 1 мм. В соответствии с законами электродинамики движения заряженных частиц в комбинированном электрическом поле постоянного и высокочастотного потенциала на измерительное устройство электрометра попадают положительные ионы с определённым отношением атомного веса к заряду  $M/Z$  (масс-спектрометр не может «различить» ионы с одинаковым  $M/Z$ , например, линии двухзарядных ионов  $Fe^{2+}$  с  $M/Z = 56/2$  и однозарядных ионов  $Si^{1+}$  с  $M/Z = 28/1$  совпадут). Создана лабораторная установка с энергомассанализатором (рисунок 2) на основе масс-спектрометра MX-7304, оснащённого энергоанализатором, смонтированным на переходной вакуумной камере с автономной откачной системой магнито-разрядным насосом НМДО-0,1. ВЭД-испаритель аксиального типа установлен по оси анализатора на нижней плите вакуумной камеры ВУ-1.

С помощью электрометра производится измерение ионного тока, т. е. плотности потока ионов через диафрагму. Фильтрация ионов по энергии, т. е. масс-анализ после прохождения ионами энергоанализатора с фиксированным уровнем энергии, обеспечивает существенное улучшение разрешающей способности масс-спектрометра по массе, что, в условиях анализа сильно пульсирующего плазменного потока с большим уровнем шума, даёт возможность получить чёткое разделение линий изотопов через одну а. е. м., например, при анализе ионного состава в плазме молибдена, который, как известно, имеет семь стабильных изотопов  $Mo_{92}, Mo_{94} — Mo_{98}, Mo_{100}$ . Приведём масс-спектр изотопного состава однозарядных ионов  $Mo^{1+}$  (рисунок 3). Результаты расчёта парциального состава изотопов молибдена

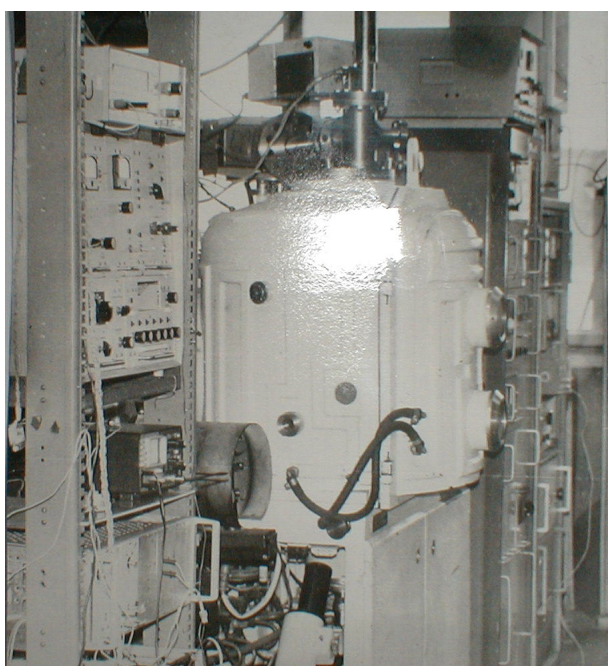


Рисунок 2. — Экспериментальная установка ВУ-1; энергомассанализатор с магнито-разрядным насосом расположен на верхнем фланце

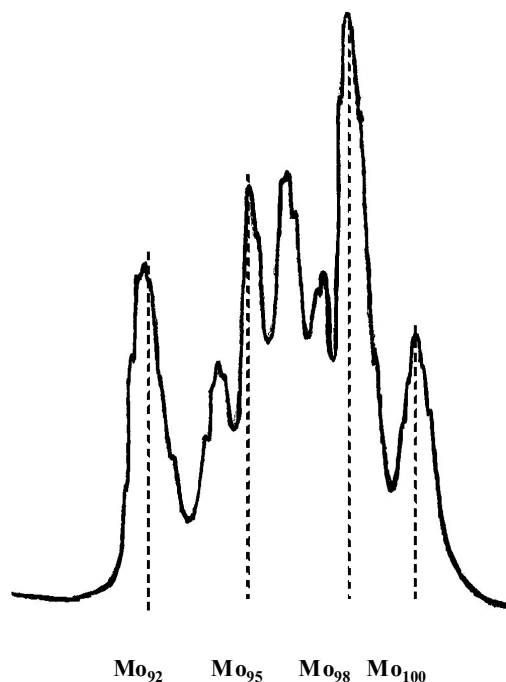


Рисунок 3. — Масс-спектр молибдена на уровне энергии ионов 130 эВ, при токе дуги 80 А, напряжённости магнитного поля 10 мТ

и других исследованных металлов полностью совпадают со справочными данными, что подтверждает корректность разработанной методики ионно-плазменного энергомассанализа, в том числе для исследования изотопного состава металлов.

С помощью созданного энергомассанализатора можно получать масс-спектры с разрешением по массе лучше 1 а. е. м., производить измерение величины энергии ионов заданного отношения атомного веса к заряду, регистрировать спектры распределения ионов по энергии в условиях анализа сильно пульсирующего нестабильного ВЭД-разряда.

**Результаты исследований и их обсуждение.** При исследовании интегральных энергетических спектров и ионного состава ВЭД-разряда на катодах из ряда металлов Al, Cu, Fe, Mo, Ti, V, Zr, сплавов NiCr, CoCr, TiSi, AlSi и других, применяющихся для получения покрытий в вакууме, установлено, что в некоторых случаях появляется неоднородность в виде перегибов на «кривой задержки», причём в месте перегиба ионный ток возрастал по мере увеличения анализирующего потенциала, «отсекающего» ионы с меньшей энергией. Поскольку это не логично с точки зрения физики, исследования функций распределения ионов по энергии в дальнейшем проводились с помощью дифференциальных энергоанализаторов. Факт регистрации «перегибов» в интегральных энергетических спектрах ионов  $Ti^{2+}$  также был подтверждён авторами работы [5] при личной встрече.

Сотни дифференциальных спектров распределений ионов всех регистрируемых зарядов исследованного указанного ряда металлов и сплавов были получены с помощью двойного цилиндрического анализатора и масс-спектрометра MX-7304 в различных режимах работы ВЭД-испарителя по току электродугового разряда, напряжённости магнитного, давлению рабочих газов. Особенное внимание уделялось появлению в спектрах неоднородностей и пиков (линий).

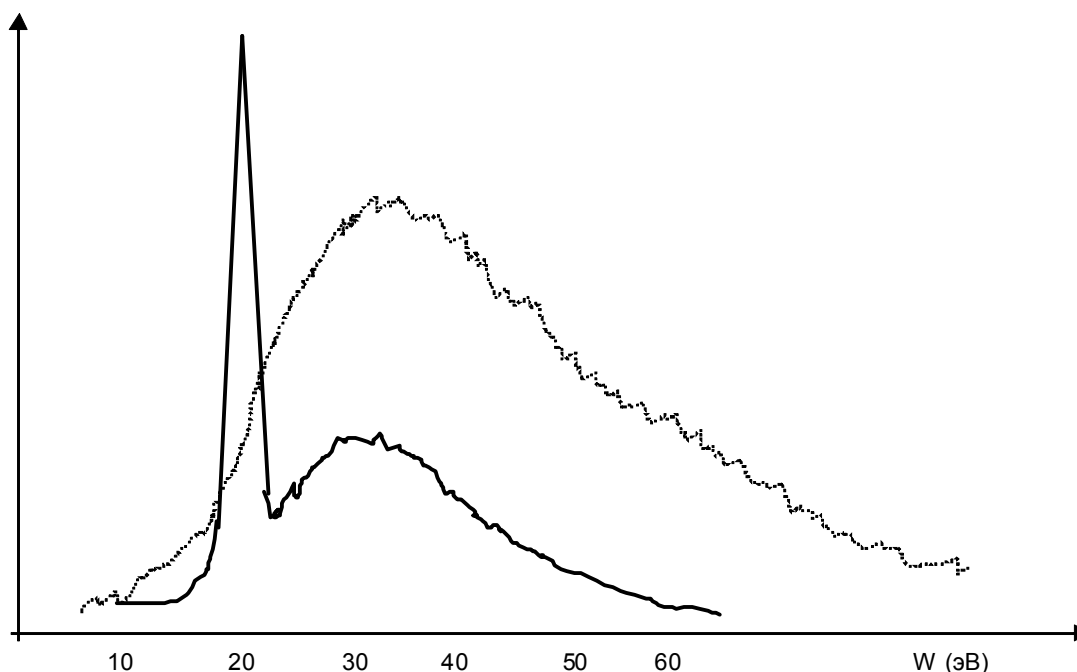
Обнаруженные в спектрах распределений по энергии двухзарядных ионов Ti, Zr, полученных с помощью двойного цилиндрического энергоанализатора и масс-спектрометра, узкие интенсивные пики на уровне энергии 15...20 эВ свидетельствуют об эмиссии моноэнергетических ионов. В наибольшей степени эффект проявляется в спектрах энергий ионов  $V^{2+}$ , интенсивность линии пика может превышать уровень максимума экспоненциального распределения «обычных» ионов в десятки раз. Условия появления в плазме моноэнергетических ионов пока точно не установлены, известно, что остаточное давление должно быть довольно низким ( $<10^{-3}$  Па), содержание химически активных компонентов остаточной атмосферы  $H_2O$  и  $N_2$  минимально. В масс-спектре парциальное давление  $H_2$ ,  $H_2O$  и  $N_2$  практически выравнивается за счёт дополнительного геттерного поглощения при длительном ВЭД-разряде, как правило, в остаточной атмосфере  $H_2O$  — 50%,  $N_2$  — 35%,  $H_2$  — 5%.

Моноэнергетические пики в дифференциальных энергетических спектрах начинают появляться, как правило, после достаточно продолжительной (более часа) работы ВЭД-испарителя. Амплитуда пика растёт от спектра к спектру (развёртка одного энергетического спектра занимает, как правило, 5...10 мин, спектры с более высокой скоростью записи приобретают искажённую форму ввиду значительной пульсации плазменного пучка).

Характер катодных пятен при ВЭД-разряде в режиме генерации моноэнергетического потока ионов  $V^{2+}$  отличается от обычного тем, что вся рабочая поверхность катода превращается в сплошное катодное пятно или сеть визуально неразличимых пятен, что напоминает так называемый распределённый разряд на горячем катоде, при котором со всей расплавленной рабочей поверхности катода осуществляется эмиссия и испарение частиц.

Спектр распределений по энергии ионов  $V^{2+}$  при токе разряда 60 А и напряжённости магнитного поля 20 мТ с «обычной» эмиссией показан пунктиром, с аномальной эмиссией — сплошной линией (рисунок 4). В спектрах ионов  $V^{3+}$  аналогичный пик присутствует в незначительной степени. В спектрах однозарядных ионов появление пиков не наблюдается.

Первоначально предполагалось, что природой явления, исходя из характера проявления, может быть резонансная эмиссия [6], однако при детальном изучении и анализе спектров с моноэнергетическими ионами установлено отсутствие симметричности резонансной кривой и «размывания» её при уменьшении амплитуды пика, следовательно, резонанс не может быть главным физическим механизмом. В работе [7] предполагается, что основную роль в развитии эффекта моноэнергетической эмиссии



**Рисунок 4. — Распределение ионов  $V^{2+}$  по энергии при токе дугового разряда 60 А, напряжённости магнитного поля 20 мТ с обычной и аномальной эмиссией**

играют ионы с отрицательным зарядом. Эмиссия в таком случае может происходить по следующей схеме: ионы ванадия и электроны, выброшенные из эмиссионного катодного пятна, имеющие широкий энергетический спектр с экспоненциальной функцией распределения, в прикатодном пространстве двойного электрического слоя после оттока электронов перераспределяются по направлению движения — ионы с энергией больше катодного потенциала преодолевают барьер отрицательного электрического поля катода, положительно заряженные ионы с энергией меньше, чем катодное падение потенциала, притягиваются отрицательным потенциалом катода обратно. На поверхности катода положительно заряженные ионы нейтрализуются и перезаряжаются отрицательным зарядом «налипанием» электронов, затем отталкиваются отрицательным потенциалом катода и приобретают одинаковую энергию, тем самым создавая моноэнергетический поток. В анодном слое слабосвязанные ассоциированные «налипшие» и валентные электроны отрываются от ионов за счёт притяжения положительного потенциала катода. Создаётся резонансная перезарядка ионов с положительного в отрицательный потенциал и обратно в положительный в «резонаторе», создающимся рабочей поверхностью катода и двойным электрическим слоем Дебая.

Для определения влияния тех или иных факторов эмиссии и ускорения ионов нужны дополнительные эксперименты по повышению разрешающей способности энергоанализатора. Если линия пика будет более узкой, т. е. это будет кривой пропускающей способности прибора, то может оказаться, что мы имеем дело с исключительно моноэнергетической эмиссией, а её природой может служить туннелирование. Если предположить, что по каким-то причинам на поверхности катода образуются слабосвязанные атомы металла за счёт формирования плёнки ионами обратного потока, не требующие энергетических затрат на работу выхода, либо за счёт летучести соединений, например, гидридов  $H_2V$ , туннелирование возможно, и оно объясняет моноэнергетическую эмиссию. Если в результате дополнительных исследований с помощью более точных и чувствительных масс-анализаторов подтвердится сужение моноэнергетического пика, тогда окажется, что мы действительно имеем дело с моноэнергетическим пучком таких «тяжёлых» частиц, как ионы металлов. В этом случае появляется возможность создавать генераторы пучков моноэнергетических ионов, с помощью которых можно калибровать с высокой точностью масс-анализаторы, а они, в свою очередь, могут быть использованы, например, для исследования околосолнечной плазмы как источника энергии.

**Заключение.** Обнаруженная возможность вакуумного электродугового разряда создавать пучки многозарядных ионов некоторых металлов с моноэнергией не нашла ещё своего объяснения и теории, но, тем не менее, она открывает перспективу практического использования этого эффекта. Возможна разработка ионно-плазменной технологии разделения изотопов металлов. В настоящее время проводятся работы по использованию плазменных пучков вакуумного электродугового разряда в качестве плазмотермического инструмента, в котором используется принцип воздействия на материалы мощных импульсов ионного тока с энергией 1...2 кэВ, чередующихся с импульсами электронного тока эквивалентной мощности, при котором достигается значительное ускорение диффузионных процессов при соединении материалов. Разрабатываются технологии пайки и получения биметаллов ионно-плазменным методом.

#### Список цитируемых источников

1. Лунев В.М., Овчаренко В.Д., Хороших В.М. Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги // Журнал технической физики. 1977. Т. 47. № 7. С. 1486—1490.
2. Установка для энергомассанализа процессов ионно-плазменного напыления / Мрочек Ж.А. [и др.] // Вакуумная техника и технология. 1991. Т. 1. № 2. С. 56—59.
3. Энергомассанализатор : а. с. 1707651 СССР : Н 01 J 49/46 / Ж.А. Мрочек, И.Н. Жоглик, В.И. Рулинский, С.Ф. Комлик ; дата публ. 23.01.1992.
4. Энергомассанализатор для космической плазмы : а. с. 1061193 СССР / В.Т. Коган, Б.Г. Кошевенко, А.К. Павлов, А.А. Харченко, Ю.В. Чичагов ; дата публ. 1983.
5. Лунев В.М., Овчаренко В.Д., Хороших В.М. Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги. С. 1486—1490.
6. Жоглик И.Н. Резонансная эмиссия ионов металлов вакуумной электрической дугой // Доклады АНБ. 1991. Т. 35. № 10. С. 900—902.
7. Zhohlik I.N. Emission of monoenergetic flow of  $V^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$  ions from vacuum electroarc discharge // Proceedings of the VI-th International conference on Plasma Physics and Plasma Technology. Minsk. 2009. P. 171—174.

Поступила в редакцию 20.05.2016.