

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 02.60.Lj, 65.40.Ba, 66.70.Df, 72.15.Eb, 73.30.+y, 81.15.Jj, 79.70.+q

Моделирование условий существования эмиттера тугоплавкого материала в процессе катодного вакуумно-дугового осаждения

В. Д. Алимов, А. В. Недоля, И. Н. Титов*

*Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского, 66,
69600 Запорожье, Украина*

**Научно-технический центр панорамных акустических систем НАН Украины,
ул. Чубанова, 1,
69600 Запорожье, Украина*

Предложена нелинейная математическая модель разогрева эмиттера в процессе катодного вакуумно-дугового осаждения материалов, учитывающая зависимость теплоёмкости и теплопроводности материала катода от температуры. С помощью модели рассчитаны значения плотности тока эмиссии для различных тугоплавких материалов, которые хорошо согласуются с литературными данными, а также определены условия, при которых будет реализовываться испарение материала катода. Установлена связь между плотностью тока эмиссии и временем разогрева эмиттера до температуры испарения, которая имеет нелинейный характер и зависит от термических характеристик материала катода. Модель позволяет оценить эффективность осаждения материалов путём предварительной оценки технологических и физических параметров осаждения.

Запропоновано нелінійний математичний модель розігрівання емітера під час катодного вакуумно-дугового осадження матеріалів, який враховує залежність теплоємності та теплопровідності матеріалу катода від температури. За допомогою моделю розраховано значення густини струму емісії для різних тяжкотопких матеріалів, що добре узгоджуються з літературними значеннями, а також визначено умови, за яких реалізується випаровування матеріалу катода. Встановлено зв'язок між густиною струму емісії та часом розігріву емітера до температури випаровування, який має нелінійний характер і залежить від термічних характеристик матеріалу катода. Модель уможливіє підвищити ефективність осадження матеріалів шляхом попереднього оцінювання технологічних та фізичних параметрів осадження.

A nonlinear mathematical model of emitter heating during cathodic vacu-

um-arc deposition of materials, taking into account the temperature dependence of specific heat and thermal conductivity of the cathode material, is presented. By this model, the values of the emission-current density for a variety of refractory materials are calculated. These data are in a good agreement with literature data. The conditions, under which the evaporation of the cathode material will take place, are determined. The relationship between the emission current density and the time of the emitter heating up to the evaporation temperature, which is nonlinear and depends on the thermal characteristics of the cathode material, is determined. The model makes possible to increase the material deposition effectiveness by a preliminary estimation of the physical process and deposition parameters.

Ключевые слова: нелинейное уравнение теплопроводности, плотность тока, эмиссия, эмиттер, катод, тугоплавкий материал.

(Получено 22 ноября 2013 г.; окончат. вариант — 13 октября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вакуумный катодно-дуговой метод широко используется в технологиях осаждения чистых металлов, сплавов и тугоплавких соединений, так как обеспечивает высокую скорость осаждения, хорошую адгезию и плотность наносимых плёнок и покрытий, приближающуюся к плотности объёмных материалов. Это позволяет эффективно использовать данный метод для нанесения тугоплавких материалов на трущиеся поверхности деталей машин и механизмов [1], сверхпроводящих плёнок в узлах ускорительной техники [2], а также для получения нанокристаллических покрытий [3]. Не смотря на то, что метод вакуумно-дугового осаждения используется давно, существуют проблемы, связанные с выбором большого количества технологических параметров на начальном этапе осаждения. Это усложняет подбор оптимальных условий получения высококачественных однородных плёнок различных материалов, при которых предотвращается образование капельной фракции [4]. Особенно это важно, когда осаждается материал, который имеет высокую стоимость или содержится в ограниченном количестве. Поэтому без использования моделирования, решить подобную задачу является проблематично. Использование адекватной модели позволит подобрать параметры процесса осаждения плёнок и покрытий с наперёд заданными свойствами.

Процесс вакуумно-дугового осаждения можно условно разделить на три этапа: 1) образование и эволюция эмиттера на поверхности катода; 2) динамические процессы в образовавшейся вакуумной дуге после взрыва эмиттера; 3) образование плёнки или покрытия из потока плазмы на подложке [5]. В связи с тем, что технологические параметры задаются на начальном этапе вакуумно-дугового про-

цесса и определяют условия формирования и существования эмиттера, моделирование процесса формирования эмиттера имеет большое значение.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Одномерная линейная математическая модель, описывающая температурное поле в эмиттере [6], усовершенствована путём учёта зависимостей теплоёмкости и коэффициента теплопроводности от температуры [7]. Эти зависимости определялись из экспериментальных данных [8] методом аппроксимации (рис. 1–3) и записывались в виде:

$$C(T) = C_0(1 + \alpha T), \quad (1)$$

$$\lambda(T) = \lambda_0(1 - \beta T), \quad (2)$$

где C_0 и λ_0 — соответственно теплоёмкость и коэффициент теплопроводности при $T = 0$ К.

Учитывая это, задача о распределении температурного поля в эмиттере описывалась нелинейным уравнением теплопроводности:

$$\rho C_0(1 + \alpha T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_0 (\nabla [(1 - \beta T) \nabla T]) - j_e C_e \nabla T / e + j_e \chi, \quad (3)$$

где $j_e C_e \nabla T / e$ — описывает объёмную плотность мощности, выделяющуюся в однородном неравномерно нагретом проводнике с по-

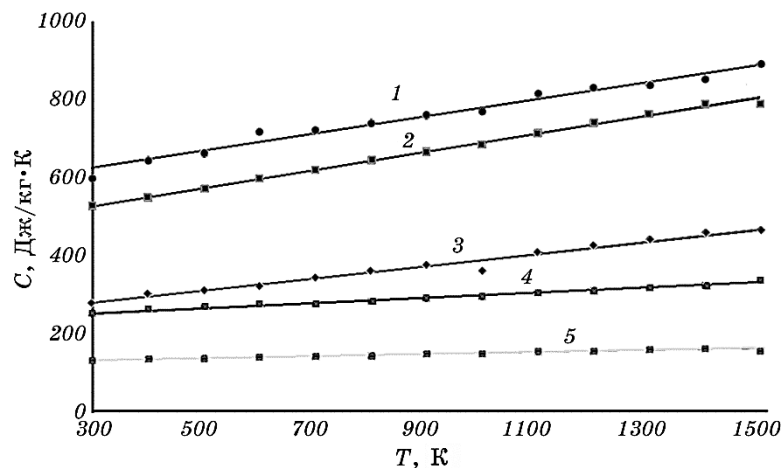


Рис. 1. Зависимость теплоёмкости от температуры для различных материалов: 1 — TiN, 2 — Ti, 3 — Zr, 4 — Mo, 5 — W.

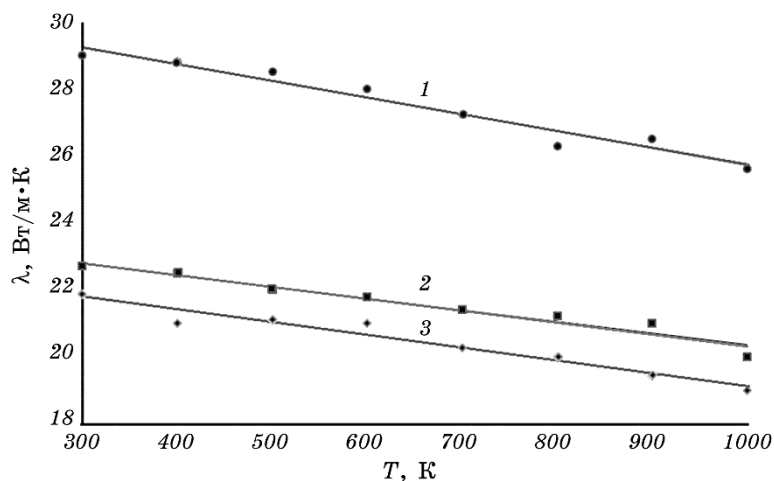


Рис. 2. Зависимость теплопроводности от температуры для различных материалов: 1 — TiN, 2 — Zr, 3 — Ti.

стоянным током (эффект Томсона), $j_e\chi$ — объёмная плотность мощности, выделяющаяся в результате эффекта Джоуля (джоулев разогрев), j_e — плотность эмиссионного тока, ρ — плотность материала эмиттера, $C_e = \pi k^2 T / 2\varepsilon_F$ — электронная теплоёмкость, k — постоянная Больцмана, $\chi = \chi_0 T$ — удельное сопротивление, ε_F — энергия Ферми [9].

Уравнение теплопроводности решалось с учётом граничных условий:

– у основания острия

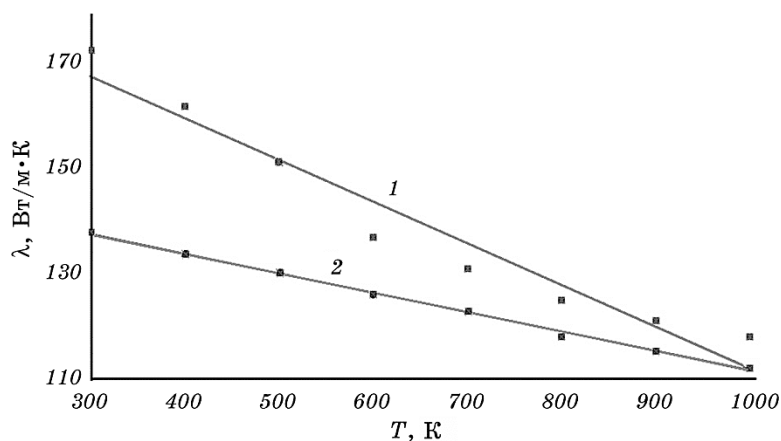


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от температуры для различных материалов: 1 — W, 2 — Mo.

$$T|_{0,0} = T_0, \quad (4)$$

– на границе эмиссии

$$\lambda \nabla T|_{\text{г.э.}} = -j_e \Delta \varepsilon / e, \quad (5)$$

и начального условия

$$T|_{t,0} = T_0. \quad (6)$$

Плотность тока j_e и средняя энергия $\Delta \varepsilon$, выделяющаяся в приповерхностной области в расчёте на один эмитирующий электрон, зависели от температуры эмитирующей поверхности T_e следующим образом:

$$\text{при } T_e < 1, 2T_i \quad j_e = j_0 \frac{\pi T_e}{2T_i} \sin^{-1} \left(\frac{\pi T_e}{2T_i} \right), \quad (7)$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT_e}{\varepsilon_F} \right)^2 \varepsilon_F + 2kT_i \frac{\pi T_e}{T} \operatorname{ctg} \left(\frac{\pi T_e}{2T_i} \right); \quad (8)$$

$$\text{при } 1, 2T_i < T_e < 2, 2T_i \quad j_e = j_0 \cdot 1, 16 \exp \left(0, 31 \frac{T_e^3}{T_i^3} \right), \quad (9)$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT_e}{\varepsilon_F} \right)^2 \varepsilon_F + 2kT_i \left(1 - 0, 93 \frac{T_e^3}{T_i^3} \right); \quad (10)$$

здесь j_0 — начальная плотность, T_i — температура инверсии.

Температура инверсии определялась из соотношения:

$$T_i = 5, 67 \cdot 10^{-5} E / \sqrt{\varphi}, \quad (11)$$

где E — напряжённость электрического поля в окрестностях вершины эмиттера, φ — работа выхода электронов для выбранного материала.

Соотношения (5) и (11) описывали тот факт, что средняя энергия, переносимая электронами проводимости из глубины катода к границе эмиссии отличается от средней энергии, уносимой электронами эмиссии (эффект Ноттингема) [10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчёты распределения температуры эмиттера и времени его разогрева при различных плотностях тока эмиссии выполнялись мето-

ТАБЛИЦА 1. Параметры материалов эмиттера.

Материал	T_i , К	T_e , К	λ_0 , Вт/м·К	C_0 , Дж/кг·К	ε_F , эВ	ρ , кг/м ³	$\alpha \cdot 10^{-4}$, 1/К	$\beta \cdot 10^{-4}$, 1/К	$\chi_0 \cdot 10^{-7}$, Ом·м
TiN	1817	2090	29	600	5,13	5400	4,6	2,02	4
Ti	1500	1725	22	525	8,5	4500	4,5	1,9	4,2
Zr	1670	1920	22,7	278	7,1	6500	5,905	2,45	4,41
Mo	1580	1817	138	250	14,7	10220	2,7	2,75	5,03
W	1863	2109	173	132	14,6	19250	2	6,25	4,89

дом конечных элементов с учётом значений параметров, приведённых в табл. 1.

При расчётах рассматривались процессы на эмиттере в наносекундном диапазоне в связи с быстротечностью катодных процессов. Для анализа условий его взрыва, были рассчитаны зависимости температуры эмиттера от времени его разогрева. При этом выбирались различные плотности тока и определялись максимальные температуры разогрева острия при данных условиях. Плотности тока увеличивались до тех пор, пока не достигались условия испарения эмиттера. Такие условия, например, для Ti и Zr реализовались при плотности тока $6 \cdot 10^{11}$ А/м², а для TiN, Mo и W — при $1,2 \cdot 10^{12}$ А/м².

В связи с тем, что на процесс вакуумно-дугового осаждения влияют и другие физические параметры, была исследована зависимость температуры от времени разогрева эмиттера для различных материалов при фиксированных значениях плотности тока эмиссии (рис. 4 и 5). Расчёты показывают, что уже при плотности тока $6 \cdot 10^{11}$ А/м² для разогрева Ti эмиттера необходимо 8,4 нс, а для Zr — 8,8 нс. Что касается TiN, Mo и W эмиттеров, то такая плотность тока является недостаточной для их разогрева до температурных условий испарения. При увеличении плотности тока до величины $1,2 \cdot 10^{12}$ А/м², необходимые условия для взрыва эмиттера реализуются для всех исследованных материалов. Однако если для Zr, Ti и TiN условия взрыва эмиттера достигаются после 2,2, 2,1 и 7,8 нс соответственно (рис. 4, кривые 1–3), то для Mo и W — только после 21 и 41 нс (рис. 5, кривые 1, 2). Такое существенное отличие в достижении тепловых условий связано с теплофизическими свойствами материалов (теплопроводностью, теплоёмкостью и др.).

Детальный анализ изменения времени разогрева эмиттеров из различных материалов в зависимости от плотности тока показывает, что такая зависимость имеет нелинейный характер (рис. 6). При этом для Ti и Zr увеличение плотности тока в диапазоне $(6–20) \cdot 10^{11}$ А/м² приводит к уменьшению времени, необходимого для разогрева эмиттера на порядок (с 8,4 и 8,8 нс до 0,8 нс).

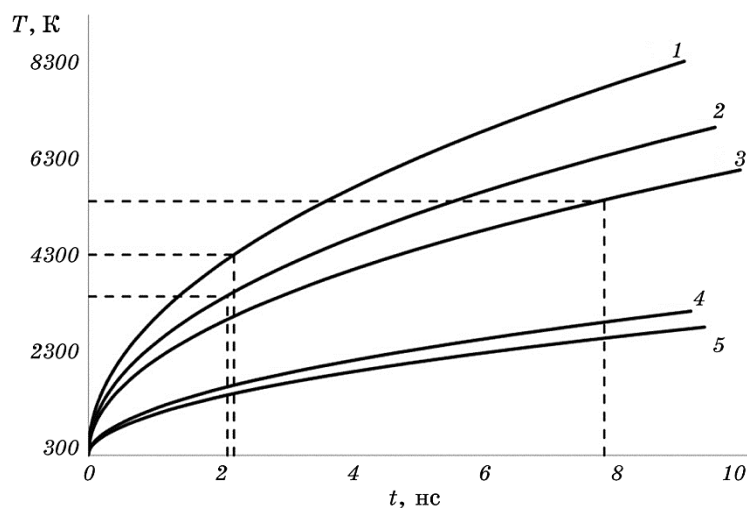


Рис. 4. Зависимость температуры от времени разогрева эмиттера при плотности тока $1,2 \cdot 10^{12} \text{ A/m}^2$ для различных материалов: 1 — Zr, 2 — Ti, 3 — TiN, 4 — Mo, 5 — W.

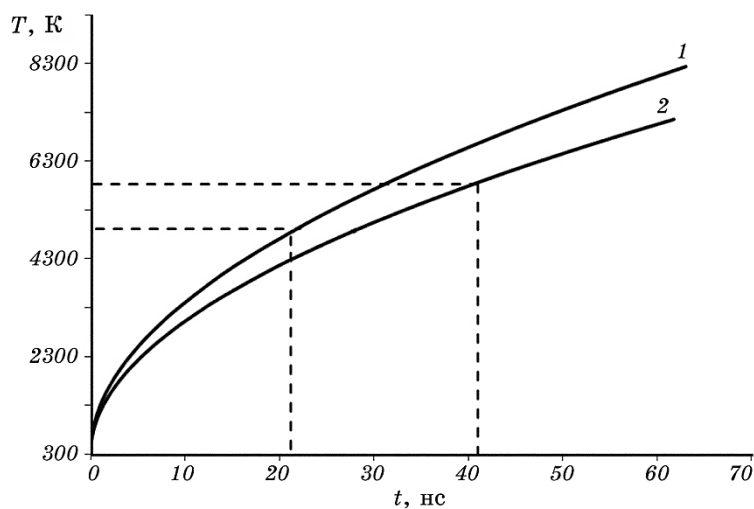


Рис. 5. Зависимость температуры от времени разогрева эмиттера при плотности тока $1,2 \cdot 10^{12} \text{ A/m}^2$ для различных материалов: 1 — Mo, 2 — W.

Такой же характер уменьшения времени разогрева эмиттера имеет место и для Mo с 50 до 5 ns, но в другом диапазоне изменений плотности тока эмиссии $(8-25) \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$. Что касается TiN и W, то изменение плотности тока в пределах $(10-25) \cdot 10^{11} \text{ A/m}^2$ приводит к менее существенному изменению времени разогрева эмиттера до

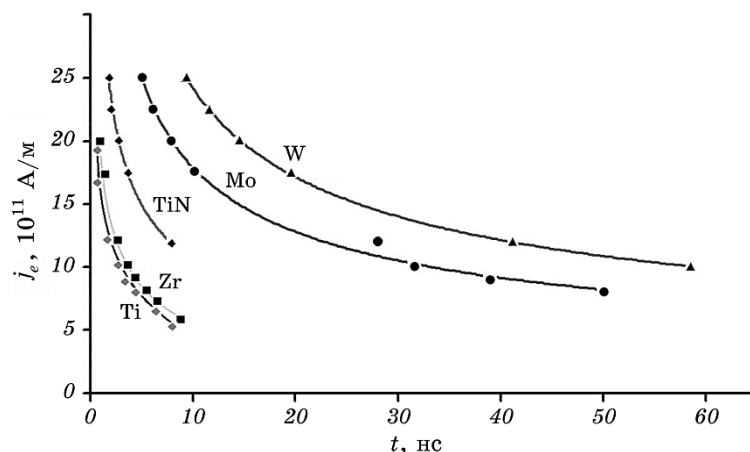


Рис. 6. Изменение времени разогрева эмиттера при различных значениях плотности тока эмиссии.

ТАБЛИЦА 2. Значения температуры эмиссии для исследуемых материалов.

Материал	Рассчитанная $T, \text{ K}$	Справочная $T, \text{ K}$	Отклонение
TiN	6136	6000 [11]	2,2%
Ti	7002	—	—
Zr	8336	—	—
Mo	8234	—	—
W	7161	7500 [12]	4,5%

температуры испарения в 4 и 6 раз соответственно.

Таким образом, с помощью предложенной модели установлена зависимость технологического параметра плотности тока эмиссии с физическим параметром — временем разогрева эмиттера. В рамках модели были рассчитаны температуры термоэлектронной эмиссии для TiN и W, которые хорошо согласуются с литературными данными [11, 12] (табл. 2). Отклонение, не превышающее 5%, позволяет использовать предложенную модель для расчёта температур термоэлектронной эмиссии материалов, используемых при вакуумном катодно-дуговом осаждении, для которых отсутствуют данные.

4. ВЫВОДЫ

Предложена нелинейная математическая модель, описывающая температурное поле в эмиттере и учитывающая зависимости теплоёмкости и теплопроводности от температуры. Определены условия

испарения эмиттера в зависимости от плотности тока эмиссии для различных материалов и установлены значения плотности эмиссионного тока, при которых будут реализовываться условия взрыва эмиттера и осаждение материала на подложку. С помощью модели установлена связь между технологическим параметром процесса вакуумно-дугового осаждения — плотностью эмиссионного тока — и физическим параметром — временем разогрева эмиттера до температуры испарения, которая существенно зависит как от материала катода, так и от диапазона изменений плотности тока эмиссии.

Модель позволяет рассчитать температуры термоэлектронной эмиссии материалов катодов и повысить эффективность осаждения материалов путём предварительной оценки технологических и физических параметров осаждения, таких как плотность тока эмиссии и время разогрева эмиттера до температуры испарения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Дудник, А. П. Любченко, А. К. Олейник, А. В. Сагалович, В. В. Сагалович, *Физическая инженерия поверхности*, **2**, № 1–2: 112 (2004).
2. P. Strzyzewski, M. J. Sadowski, R. Nietubyc, K. Rogacki, T. Paryjczak, and J. Rogowski, *Mater. Sci. Poland.*, **26**, No. 1: 213 (2008).
3. А. А. Андреев, О. В. Соболев, В. Ф. Горбань, А. Л. Васильев, В. А. Столбовой, И. В. Сердюк, *Физическая инженерия поверхности*, **8**, № 3: 203 (2010).
4. A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (New York: John Wiley & Sons: 2000).
5. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, *Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование* (Киев: Наукова думка: 2012).
6. Е. А. Литвинов, Г. А. Месяц, Д. И. Проскуровский, *Успехи физических наук*, **139**, вып. 2: 265 (1983).
7. А. В. Недоля, Е. И. Пиваев, И. Н. Титов, *Физическая инженерия поверхности*, **7**, № 4: 330 (2009).
8. *Физические величины: Справочник* (ред. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов) (Москва: Энергоатомиздат: 1991).
9. Д. В. Глазанов, Л. М. Баскин, Г. Н. Фурсей, *Журнал технической физики*, **59**, № 5: 60 (1989).
10. W. B. Nottingham, *Phys. Rev.*, **59**, No. 11: 907 (1941).
11. R. L. Vohman, D. M. Sanders, and P. J. Martin, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications* (Noyes: William Andrew Publishing: 1995).
12. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда: Учебное руководство* (Москва: Наука: 1987).

REFERENCES

1. S. F. Dudnik, A. P. Lubchenko, A. K. Oleynik, A. V. Sagalovich, and V. V. Sagalovich, *Physical Surface Engineering*, **2**, Nos. 1–2: 112 (2004) (in

- Russian).
2. P. Strzyzewski, M. J. Sadowski, R. Nietubyc, K. Rogacki, T. Paryczak, and J. Rogowski, *Mater. Sci. Poland.*, **26**, No. 1: 213 (2008).
 3. A. A. Andreev, O. V. Sobol', V. F. Gorban', A. L. Vasil'ev, V. A. Stolbovoy, and I. V. Serdyuk, *Physical Surface Engineering*, **8**, No. 3: 203 (2010) (in Russian).
 4. A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (New York: John Wiley & Sons: 2000).
 5. I. I. Aksenov, A. A. Andreev, V. A. Belous, V. E. Strel'nitsky, and V. M. Khoroshykh, *Vakuumnaya Duga. Istochniki Plazmy, Osazhdenie Pokrytiy, Poverkhnostnoye Modifitsirovaniye (Vacuum Arc. Sources of Plasma, Cover Deposition, Surface Modification)* (Kiev: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
 6. E. A. Litvinov, G. A. Mesyats, and D. I. Proskurovsky, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **139**, Iss. 2: 265 (1983) (in Russian).
 7. A. V. Nedolya, E. I. Pivaev, and I. N. Titov, *Physical Surface Engineering*, **7**, No. 4: 330 (2009) (in Russian).
 8. *Fizicheskie Velichiny: Spravochnik (Physical Quantities: Handbook)* (Eds. I. S. Grigor'ev and E. Z. Meylikhov) (Moscow: Energoatomizdat: 1991) (in Russian).
 9. D. V. Glazanov, L. M. Baskin, and G. N. Fursey, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **59**, No. 5: 60 (1989) (in Russian).
 10. W. B. Nottingham, *Phys. Rev.*, **59**, No. 11: 907 (1941).
 11. R. L. Boxman, D. M. Sanders, and P. J. Martin, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications* (Noyes: William Andrew Publishing: 1995).
 12. Yu. P. Raizer, *Fizika Gazovogo Razryada: Uchebnoye Rukovodstvo (Gas Discharge Physics: Training Manual)* (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).