

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

СЕМЕНОВ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**РАСПЫЛЕНИЕ КЕРАМИК И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
ПОТОКАМИ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ**

Специальность 05.07.05 – Тепловые, электроракетные двигатели и
энергоустановки летательных аппаратов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук,
профессор И.И. Шкарбан

Москва, 2015 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Ведение	3
Глава 1. Современное состояние исследований ионного распыления керамических материалов	12
1.1. Керамики и их применение в стационарных плазменных двигателях	12
1.2. Краткие сведения о механизме ионного распыления	14
1.3. Исследование распыления керамических материалов	28
Глава 2. Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента	35
2.1. Источник ионов и параметры ионного потока	37
2.2. Динамическая чистота поверхности	48
2.3. Проверка работоспособности методики эксперимента	51
2.4. Зависимость коэффициента распыления от дозы облучения	52
Глава 3. Зависимость коэффициентов распыления керамических материалов от энергии и угла падения ионов	56
3.1. Зависимости коэффициента распыления от энергии ионов	57
3.2. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов	62
Глава 4. Влияние состава керамических композитов на их характеристики распыления	70
Глава 5. Зависимость распыления керамических материалов от температуры поверхности	82
5.1. Уточнение методики эксперимента для повышенных температур	84
5.2. Температурные зависимости коэффициентов распыления	87
5.3. Влияние температуры на угловые зависимости коэффициента распыления	88
Заключение	92
Литература	96

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к распылению керамических материалов под действием ускоренных ионов атомного масштаба обусловлен, прежде всего, их широким использованием в различных ионных и плазменных устройствах. Потребность в количественных данных по ионному распылению керамики и их композитов испытывает практически любое направление техники, связанное с разработкой или эксплуатацией ионно-плазменных источников и ускорителей. В первую очередь это относится к электрореактивным двигателям (ЭРД) и, в частности, активно эксплуатируемым в настоящее время стационарным плазменным двигателям (СПД), используемым в качестве двигателей стабилизации и коррекции орбит космических летательных аппаратов. Наличие таких данных интересно и необходимо как с точки зрения прогнозирования ресурса этих двигателей, так и с точки зрения их воздействия на окружающие объекты. В открытой литературе такие данные встречаются достаточно редко, при этом относятся в основном к области больших энергий и, как правило, получены на однокомпонентных керамиках.

Актуальность данной работы заключается в том, что в ней исследуются не только чистые, т.е. однокомпонентные керамики, но и керамические композиты, реально используемые в лётных образцах СПД или рассматриваемые к использованию в перспективных моделях данного вида техники.

Использование стационарных плазменных двигателей в составе космических аппаратов с длительным сроком эксплуатации ставит перед ними достаточно высокие требования по ресурсу – 5-10 и более тысяч часов [1]. При этом, как показывает опыт эксплуатации СПД, одной из основных причин ограничения их ресурса является эрозия стенок разрядной камеры и ускорительного канала, вызываемая распылением материала под воздействием ускоренного плазменного потока. Результатом эрозии является изменение геометрии ускорительного канала, что приводит к деградации основных параметров (КПД, тяга) двигателя и выходу их за предельно допустимые значения вплоть до полной потери работоспособности.

Одним из наиболее эффективных путей повышения ресурса стационарных плазменных двигателей является использование материалов, обладающих повышенной устойчивостью к ионному распылению [2, 3, 4]. В этом смысле керамики, обладая в большинстве случаев высокой энергией связи атомов, т.е. высокой устойчивостью к ионной эрозии, в сочетании с хорошими электроизоляционными свойствами, являются на сегодняшний день единственными материалами, пригодными для разрядных камер и ускорительных каналов СПД. Однако различные типы керамик существенно отличаются по своим физическим (в том числе и по ионно-эрозионным) и эксплуатационным свойствам, и далеко не все из них по совокупности характеристик пригодны для использования в ЭРД.

Строго говоря, проблема ресурса ионно-плазменных устройств (а соответственно, и ионной эрозии материалов) наблюдается не только в космических приложениях. Точно такая же проблема имеет место и в области ионно-плазменных технологий, где используются ионные и плазменные источники и ускорители, построенные, как правило, по тем же принципам и схемам, что и ЭРД. По всей видимости, проблема ресурса в этой сфере стоит не так остро, как в электроракетных двигателях – ввиду гораздо больших, чем в космосе, возможностей обслуживания технологических установок. Тем не менее, здесь она тоже существует и, в некоторой степени, определяет стоимость реализуемых технологических процессов. Поэтому результаты, представленные в данной работе, могут быть востребованы и в технологической сфере.

Имея в виду прикладной характер проведённых исследований, не следует забывать и о научной стороне вопроса. Несмотря на то, что исследованием процесса распыления под действием ускоренных ионизированных частиц занимаются уже более 100 лет, какого-либо единого физического механизма, достоверно объясняющего все закономерности данного явления, не существует. При этом на сегодняшний день исследованы практически все элементы таблицы Д.И. Менделеева, имеющие хоть какое-то значение для практических приложений – данные по их распылению получены в широком диапазоне условий облучения и параметров ионных потоков. Однако исследование распыления многоэлементных материалов, к коим относятся и керамики,

началось сравнительно недавно, и носят, как правило, «отраслевой» характер, поэтому сколько-нибудь систематизированные данные по распылению различных групп материалов (сплавов, химических соединений и т.д.) не встречаются. В этом смысле исследование широкого спектра керамических материалов и систематизация экспериментальных данных могут существенно помочь в понимании физики ионного распыления многокомпонентных твёрдых тел и уточнении существующих моделей этого явления.

С учетом вышеизложенного можно определить *цель работы*: экспериментальное исследование интегральных характеристик ионного распыления керамик и их композитов, предназначенных для использования, прежде всего, в СПД и ионно-плазменных ускорителях иного назначения.

Решаемые задачи. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследование интегральных характеристик распыления керамик и их композитов от параметров облучаемого ионного потока (энергии и угла падения ионов на поверхность) в диапазоне их изменения, характерном для СПД.
2. Исследование интегральных характеристик распыления керамик и их композитов от температуры поверхности исследуемых материалов в диапазоне их изменения, характерном для СПД.
3. Исследование влияния химического состава и концентрации компонент керамик и керамических композитов на их интегральные характеристики распыления.

Данная работа выполнялась в рамках научных исследований по распылению конструкционных и функциональных материалов для ЭРД, проводимых в Московском авиационном институте под руководством академика РАН Ю.А. Рыжова и профессора кафедры «Авиационная и ракетно-космическая теплотехника», к.т.н. И.И. Шкарбана.

В подготовке и проведении экспериментальных работ принимали участие с.н.с., к.т.н. С.Ю. Михеев, инженеры А.Н. Раннев и А.Ю. Фельдман, старший техник Д.А. Карпов, а также студенты старших курсов А.С. Панков, И.А. Черный, А.С. Сударев и М.Ю. Алексеевич.

Всем участникам работ, обеспечивших основу данной диссертации, автор выражает искреннюю благодарность. Отдельную благодарность автор выражает профессору С.А. Хартову (МАИ, кафедра «Электроракетные двигатели, энергетические и энергофизические установки») и профессору В.П. Киму (НИИ ПМЭ МАИ) за консультации в области электроракетных двигателей, а также сотрудникам кафедры «Авиационная и ракетно-космическая теплотехника» за обсуждение представленных в работе результатов и ценные замечания по оформлению работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключения и Списка использованной литературы. Работа содержит 103 страницы, включая 42 рисунка и 3 таблицы. Список использованной литературы содержит 128 наименований. Материал в работе распределен следующим образом.

Первая глава диссертации посвящена аналитическому обзору современного состояния исследований распыления керамических материалов ускоренными потоками ионов. Проведён анализ значительного количества публикаций, посвящённых использованию керамических материалов в конструкции СПД, а также теоретическому и экспериментальному исследованию явления распыления, рассмотрены существующие физические модели процесса, определены его количественные характеристики и основные факторы, наиболее сильно влияющие на их величину. Приведены данные об ионном распылении керамик и керамических композитов, опубликованные в открытой печати, и показана их недостаточность для решения практических задач в области электроракетных двигателей и ионно-плазменных ускорителей иного назначения. На основании анализа литературных данных определены цели и задачи данной работы и методы их решения.

Вторая глава содержит описание методики проведения экспериментов по ионному распылению керамических материалов, а также разработанной для этой цели установки и её основных элементов. Обоснованно выбран весовой метод определения характеристик распыления, позволяющий определять количество распыленных частиц непосредственно из эксперимента. Разработана методика определения коэффициентов распыления, учитывающая особенности поведения

пористых материалов в вакууме, влияние вакуумных условий и плотности ионного тока на степень загрязнения поверхности адатомами, а также возможной зарядки диэлектриков в условиях ионного облучения. Экспериментально определены основные параметры ионного потока (энергетическое распределение ускоренных частиц, средняя энергия ионов, пространственная расходимость потока) на различных режимах работы используемого ионного источника. Выявлена и изучена зависимость коэффициента распыления керамических материалов от дозы ионного облучения, имеющая в данной работе в основном методическое значение.

Третья глава посвящена описанию результатов экспериментального исследования зависимости интегральных характеристик распыления керамик и керамических композитов от энергии и угла падения бомбардирующих ионов. Исследован ряд однокомпонентных керамик и керамических композитов с различным соотношением исходных компонент в диапазоне энергий ионов от 100 до 400 эВ и углов падения от 0 до 70° (угол отсчитывается от нормали к поверхности). Получены энергетические зависимости коэффициентов распыления, демонстрирующие практически линейный (в данном диапазоне энергий) рост исследуемых значений при увеличении энергии. Угловые зависимости коэффициента распыления имеют ярко выраженный максимум в области углов падения – 55-60° при энергии ионов 300 эВ. Приведено сравнение полученных результатов с экспериментальными и расчётными данными других авторов, демонстрирующее в большинстве случаев удовлетворительное совпадение данных.

Четвертая глава посвящена изучению влияния концентрации исходных компонент на характеристики распыления керамических композитов различного состава. Исследованы зависимости коэффициента распыления ряда бинарных керамических композитов от концентрации компонент во всём возможном диапазоне её изменения. Обнаружена неаддитивность зависимостей, свидетельствующая о более сложном механизме формирования суммарного коэффициента распыления многокомпонентных структур.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния температуры поверхности на характеристики ионного распыления керамик и их

композитов. Проведена экспериментальная оценка возможных потерь массы исследуемых мишеней, связанная не с самим распылением, а с десорбцией за счёт вакуумирования и нагрева, что является важным фактором при использовании весового метода. На основании этой оценки уточнена методика определения коэффициента распыления, позволяющая с высокой точностью определить потери массы мишени за счёт распыления. Определены зависимости коэффициента распыления керамик и керамических композитов от температуры поверхности в диапазоне температур от 300 до 1100⁰С. Показано, что в интервале температур 300-650⁰С коэффициенты распыления практически не меняются, после чего начинают резко увеличиваться, достигая в зависимости от материала в 2-4 раза больших значений при температуре 1100⁰С. Впервые исследовано влияние температуры поверхности на угловые зависимости распыления. Обнаружено, что при более высоких температурах относительное значение максимума угловой зависимости снижается, а сама зависимость становится более полой.

В **Заключении** приводится краткое изложение полученных результатов, их обобщение и выводы, а также даётся оценка возможного использования исследованных керамик и керамических композитов в существующих и разрабатываемых СПД.

Научная новизна. В процессе выполнения исследований, составивших основу данной работы, получены впервые следующие результаты:

1. Исследована дозовая зависимость коэффициента распыления ряда керамик и керамических композитов, имеющая место в начальный период ионного облучения многокомпонентной поверхности. В научном плане наличие такой зависимости является весьма важным фактором, т.к. свидетельствует о протекании в многокомпонентных материалах переходного процесса, связанного с изменением состава и структуры поверхностных слоёв и формированием микрорельефа поверхности.
2. Исследовано поведение коэффициентов распыления керамик и керамических композитов в зависимости от энергии и угла падения бомбардирующих ионов. Получены новые количественные данные о

распылении многокомпонентных материалов в условиях воздействия на их поверхность ионов больших масс и низких энергий.

3. Впервые проанализирована зависимость коэффициента распыления бинарных керамических композитов от концентрации исходных компонент во всём возможном диапазоне её изменения. Показано отклонение зависимости от аддитивного закона.
4. Исследована зависимость коэффициента распыления керамик и керамических композитов от температуры поверхности. Впервые обнаружено, что, в отличие от металлов, рост коэффициента распыления наблюдается не вблизи температуры плавления материала (для металлов $0,8 T_{пл}$), а значительно раньше. Это свидетельствует о том, что увеличение интенсивности распыления с ростом температуры связано не с испарением, как считалось ранее, а с увеличением собственной энергии атомов материала, что эквивалентно снижению потенциального барьера на поверхности.
5. Впервые исследовано влияние температуры поверхности на угловую зависимость коэффициента распыления. Обнаружено, что с увеличением температуры относительный максимум зависимости снижается, а сама зависимость становится менее резкой.

Достоверность полученных результатов подтверждается сопоставлением полученных в работе данных с экспериментальными и расчетными данными, полученными другими исследователями.

Практическая ценность результатов, приводимых в данной работе, заключается в следующем:

1. Создана база данных по ионному распылению широкого круга керамик и керамических композитов при облучении их поверхностей ионами низких энергий, пригодная для использования в инженерных расчётах. При этом исследованные материалы относятся к разряду технических (либо общетехнического назначения, либо разработанных специально для использования в СПД).
2. Исследованные зависимости коэффициента распыления керамических композитов от концентрации исходных компонент в сочетании с

аналогичными зависимостями прочих характеристик (теплофизических, прочностных и др.) позволяют оптимизировать выбор материала при разработке перспективных моделей СПД и прогнозировать их ресурс.

3. Сформулированы рекомендации по практическому использованию исследованных материалов в конструкции разрядных камер СПД, а также по разработке керамик и керамических композитов для перспективных моделей данного вида техники.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- на Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Ion-Surface Interactions) – 1997, 2001, 2003, 2005 и 2013 г.г.;
- на Международной конференции по электроракетным двигателям (International Electric Propulsion Conference) – 1999, 2001 и 2007 г.г.;
- на Межвузовском семинаре «Плазма – поверхность» (МАИ, кафедра «Авиационная и ракетно-космическая теплотехника, руководитель Ю.А. Рыжов) – 2008 г.

Помимо этого результаты работы использовались на аэрокосмических предприятиях при проектировании стационарных плазменных двигателей, в частности ОКБ «Факел», ИЦ им. М.В. Келдыша, НИИ ПМЭ МАИ, Cauffman & Robinson (США), Jet Propulsion Laboratory (США) и SNECMA (Франция).

Публикации. Представленные в диссертации результаты исследований опубликованы в 12 статьях в реферируемых журналах, а также тематических сборниках статей.

На защиту выносятся:

1. Методика определения коэффициентов распыления керамик и керамических композитов, учитывающая особенности поведения диэлектрических материалов в условиях воздействия заряженных частиц, а также особенности поведения пористых структур в условиях вакуума и высоких температур.
2. Количественные данные по ионному распылению керамик и керамических композитов, а также их зависимости от энергии и угла падения ионов.

3. Результаты исследования влияния концентрации компонент на величину коэффициента распыления бинарных керамических композитов.
4. Результаты исследования влияния температуры поверхности керамических материалов на величину их коэффициентов распыления.
5. Выводы и рекомендации по практическому использованию полученных данных при разработке ЭРД.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Керамики и их применение в стационарных плазменных двигателях

Как показывает российский и зарубежный опыт разработки и эксплуатации стационарных плазменных двигателей, одной из главных причин ограничения их ресурса является эрозия разрядной камеры и ускорительного канала, происходящая в результате взаимодействия потока ускоренных ионов со стенкой. Изменение геометрии ускорительного канала ведет к ухудшению параметров работы двигателя. В конечном счёте, эрозия приводит к полному износу ускорительного канала (в основном, его выходной части), в результате чего ионный поток взаимодействует уже с элементами магнитной системы двигателя, обладающими низкой устойчивостью к распылению. В этом случае ресурс двигателя определяется как время, которое он работает до начала взаимодействия потока ионов с полюсами магнитной системы – для образцов СПД, предназначенных для стендовых (ресурсных) испытаний, ресурс определяется именно так. Для лётных же образцов ресурс определяется иначе – временем, в течение которого рабочие параметры двигателя находятся в заданных ТЗ пределах.

Очевидно, что на величину ресурса двигателя в первую очередь влияет степень эрозионной стойкости материала разрядной камеры. Поэтому многие исследовательские лаборатории ведут поиск новых керамик, обладающих повышенной стойкостью к ионному распылению и способных длительное время работать в условиях интенсивной бомбардировки ионами используемых в СПД рабочих газов.

В качестве рабочего газа для лётных образцов СПД служит, как правило, ксенон. Стенки разрядных камер для первых экспериментальных двигателей изготавливались из кварца [5] или алунда [6]. В первых лётных СПД для этих целей была использована керамика АБН, представляющая собой смесь нитрида бора и нитрида алюминия [3, 7]. Разрядные камеры современных двигателей изготавливают из материала БПП-10 – горячепрессованной керамической смеси нитрида бора и двуокиси кремния [3, 8, 9]. Используется также нитрид бора

высокой частоты с различными связующими [10, 11] – в частности разрядная камера американского лётного двигателя ВНТ-200 [12], где содержание нитрида бора в составе материала превышает 90%. На протяжении последних лет (1997-2005 г.г.) известны также попытки использовать нитрид алюминия [13], алмаз [14], карбид кремния [15], 3-х компонентный керамический композит типа «сиалон» ($0,6 \cdot S_3N_4 + 0,2 \cdot Al_2O_3 + 0,2 \cdot AlN$), а также оксид алюминия – как в чистом виде [15], так и с различными присадками [16].

В целом, по имеющимся в открытой печати сведениям, видно, что в качестве материалов для СПД используются тугоплавкие керамики, обладающие достаточно высокой механической прочностью и устойчивостью к длительным температурным нагрузкам. Однако если изначально разрядные камеры стационарных плазменных двигателей изготавливались из электроизоляционных керамик, так сказать, общего назначения (например, корунд, АБН), то в последнее время наблюдается переход на материалы, специально создаваемые для СПД (например, керамика БГП или композит на основе нитрида бора и нитрида алюминия). При этом основное внимание разработчиков СПД и исследователей материалов для них сконцентрировано на использовании нитрида бора – либо в практически чистом виде (американская керамика АХ-05 или отечественная ВН-90), либо с различными связующими добавками, улучшающими конструкционные и эксплуатационные свойства нитрида бора (хотя, при этом, ухудшающие его устойчивость к распылению).

Наземные и космические испытания лётных образцов современных высоко-импульсных стационарных плазменных двигателей демонстрируют значительный ресурс в широком диапазоне мощности. Так, например, российско-французский двигатель PPS-1350 (ОКБ «Факел» – SNECMA) мощностью 1,35 кВт показал рекордный для наземных испытаний ресурс 11,5 тысяч часов и сохранял работоспособность более 5 тысяч часов в процессе эксплуатации в космосе [17]. Вместе с тем, как следует из [18], для двигателей малой и средней мощности достижение ресурса в несколько тысяч часов при повышении удельного импульса до 1900-2000 секунд весьма проблематично – имеет место как быстрое ухудшение рабочих параметров, включая удельный импульс, в первые несколько сотен часов работы, так и сокращение полного

ресурса двигателя за счёт быстрой деградации стенок разрядной камеры. В любом случае, как указывалось выше, требования по ресурсу (да и по удельному импульсу), предъявляемые к современным и, тем более, перспективным СПД, находятся в более высокой, нежели достигнутая на современном этапе, области – 10 и более тысяч часов. Поэтому задача поиска материалов, обладающих повышенной стойкостью к ионному распылению, остаётся на сегодняшний день по-прежнему актуальной.

1.2. Механизм ионного распыления.

Распыление поверхности под действием ионного облучения является одним из многочисленных эффектов, сопровождающих взаимодействие ускоренных ионов с твёрдым телом, и представляет собой процесс выбивания атомов вещества в результате их взаимодействия с бомбардирующими ионами. На рисунке 1 [19] представлена упрощённая схема, иллюстрирующая основные физические явления, протекающие при взаимодействии ионов с материалами. Ионы, имеющие высокую кинетическую энергию, внедряются в материал. На пути своего движения они испытывают упругие и неупругие столкновения с ядрами атомов и электронами вещества. Происходит смещение и возбуждение атомов, изменение структуры материала в зоне столкновений.

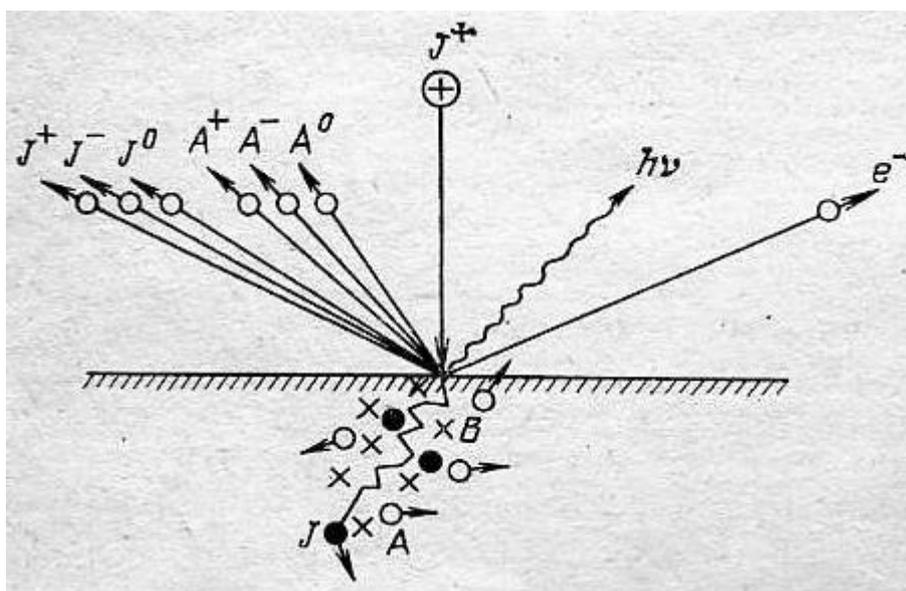


Рисунок 1. Схема физических явлений, наблюдаемых при взаимодействии иона с поверхностью [19]: J^+ , J^- , J^0 – бомбардирующий и обратно рассеянные ионы в различном зарядовом состоянии; A^+ , A^- , A^0 – распыленные атомы в различном зарядовом состоянии; B – дефекты в материале; e^- – вторичные электроны; $h\nu$ – фотоны.

Бомбардирующие ионы частично отражаются от поверхности, при этом могут изменять в процессе обратного рассеяния своё зарядовое состояние. Происходит удаление с поверхности (распыление) атомов материалов, которые также могут находиться в различном зарядовом состоянии. Взаимодействие сопровождается вторичной электронной эмиссией, а также электромагнитным излучением, спектр которого простирается от инфракрасного до рентгеновского.

С точки зрения характера взаимодействия ионов с атомами облучаемого материала различают два механизма распыления [20]. Во-первых, распыление может происходить за счёт соударения ионов с поверхностью, в результате чего кинетическая энергия иона передается атомам материала, часть которых вследствие этого покидает поверхность – такое распыление называется *физическим*. Во-вторых, в случае бомбардировки поверхности ионами химически активных элементов возможно протекание химических реакций с образованием летучих соединений (например, образование молекул CO и CO₂ при облучении углерода ионами кислорода) – такое распыление называется *химическим*.

Современные представления [19-23] дают следующую картину взаимодействия ионов с поверхностью. Бомбардирующий ион внедряется в материал, теряет свою энергию в столкновениях с атомами материала и останавливается. Возможны два канала потери энергии: в упругих (с ядрами атомов) и неупругих (с электронами) столкновениях. Энергия иона в упругих столкновениях теряется дискретно, так как поверхностная плотность атомов твердого тела мала ($\sim 10^{15}$ 1/см²), что для большинства ионов с энергией, большей 10² кэВ, позволяет рассматривать взаимодействие ионов с атомами как независимые парные взаимодействия атомных частиц. Результатом упругих столкновений является рассеяние ионов, в том числе обратное рассеяние из материала, усиление тепловых колебаний атомов, смещение атомов, приводящее к образованию точечных дефектов в материале. В случае, когда энергия и импульс в результате упругих столкновений смещенных атомов передаются на поверхность, происходит распыление материала. Неупругие столкновения приводят к возбуждению и ионизации атомов и молекул, а также к возбуждению всей электронной подсистемы бомбардируемого материала. В результате

неупругих столкновений возникает электромагнитное излучение (в спектре от ИК до рентгеновского), вторичная электронная эмиссия с поверхности материала, зарядка и перезарядка распыленных частиц и обратно рассеянных ионов. Поверхностная плотность электронного газа высока ($\sim 10^{22}$ 1/см²), поэтому столкновения ионов с электронами настолько многочисленны, что процесс электронного торможения можно считать непрерывным.

В результате торможения ион останавливается на некотором расстоянии от поверхности. Полная длина пути, пройденного ионом до своей остановки, характеризуется пробегом λ . Число столкновений и передаваемая в них энергия для ионов одного и того же вида с одинаковой энергией могут быть различны, поэтому возникает распределение пробегов, для описания которого вводится понятие среднего пробега ионов, определяемого соотношением [22]:

$$\lambda = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} \quad (1)$$

где E – энергия иона на расстоянии x от поверхности, N – плотность атомов материала, $S_n(E)$ и $S_e(E)$ – соответственно, ядерная и электронная тормозные способности. Ядерную тормозную способность в общем случае можно определить соотношением:

$$S_n(E) = 2\pi \int_0^{E_0} T(E, p) dp \quad (2)$$

где p – расстояние сближения взаимодействующих частиц, называемое прицельным параметром, $T(E, p)$ – функция, определяющая характер взаимодействия атомов, который задается потенциалом взаимодействия $V(r)$. Электронная тормозная способность пропорциональна скорости движения иона V и определяется соотношением:

$$S_e(E) = cV = k\sqrt{E} \quad (3)$$

где c и k – коэффициенты пропорциональности.

Согласно [19-22], неупругие потери энергии становятся заметны при относительно больших энергиях ионов – десятки и сотни кэВ (рисунок 2). В характерном для СПД диапазоне энергий (10^2 - 10^3 эВ) преобладают упругие потери, и, по крайней мере, для тяжелых ионов электронным торможением можно пренебречь. В этом случае средний пробег ионов в материале не

превышает нескольких нанометров. Так, например, при бомбардировке кремниевой мишени ионами аргона с энергией 1 кэВ глубина проникновения ионов в материал не превышает 3 нм. Для ксенона этот параметр будет ещё меньше – не более 1-2 моноатомных слоя.

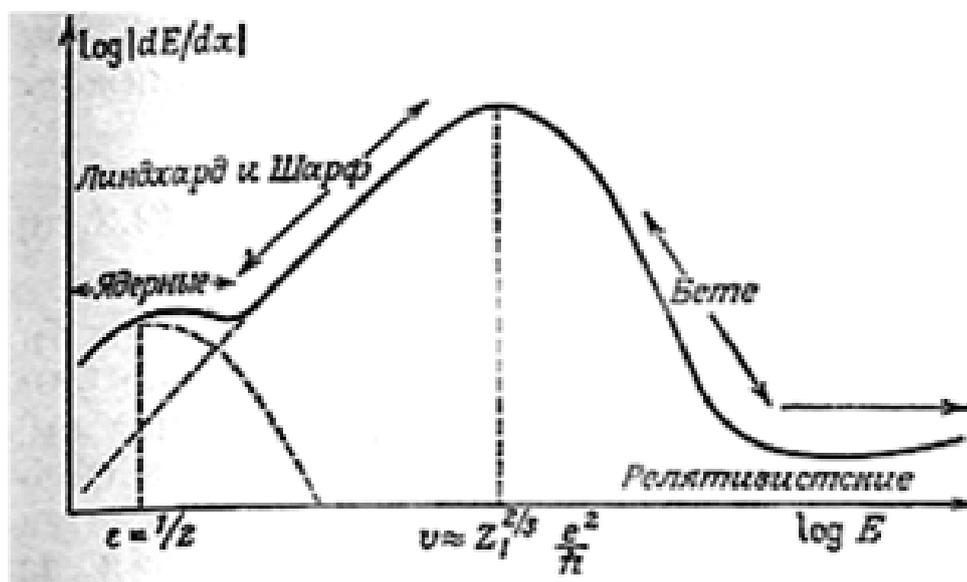


Рисунок 2. Примерная кривая зависимости средних удельных потерь энергии иона от его начальной энергии [22].

Современные представления о процессе ионного (имеется в виду физического) распыления [21-24] основаны на предположении, что в результате проникновения иона в материал возникает каскад бинарных упругих столкновений смещенных атомов, в которых происходит обмен энергией и импульсом между атомами. Среднее время развития такого каскада составляет 10^{-13} с [23]. Конечным результатом каскада столкновений может стать передача поверхностному атому импульса нужной направленности и энергии, достаточной для преодоления поверхностного потенциального барьера.

Распыление будет наблюдаться, если энергия бомбардирующего иона превышает некоторое пороговое значение $E_{пор}$. Полагая, что энергия связи поверхностных атомов равна энергии сублимации U_0 (определяется путём аппроксимации экспериментально измеренной теплоты сублимации к абсолютному нулю, с учётом поправки на колебания атомов при нулевой температуре) можно оценить пороговую энергию с помощью соотношения:

$$E_{th} = \frac{U_0}{\frac{4 \cdot M_i \cdot M_a}{(M_i + M_a)^2}}$$

где M_1 и M_2 – атомные массы иона и материала соответственно. Отношение $4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$ характеризует максимально возможную долю энергии бомбардирующего иона, передаваемую атому твердого тела в упругом столкновении. Значения пороговых энергий для различных отношений M_2/M_1 приведены в [20, 22]. Так, для случая распыления углерода ионами Ag^+ значение пороговой энергии составляет 10 эВ [20]. Пороговая энергия распыления металлов ионами Ag^+ , Kr^+ , He^+ и Hg^+ составляет 12-28 эВ. Пороговая энергия распыления для керамик на основе нитрида бора ионами ксенона обычно оценивается в пределах 30-50 эВ.

Строго говоря, наличие порога распыления достаточно условно, так как эрозия поверхности может наблюдаться и при меньших, чем $E_{пор}$, энергиях ионов. При таких значениях энергии экспериментальное наблюдение распыления весьма затруднительно, однако известно, что массообмен между поверхностью материала и окружающим пространством имеет место даже в отсутствии ионной бомбардировки. Это связано с сублимационными и десорбционными процессами на поверхности, вызванными тепловыми колебаниями атомов в материале. При облучении поверхности ионами ($E_o < E_{пор}$) тепловые колебания атомов за счет энергии потока усиливаются, и процесс массообмена интенсифицируется. Таким образом, облучение поверхности ионами с энергией, меньшей $E_{пор}$, приводит к некоторому выбиванию частиц из поверхности. Другое дело, что механизм этого выбивания, по-видимому, отличается от каскадного механизма распыления, и в этом случае более уместно говорить не столько о распылении, сколько о радиационно-стимулированной сублимации поверхности.

Количественной характеристикой процесса распыления является коэффициент распыления Y (иногда в технической литературе обозначается как S), определяемый как количество распыленных атомов, приходящихся на один падающий ион ($Y = n_d/n_i$, атом/ион). В прикладных задачах часто используются так называемые массовый ($S_m = dm/dQ$, мг/Кл) и объёмный ($S_v = dV/dQ$, мм³/Кл) коэффициенты распыления – количество распыленного вещества (массы или объёма) приходящегося на единицу дозы облучения. Все определения связаны между собой соотношениями:

$$Y = 10^{-3} \cdot \frac{\bar{e} \cdot N_A}{M} \cdot S_m; \quad S_v = \frac{S_m}{\rho}$$

где $\bar{e} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ 1/моль; M – атомная масса материала (г/моль); ρ – плотность распыляемого вещества [г/см³].

На величину коэффициента распыления влияют как свойства самого облучаемого материала (масса атомов, их энергия связи, плотность, пористость, степень кристалличности и т.д.), так и характеристики бомбардирующих ионов (атомная масса, заряд, энергия и угол падения на поверхность, а также доза облучения и др.). При экспериментальном определении коэффициента распыления влияют также и условия проведения эксперимента (например, уровень и чистота вакуума, плотность ионного тока). Анализ исследований закономерностей ионного распыления твёрдых веществ показывает, что в настоящее время известно свыше 20 параметров и условий проведения процесса, от которых зависит значение коэффициента распыления [20-22, 25-33]. В качестве критерия степени важности этих параметров и условий предлагается использовать отношение максимального к минимальному значению коэффициента распыления при изменении данного параметра в практически используемом диапазоне [34].

К параметрам относительно мало изменяющим величину коэффициента распыления (в 1,6-5 раз) относят фазовый магнитный и полиморфный переходы, пористость и шероховатость поверхности, температуру поверхности, не превышающую 0,7 температуры плавления вещества, плоскость среза монокристалла, плотность тока ионов в режиме очистки поверхности от загрязнений (1-200 мкА/см²), атомный состав молекулярных ионов в режиме линейных каскадов соударений атомов в твёрдом теле, угол падения тяжёлых ионов на поверхность мишени, дозу бомбардирующих ионов.

К параметрам, способным существенно (в 5-10 раз) изменять коэффициент распыления, относятся такие, как скорость иона, угол падения лёгких ионов на поликристаллическую мишень, углы поворота плоскости среза монокристалла, атомный состав молекулярных ионов в режиме тепловых пиков, температура мишени выше 0,8 температуры плавления вещества.

Параметрами, сильно (в 20-200 раз) изменяющими коэффициент распыления, являются импульс иона, заряд, масса и энергия связи атома мишени, температура мишени вблизи температуры плавления вещества, произведение давления газа на расстояние мишень-подложка или стенка камеры, отношение плотности тока лёгких ионов и молекул O_2 .

К наиболее сильно изменяющим коэффициент распыления относятся такие параметры, как заряд и масса ядра иона (на 3-4 порядка величины), а также его энергия – на 7-8 порядков величины изменяющим значение коэффициента распыления (при изменении энергии иона от 5-10 до 10^7 эВ значение Y изменяется от 10^{-5} до 10^2 - 10^3 ат/ион).

Несмотря на то, что явление распыления изучается уже достаточно давно, единого механизма этого процесса, способного объяснить все многообразие его закономерностей, на сегодняшний день не существует. Эффект распыления впервые был обнаружен в середине 19-го столетия (Гроувом [35] в 1853 г. и, согласно [35-38], Фарадеем в 1854-м), которые наблюдали металлизацию стеклянных стенок газоразрядных трубок материалом катода. Тогда этот эффект получил название «катодное распыление». Впоследствии, когда стало понятно, что процесс носит более универсальный характер, его стали называть просто распылением, хотя старое название встречается в некоторых публикациях и по сей день. Первоначально это явление было объяснено испарением материала катода за счёт его нагрева в разряде [39, 40], однако позднее было обнаружено, что скорость распыления мало зависит от температуры катода в широкой области изменения температур [41, 42], и испарительные гипотезы были отвергнуты. Наконец, в начале 20 столетия Голдштайн [43] убедительно доказал, что распыление катода происходит за счёт его бомбардировки образующимися в разряде положительными ионами. Однако прошла ещё половина столетия, прежде чем исследователи всерьёз приступили к разработке количественных теорий распыления [44-46].

Следует, однако, отметить, что, несмотря на достаточно медленный прогресс в понимании физики распыления, возможности его практического применения обозначились гораздо раньше и развивались значительно быстрее. Так, ещё в 1858 г. Плюкер [47-49] предлагал использовать этот эффект для

получения тонкоплёночных покрытий, Райт в 1887 г. [50, 51] обнаружил интерференционные полосы на нанесённых распылением металлических плёнках необычайно высокого качества. Первые же экспериментальные исследования процесса распыления начались на рубеже 19-20 в.в. (Грукс [52], Гарнквист [41, 42] и Холборн и Остин [53]).

По-видимому, основы современной теории механизма распыления были заложены ещё Штарком, который предложил и всесторонне проанализировал понятие отдельного атомарного акта распыления, инициируемого падающим на поверхность положительным ионом. Он предложил так называемую модель горячего пятна [54], а впоследствии столкновительную теорию, рассматривающую распыление как последовательность парных столкновений, вызываемую одной бомбардирующей частицей [55, 56]. Используя законы сохранения из теории упругих столкновений и понятие сечений взаимодействия, Штарк проанализировал зависимость коэффициента распыления Y от энергии и показал, что при низких энергиях ионов коэффициент распыления возрастает с ростом энергии, поскольку возрастает средняя энергия, передаваемая атомам мишени вблизи поверхности. При увеличении энергии возрастает глубина проникновения падающих ионов из-за уменьшения их эффективных «размеров», что ослабляет эффект распыления и отражается в наличии плато на кривой зависимости коэффициента распыления от энергии. Вывод об уменьшении коэффициента распыления при достижении достаточно высоких энергий ионов был подтверждён экспериментально лишь в 50-х годах 20 столетия, когда в практику вошли эксперименты на ускорителях элементарных частиц, позволившие получить пучки частиц высоких энергий.

Следует отметить, что Штарк рассматривал свою модель горячего пятна, т.е. испарение материала в микроскопически малой области с высокой локальной температурой, обусловленной ударом отдельного иона, и свою столкновительную теорию как два отдельных взгляда на один и тот же процесс. Впоследствии обе штарковские теории получили дальнейшее развитие. Так, фон Хиппель и Блехшмидт [57] создали (пожалуй, первую более или менее убедительную) теорию распыления на основе модели локального нагрева, полагая, что это единственный возможный подход к учёту в явной форме

статистически сложной серии столкновений, происходящих при распылении. Несколько позднее Кингдон и Ленгмюр [58-60] применили столкновительную теорию Штарка для объяснения ионно-стимулированной десорбции, однако сделали ложный вывод о том, что в столкновительной теории распыление должно быть следствием одиночных столкновений, а потому должен быть резкий максимум в угловом распределении распыленных частиц. Эксперименты же показывали косинусоидальное распределение распыленных частиц [61-63], что наводило на мысль о неправильности столкновительной теории распыления и, наоборот, справедливости модели горячего пятна. Однако впоследствии были обнаружены «пятна Венеры» [64], обусловленные влиянием кристаллической структуры материала. Это явление не объяснялось моделью локального испарения, что вернуло интерес к столкновительной теории. Интересно, что ещё в 1934 г. Ламар и Комптон [65] предполагали доминирующую роль парных столкновений при распылении лёгкими ионами и модель локального испарения при распылении тяжёлыми ионами. После небольшой перефразировки их вывод становится близким к современному представлению о физическом распылении.

Более успешные попытки создания столкновительной теории распыления были сделаны Альменом [66], Ролом [67] и Пизом [68]. В этих теориях процесс распыления разделялся на два этапа: образование первично выбитого из равновесного положения атома при столкновении с бомбардирующим ионом и последующее развитие каскада выбитых из равновесных положений атомов, часть которых вылетает из мишени через её поверхность. Такой подход к распылению, заимствованный из теории радиационных повреждений [69], оказался успешным, т.к. позволил найти общий ход зависимости коэффициента распыления от характеристик иона (заряда, массы, энергии, угла падения) без подробного рассмотрения каскада выбитых атомов. Детали последнего важны в основном лишь при расчёте абсолютного коэффициента распыления и дифференциальных характеристик распыления, угловой и энергетической. Это значительное упрощение достигается благодаря следующим допущениям. Падающий ион с большой энергией выбивает атомы из равновесных положений кристаллической решётки в соответствии с сечением ядерного торможения в мишени (т.е. средней энергией, теряемой в упругих атомных столкновениях на

единице пройденного пути [70]). Первичные выбитые (из равновесных положений) атомы имеют энергию, достаточную для выбивания других атомов. Число выбитых атомов приблизительно пропорционально первоначальной энергии иона, а доля их, достигающая поверхности мишени, зависит от энергии, теряемой ими на единице длины по нормали к поверхности. Применение этих допущений для случая быстрых лёгких ионов [68], взаимодействующих с атомами мишени по закону Резерфорда, даёт правильную зависимость коэффициента распыления от энергии E – прямую пропорциональность величине E^{-1} . Справедливость этих допущений для медленных и тяжёлых ионов подтверждена работами Линдхарда [71], Дэвиса [72, 73], а также Брандта и Лауберта [74], которые показали, что зависимость измеренных коэффициентов распыления и рассчитанных пробегов от энергии иона одинакова, и дали приближённую оценку абсолютного коэффициента распыления.

Дальнейшее развитие каскадная столкновительная теория распыления получила в работах Лейбфрида, Линдхарда, Дедерикса, Робинсона, Сандерса, Томпсона [75-80] и, главным образом, П. Зигмунда [81-84]. Зигмунд объединил всё, что известно о распылении, в некую транспортную теорию и показал, что в пределе высоких энергий иона коэффициент распыления действительно пропорционален потерям энергии на единице пути, а поток низкоэнергетических выбитых (из своих равновесных положений) атомов изотропен. Однако описание низкоэнергетических каскадов было сделано на основе весьма грубой экстраполяции, при этом влияние поверхности учитывалось не на основе достоверных данных, а введением некоего постулата [80]. Несмотря на этот и некоторые другие недостатки, теория Зигмунда оказалась способной наиболее полно объяснить большинство закономерностей распыления и вполне применимой для сопоставления с экспериментальными данными. Хотя, если говорить о коэффициентах распыления, наблюдаются как большие, так и малые расхождения теории с экспериментом. Стоит также отметить то обстоятельство, что применимость экстраполяции для низкоэнергетического каскада выбитых атомов не удалось пока ни доказать, ни опровергнуть.

По мере развития каскадно-импульсной теории распыления теория горячего пятна (теплового пика) практически не разрабатывалась, хотя

неоднократно упоминалась – например, Томпсоном в связи с наличием теплового максимума в энергетических распределениях распыленных частиц [85], а также Зигмундом, указывавшим на высокие плотности передаваемой энергии при бомбардировке поверхности очень тяжёлыми ионами [86-88] и сделавшим попытку объяснить эксперименты Андерсена и Бая [89, 90], которые показали, что коэффициент распыления двухатомными молекулами может существенно превышать удвоенный коэффициент распыления для отдельных атомов с той же скоростью.

Существует несколько типов физического распыления (рисунок 3) [22]. Распыление за счёт прямого выбивания, т.е. из-за упругих столкновений бомбардирующих частиц с частицами поверхности, играет наибольшую роль в случае металлических мишеней. Для описания таких процессов распыления выделяют 3 вида режимов: режим первичного прямого выбивания, режим линейных каскадов и режим тепловых пиков. В режиме первичного выбивания ион передаёт энергию атомам мишени, которые могут покинуть вещество после некоторого небольшого количества столкновений, если их кинетическая энергия достаточна для преодоления сил связи. В двух других режимах энергия, передаваемая бомбардирующей частицей настолько велика, что происходит

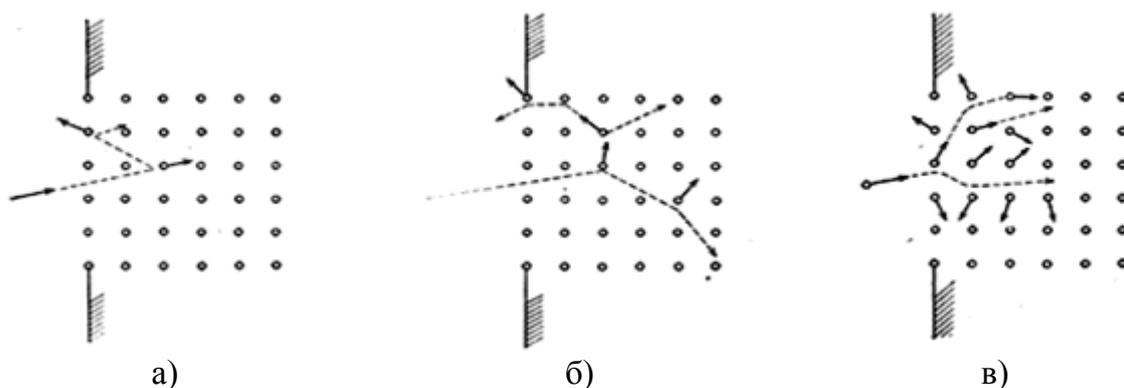


Рисунок 3. Три режима распыления в модели упругих столкновений [22]:

а) – режим первичного прямого выбивания. Атомы, выбитые из равновесных положений в результате ион-атомных столкновений, получают энергию, достаточную для того, чтобы быть распыленными, но слишком малую для того, чтобы создать каскад выбитых атомов. б) – режим линейных каскадов. Атомы, выбитые в результате ион-атомных столкновений из равновесных положений, получают энергию, достаточную для того, чтобы создать целый каскад выбитых атомов. Плотность распределения выбитых атомов невелика, так что преобладают столкновения движущихся атомов с неподвижными, а столкновения двух движущихся атомов происходят редко. в) – режим тепловых пиков. Плотность распределения атомов отдачи высока настолько, что большинство атомов внутри некоторого объёма (объёма теплового пика) находятся в движении.

смещение из равновесного положения целых ансамблей частиц, часть которых может преодолеть поверхностный барьер и покинуть вещество. В режиме линейных каскадов пространственная плотность движущихся атомов мала, а в случае тепловых пиков – велика.

Если предположить, что атомы вылетают из некоторого слоя вещества, то коэффициент распыления должен быть пропорционален числу выбитых из равновесного состояния атомов в этом слое. В режиме первичного выбивания это число определяется соответствующим эффективным сечением. В режиме линейных каскадов количество пропорционально энергии, выделяющейся в единице глубины вещества. В режиме тепловых пиков можно говорить о некоей температуре, соответствующей энергии, поглощённой в единице объёма, и коэффициент распыления соответствует давлению паров материала мишени для данной температуры.

Можно сказать, что распыление в режиме первичного выбивания происходит при энергиях порядка единиц и десятков эВ для всех ионов, кроме самых лёгких. Область линейных каскадов соответствует энергиям от единиц кэВ до МэВ для всех ионов, кроме самых тяжёлых, которые быстро тормозятся и создают тепловые пики [22].

В диэлектриках время жизни возбуждённого состояния может быть достаточно большим для того, чтобы энергия возбуждения перешла в кинетическую энергию атома. Разрушение поверхности мишени по таким механизмам может происходить под воздействием энергичного УФ-излучения, быстрых электронов, создающих быстрые вторичные электроны, и т.д. Частным случаем распыления за счёт электронных взаимодействий является химическое распыление.

Таким образом, для описания процесса ионного распыления было предложено несколько моделей, предполагающих два основных механизма. Согласно первому механизму распыленные атомы возникают в результате сильного локального разогрева материала в зоне падения иона, т.е. происходит испарение материала. Согласно второму, как указывалось выше, распыление происходит за счет передачи энергии и импульса иона атомам материала в каскадах упругих столкновений. Основные экспериментальные данные по

распылению свидетельствуют о справедливости каскадно-импульсного механизма процесса. При этом из всех предложенных ранее моделей, пожалуй, наиболее полно объясняет закономерности распыления теория Петера Зигмунда, которая достаточно хорошо описывает распыление аморфных и поликристаллических материалов в диапазоне энергий от пороговых до значений $\sim 10^5$ эВ. В основе теории лежит представление о распылении как о процессе, который определяется рассеиванием иона в материале на большие углы. Таких рассеиваний может быть больше, чем одно. Возникает изотропный по всем направлениям каскад столкновений. Согласно теории Зигмунда коэффициент распыления определяется решением уравнения Больцмана для движения смещенных атомов в приближении экранированного кулоновского потенциала взаимодействия и плоского потенциального барьера на поверхности материала.

Теория Зигмунда учитывает изменение вида потенциала взаимодействия иона с атомами материала в различных энергетических диапазонах. В упрощенном виде коэффициент распыления записывается как

$$S = \frac{0.042 \alpha S_n(E)}{U_0} \quad (4),$$

где $\alpha(M_2/M_1, \theta)$ – безразмерная функция, монотонно увеличивающаяся с увеличением отношения масс M_2/M_1 вследствие увеличения числа столкновений с рассеянием на большие углы, $S_n(E)$ – ядерная тормозная способность, U_0 – энергия, определяющая высоту потенциального барьера на поверхности (поверхностная энергия связи). Коэффициент распыления зависит от энергии иона через параметр ядерной тормозной способности, то есть коэффициент распыления, как и ядерная тормозная способность, растет с увеличением энергии, достигает максимума, положение которого зависит от атомных номеров иона и атома распыляемого материала, и уменьшается при дальнейшем увеличении энергии.

В дальнейшем Зигмунд предложил ещё несколько формул, описывающих коэффициент распыления при различных типах соударений атомов и энергиях ионов. При нормальном падении ионов и энергиях менее 1 кэВ, когда

соударения носят характер взаимодействия твердых сфер, коэффициент распыления записывается в виде:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi U_0} \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 = 0.304 \frac{\alpha}{U_0} \frac{M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \quad (5)$$

$$Y = (3/4\pi^2) \cdot a \cdot T_m / U_0 = 0,076 \cdot a \cdot T_m / U_0, \quad (6)$$

где $T_m = E \frac{4 \cdot M_i \cdot M_a}{(M_i + M_a)^2}$; a – коэффициент, зависящий от M_a / M_i , угла падения иона и его энергии.

Позднее многие исследователи (например, И. Ямамура [91], Д. Богдански) вводили поправки в формулу Зигмунда для её лучшего соответствия экспериментальным данным. В частности неплохие результаты демонстрирует формула Богданского:

$$Y = \alpha \cdot [1 - (\frac{E_{th}}{E})^{2/3}] \cdot [1 - \frac{E_{th}}{E}]^2. \quad (7)$$

Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов, согласно теории Зигмунда, может быть охарактеризована соотношением:

$$S(E, \theta) = S(E, 0)(\cos \theta)^{-f} \quad (8),$$

где f – параметр, зависящий от соотношения масс иона и атома. В диапазоне энергий ионов 10^2 - 10^5 эВ при отношении $M_2/M_1 < 3$ параметр $f=1,7$. Для больших отношений масс этот параметр уменьшается и достигает единицы при $M_2/M_1=7$. Вводя в эту формулу поправки, Ямамура получил следующее выражение [92]:

$$\frac{Y(\theta)}{Y(0)} = \cos^{-f} \alpha \cdot \exp[-f \cdot \cos \alpha_{opt} \cdot (\cos^{-1} \alpha - 1)], \quad (9)$$

где f и α_{opt} – подгоночные коэффициенты.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что соотношение (8) справедливо в диапазоне углов падения ионов от 0 (угол отсчитывается от нормали к поверхности) до некоторого значения $\theta_{кр}$, после которого коэффициенты распыления начинают снижаться и падают до нуля при угле падения 90° . Значение $\theta_{кр}$ определяется энергией и массой бомбардирующих ионов.

Вместе с тем теория Зигмунда объясняет не все закономерности ионного распыления. Так, например, согласно этой теории пространственные

распределения распыленных частиц носит изотропный характер и не зависит от угла падения ионов на поверхность, что противоречит имеющимся экспериментальным данным.

1.3. Исследование распыления керамических материалов

Количественных данных по ионному распылению различных материалов опубликовано много. На сегодняшний день исследовано, по меньшей мере, 70% элементов периодической системы Д.И. Менделеева – практически все, представляющие практический интерес в тех или иных областях техники. В качестве примера здесь можно привести обзорные монографии Н.В. Плешивцева [20] и Р. Бериша [22], где представлены данные о распылении почти всех используемых элементов во всём практически реализуемом диапазоне энергий (от 10^1 до 10^7 эВ) и масс (от 1 до 200 а.е.м. и выше) бомбардирующих ионов. Заметно меньше изучено распыление многоэлементных материалов (сплавов, химических соединений), т.к. их исследование началось значительно позже, чем одноэлементных. Однако за последние 30 лет здесь также опубликовано большое количество работ, в том числе и обзорных (например [27]). Вместе с тем, распылению керамических материалов (особенно, многокомпонентных, композиционных керамик) посвящено достаточно малое количество работ, не позволяющее в целом получить представление о распылении данного класса материалов.

По-видимому, исследования в области распыления керамик начались в 60-х годах 20-го столетия – в этот период были опубликованы результаты, полученные в МАИ и ИАЭ им. И.В. Курчатова и, очевидно, связанные с разработкой электроракетных двигателей [93, 94]. В работах приводятся данные по распылению материалов на основе оксида кремния и нитрида алюминия при облучении их поверхностей ионами с энергиями 10^3 эВ. В дальнейшем появились данные по распылению ряда керамик (BN, AlN, SiO₂, АБН – композит на основе нитридов бора и алюминия) при энергиях ионов 10^2 эВ [95]. В работе использовались квазинейтральные потоки ионов ксенона с энергиями 150-300 эВ. Приведены абсолютные значения коэффициентов распыления.

Несколько позднее были опубликованы результаты исследований дифференциальных характеристик распыления керамик. Так в работе [96] приводятся массовые спектры частиц, распыленных потоками ионов ксенона из поверхности керамик. Показано, что при облучении поверхности ионами с энергией 10^2 эВ более 90% продуктов распыления находится в атомарном состоянии. Весьма интересны данные американских исследователей [97] по распылению нитрида кремния ионами аргона и гелия с энергиями 0,5 и 2 кэВ. Методом оже-спектроскопии было показано, что в результате облучения наблюдается преимущественное распыление одного из элементов и, соответственно, обогащение поверхности другим элементом. Причём процесс обогащения зависит от массы бомбардирующего иона: при облучении аргоном поверхность обогащается азотом, в то время как при облучении гелием наблюдается обогащение кремнием. Однако интегральные характеристики распыления материала авторами не приводятся.

В последующие годы исследования ионного распыления керамик проводились в МАИ, на Физфаке МГУ и в ряде зарубежных исследовательских центров.

Работы, опубликованные сотрудниками МГУ, интересны, прежде всего, для понимания физики процесса распыления многокомпонентных материалов. С использованием метода молекулярной динамики были построены модели распыления нитридов (в том числе нитрида бора и ряда керамик на его основе) в широком диапазоне энергий и углов падения ионов. В работах [98, 99] исследовано влияние кристаллической структуры нитрида на его величину коэффициента распыления. Авторы приводят данные по распылению BN различной структуры – ромбической и гексагональной [98], а также графитободобных кристаллов нитрида бора [99]. В более поздних работах [100-103] исследовано влияние энергии и массы бомбардирующих ионов на распыление нитридов. В частности, в [101] методом молекулярной динамики исследованы характеристики распыления нитридов бора, алюминия и галлия в широком диапазоне энергий (0,2-10 кэВ) и масс (от 4 (He^+) до 131 (Xe^+)) бомбардирующих ионов. Изучены энергетические и массовые зависимости коэффициентов распыления нитридов, а также средней энергии \bar{E}_1 распыленных

частиц. При малых энергиях ионов эти зависимости исследованы для преимущественного распыления компонент (элементов). Показано, что отношение выхода распыления легкой компоненты к тяжелой зависит от энергии и массы ионов, что соответствует результатам, полученным в [97]. Следует отметить, что исследования, проводимые учёными Физфака МГУ, не ограничиваются только ионно-плазменным воздействием на поверхности. Ряд публикаций этого коллектива посвящён воздействию на материалы ускоренных электронов, а также комбинированных электронно-ионных потоков. Так, в работе [102] исследована радиационная стойкость керамик на основе нитрида бора ($\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{BN}+\text{SiO}_2$) к низкоэнергетическому электронному облучению. Полученные результаты свидетельствуют о термической стойкости керамик и слабой эрозии поверхности за счет электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) кислорода. Сделанные оценки показывают, что сечение ЭСД не превышает 10^{-20} см². Сравнительный анализ радиационной стойкости и термостойкости исследованных керамик показал, что с точки зрения устойчивости к электронному воздействию в качестве конструкционных материалов ЭРД предпочтительнее использовать керамику $\text{BN}+\text{SiO}_2$. Учитывая то обстоятельство, что в реальных СПД стенки разрядных камер подвергаются не только ионному, но и электронному воздействию, данные результаты представляют несомненный интерес.

Исследования, проводимые в МАИ, носят более прикладной характер и напрямую связаны с разработкой новых типов стационарных плазменных двигателей. Исследовались как интегральные, так и дифференциальные характеристики распыления керамик. В работах С.Ю. Михеева [104, 105] методом вторичной ионной масс-спектрометрии исследован массовый состав потоков частиц, распыленных ионами инертных газов с энергией 150 эВ из поверхности керамического композита $\text{BN}-\text{Si}_3\text{N}_4$. Исследования проводились при температуре керамики 150 и 800⁰С. Разделены пики в масс-спектрах, имеющие десорбционное и распылительное происхождение. Отмечается, что распыление керамик практически полностью происходит в атомарном виде, что согласуется с результатами, полученными ранее [96]. Ряд исследований по распылению керамик [106-108] проведён не на мишенях, а непосредственно в

СПД, где в качестве мишеней служили стенки разрядной камеры двигателя. Так, в работе [106] исследовано селективное распыление керамического изолятора разрядной камеры СПД, в [107] изучался элементный состав продуктов распыления того же керамического изолятора, а в [108] проведено численное моделирование пространственного и зарядового распределений материала, распыленного со стенок ускорительного канала СПД. По всей видимости, результаты, полученные в этих работах, представляют интерес для специалистов в области разработки и эксплуатации ЭРД, однако количественные данные по коэффициентам распыления керамик в них отсутствуют. Что, в общем-то, понятно, поскольку ввиду достаточно сложной картины облучения стенок разрядной камеры в реальных условиях эксплуатации отнести измеренное значение Y к каким-либо конкретным параметрам ионного потока (энергия и угол падения ионов) практически невозможно. Однако в более поздних работах [109, 110] интегральные характеристики распыления некоторых керамик и керамических композитов уже приводятся.

Интересные экспериментальные данные по распылению нитрида бора и композита БГП ($\text{BN}+\text{SiO}_2$) получены в Исследовательском центре им. М.В.Келдыша [111]. Данная работа также связана с эрозией стенок ускорительного канала СПД и прогнозными расчетами ресурса таких двигателей. Приводятся угловые зависимости коэффициентов распыления исследованных материалов в диапазоне углов падения от 0 до 75° , полученные при энергиях ионов ксенона 350 и 500 эВ.

Среди зарубежных работ, посвященных распылению керамических материалов, следует отметить публикации, появившиеся за последние 20 лет [112-122]. Большинство этих работ также связаны с проблемой ресурса стационарных плазменных двигателей (либо с проблемой воздействия струи СПД на элементы конструкции космических аппаратов). В целом исследования проводятся в широком диапазоне энергий ионов (от энергий, близких к пороговым, до 1000 эВ) и углов падения (от 0 до 75°). Однако спектр исследуемых материалов ограничен – нитрид бора различных модификаций, диоксид кремния и, в меньшей степени, оксид алюминия и композиты типа «боросил» ($\text{BN}-\text{SiO}_2$). Тем не менее, полученные данные, особенно в сравнении

друг с другом, представляют несомненный интерес. Например, в работе [112] весовым методом исследованы коэффициенты распыления нитрида бора и композита BN-SiO_2 . Получены энергетические зависимости коэффициента распыления для обоих материалов в диапазоне энергий 300-1000 эВ при различных углах падения ионов, а также угловые зависимости Y . В работе [113] для определения коэффициента распыления использовался метод лазерной профилометрии поверхности. Получены значения коэффициентов распыления нитрида бора при энергиях ионов 300-1000 эВ и углах падения 15 и 40°. Как следует из представленных зависимостей, значения Y при различных углах падения ионов практически одинаковы, что весьма сомнительно, т.к. существует ярко выраженная зависимость коэффициента распыления от угла падения.

В работах [115, 116] приводятся данные по распылению нитрида бора и кварца при энергиях ионов 100-500 эВ, полученные двумя различными методами – весовым и методом QCM (кварцевые «микровесы»). Как следует из представленных в работе данных, результаты, полученные при помощи QCM, в 1,5-2 раза выше результатов, полученных весовым методом. Интересно, что в работе других исследователей [117], где также используется весовой метод и QCM, полученные результаты демонстрируют обратную ситуацию – кварцевый метод даёт в 2-2,5 раза более низкие значения коэффициента распыления, чем весовой. Хотя в данном случае энергии ионов были ниже (60-250 эВ), и поверхность нитрида бора облучалась по нормали, в то время как в [Yalin] и энергии были выше, и угол падения ионов на поверхность составлял 45° – не исключено, что причина столь различных результатов именно в этом.

Строго говоря, использование QCM-метода для определения интегральных значений коэффициента распыления достаточно сомнительно. Сам по себе метод, обладая высокой чувствительностью, позволяет с высокой точностью регистрировать изменение массы кварцевого резонатора и, что особенно важно, отслеживать динамику изменения потока осаждаемых атомов. Однако регистрация распыленных частиц происходит не по всем возможным направлениям, а в достаточно узком телесном угле, и для уверенного определения интегрального значения Y необходимо достоверно знать пространственное распределение распыленных частиц. К тому же, стехиометрия

осаждённых на поверхность кварцевой пластины атомов в случае наличия в составе распыляемого материала «газовой» составляющей (для нитрида бора это азот) может не соответствовать потоку распыленных частиц, что также может заметно исказить результат.

Помимо экспериментальных исследований в области распыления керамик за рубежом проводятся и расчётно-теоретические. Обнаружены две публикации [118, 120], посвящённые моделированию распыления нитрида бора методом молекулярной динамики. В частности, в работе [118] приводятся расчётные энергетические зависимости коэффициентов распыления нитрида бора в диапазоне энергий 50-350 эВ. В работе [120] получены коэффициенты распыления для BN и SiO₂ при более высоких энергиях – 100-1000 эВ.

Анализируя зарубежные публикации по распылению керамических материалов, можно отметить сильное расхождение данных, полученных разными авторами. При этом расхождение обусловлено не только используемыми экспериментальными методами – в ряде случаев наблюдается сильное (в несколько раз) различие данных, полученных с использованием одного и того же метода. К тому же из публикаций не всегда ясно, насколько продуманы и учтены особенности, присущие тому или иному методу измерений или исследуемым материалам. В этом смысле интересными являются исследования, опубликованные специалистами Института Лейбница (Лейпциг, Германия) [122]. В работе исследованы коэффициенты распыления кварца, оксида алюминия и нитрида бора в диапазоне энергий 100-800 эВ при облучении поверхности по нормали. Авторами были всесторонне проанализированы и учтены в эксперименте особенности поведения керамических материалов при их облучении ионами в вакууме – как возможное накопление заряда на поверхности мишени, так и сорбционно-десорбционные процессы, связанные с вакуумированием и девакуумированием пористых структур. В результате получены убедительные данные, хорошо согласующиеся с некоторыми экспериментами [122] и расчётами [120].

В целом, анализ литературных данных по ионному распылению керамических материалов позволяет сказать следующее:

- Во-первых, работы по распылению керамик проводятся, однако опубликованные данные относятся, в большинстве случаев, к однокомпонентным керамикам. Практически отсутствуют сведения о распылении керамических композитов – материалов, представляющих собой смеси двух или более разнотипных керамик или композиций керамик и интерметаллических соединений. В особенности это касается расчётно-теоретических исследований, где введение дополнительных компонент заметно усложняет и без того громоздкие расчётные модели.

- Во-вторых, представленные различными авторами данные о распылении керамик качественно, в большинстве случаев, совпадают, однако по своим численным значениям при одних и тех же параметрах ионного облучения имеют сильное (в ряде случаев – в несколько раз) расхождение, что делает их интерпретацию неоднозначной и затрудняет их использование в инженерных расчётах.

- В-третьих, количественных данных по распылению керамических материалов крайне недостаточно – ни для научного понимания данного вопроса и построения его физических моделей, ни, тем более, для практического применения в реальных инженерных расчётах. Если влияние энергии ионов на характеристики распыления керамик из имеющихся публикаций более-менее прослеживается, то угловые зависимости данных характеристик в работах практически не представлены (за исключением работ Физфака МГУ). В ещё меньшей степени установлено влияние на распыление керамик температуры поверхности, а также химического состава материалов.

В связи с этим представляется целесообразным провести исследования распыления более широкого круга керамик и керамических композитов при различных параметрах ионного потока и температурах поверхности с целью получения новых количественных данных и их обобщения и систематизации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в вакуумной камере, откачиваемой паромасляным диффузионным насосом, при остаточном давлении $p_{ост}=(5-6) \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. В процессе эксперимента давление в камере повышалось до значений $p_{раб}=(6-9) \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. за счет натекания рабочего тела. Для ограничения миграции паров масла в рабочую зону, связанной с работой диффузионного насоса, в вакуумную систему установки была включена криоловушка, захлаживаемая жидким воздухом до температуры $T=130-150$ К. Применение криоловушки позволило снизить давление паров масла в камере примерно на 1,5 порядка. Об эффективности работы ловушки свидетельствуют масс-спектры остаточной атмосферы камеры, показанные на рисунке 4. Хорошо видно, что пики масляных фракций, в изобилии присутствующие в спектре с неохлажденной ловушкой ($T=300^{\circ}\text{K}$), практически отсутствуют в спектре с ловушкой, захлаженной до температуры $\sim 130^{\circ}\text{K}$.

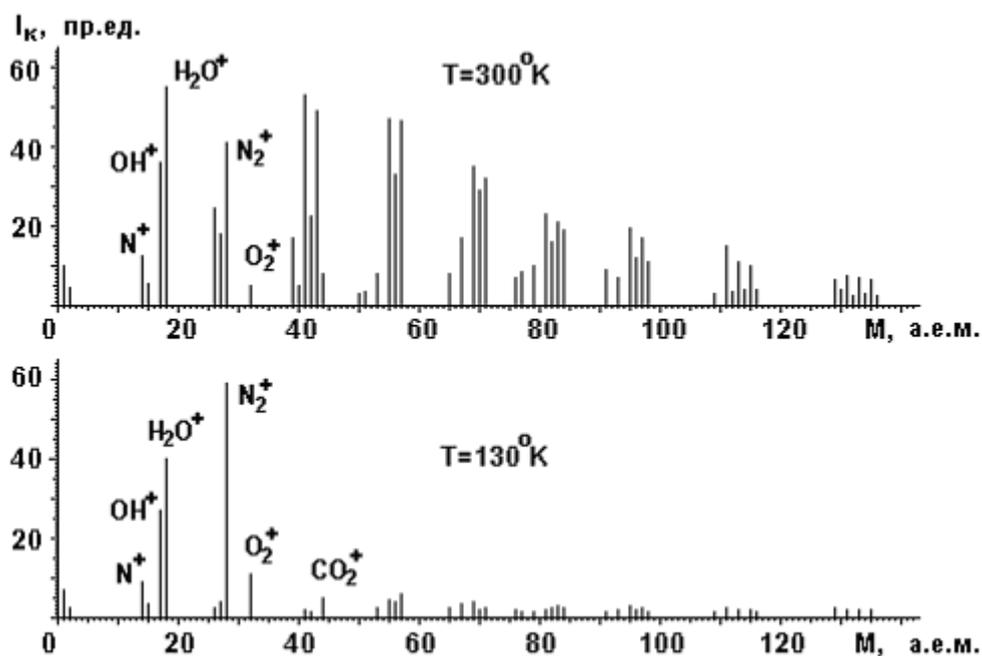


Рисунок 4. Массовый состав остаточной атмосферы.

Коэффициенты распыления определялись весовым методом как $Y_m = \Delta m / (I_i \cdot \tau)$ [мг/Кл], где Δm – потеря массы мишени за время эксперимента τ , I_i – средний за время τ ионный ток на поверхности мишени. Потеря массы измерялась взвешиванием мишени на высокоточных (точность взвешивания 0.1

мг) аналитических весах до и после эксперимента. Ионный ток на поверхности мишени измерялся зондом, имеющим те же геометрические характеристики, что и исследуемая мишень, и периодически вводимым в поток.

Схема экспериментального участка для определения коэффициентов распыления представлена на рисунке 5. Поток ионов, сформированный и ускоренный до энергии E_0 источником 1, проходил через диафрагму 2, вырезающую центральную, наиболее плотную часть потока (диаметр диафрагмы в зависимости от угла установки мишени и её размера 5-12 мм), и поступал на исследуемую мишень 3, установленную на опорно-поворотном устройстве 4 (ОПУ). На этом же устройстве размещался зонд 5, предназначенный для измерения ионного тока. Конструкция ОПУ позволяет размещать и последовательно устанавливать в потоке до шести объектов (мишеней, зондов и т.д.) при различных углах ($0-90^\circ$) относительно продольной оси потока.

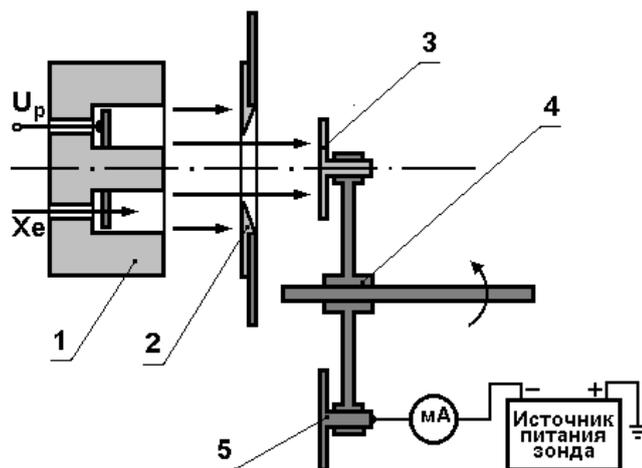


Рисунок 5. Схема эксперимента: 1 – источник ионов; 2 – диафрагма; 3 – мишень; 4 – опорно-поворотное устройство; 5 – ионный зонд.

Мишени представляют собой диски диаметром 20-35 мм и толщиной 2-5 мм. При необходимости возможна установка мишеней, снабженных нагревателем (вольфрамовая спираль) и термопарой, что позволяет исследовать влияние температуры на характеристики распыления (рисунок 6). Такая схема с 3-слойной экранно-

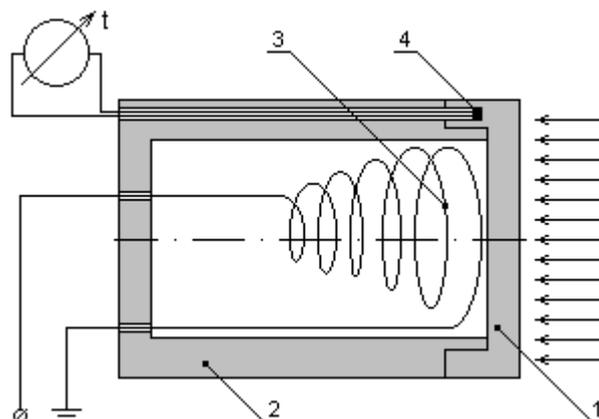


Рисунок 6. Схема подогрева мишени: 1 – мишень; 2 – стакан; 3 – накальная спираль; 4 – термопара.

вакуумной изоляцией обеспечивает нагрев мишени до 1200°C. Разработана также «плоская» схема подогрева мишени, однако в смысле максимальной температуры мишени она менее эффективна – до 900°C.

2.1. Источник ионов и параметры ионного потока

В качестве источника ионов применялся ускоритель с замкнутым дрейфом электронов (УЗД) с диаметром канала 35мм (рисунок 7), позволяющий получать устойчивые потоки квазинейтральной плазмы в диапазоне энергий 100-400 эВ при плотностях ионного тока на поверхности мишени до 30 мА/см².

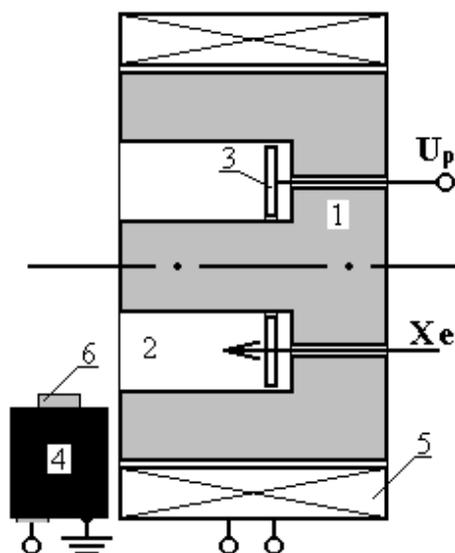


Рисунок 7. Источник ионов: 1 – корпус; 2 – разрядная камера; 3 – анод; 4 – катод-компенсатор; 5 – магнитная система; 6 – эмиттер (LaB₆).

По сравнению с другими типами ускорителей УЗД обладает рядом преимуществ: простота конструктивной схемы, малое количество номиналов электропитания и высокие интегральные характеристики. Ионизация и ускорение рабочего тела происходят в разряде, горящем в продольном электрическом и поперечном магнитном полях. УЗД содержит анод-газораспределитель, расположенный внутри диэлектрической разрядной камеры (РК) кольцевой формы (ускорительного канала), катод-компенсатор и магнитную систему (наружный полюс, катушки намагничивания, центральный сердечник с внутренним полюсом и магнитопровод. Разрядное напряжение между катодом и анодом создает в РК электрическое поле, ускоряющее ионы в основном параллельно оси ускорителя. Радиальное магнитное поле обеспечивает устойчивость движения ионов в зоне ускорения и фокусирует поток ионов за

срезом ускорителя. В качестве рабочих тел применяются инертные и активные газы, их смеси и др. Катод-компенсатор выполнен в виде газоразрядного источника типа полого катода с эмиттером из LaB_6 . Эмитируемые катодом электроны поддерживают разряд в ускорителе и нейтрализуют истекающий из него поток ионов.

Ионный поток, формируемый источником данного типа, неравномерен в плоскости, перпендикулярной оси источника, и заметно меняет свою форму по мере удаления от среза разрядной камеры. На рисунке 8 представлены нормированные распределения плотности ионного тока, построенные по результатам зондовых измерений на различных расстояниях от среза источника. Видно, что на расстоянии $L=10$ мм распределение имеет ярко выраженную двухпиковую структуру. По мере увеличения расстояния L пики смещаются к оси источника, двухпиковая структура сглаживается и трансформируется в однопиковую с максимумом, расположенным по оси источника. При дальнейшем увеличении расстояния L распределение сохраняет однопиковую форму, однако становится более широким, и значение плотности ионного тока по оси источника снижается.

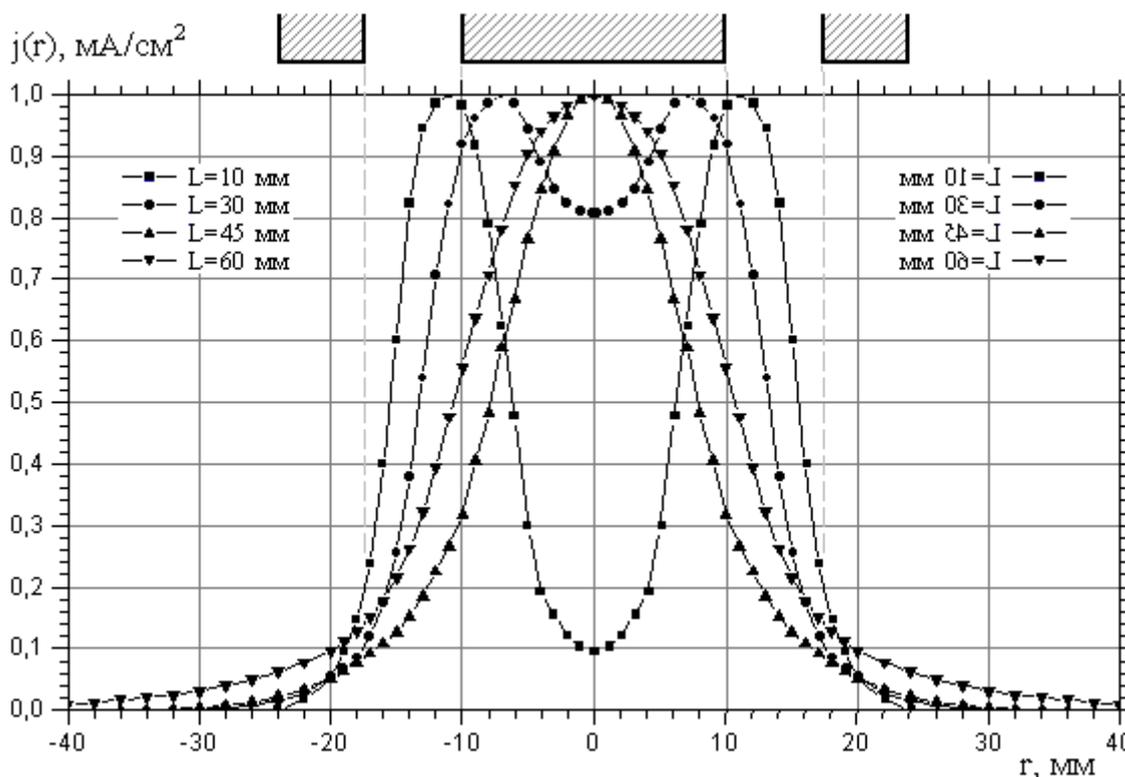


Рисунок 8. Распределение плотности ионного тока на различных расстояниях от среза источника.

Анализ распределений, представленных на рисунке 8, позволяет определить «фокус» источника – расстояние от среза разрядной камеры, на котором ионный ток по оси источника имеет наибольшую плотность. Для данной модели источника это расстояние составляет 45 мм. На меньших расстояниях наблюдается двухпиковая форма распределений, на больших – однопиковая, но плотность тока снижается. Именно в этом месте установлена диафрагма, формирующая ионный поток, поступающий на мишень.

На параметры ионного потока, в частности на ток разряда и ионный ток на мишень заметно влияют режимы работы магнитной системы. Зависимости разрядного I_p и ионного I_i тока от тока в магнитных катушках (тока соленоида

I_c), полученные экспериментально при различных давлениях, показаны на рисунках 9 и 10 соответственно. Видно, что с увеличением I_c разрядный ток падает, причем при высоких значениях I_c (более 2 А) кривые сглаживаются и выходят на насыщение. Что касается ионного тока, то он с увеличением I_c увеличивается, что объясняется фокусирующим воздействием магнитного поля. Однако, как видно из рисунка 9, зависимость $I_i(I_c)$ имеет максимум, причем положение максимума растет с увеличением давления (т.е. расхода рабочего тела). Это говорит о том, что с точки зрения ионного тока на мишени существуют оптимальные значения тока соленоида, при которых ионный ток максимален, причем эти значения зависят от расхода рабочего тела и, следовательно, от величины разрядного тока.

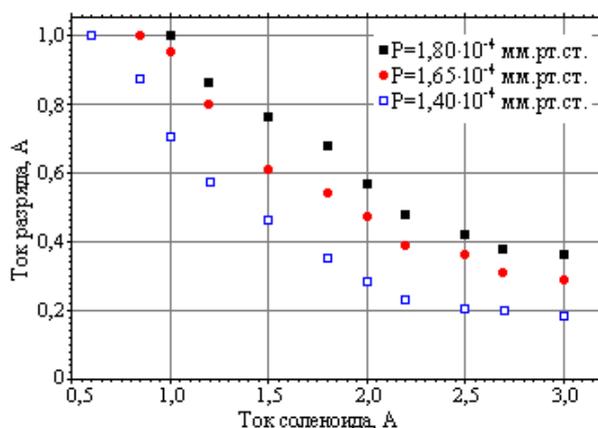


Рисунок 9. Зависимость тока разряда от тока в катушках магнитной системы.

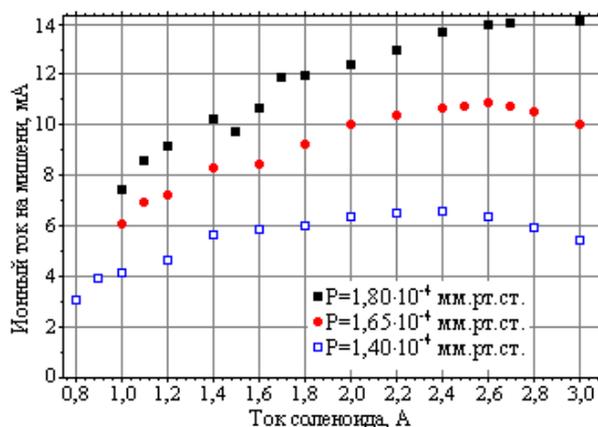


Рисунок 10. Зависимость ионного тока на мишень от тока в катушках магнитной системы.

Не менее сильно на параметры потока влияет и режим работы катода. Так, например, мощность накала катода (т.е. количество эмитируемых электронов) во многом определяет степень ионизации рабочего тела в РК и, следовательно, величину разрядного и ионного тока на поверхность мишени. Это обстоятельство иллюстрируется экспериментальной зависимостью ионного тока (тока зонда I_z) от тока накала катода I_k , показанной на рисунке 11. Видно, что по мере увеличения тока накала ионный ток интенсивно растет, и при значениях $I_k=21-23$ А (штатный режим катода) зависимость $I_z(I_k)$ достигает насыщения.

С точки зрения получения максимальных значений ионного тока на мишени следует поддерживать мощность накала катода на достаточно высоком уровне ($I_k > 20$ А).

Еще один эффект, связанный с током накала – при малых мощностях накала недостаток электронов приводит к нескомпенсированности положительного заряда ионного потока, что нежелательно при облучении диэлектрических мишеней, т.к. в этом случае поверхность заряжается до потенциала потока и тормозит его. На рисунке 12 представлены экспериментальная зависимость «плавающего» потенциала мишени $U_{пл}$ от величины накального тока. Видно, что по мере увеличения I_k потенциал мишени резко падает – от почти 40 В при $I_k=14$ А до 3 В при $I_k=23$ А. К сожалению, проследить ход зависимости $U_{пл}(I_k)$ в более широком диапазоне тока накала не представляется возможным, т.к. при токе менее 14 А недостаток электронов приводит к срыву разряда, а при токе более 23 А происходит перегорание накальной спирали катода. Однако даже имеющаяся зависимость дает вполне

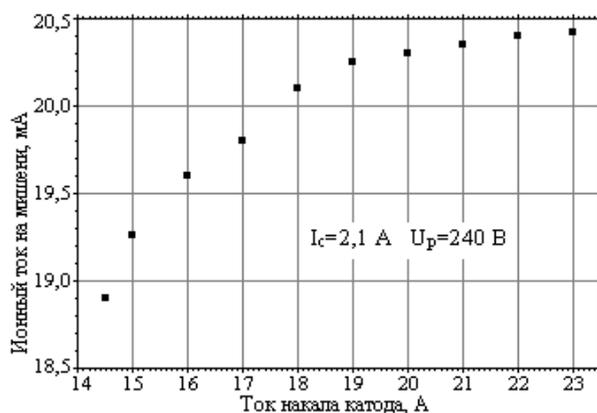


Рисунок 11. Зависимость ионного тока на мишень от тока накала катода

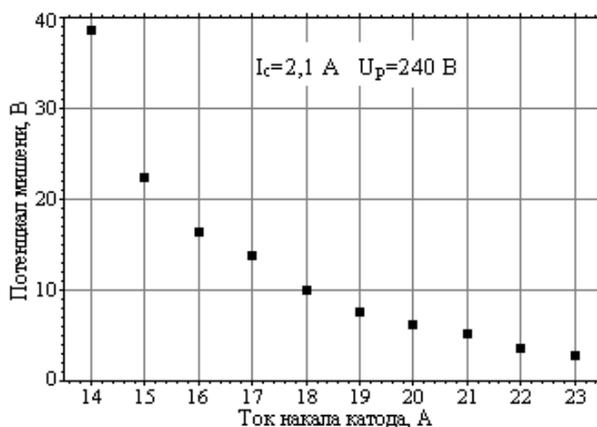


Рисунок 12. Зависимость «плавающего» потенциала мишени от тока накала катода

ясное представление о поведении «плавающего» потенциала мишени в зависимости от накала катода и накладывает на проведение экспериментов весьма важный методический аспект – необходимо поддерживать максимально возможные мощности накала катода для минимизации «плавающего» потенциала мишени. В противном случае будут иметь место весьма сильные искажения экспериментальных данных, в частности реальных значений энергии облучающего поверхность ионного потока.

Существенным моментом при рассмотрении параметров ионного потока является энергия ионов, покидающих канал ускорителя и падающих на мишень. Как свидетельствуют результаты исследований УЗД, поток ионов, создаваемый данным типом ускорителей, не является моноэнергетическим, и частицы, покидающие ускорительный канал, имеют определенное (и весьма сильное) распределение по энергиям. Кроме того, помимо однозарядных ионов в потоке могут присутствовать и двух- и трехзарядные. Оба эти обстоятельства требуют определения средней энергии частиц, покидающих ускорительный канал, для чего была проведена серия экспериментов по определению энергетического и зарядового состава потока.

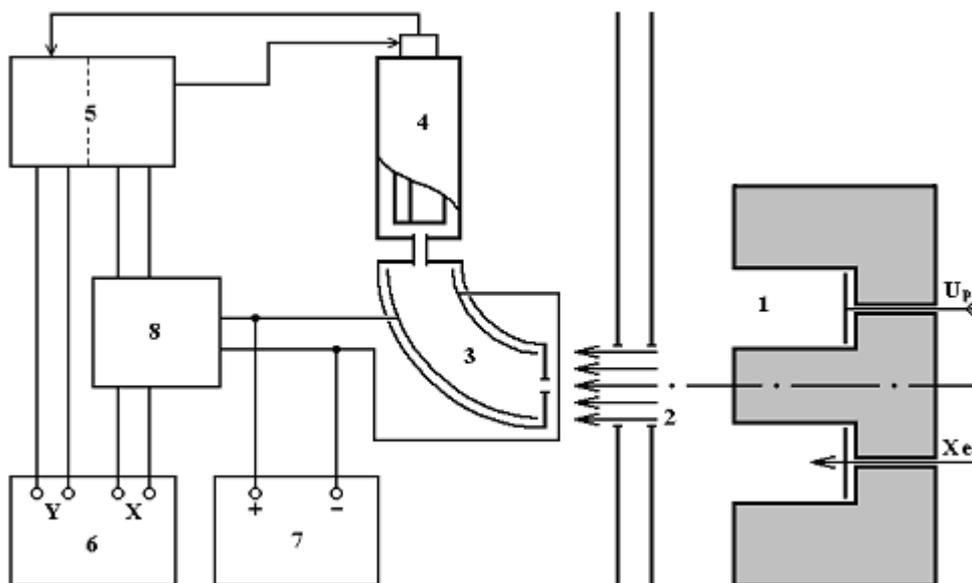


Рисунок 13. Схема экспериментального участка для определения массового и энергетического состава потока: 1 – источник ионов; 2 – диафрагма; 3 – энергоанализатор; 4 – датчик масс-спектрометра; 5 – масс-спектрометр; 6 – двухкоординатный самописец; 7 – источник питания энергоанализатора; 8 – блок коммутации.

Состав потока исследовался с помощью радиочастотного масс-спектрометра, на входе которого, вместо стандартного источника ионов, установлен 90-градусный цилиндрический энергоанализатор электростатического типа. Измерения проводились на расстоянии 50 мм от среза источника по его оптической оси, в том месте, где обычно располагаются мишени при определении коэффициентов распыления. В качестве рабочего тела использованы инертные газы Ar, Kr и Xe. Схема экспериментального участка представлена на рисунке 13.

Поток плазмы, ускоренный источником 1, поступал через вырезающую диафрагму 2 на вход энергоанализатора 3, где путем развертки напряжения на обкладках анализатора происходила селекция ионов по энергиям. Далее сепарированные по энергии положительные ионы поступали на вход датчика масс-спектрометра 4. Управление масс-спектрометром производилось с помощью блока 5, состоящего из высокочастотного генератора, осуществляющего развертку по массе, и электрометрического усилителя, измерявшего ток на коллектор, пропорциональный количеству ионов соответствующей массы. Сигнал с масс-спектрометра записывался на двухкоординатном самописце 6, по оси X которого подавался сигнал, пропорциональный амплитуде высокочастотного напряжения и, соответственно, отношению $m/n\bar{e}$ (где m – масса иона, n – кратность заряда, \bar{e} – заряд электрона). По оси Y самописца подавался сигнал с электрометрического усилителя. Питание пластин энергоанализатора производилось от стабилизированного источника постоянного тока 7. С помощью блока коммутации 8 производилось переключение измерительного участка на измерение масс-спектра или энергетического спектра ионов определенной массы (точнее, определенного отношения массы к заряду).

В экспериментах использовался масс-спектрометр MX-7304 – промышленный прибор, предназначенный для анализа газов в высоковакуумных установках и способный регистрировать заряженные частицы независимо от их энергий. Диапазон измеряемых массовых чисел (M/\bar{e}) – 1-200; разрешающая способность на уровне 50-% интенсивности линий масс-спектра не менее 2М; чувствительность прибора по аргону не менее 1 мА/Па.

Энергоанализатор изготовлен в МАИ. Диапазон измерения энергий частиц – от 0 до 1800 эВ (верхний предел по энергиям ограничен электрической прочностью изоляторов); разрешающая способность – 12%; диаметр входного и выходного отверстий – 1 мм; расстояние между обкладками – 5 мм; радиус кривизны средней линии анализатора – 30 мм.

Обработка спектров производилась на компьютере типа IBM PC (Intel Pentium III) при помощи программ MS Excel 2000 и Sigma Plot 4.0. Ввод данных в компьютер осуществлялся при помощи планшетного сканера Mustek Paragon 600-III с использованием программы Adobe Photoshop 6.0; оцифровка данных производилась программой Grafix.

В процессе проведения экспериментов, после выхода на рабочий режим плазменного источника, производилось измерение масс-спектра потока (время измерения ~5 мин) при напряжении на энергоанализаторе, соответствующем максимуму интенсивности пиков. Затем масс-спектрометр настраивался на пик однократно заряженных ионов, производилось переключение блока коммутации 8 и измерялось энергетическое распределение.

Зарядовый состав ионного потока при различных разрядных напряжениях U_p приведен в таблице 1, а также на рисунке 14.

Таблица 1.

Газ	Заряд	Концентрация в потоке				
		$U_p=160$ В	$U_p=200$ В	$U_p=250$ В	$U_p=300$ В	$U_p=350$ В
Ar	+	0,87	0,88	0,89	0,89	0,89
	2+	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11
	3+	-	-	-	-	-
	Σ	1	1	1	1	1
Kr	+	0,88	0,84	0,81	0,79	0,79
	2+	0,12	0,16	0,19	0,21	0,21
	3+	-	-	-	-	-
	Σ	1	1	1	1	1
Xe	+	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	2+	0,25	0,23	0,22	0,22	0,22
	3+	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03
	Σ	1	1	1	1	1

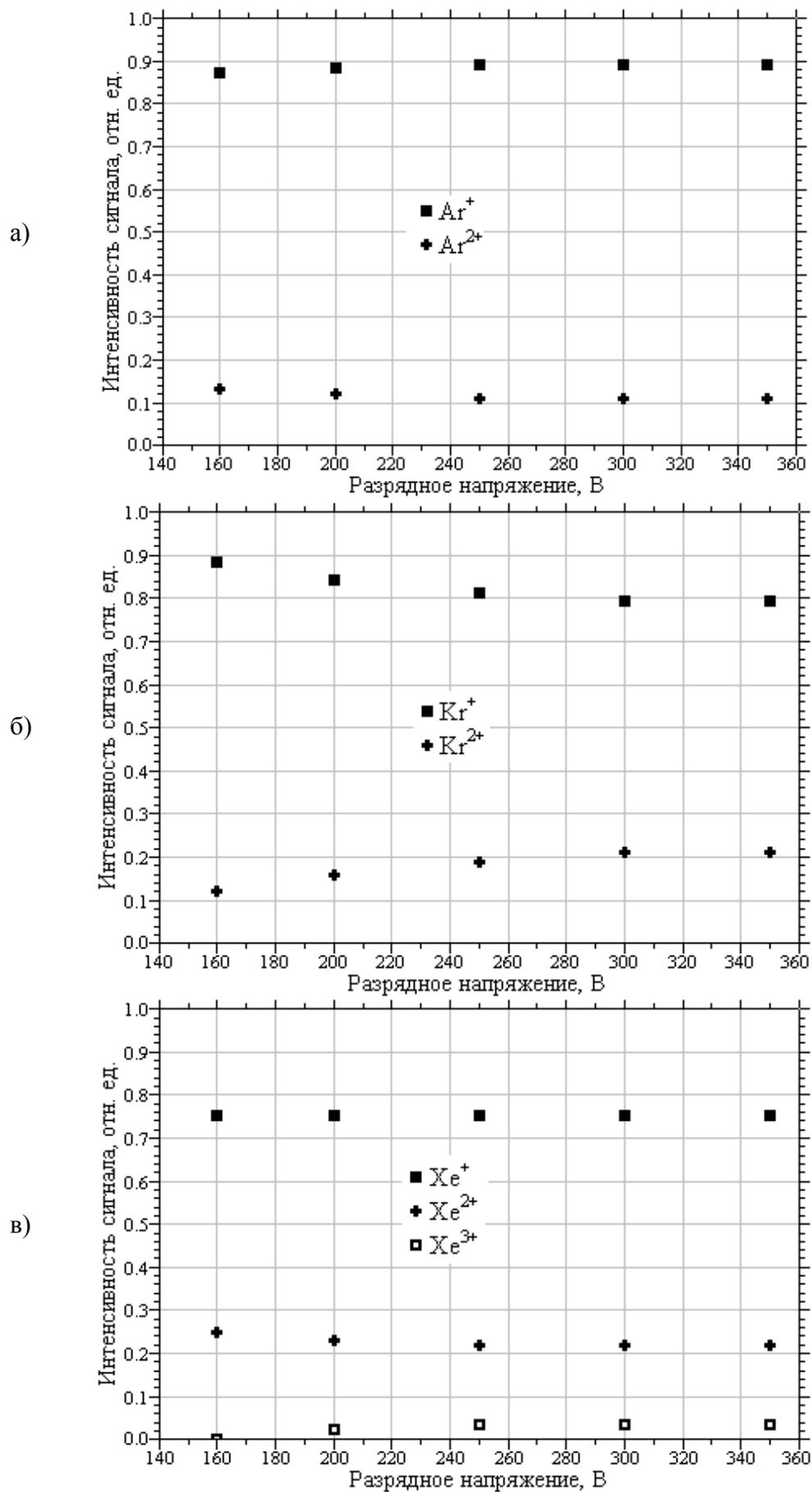


Рисунок 14. Зависимость состава потока ионов от разрядного напряжения:
 а) Ar; б) Kr; в) Xe.

Видно, что поток частиц, ускоренный источником и прошедший сквозь вырезающую диафрагму, состоит только из атомов рабочего тела и не содержит каких-либо посторонних примесей, например, распыленных со стенок канала или с диафрагмы. По крайней мере, при заданной чувствительности масс-спектрометра суммарная интенсивность обнаруженных в спектрах посторонних пиков не превышала 0,1% от сигнала рабочего тела. Однако помимо однозарядных ионов в составе потока присутствует некоторое количество двухзарядных. Более того, в случае работы источника на ксеноне в составе потока наблюдается небольшое количество ионов Xe^{3+} .

Наличие двух- и трехзарядных частиц несколько меняет полную энергию потока и сдвигает ее от значения $\bar{e}U_p$ в сторону больших энергий. При этом сами частицы, как однозарядные, так и двух- и трехзарядные, сильно распределены по энергиям. Энергетические распределения ионного потока при различных значениях разрядного напряжения показаны на рисунке 15. Видно, что в спектре присутствуют частицы с энергиями от примерно $0,25\bar{e}U_p$ до $1,2\bar{e}U_p$, и распределения имеют максимум при энергии, несколько меньшей значения $\bar{e}U_p$. При подобном характере распределения $N(E)$ средняя энергия частиц в потоке будет, по-видимому, отличаться от значения $\bar{e}U_p$. Это обстоятельство весьма важно при определении коэффициентов распыления и, во избежание ошибок, требует расчета величины средней энергии ионов в потоке с учетом наличия многозарядных ионов и характера распределения частиц.

Из проведенных ранее экспериментов по распылению металлов и диэлектриков известно, что энергетическая зависимость коэффициента распыления в диапазоне энергий 80-1000 эВ близка к линейной, а зарядность ионов влияет на величину коэффициента распыления лишь при значениях свыше 4-5. Поэтому использование средних значений энергии здесь вполне оправдано. В этом случае средняя энергия потока будет определяться соотношением:

$$\bar{E} = \frac{\sum_n c^{n+} \cdot \bar{E}^{n+}}{\sum_n c^{n+}},$$

где: $n=1, 2, 3$; c^{n+} – концентрация ионов с зарядом $n+$ в потоке; \bar{E}^{n+} – средняя энергия ионов, обладающих зарядом $n+$.

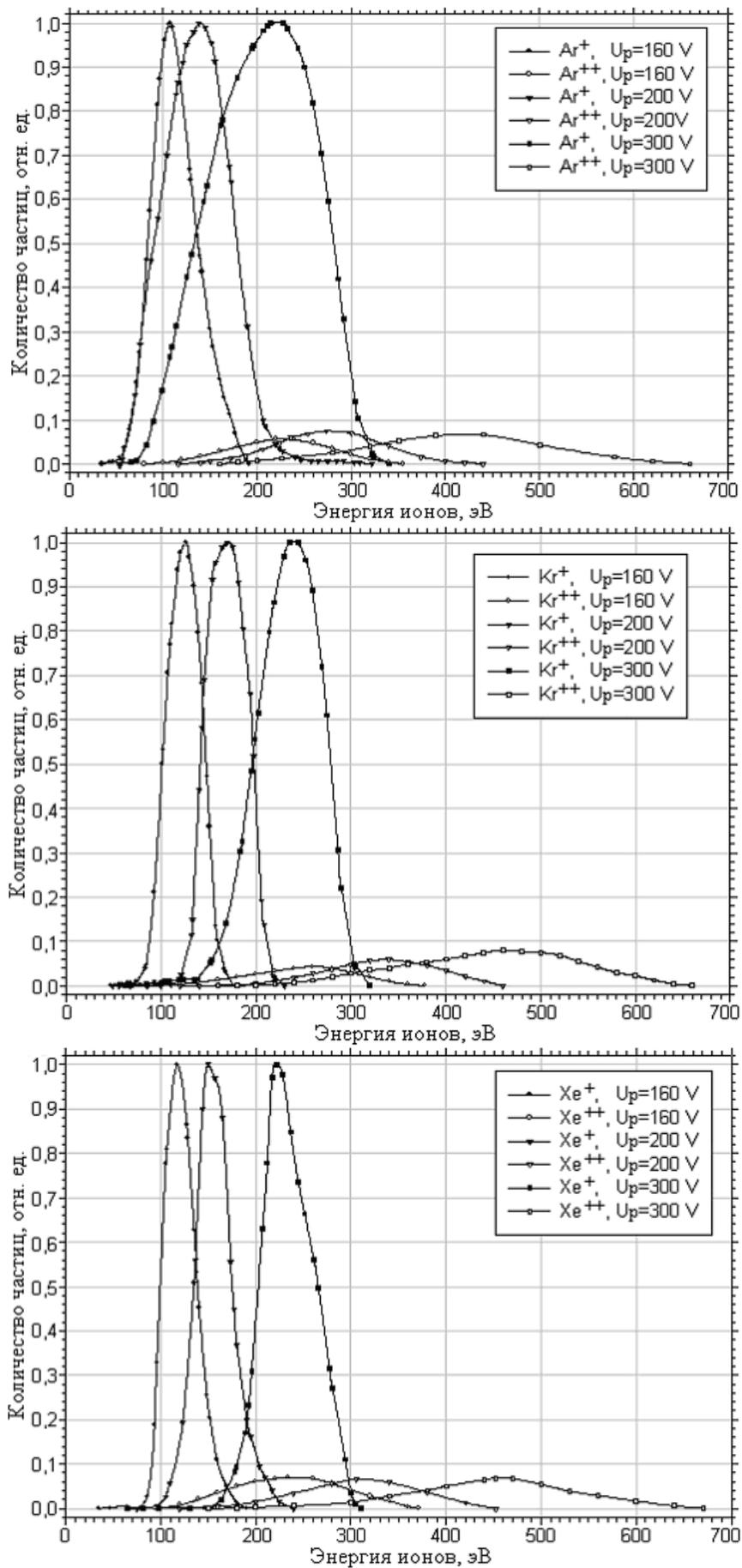


Рисунок 15. Распределение ионов по энергии при различных напряжениях разряда.

Средние энергии \bar{E}^{n+} определялись для каждого типа ионов из распределения $N(E)$ как

$$\bar{E}^{n+} = \frac{\int_0^E E \cdot N(E) \cdot dE}{\int_0^E N(E) \cdot dE}.$$

Значения средних энергий для каждого типа ионов, полученные компьютерной обработкой энергетических распределений, представлены в таблице 2. Здесь \bar{E} – средняя энергия потока с учетом двух- и трехзарядных ионов.

Таблица 2. Значения средних энергий ионов инертных газов при различных напряжениях разряда.

Газ	U_d	\bar{E}^+	\bar{E}^{2+}	\bar{E}^{3+}	\bar{E}
Ar	160 В	109,3 (0,68 $\bar{e}U_p$)	217,7 (1,36 $\bar{e}U_p$)	-	123,4 (0,77 $\bar{e}U_p$)
	200 В	128,1 (0,64 $\bar{e}U_p$)	255,1 (1,28 $\bar{e}U_p$)	-	143,3 (0,72 $\bar{e}U_p$)
	300 В	190,9 (0,64 $\bar{e}U_p$)	380,0 (1,27 $\bar{e}U_p$)	-	211,7 (0,71 $\bar{e}U_p$)
	350 В	224,8 (0,64 $\bar{e}U_p$)	444,3 (1,27 $\bar{e}U_p$)		246,4 (0,7 $\bar{e}U_p$)
Kr	160 В	121,1 (0,76 $\bar{e}U_p$)	242,9 (1,52 $\bar{e}U_p$)	-	146,8 (0,92 $\bar{e}U_p$)
	200 В	167,2 (0,84 $\bar{e}U_p$)	335,0 (1,68 $\bar{e}U_p$)	-	194,0 (0,97 $\bar{e}U_p$)
	300 В	231,6 (0,77 $\bar{e}U_p$)	466,5 (1,55 $\bar{e}U_p$)	-	280,9 (0,94 $\bar{e}U_p$)
	350 В	266,4 (0,76 $\bar{e}U_p$)	542,6 (1,55 $\bar{e}U_p$)		336,7 (0,96 $\bar{e}U_p$)
Xe	160 В	116,9 (0,72 $\bar{e}U_p$)	235,6 (1,46 $\bar{e}U_p$)	-	146,6 (0,92 $\bar{e}U_p$)
	200 В	155,1 (0,78 $\bar{e}U_p$)	309,0 (1,55 $\bar{e}U_p$)	464,1 (2,32 $\bar{e}U_p$)	196,7 (0,98 $\bar{e}U_p$)
	300 В	231,4 (0,77 $\bar{e}U_p$)	463,3 (1,54 $\bar{e}U_p$)	692,8 (2,31 $\bar{e}U_p$)	296,3 (0,99 $\bar{e}U_p$)
	350 В	273,5 (0,78 $\bar{e}U_p$)	543,1 (1,55 $\bar{e}U_p$)	815,7 (2,33 $\bar{e}U_p$)	347,3 (0,99 $\bar{e}U_p$)

Из таблицы 2 видно, что значения средних энергий потока лежат в диапазоне (0,71-0,77) $\bar{e}U_p$ для аргона, (0,92-0,98) $\bar{e}U_p$ для криптона и (0,92-0,99) $\bar{e}U_p$ для ксенона. Это обстоятельство следует иметь в виду при изучении

характеристик ионного распыления материалов, в особенности при определении энергетических зависимостей коэффициентов распыления, так как средняя энергия ионного потока оказывается несколько ниже значения $\bar{e}U_p$. Впрочем, отличие величины средней энергии потока от значения $\bar{e}U_p$ заметно в основном при работе ионного источника на аргоне. При работе же на криптоне и ксеноне это отличие не велико (не более 8%).

Другой важной особенностью данного типа источников является весьма сильная расходимость создаваемого потока, в результате чего ионы приходят на мишень под различными углами, отличными от установочного угла, и различные участки поверхности мишени облучаются с разной интенсивностью. Иными словами, ионный поток, падающий на поверхность мишени, распределен по плотности тока и углу падения. Наличие диафрагмы, вырезающей центральную, наиболее плотную часть потока, заметно суживает распределение по углу падения – как показали измерения, расходимость потока за диафрагмой не превышает $\pm 5^0$ от установочного угла. Однако распределение плотности тока за диафрагмой по-прежнему сильное.

2.2. Динамическая чистота поверхности

Понятие динамической чистоты поверхности является весьма важным фактором, во многом определяющим достоверность экспериментальных данных. В процессе эксперимента на поверхность мишени поступает поток частиц, составляющих остаточную атмосферу камеры (N_2 , O_2 , H_2O , осколки молекул масла). Плотность потока частиц, поступающих на поверхность можно определить соотношением:

$$n_{ад} = \sum \frac{p_i \cdot N_A}{\sqrt{2\pi \cdot M_i \cdot R \cdot T}}, 1/m^2c,$$

где p_i – парциальное давление i -й составляющей атмосферы (Па), $R=8.314 \times 10^3$ Дж/кмоль, $N_A=6.02 \cdot 10^{26}$ 1/кмоль, $T=300$ К – температура окружающей среды. Адсорбированные из атмосферы частицы десорбируются, а также распыляются ионным потоком, в результате чего на поверхности устанавливается равновесная концентрация адсорбированных частиц:

$$N_{рав} = \frac{n_{ад}}{K_{дес} + \frac{j_i \cdot S}{e \cdot N_{мон}}}, 1/м^2,$$

где $K_{дес}$ и S – коэффициенты десорбции и распыления частиц, j_i – плотность ионного тока, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд, $N_{мон} = (N_A \cdot \rho / M_{cp})^{2/3}$ – плотность моноатомного слоя (ρ – плотность адсорбированных частиц, M_{cp} – средняя атомная масса атмосферных составляющих). Значение $N_{рав}$ определяет степень покрытия поверхности мишени адсорбированными частицами $\theta = N_{рав} / N_{мон}$.

Распыляясь вместе с атомами мишени, адсорбированные частицы могут заметно повлиять на результаты эксперимента. Это влияние проявляется в том, что измеренные в экспериментах значения коэффициентов распыления несколько ниже значений реальных. При высокой степени покрытия поверхности слой адсорбированных частиц может полностью экранировать поверхность мишени от ионного пучка, в результате чего мишень практически не распыляется.

При наличии в атмосфере масляных фракций (что, несмотря на наличие криоловушки, все же характерно для наших вакуумных условий) динамика процессов, происходящих на поверхности, может оказаться еще более сложной. Молекулы масла, адсорбированные поверхностью, десорбируются и распыляются значительно хуже, нежели молекулы основных атмосферных составляющих. Более того, под действием ионного потока молекулы масла диссоциируют с образованием на поверхности мишени углеродной пленки, распыление которой весьма затруднительно. Эксперименты, проведенные нами при малых плотностях ионного тока ($j_i < 1 \text{ мА/см}^2$), показали, что потери массы мишени в результате облучения заметно меньше ожидаемых. В ряде случаев масса мишени не менялась и даже увеличивалась. Во всех этих случаях на поверхности мишени наблюдалась плотная углеродная пленка.

Очевидно, что о корректности экспериментальных данных можно говорить лишь в том случае, когда динамика происходящих на поверхности, процессов позволяет иметь чистую от адсорбируемых загрязнений поверхность. Условие динамической очистки поверхности можно записать в виде:

$$N_{рав} = \frac{n_{ад}}{K_{dec} + \frac{j_i \cdot S}{e \cdot N_{мон}}} \leq N_{мон} \cdot \theta_{пр}$$

где $\theta_{пр}$ – некое предельное значение степени покрытия поверхности, превышение которого ведет к заметным искажениям экспериментальных данных. По нашим оценкам значение $\theta_{пр}$ не должно превышать 5%, то есть на поверхности мишени может находиться слой загрязнений, не превышающий 0.05 моноатомного слоя.

Выполнение условия динамической очистки поверхности возможно, во-первых, путем снижения давления остаточной атмосферы камеры и ограничения миграции паров масла в рабочую зону установки, и, во-вторых, путем увеличения плотности ионного тока. Согласно нашим расчетам, проведенным по описанным выше соотношениям, при давлении остаточной атмосферы $p_{ост} = 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ мм.рт.ст. для обеспечения заданной степени чистоты поверхности ($\theta_{пр} < 0.05$) плотность ионного тока должна составлять 8-12 мА/см². Иллюстрацией правильности данных рассуждений и расчетов может служить рисунок 16, где показана экспериментальная зависимость коэффициентов распыления керамики БГП от плотности ионного тока при давлении остаточной атмосферы $\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст. и энергии ионного потока 300эВ.

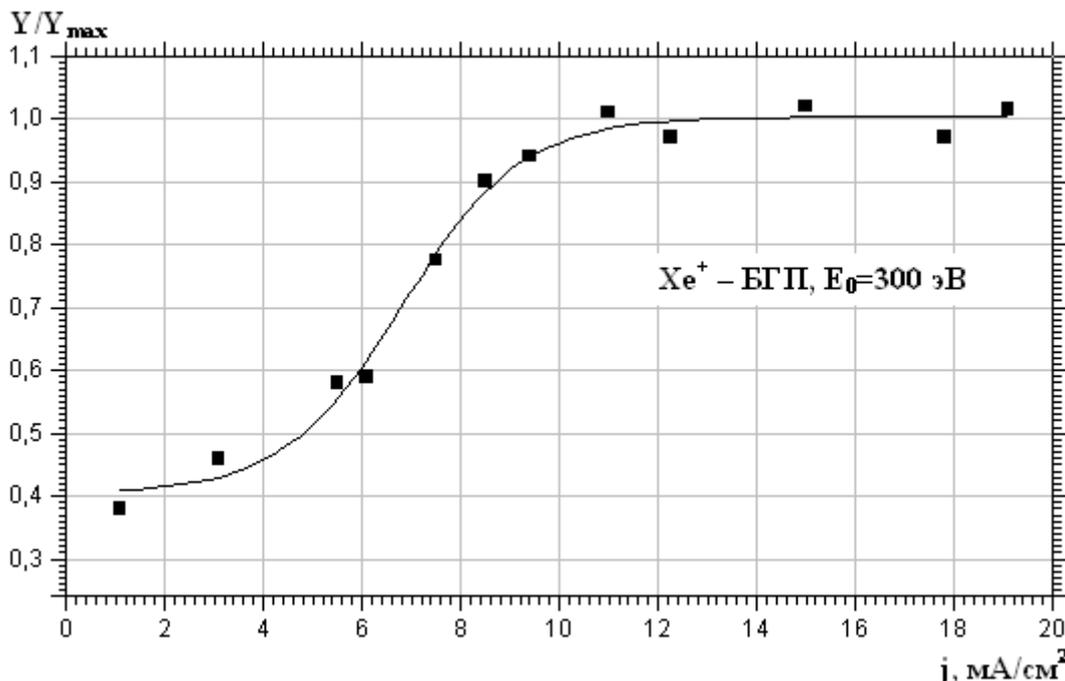


Рисунок 16. Зависимость коэффициента распыления керамического композита БГП от плотности ионного тока

2.3. Проверка работоспособности методики эксперимента.

Проверка работоспособности методики эксперимента проводилась на ряде металлов, характеристики распыления которых подробно изучены другими исследователями [20, 22], и данные по которым приводятся в литературе. Эксперименты проводились при энергиях ионов 120-400 эВ, что при работе на ксеноне соответствует разрядному напряжению 130-404 В. Режимы работы катода и магнитной системы выбирались исходя из достижения максимального ионного тока за диафрагмой, при этом плотность ионного тока, в зависимости от энергии ионов, достигала значений $j_i=12-30$ мА/см², что, во-первых, обеспечивало динамически чистую поверхность мишени (см. 2.2), и, во-вторых, позволило получать достоверные результаты при относительно небольших временах облучения мишеней (30-60 минут). Результаты проверочных (отладочных) экспериментов приведены на рисунках 17-20.

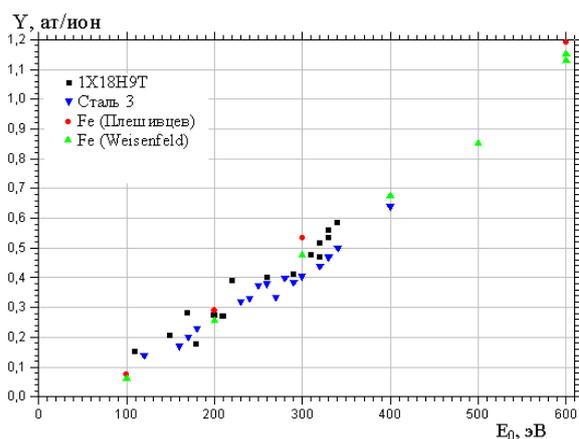


Рисунок 17. Зависимость коэффициентов распыления железа от энергии ионов Xe^+ .

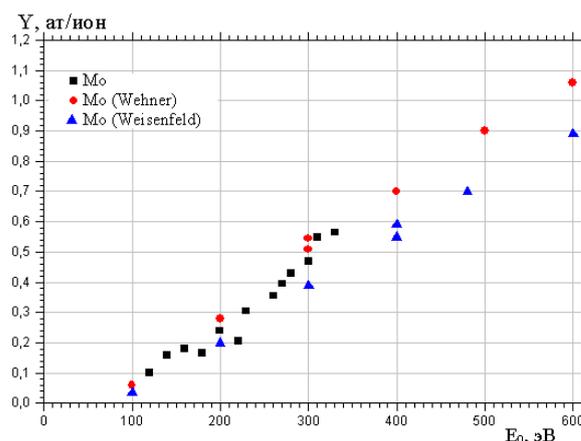


Рисунок 18. Зависимость коэффициентов распыления молибдена от энергии ионов Xe^+ .

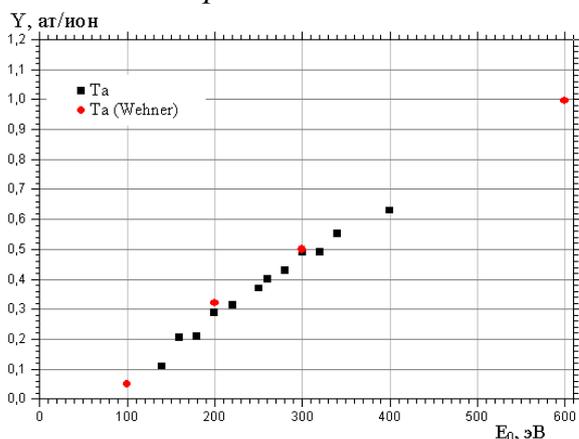


Рисунок 19. Зависимость коэффициентов распыления тантала от энергии ионов Xe^+ .

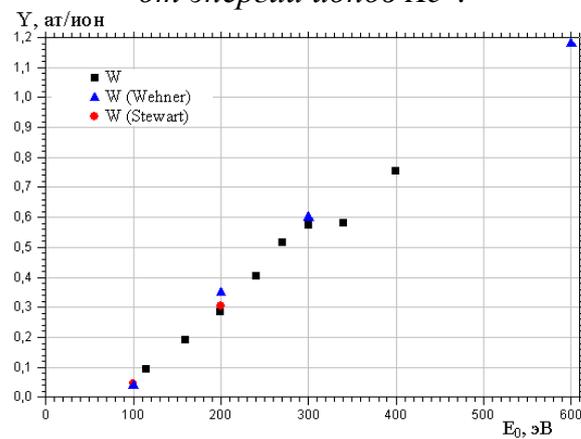


Рисунок 20. Зависимость коэффициентов распыления вольфрама от энергии ионов Xe^+ .

Из приведённых графиков видно, что полученные нами зависимости коэффициентов распыления от энергии ионов практически линейны, что, согласно литературным данным [20, 22], характерно для данного диапазона энергий. При этом полученные нами данные с высокой точностью совпадают с уже известными результатами, что свидетельствует о применимости разработанной методики эксперимента к подобного рода исследованиям.

2.4. Зависимость коэффициента распыления от дозы облучения.

Согласно литературным данным, на величину коэффициента распыления может оказывать влияние доза облучения поверхности (Φ , Кл/см²). Считается, что для получения стабильных результатов доза облучения поверхности должна превышать 10^{16} см⁻². Например, в работе [20] приводятся дозовые зависимости коэффициентов распыления металлов, из которых видно, что по мере увеличения дозы облучения значение Y монотонно снижается, и после указанного выше значения кривая $Y(\Phi)$ выходит на насыщение. Однако это справедливо, как правило, для однокомпонентных материалов, преимущественно для металлов. При работе же с многокомпонентными материалами, коими являются керамики, а также пористыми структурами (что тоже характерно для многих керамик) значения доз облучения, при которых наблюдаются стабильные данные, могут быть заметно выше. В процессе исследования керамик было установлено, что для данного класса материалов дозовая зависимость коэффициента распыления также имеет место, однако она проявляется в значительно более широкой области доз облучения – до 10^{20} - 10^{21} см⁻². На рисунках 21 и 22 показаны зависимости коэффициентов распыления некоторых керамик от суммарной дозы облучения, набранной образцами на протяжении нескольких экспериментов ($\Phi = \sum_k \frac{\bar{j}_k \cdot \tau_k}{e}$, где k – номер эксперимента). Хорошо видно, что по мере увеличения дозы облучения измеренные значения коэффициентов распыления монотонно снижаются и, в конце концов, стабилизируются возле некоторого значения.

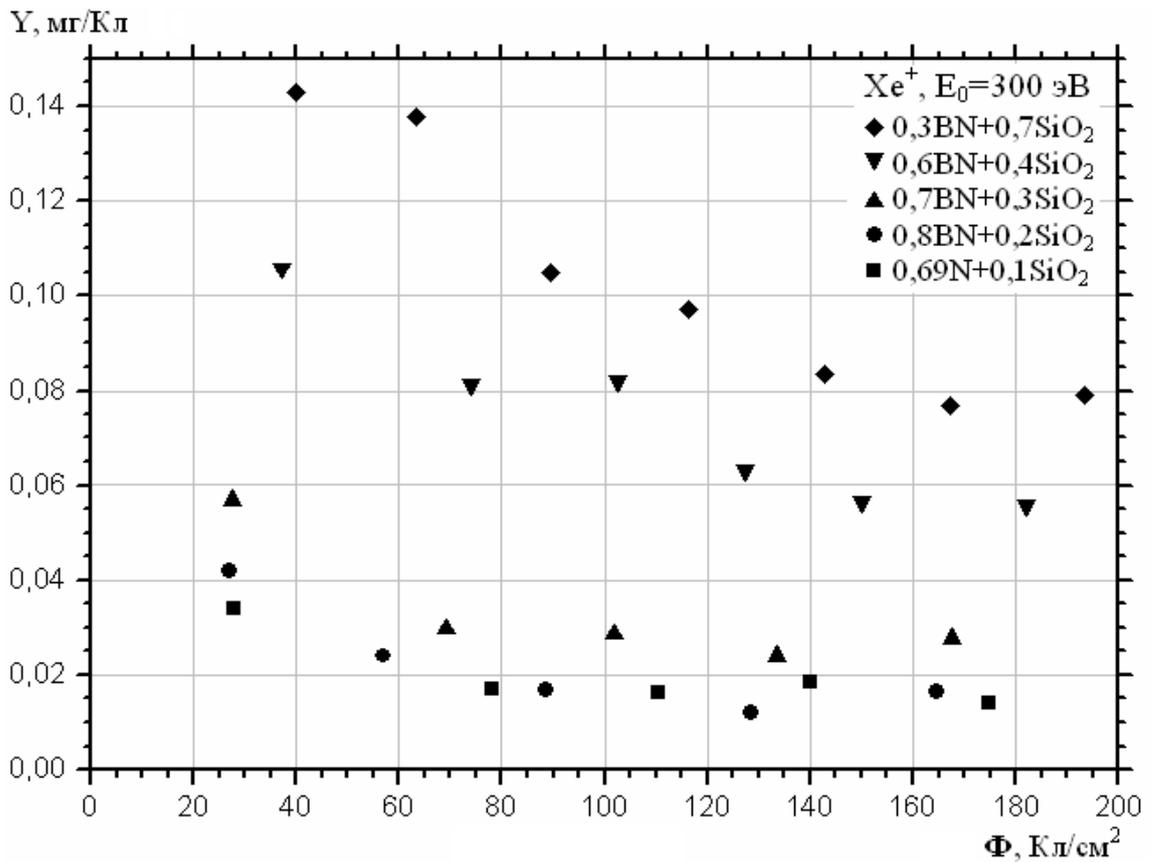


Рисунок 21. Зависимость коэффициента распыления керамик типа «боросил» от дозы облучения.

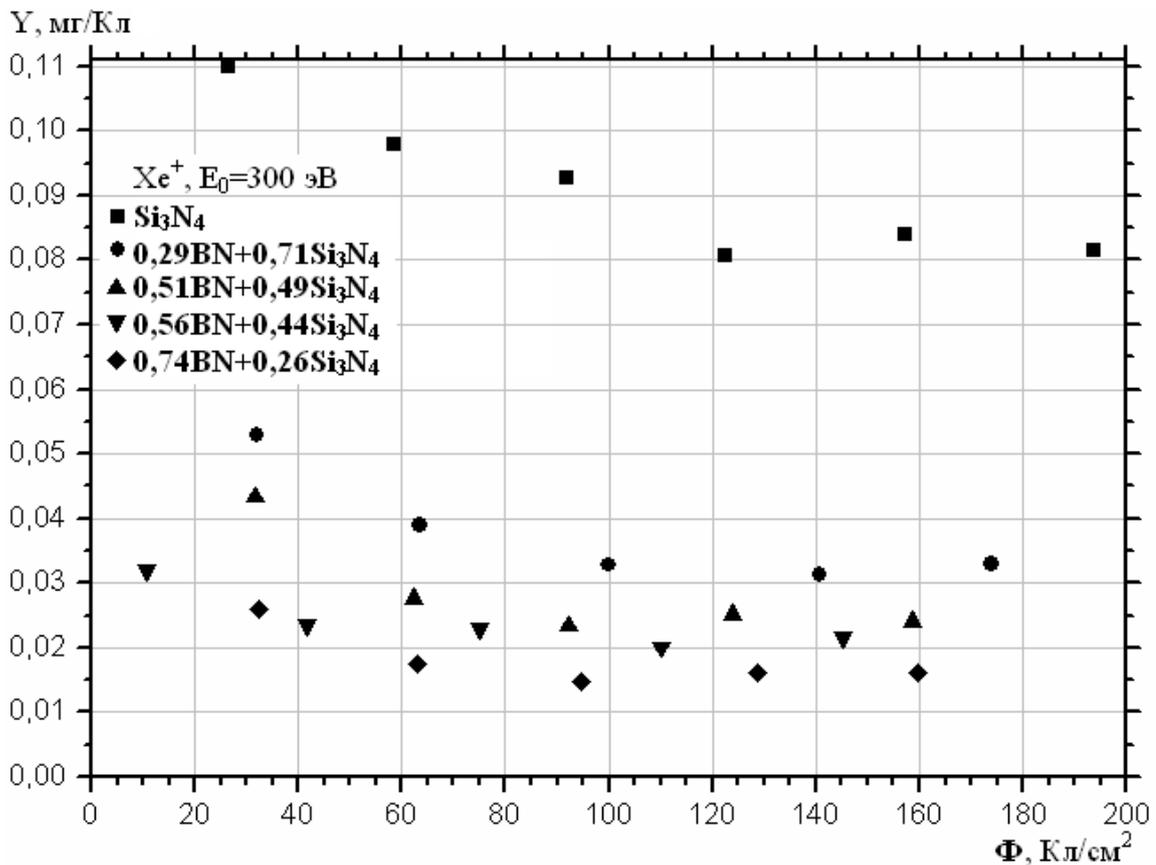


Рисунок 22. Зависимость коэффициента распыления керамических композитов BN+Si₃N₄ от дозы облучения.

Подобный характер дозовой зависимости коэффициента распыления может объясняться следующими причинами:

- постепенной радиационной очисткой мишени от объемных примесей, сорбированных в процессе изготовления и хранения (для материалов с зернистой, слоистой или пористой структурой такой процесс очистки может быть значительно растянут по времени);
- изменением в процессе облучения микрорельефа на поверхности мишени и постепенным формированием стационарного микрорельефа;
- селективностью распыления (неодинаковой распыляемостью компонент материала) и постепенным установлением равновесного состава компонент (когда $C_1 Y_1 = C_2 Y_2$).

Какой из этих механизмов ответственен за дозовую зависимость коэффициента распыления, сказать пока трудно – это требует сложных и дорогостоящих исследований, связанных с дифференциальным анализом распыленной компоненты, а также структуры и состава поверхностных слоёв образца. Предварительный анализ этих зависимостей для материалов с различным составом и различной структурой свидетельствует в пользу механизма формирования микрорельефа на поверхности, однако возможно и комплексное влияние различных механизмов.

В любом случае зависимость $Y(\Phi)$ для керамик существует и, в отличие от металлов, проявляется в области доз облучения, соизмеримых с дозами, характерными для реально функционирующих устройств. Поэтому исследование этих зависимостей для конкретных материалов, несомненно, может оказаться полезным с точки зрения применения данных о распылении в реальных конструкторских разработках. Вместе с тем, с точки зрения практического использования данных по распылению (например, при расчётах интенсивности эрозии рабочих поверхностей электроразрядных устройств) наличие ярко выраженной дозовой зависимости коэффициента распыления порождает некоторую неоднозначность при принятии решения о его величине – какое именно значение использовать для расчетов? По всей видимости, ответ на этот вопрос зависит от тех доз облучения, при которых эксплуатируется данное устройство. В случае, если реальные дозы облучения существенно превышают

область существования дозовой зависимости, ей вполне можно пренебречь и за величину коэффициента распыления принять значение, возле которого эта зависимость стабилизируется. В случае же меньших доз облучения зависимость, несомненно, надо учитывать.

Что же касается контекста данной работы (исследования распыления керамических материалов применительно к их использованию в конструкции ЭРД), то можно с уверенностью сказать, что реальные дозы облучения стенок разрядных камер СПД на несколько порядков превышают дозы, указанные на графиках. Поэтому в данном случае дозовые зависимости можно не учитывать и рекомендовать для инженерных расчетов уровни стабилизации кривых. Тем не менее, в данной работе исследование зависимостей $Y(\Phi)$ имело весьма важное методическое значение – прежде, чем исследовать энергетические и угловых зависимости коэффициентов распыления, неизменность результатов заданных энергии и угле падения ионов. С этой целью исследование каждого из указанных в данной работе материалов начиналось с определения дозовой зависимости коэффициента распыления вплоть до выхода её на стационарный режим, и лишь после этого проводилось исследование основных характеристик. При этом за величину коэффициента распыления (при заданных значениях $E_0=300$ эВ и $\varphi=0$) принимался уровень стабилизации кривой, и именно это значение использовалось в дальнейшем.

Глава 3. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПЫЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ЭНЕРГИИ И УГЛА ПАДЕНИЯ ИОНОВ

С точки зрения использования керамик и керамических композитов в конструкции разрядных камер и ускорительных каналов СПД влияние энергии и угла падения ионов на характеристики распыления является, пожалуй, одним из наиболее важных факторов. С одной стороны, масса и скорость истечения создаваемого в двигателе ионного потока определяют его важнейшие энергетические характеристики – тягу двигателя и его удельный импульс. Поэтому целесообразно повышать разрядное напряжение в двигателе, т.е. увеличить энергию ионного потока. С другой стороны, увеличение энергии ионов ведёт к увеличению коэффициента распыления материалов и, как следствие, к более интенсивной эрозии рабочих поверхностей разрядной камеры и ускорительного канала, что, в свою очередь, ограничивает ресурс двигателя в целом. При этом углы падения ионов на стенки канала отличны от скользящих или «нормальных», и в этом смысле режимы облучения рабочих поверхностей могут соответствовать максимальной интенсивности распыления. Естественно, анализ пристеночных процессов в ускорительных каналах СПД и задачи прогнозирования его ресурса невозможны без знания энергетических и угловых зависимостей распыления используемых в его конструкции материалов.

Энергия бомбардирующих ионов и угол их падения на облучаемую поверхность оказывают очень заметное влияние на величину коэффициента распыления. Согласно многим опубликованным данным, энергия ионов является параметром распыления, способным наиболее сильно изменять значение коэффициента распыления – на 7-8 порядков величины, если рассматривать весь энергетический диапазон проводимых на сегодняшний день исследований и реализуемых практических приложений. Так, при изменении энергии иона от нескольких эВ до 10^7 эВ его значение может изменяться от 10^{-5} до 10^2 - 10^3 ат/ион. Угол падения ионов на поверхность (даже во всём возможном диапазоне его изменения – от 0 до 90°) влияет на величину коэффициента распыления в значительно меньшей, нежели энергия, степени – в общем случае меняет его в 5-10 раз. Однако в практических приложениях, где используемые энергии, как правило, ограничены заданными узкими диапазонами, влияние угла падения на

коэффициент распыления может оказаться соизмеримым с влиянием энергии и даже, возможно, превалирующим.

Что касается рассматриваемого в настоящей работе случая (использование керамических материалов для разрядных камер и ускорительных каналов СПД), то здесь диапазон возможных энергий как раз сильно ограничен – верхний предел по энергии ионных потоков для существующих СПД составляет 500 эВ (хотя в перспективе ожидается его повышение до 700 и более эВ). Однако нижний предел в данном случае практически отсутствует – энергии падающих на стенки канала ионов могут иметь значения от характерных для порога распыления до соответствующих разрядному напряжению. Таким образом, диапазон энергий, в котором целесообразно проводить исследование характеристик распыления керамических материалов применительно к их использованию в СПД, находится в диапазоне от десятков (20-30) до нескольких сотен (500-700) эВ. К сожалению, возможности используемого в данной работе ионного источника не позволяли регулировать энергии ионов в столь широких пределах, поэтому диапазон исследований был ограничен (100-400 эВ).

Учитывая ограниченный диапазон используемых энергий, едва ли следует ожидать энергетических зависимостей коэффициента распыления для какого-либо материала, демонстрирующих его изменение на несколько порядков – в указанном диапазоне энергий речь может идти об изменении его значений всего лишь в несколько (до 5-ти) раз. Вместе с тем, интересующий специалистов в области СПД диапазон изменения углов падения ионов на поверхность представляется достаточно широким – практически весь возможный интервал от «нормального» падения ионов до скользящего. В этой связи, как указывалось выше, влияние угла падения на изменение коэффициента распыления будет, скорее всего, соизмеримым с влиянием изменения энергии ионов.

3.1. Зависимость коэффициента распыления от энергии ионов

На первом этапе исследований были изучены характеристики распыления простых (однокомпонентных) керамик общего назначения – либо используемых когда-либо в СПД, либо входящих в состав композитов, предназначенных для такого использования. Сюда относятся такие керамики как диоксид кремния

(SiO_2 , средняя атомная масса $\bar{M} = 20$ г/моль), нитрид кремния (Si_3N_4 , $\bar{M} = 20$ г/моль), нитрид бора (BN , $\bar{M} = 12,5$ г/моль), оксид алюминия (Al_2O_3 , $\bar{M} = 20,4$ г/моль), а также электропроводная керамика карбид кремния (SiC , $\bar{M} = 20$ г/моль). На рисунке 23 представлены зависимости коэффициента распыления указанных материалов от энергии ионов, полученные при нормальном угле падения (при этом в качестве значения Y при энергии 300 эВ указаны значения, возле которых стабилизируются кривые $Y(D)$). В экспериментах исследовались два образца диоксида кремния, два – оксида алюминия и по одному – нитрида и карбида кремния. Что касается нитрида бора, то были исследованы несколько образцов различной структуры – ромбической и гексагональной, при этом данные для различных образцов одной и той же структуры приведены на графиках одинаковыми символами.

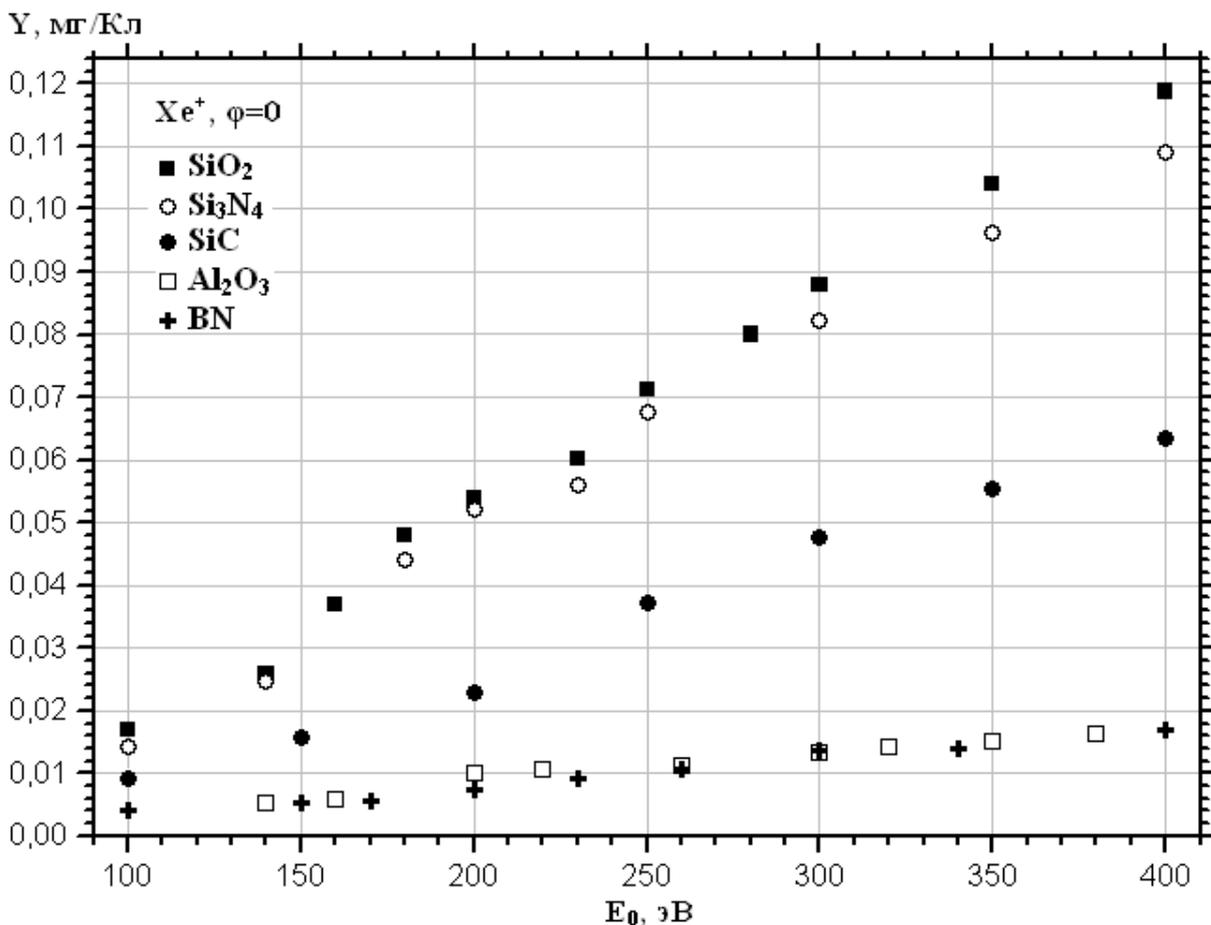


Рисунок 23. Зависимость коэффициента распыления однокомпонентных керамик от энергии ионов

Графики, представленные на рисунке 23, показывают, что коэффициенты распыления исследуемых керамик с увеличением энергии увеличиваются, при

этом зависимости $Y(E_0)$ для данного энергетического диапазона близки к линейным, что соответствует большинству экспериментальных и расчётных данных для одноэлементных материалов. Следует отметить, что по величине коэффициента распыления материалы сильно различаются. Наибольшими значениями коэффициента распыления обладает диоксид кремния. Несколько ниже (примерно на 7-9%) значения Y для нитрида кремния. Ещё ниже (примерно на 20-25%) коэффициенты распыления для карбида кремния. Наименьшими коэффициентами из исследованных керамик обладают оксид алюминия и нитрид бора – их значения по сравнению с SiO_2 и Si_3N_4 в среднем в 5-8 раз ниже.

Что касается влияния кристаллической структуры материала на величину коэффициента распыления, исследованного на примере нитрида бора (исследованы ромбическая и гексагональная структуры), то оно незначительно. Несколько более высокие значения Y демонстрирует нитрид бора ромбической структуры, однако это превышение малозаметно – в пределах погрешности эксперимента. К тому же не исключено, что при таких дозах ионного облучения происходит перестройка поверхностных слоёв материала (по крайней мере, на глубину развития каскада столкновений, приводящего к распылению), и говорить об исходной упорядоченности атомов не имеет смысла. В связи с этим при дальнейшем исследовании характеристик распыления нитрида бора различие структур материала не учитывалось – исследовались, как правило, оба образца (и с той, и с другой структурой), однако значения их коэффициентов распыления усреднялись.

Графики, представленные на рисунке 23, говорят о том, что с точки зрения повышения ресурса ускорительных каналов СПД целесообразно применять в их конструкции такие керамики, как нитрид бора или оксид алюминия. Однако в чистом виде эти материалы, обладая высокой устойчивостью к ионной эрозии, не в полной мере удовлетворяют разработчиков электроракетных двигателей по конструкционным и многим физическим свойствам. В связи с этим в 70-80-х годах для задач СПД был предложен ряд керамических композитов, в основу которых входила какая-либо из трудно распыляемых керамик – либо нитрид бора, либо оксид алюминия.

Таких композитов было предложено немало. Наиболее интересными из них, с точки зрения величины коэффициента распыления, оказались сиалон ($\text{Si}_{4,5}\text{-Al}_{1,5}\text{-O}_{1,5}\text{-N}$), АБН (AlN+BN), СБН (сиалон в смеси с нитридом бора) и БГП (боросил горячепрессованный), в состав которого входили BN и SiO_2 . Зависимости коэффициентов распыления этих композитов от энергии ионов представлены на рисунке 24.

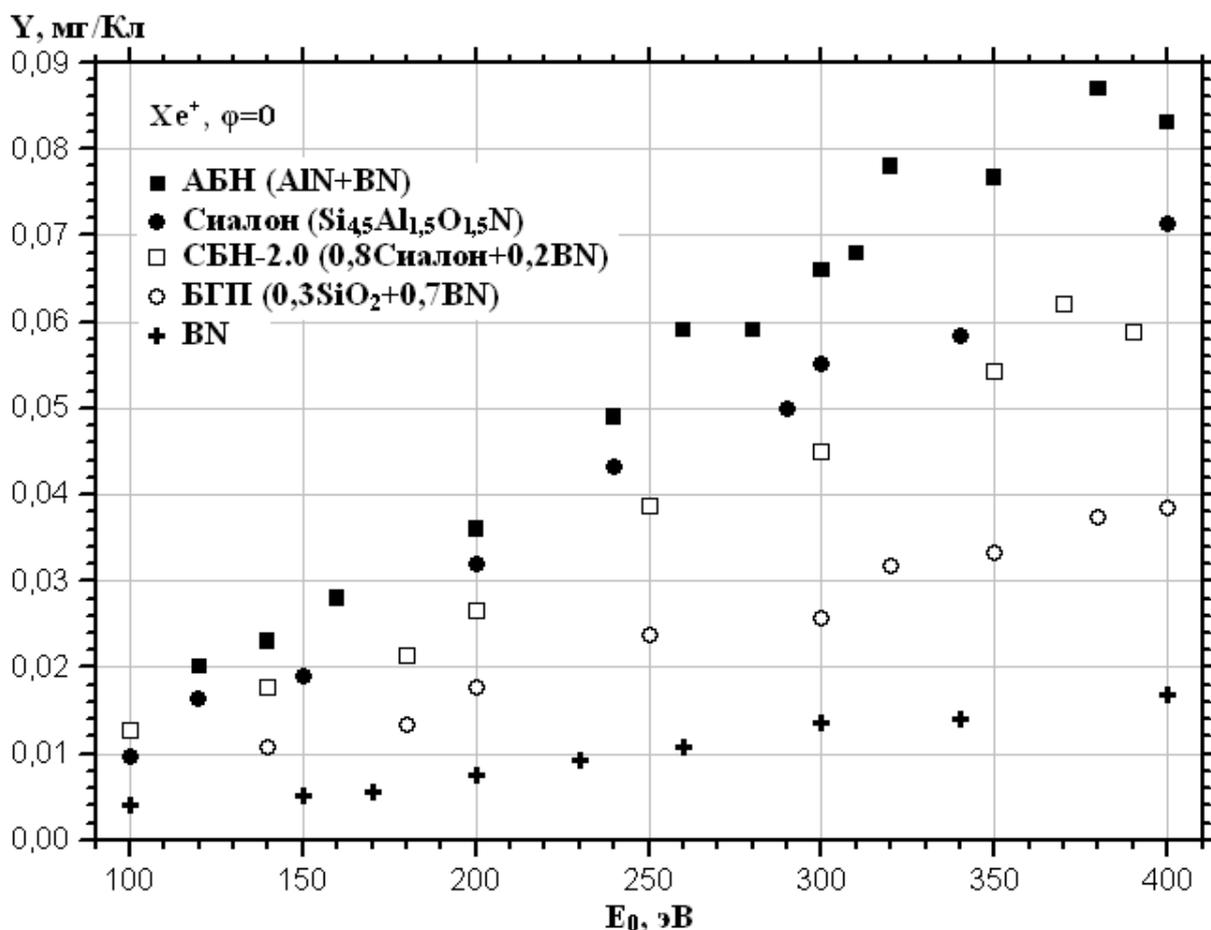


Рисунок 24. Зависимость коэффициента распыления керамических композитов от энергии ионов

Из рисунка 24 видно, что картина распыления в зависимости от энергии ионов качественно аналогична распылению однокомпонентных керамик: зависимость $Y(D)$ по мере накопления дозы снижается и в дальнейшем стабилизируется, а зависимость $Y(E_0)$ является для данного диапазона энергий возрастающей и близка к линейной. Однако в количественном смысле картина несколько отличается – значения коэффициентов распыления исследованных композитов ниже, чем у легко распыляемых оксида и нитрида кремния, но выше, чем у трудно распыляемых нитрида бора и оксида алюминия. При этом

наилучшими характеристиками распыления обладает материал БГП, состоящий (по данным изготовителя) из 70% нитрида бора и 30% диоксида кремния.

По-видимому, исследованные композиты обладают и более приемлемыми конструкционными свойствами, чем однокомпонентные керамики, т.к. все они так или иначе рассматривались для использования в СПД или применялись в них (например, АБН и БГП). Более того, композит БГП до сих пор применяется в конструкции СПД, и, в частности, из него изготовлена для разрядная камера и ускорительный канал российско-французского двигателя (ОКБ «Факел» и SNECMA), демонстрирующего рекордный для СПД ресурс: 11,5 тыс. часов – стендовый и 5,5 тыс. часов – лётный.

На рисунке 25 приведено сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных результатов с расчётными (МД моделирование [120]) и экспериментальными [122] данными, полученными рядом зарубежных исследователей. Видно, что полученные данные несколько ниже приведённых в

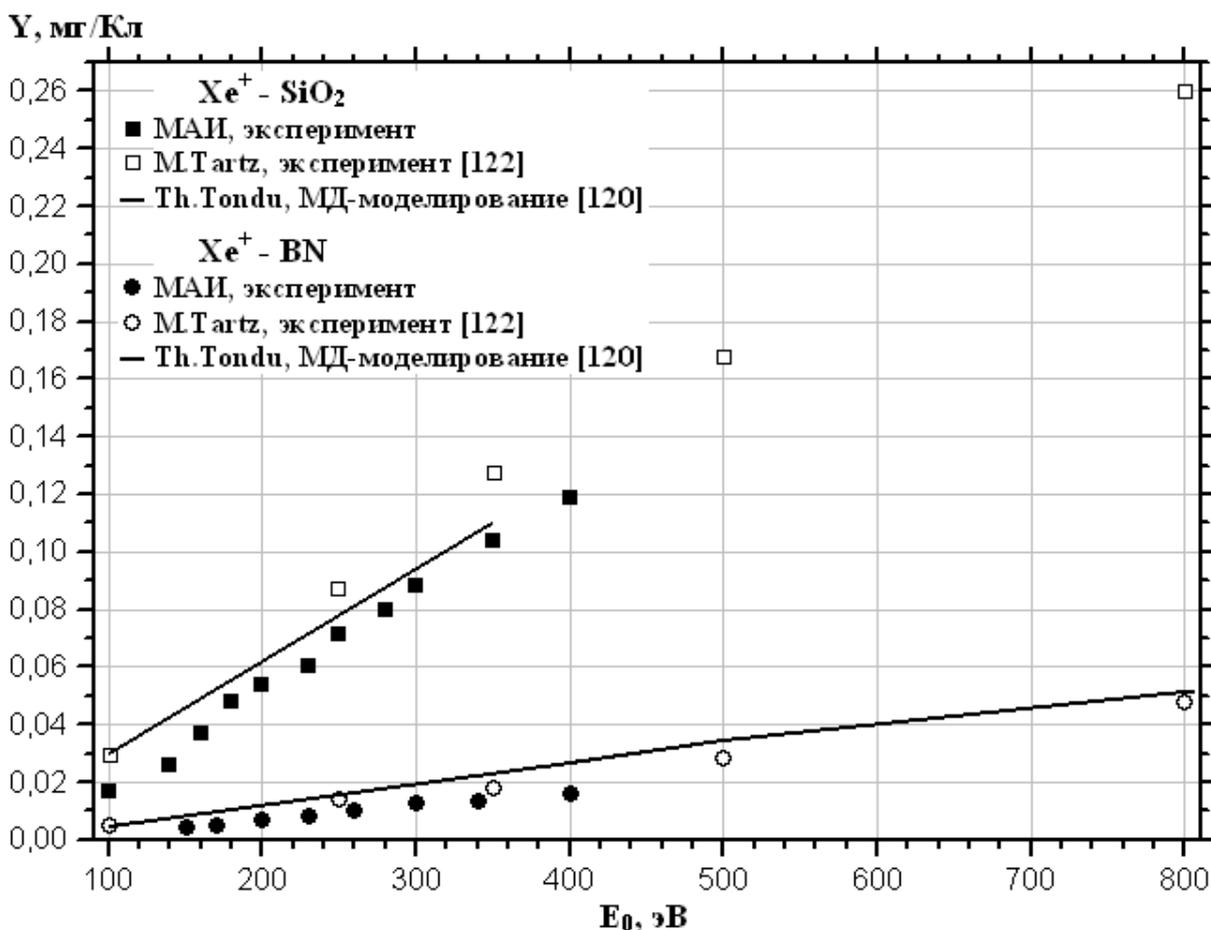


Рисунок 25. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по распылению керамических материалов

[120 и 122] результатов (особенно для диоксида кремния). Однако в целом можно отметить удовлетворительное совпадение данных, как с расчетом, так и с экспериментом.

3.2. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов

Определение угловых зависимостей коэффициента распыления проводилось в целом по той же схеме (рисунок 5), что и энергетических, однако было несколько отличий. Во-первых, исследуемые мишени располагались не по нормали к ионному потоку, а под углом. Во-вторых, чтобы уменьшить угловую расходимость потока, не сильно влияющую на результат эксперимента при «нормальном» облучении поверхности, но способную внести заметные ошибки в результат при больших углах установки мишени, диаметр коллимирующей диафрагмы был снижен с 12 мм до 5 мм. И, в-третьих, возникла необходимость увеличения времени облучения образцов, поскольку из-за уменьшения сечения диафрагмы ионный ток на поверхности мишени снизился в несколько раз, и, соответственно, потери массы образцов, требуемые при расчёте значений Y , также уменьшились. Правда, рост коэффициентов распыления с увеличением угла падения в какой-то мере компенсировал снижение величины ионного тока, однако, чтобы сохранить её значение на уровне 2-4 мг, время экспозиции было увеличено, в среднем, в 1,5 раза по сравнению с облучением по нормали.

Угловые зависимости коэффициентов распыления определялись при углах падения ионов на поверхность, лежащих в диапазоне от 0 до 70-75° (угол отсчитывается от нормали к поверхности). Увеличение угла падения свыше 75° в данном случае не имело смысла, т.к. из-за оставшейся всё-таки расходимости потока и ярко выраженного поперечного распределения плотности ионного тока (к тому же расширяющегося с удалением от среза диафрагмы) сильно возрастали погрешности экспериментов (главным образом, в достоверном определении среднего угла падения ионов).

Значения коэффициентов распыления исследованных керамик и керамических композитов в зависимости от угла падения ионов, полученные при энергии ионов 300 эВ, представлены на рисунке 26 (приведены данные,

нормированные значениями Y при облучении исследуемых образцов по нормали).

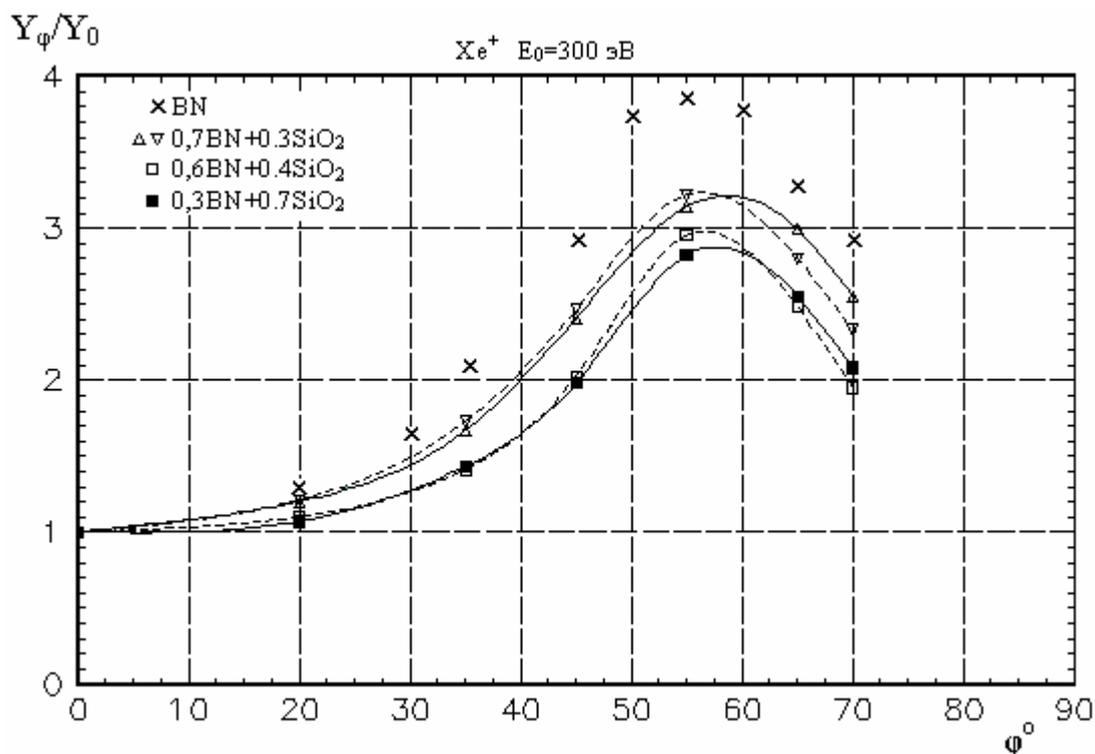


Рисунок 26. Зависимость нормированных значений коэффициента распыления керамических материалов от угла падения ионов на поверхность (угол отсчитывается от нормали к поверхности).

Из рисунка видно, что характер зависимостей $Y(\phi)$ для исследованных керамических материалов совпадает с общепринятыми представлениями о влиянии угла падения ионов на распыление и большинством экспериментальных данных, полученных для других материалов. По мере увеличения угла падения ионов значения коэффициентов распыления монотонно возрастают, достигают максимума и затем начинают снижаться, стремясь, по-видимому, к 0 при углах падения, близких к 90° . При этом до углов, близких к максимуму распыления, зависимость $Y(\phi)$ достаточно точно описывается выражением $Y(\phi) \sim Y_0 \cdot \cos^{-n} \phi$, где Y_0 — значение коэффициента распыления при облучении поверхности по нормали ($\phi=0$), а n — параметр, зависящий от энергии ионов и свойств облучаемого материала.

Подобный характер изменения угловой зависимости коэффициента распыления можно объяснить двумя следующими причинами. С одной стороны, с увеличением угла падения иона уменьшается глубина проникновения иона в

материал. Цепочки каскадных столкновений, в результате которых распыляются атомы на поверхности, развиваются вблизи поверхности материала и становятся более короткими. Следовательно, повышается вероятность передачи поверхностным атомам энергии, достаточной для распыления. При этом и направление импульса, передаваемого ионом смещённым атомам, при наклонных углах падения более благоприятно для распыления, чем при облучении по нормали. С другой стороны, при слишком больших углах падения иона возрастает вероятность его обратного рассеяния без проникновения в материал и, соответственно, без передачи энергии атомам. Иллюстрацией этого служит схема взаимодействия иона с поверхностью материала при различных углах падения, приведённая на рисунке 27 [19].

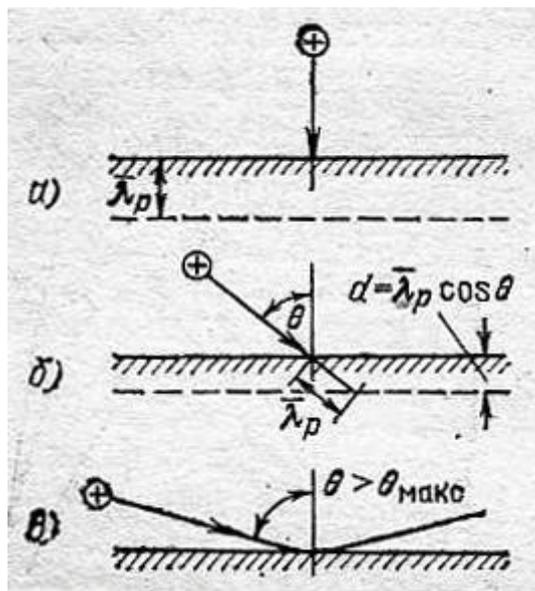


Рисунок 27 [19]. Схема взаимодействия иона с поверхностью материала при различных углах падения

Из представленных угловых зависимостей коэффициентов распыления керамических материалов можно сделать два основных вывода.

Во-первых, по величине максимума зависимости исследованные материалы отличаются друг от друга. При этом, анализируя нормированные угловые зависимости, можно отметить одну закономерность – материалы с меньшим коэффициентом распыления имеют более выраженную (более резкую) зависимость коэффициента распыления. Это же обстоятельство отмечалось и в [19], где в качестве объяснения этого эффекта было выдвинуто следующее соображение. Вероятность взаимодействия иона с атомом определяется сечением взаимодействия. Материалы с высоким коэффициентом распыления обладают большим сечением взаимодействия, которое при изменении угла падения изменяется мало. У трудно распыляемых материалов сечение взаимодействия при «нормальном» облучении мало, однако при изменении угла

падения ионов на поверхность оно заметно увеличивается – в большей степени, чем у легко распыляемых материалов.

Во-вторых, при энергии ионного потока 300 эВ максимум зависимости для всех исследованных материалов наблюдается при углах падения ионов 55-60°. Аналогичные данные при энергии 300 эВ были получены и на металлах. Однако существуют данные, что на характер зависимости $Y(\varphi)$ влияет энергия ионов, и при её изменении этот максимум может находиться при других углах. Экспериментальная оценка влияния энергии на характер угловой зависимости коэффициента распыления и положение её максимума проведено на примере нитрида кремния (рисунок 28). Видно, что при увеличении энергии ионов максимум крутизна зависимости и относительное значение её максимума увеличиваются при этом сам максимум смещается в сторону больших углов падения – в среднем примерно на $0,05^\circ$ на 1 эВ увеличения энергии.

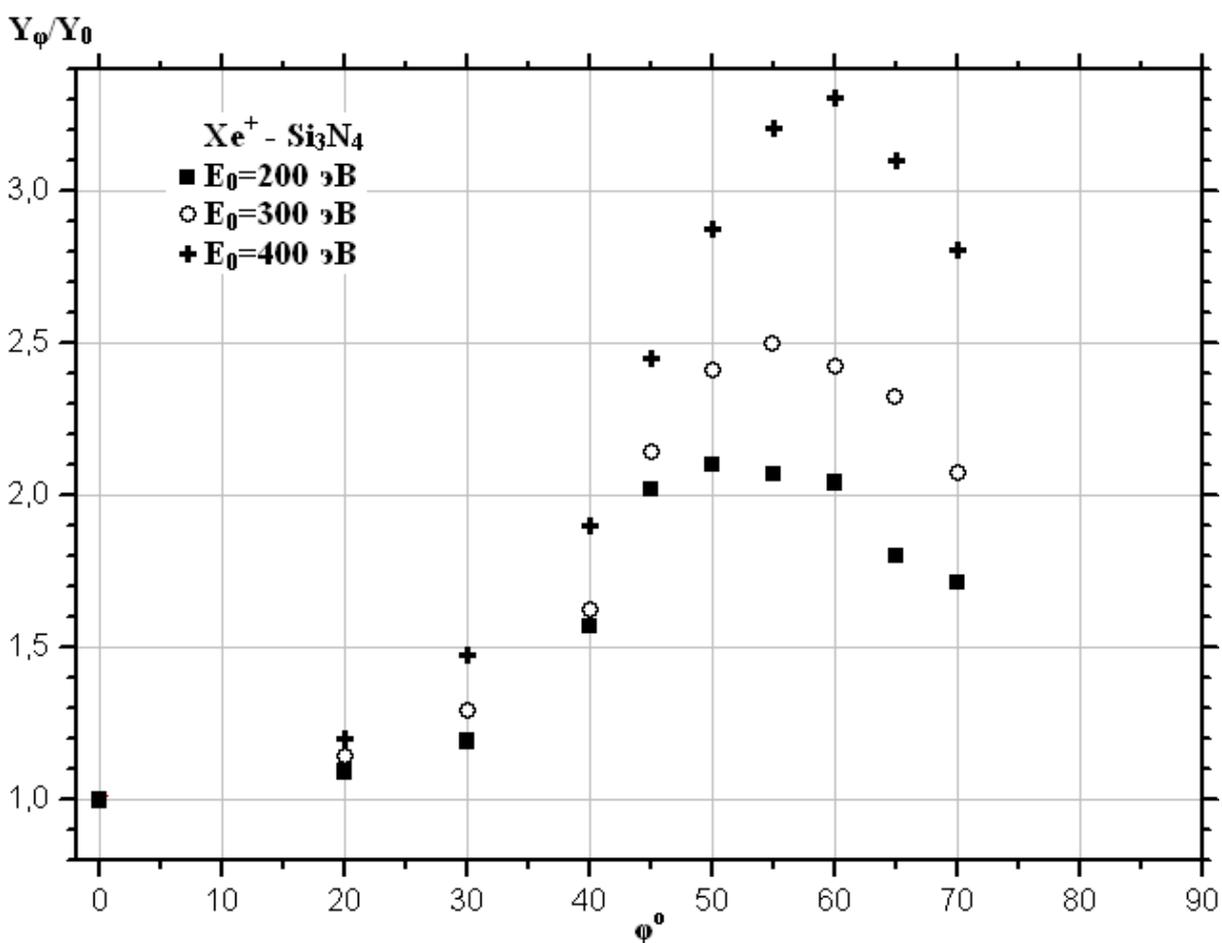


Рисунок 28. Угловые зависимости коэффициентов распыления нитрида кремния при различных энергиях ионов

Существует соотношение [28], согласно которому можно определить значение угла падения, соответствующее максимальному коэффициенту распыления:

$$\varphi_{\max} = \frac{\pi}{2} - \left[\frac{5\pi \cdot a_0^2 \cdot N^{2/3} \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot E_R}{E_0 \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \right]^{1/2},$$

где E_R – энергия Ридберга; E_0 – энергия иона. Согласно этому выражению, на величину φ_{\max} влияют порядковые номера иона Z_1 и атома облучаемого материала Z_2 , а также энергия иона E_0 . Из соотношения следует, что на положение максимума зависимости $Y(\varphi)$ влияет энергия ионов, а также порядковые номера Z_1 и Z_2 падающего иона и облучаемого материала соответственно.

Анализируя приведённую выше формулу в контексте проводимых в настоящей работе исследований, можно сделать следующее заключение. В проведённых экспериментах значение Z_1 не менялось, т.к. мишени облучались только ксеноном ($Z_{Xe} = 68$). При этом средние значения Z_2 исследованных образцов (за исключением нитрида бора) близки между собой и меняются лишь в некоторых пределах при изменении концентрации нитрида бора в композитах. Очевидно, что при одной и той же энергии ионов (в данном случае 300 эВ) для исследованных материалов не следует ожидать сколько-нибудь заметного различия в положении максимумов зависимости $Y(\varphi)$, что и наблюдается на представленных на рисунке 26 графиках (некоторое отличие (небольшое смещение в сторону больших углов) наблюдается лишь для нитрида бора, у которого среднее значение Z_2 меньше по сравнению с остальными керамиками).

Таким образом, для рассматриваемого в данной работе случая единственным фактором, определяющим положение максимума зависимости, остаётся энергия ионов, увеличение которой, как видно из формулы, должно приводить к смещению максимума в сторону больших углов. Результаты расчёта значений φ_{\max} , проведённого с использованием данного соотношения для нитрида кремния, облучаемого ионами ксенона с энергиями 100-500 эВ, приведены на рисунке 29. Здесь же приведены экспериментальные значения φ_{\max} , определённые из графиков на рисунке 28.

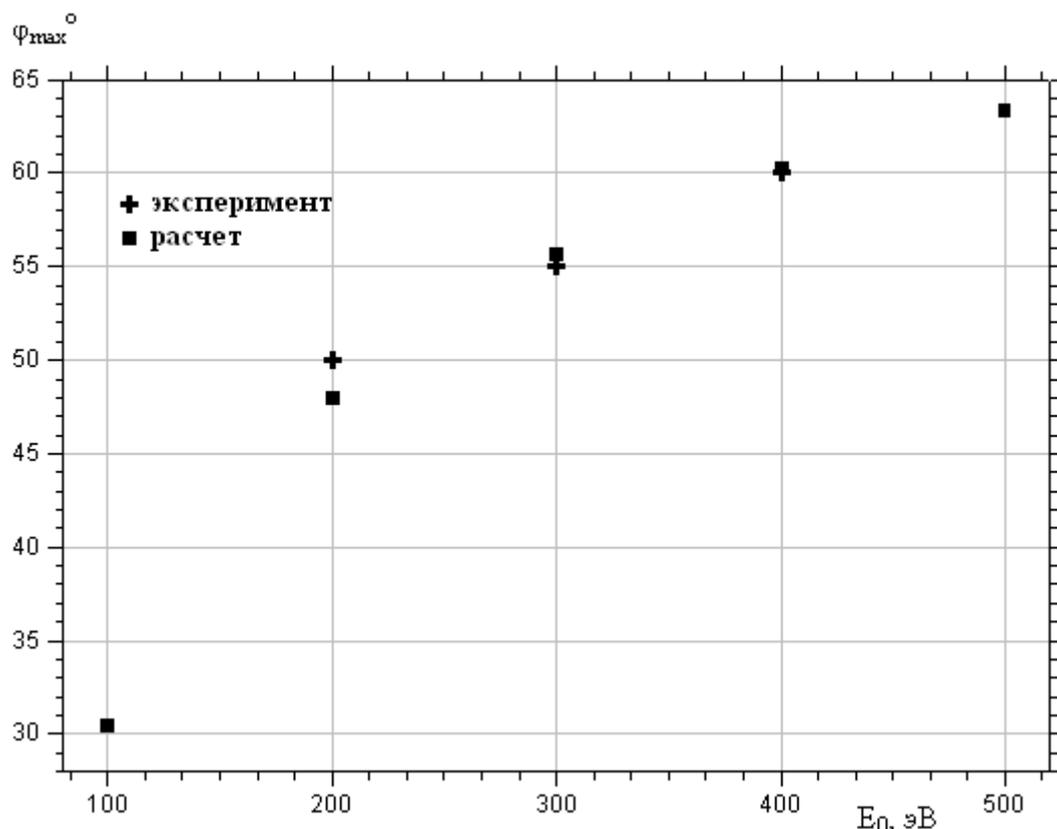


Рисунок 29. Расчётная зависимость угла падения, соответствующего максимуму распыления, от энергии ионов

Расчётные данные, представленные на рисунке 29, демонстрируют, в целом, нелинейное увеличение угла падения, соответствующего максимуму распыления. Однако в диапазоне энергий 200-400 эВ эта зависимость близка к линейной, и можно считать, что максимум распыления смещается в среднем на $0,08^\circ$ на 1 эВ увеличения энергии ионов. Это несколько больше полученного из эксперимента значения – $0,05^\circ$. Такое расхождение расчётных и экспериментальных данных объясняется, по-видимому, следующим. Во-первых, соотношение для расчёта φ_{\max} , приведённое в [28], получено авторами для одноэлементных материалов, в то время как в данной работе исследуются химические соединения и их композиты и, соответственно, для расчёта используются средние значения характеристик материалов (в данном случае средние значения порядковых номеров входящих в состав элементов). Во-вторых, экспериментальные значения φ_{\max} получены не расчётом по специально выведенной для этого формуле, а путём компьютерной аппроксимации экспериментальных данных во всём исследованном диапазоне углов падения. И, в-третьих, используемый в эксперименте поток ионов, как указывалось, сильно

распределён по энергии – учитывая нелинейную зависимость φ_{\max} от энергии, это может сказаться на результате эксперимента. Тем не менее, при энергиях ионов 300 и 400 эВ расчётные значения угла, соответствующего максимуму распыления, очень хорошо совпадают с экспериментальными данными.

В любом случае влияние энергии бомбардирующих ионов на положение максимума угловой зависимости коэффициента распыления имеет место, однако для данного диапазона энергий оно не очень заметно. В гораздо большей степени энергия ионов влияет на величину этого максимума. Как видно из рисунка 29, при увеличении E_0 с 200 до 400 эВ значение φ_{\max} возрастает почти в 1,5 раза. Для практического применения это обстоятельство является гораздо более важным, чем не так уж и заметное смещение максимума угловой зависимости распыления.

Сравнение полученных результатов с данными других исследователей [112-119], полученных различными методами при наклонных углах падения ионов на поверхность представлено на рисунке 30. Обращает на себя внимание

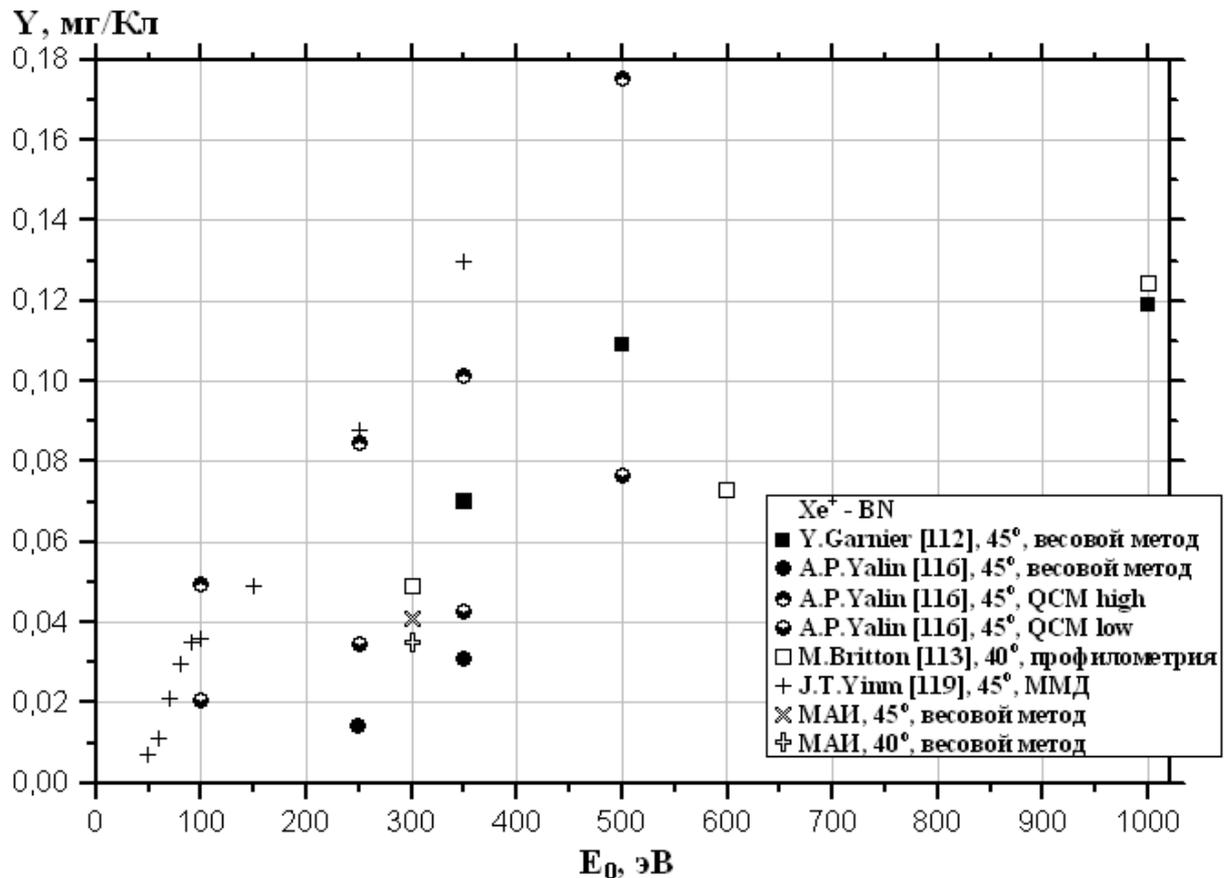


Рисунок 30 – Сравнение расчётных и экспериментальных данных по распылению керамических материалов

заметное расхождение результатов, полученных различными авторами, причем даже для данных, полученных одними и теми же методами. Например, авторы работы [112], исследуя весовым методом коэффициенты распыления нитрида бора при облучении ионами ксенона под углом 45° , приводят данные, которые более чем в 2 раза превышают значения Y , полученные в [116] тем же весовым методом и при тех же условиях параметрах облучения. Что касается результатов, полученных в рамках данного исследования, то они достаточно точно совпадают с данными, полученными в работах [116] (метод QCM) и [113] (метод лазерной профилометрии), однако не вполне соответствуют результатам «весовых» измерений – примерно в 1,5 раза ниже данных, представленных в [112], и примерно на столько же выше по сравнению со значениями, приведёнными в [116].

Глава 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЫЛЕНИЯ

В предыдущей главе было рассмотрено влияние энергии и угла падения ионного потока на количественные характеристики распыления керамических материалов, предназначенных для использования в конструкции электроракетных двигателей. На основании полученных данных можно сделать заключение, что с точки зрения устойчивости материалов к ионной эрозии наиболее перспективными для использования в разрядных камерах и ускорительных каналах СПД представляются нитрид бора и оксид алюминия – по крайней мере, по сравнению с остальными исследованными материалами. Вместе с тем, как показывает опыт разработки и эксплуатации СПД, использование нитрида бора и оксида алюминия в чистом виде для указанных задач весьма ограничено – из-за неудовлетворительных конструктивных свойств этих материалов. В практических реализациях СПД чаще применяются керамические композиты, в состав которых входят как трудно распыляемые компоненты (в основном нитрид бора), так и легко распыляемые, что улучшает, по-видимому, конструктивные свойства материала, однако снижает его устойчивость к ионной эрозии. В этом смысле перед конструкторами и разработчиками ЭРД возникает дилемма – обеспечить высокие конструктивные свойства материала за счёт снижения его эрозионной стойкости (т.е. за счёт сокращения ресурса изделия) или же, наоборот, повысить ресурс изделия за счёт увеличения радиационной стойкости материала, но, при этом, ухудшения его конструктивных свойств. Выход из этой дилеммы, по-видимому, заключается в нахождении оптимального соотношения между одним и другим (т.е. между конструктивными свойствами материала и его устойчивостью к ионному распылению), что, в свою очередь, требует исследования вопроса о том, как меняются свойства материала (конструктивные, радиационные и прочие) от изменения его состава.

Не касаясь конструктивных свойств исследуемых материалов, основную рассматриваемую задачу данной главы можно определить следующим образом: исследование влияния состава керамических композитов на их характеристики распыления. Иными словами, ставится задача исследовать поведение

коэффициента распыления многокомпонентных керамик в зависимости от концентрации входящих в их состав компонент во всём возможном диапазоне её изменения.

Если рассуждать о влиянии концентрации компонентов на величину коэффициента распыления композита, то в первую очередь напрашивается так называемая аддитивная модель распыления, согласно которой общий коэффициент распыления Y будет равен сумме парциальных коэффициентов распыления исходных компонент Y_i , помноженных на их концентрации C_i :

$$Y = \sum_i (Y_i \cdot C_i).$$

Такая модель даёт линейную зависимость $Y(C)$, соединяющую, если взять, например, двухкомпонентный композит, значения коэффициентов распыления для легко распыляемого и трудно распыляемого компонентов (если рассматривать весь диапазон изменения концентрации компонентов от 0 до 1).

Действительно, если упрощённо представить рассматриваемые керамические композиты в виде спечённых зёрен двух различных материалов, то для бомбардирующего ионного потока облучаемая поверхность будет иметь «мозаичную» структуру, состоящую из элементов двух типов (того или иного компонента), равномерно распределённых по поверхности пропорционально исходной концентрации компонент C_1 и C_2 . Причём размеры этих элементов (в случае зёрен микронного или субмикронного масштаба) бесконечно велики по сравнению и с размерами ионов, и даже с областью взаимодействия иона с материалом. Т.е. область развития ответственного за распыление каскада атомных столкновений в среднем не выйдет за границы зерна. В случае облучения такой двухкомпонентной поверхности распыление будет происходить как с элементов одного компонента, так и с элементов другого. При этом потеря массы образца (коль скоро здесь используется весовой метод определения Y) за время облучения τ будет равна сумме потерь массы для каждого из компонентов, величины которых, в свою очередь, определяются как $\Delta m_1 = Y_1 \cdot j \cdot \tau \cdot F \cdot C_1$ и $\Delta m_2 = Y_2 \cdot j \cdot \tau \cdot F \cdot C_2$, где j – плотность ионного тока на поверхности мишени, мА/см²; F – площадь облучаемой ионами поверхности,

см². Путём несложных преобразований можно показать, что общий коэффициент распыления композита будет соответствовать аддитивной модели распыления:

$$Y = \frac{\Delta m}{j \cdot F \cdot \tau} = \frac{Y_1 \cdot j \cdot F \cdot C_1 \cdot \tau + Y_2 \cdot j \cdot F \cdot C_2 \cdot \tau}{j \cdot F \cdot \tau} = Y_1 C_1 + Y_2 C_2.$$

Однако в приведённых выше рассуждениях, возможно, заложена одна неточность – значения концентраций (либо весовых, либо атомных) исходных компонент приводятся, как правило, по всему объёму, в то время как ионных поток падает на поверхность и взаимодействует, в первую очередь, с ней. Поэтому в данном расчёте уместнее брать не объёмные значения концентрации компонент, а поверхностные, которые, в свою очередь, определяются, как

$$C_{1(F)} = \frac{C_1^{2/3}}{C_1^{2/3} + C_2^{2/3}} \quad \text{и} \quad C_{2(F)} = \frac{C_2^{2/3}}{C_1^{2/3} + C_2^{2/3}}.$$

Таким образом, в зависимости коэффициента распыления композита от концентрации его компонент появляется очевидная нелинейность, и распыление материала подчиняется несколько более сложному, чем аддитивный, закону:

$$Y = \frac{Y_1 C_1^{2/3} + Y_2 C_2^{2/3}}{C_1^{2/3} + C_2^{2/3}}.$$

При этом, как нетрудно видеть, поверхностное соотношение компонент отличается от объёмного C_1/C_2 и соответствует ему только лишь в случае, когда исходные объёмные концентрации компонент равны ($C_1 = C_2$).

Разумеется, приведённые выше соотношения для определения суммарного коэффициента распыления композита можно считать справедливыми лишь в первом приближении, т.к. в них не учтены многие факторы, способные играть роль при распылении керамических композитов.

Во-первых, не учитывается пористость материала, которая в случае керамических материалов, изготовленных методами горячего прессования или реакционного спекания, всегда имеет место. В этом случае, когда каскад столкновений атомов развивается до границы зерно-пора, возможно распыление материала в пору, и, таким образом, распыленные атомы остаются внутри материала.

Во-вторых, приведённые выше рассуждения основаны на предположении о том, что развитие каскада атомных столкновений происходит внутри зёрен и

не выходит за их пределы. Это означает, что не учтены возможные «граничные» эффекты, когда взаимодействие ионов с атомами материала происходит вблизи границ соприкосновения зёрен различных материалов (например, BN-SiO₂), и каскад, развивающийся в одном из зёрен, возбуждает каскад в другом, и наоборот. Подобное «пограничное» взаимовлияние в теории распыления пока совершенно не изучено.

В-третьих, сделанное для простоты рассуждений допущение о том, что структура керамического композита представляет собой последовательность спечённых между собой разнородных по составу зёрен, в большинстве случаев неверно. Конечно, в процессе распыления на облучаемой поверхности присутствуют фрагменты всех компонентов, входящих в состав композита, однако модель «соседствующих шариков» здесь малодостоверна – во многих случаях это, скорее, растворение зёрен одного композита в монолите другого, причём в зависимости от состава и технологии получения композита между компонентами могут устанавливаться и химические связи.

По-видимому, рассматривая этот вопрос только аналитически, оценить влияние концентрации компонент на величину коэффициента распыления композита с достаточной достоверностью невозможно – необходимо проведение экспериментальных исследований, при этом для полноты и большей достоверности желательно проследить зависимость $Y(C)$ во всём возможном интервале изменения концентраций компонентов.

Для проведения подобных исследований были выбраны композиты типа БГП (BN+SiO₂) и СБН (Сиалон+BN) – поскольку ранее продемонстрировали неплохую устойчивость к ионному облучению, и, кроме того, БГП в настоящее время широко применяется в конструкции СПД, поэтому наиболее интересен для исследования. Помимо этого в качестве возможной альтернативы материалу БГП был предложен композит BN+Si₃N₄, экспериментальные образцы которого были изготовлены методом реакционного спекания на кафедре Авиационного материаловедения МАИ.

Образцы керамических композитов всех трёх типов были исследованы на предмет зависимости коэффициента распыления от энергии ионов. Результаты этого исследования представлены на рисунках 31-35.

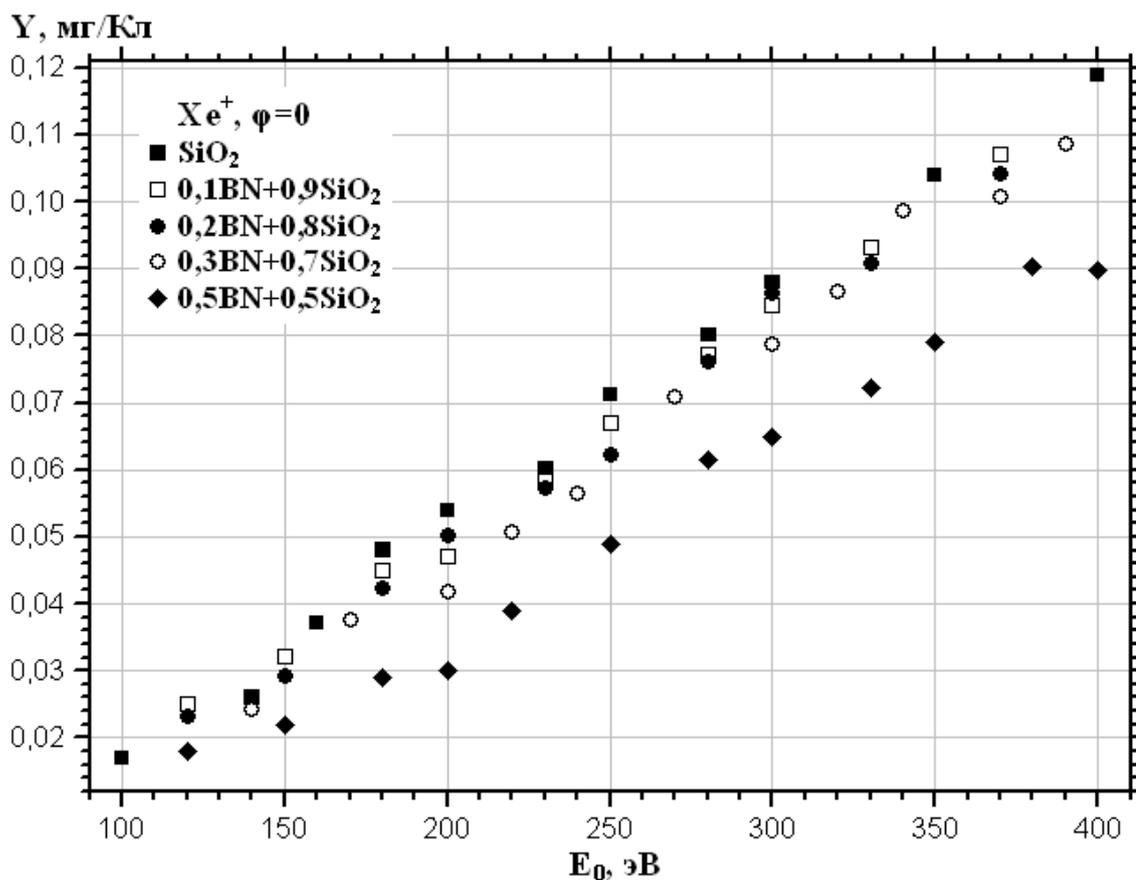


Рисунок 31. Зависимость коэффициентов распыления композита $BN+SiO_2$ с различной концентрацией BN ($C_{BN}=0,1-0,5$) от энергии ионов.

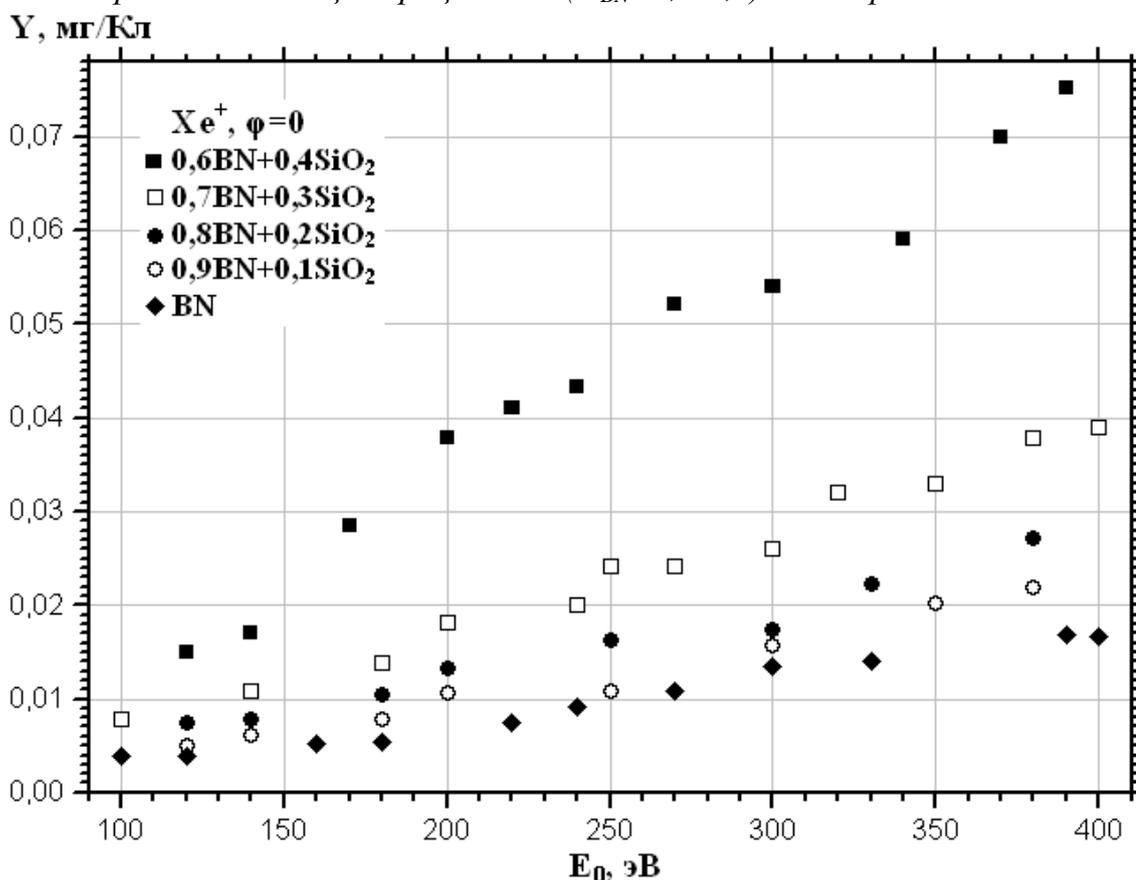


Рисунок 32. Зависимость коэффициентов распыления композита $BN+SiO_2$ с различной концентрацией BN ($C_{BN}=0,6-0,9$) от энергии ионов.

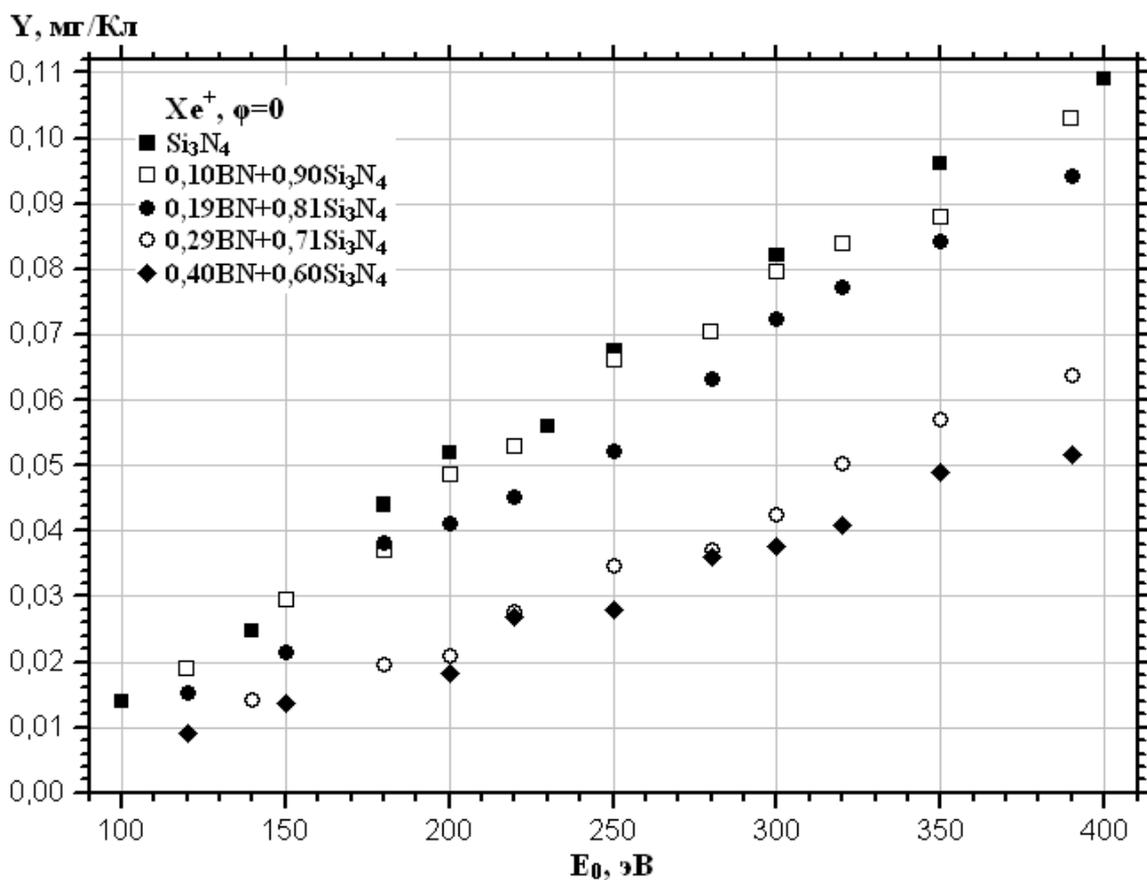


Рисунок 33. Зависимость коэффициентов распыления композита BN+Si₃N₄ с различной концентрацией BN ($C_{BN}=0,1-0,4$) от энергии ионов.

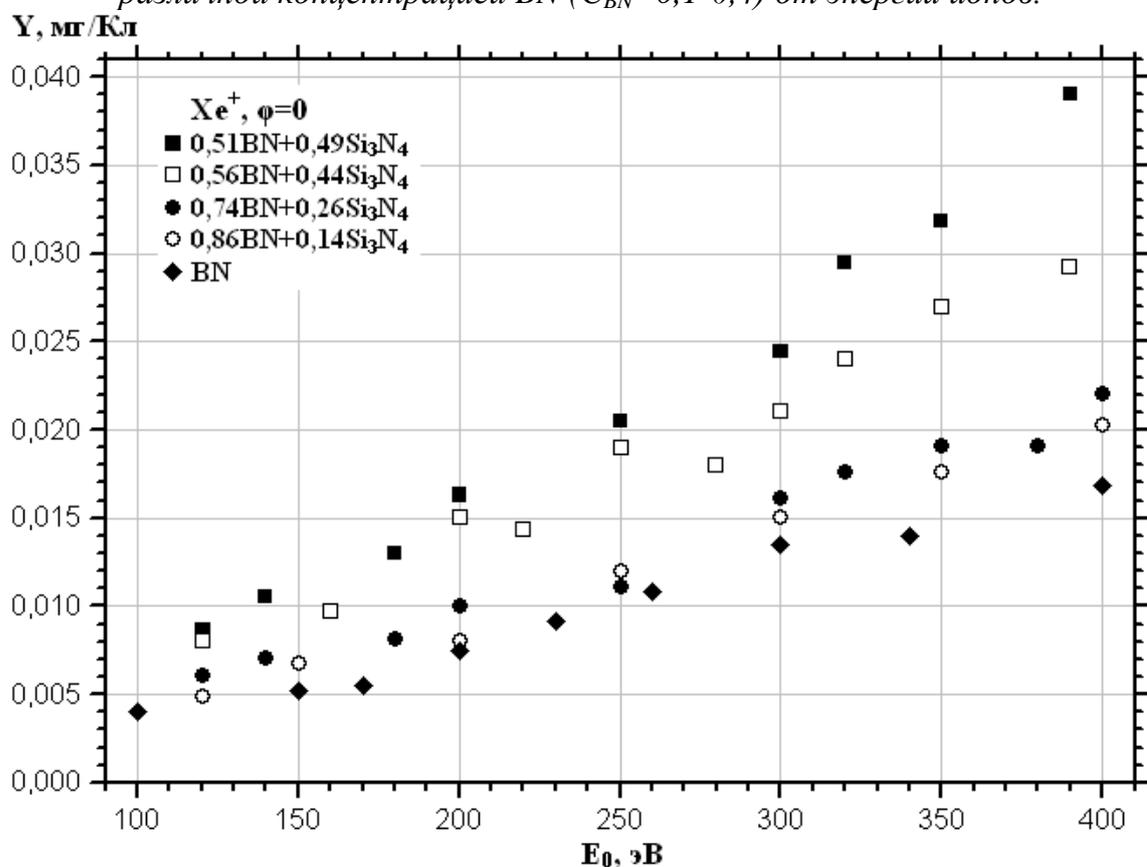


Рисунок 34. Зависимость коэффициентов распыления композита BN+Si₃N₄ с различной концентрацией BN ($C_{BN}=0,5-0,9$) от энергии ионов.

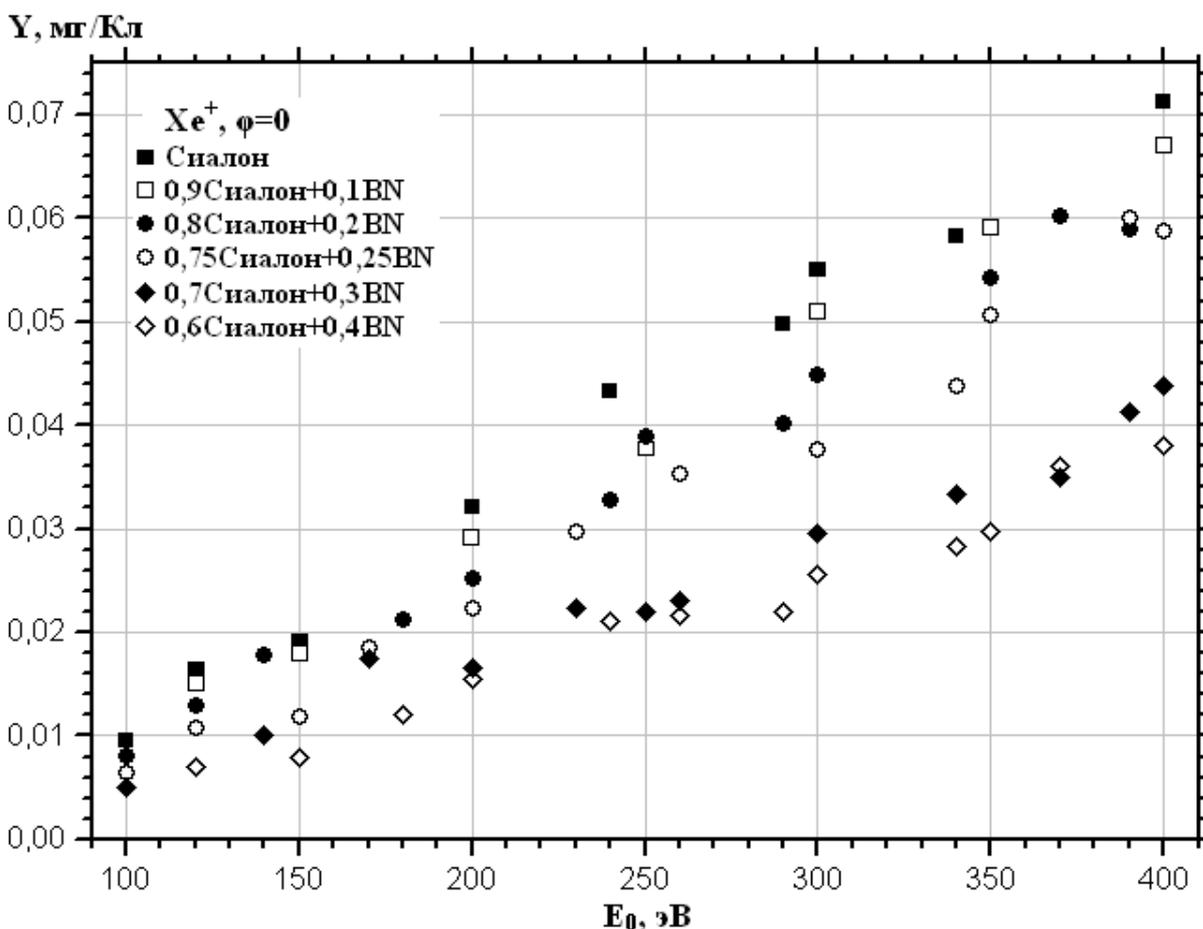


Рисунок 35. Зависимость коэффициентов распыления композита Siалон+BN с различной концентрацией BN ($C_{BN}=0,1-0,4$) от энергии ионов.

Из представленных на рисунках 31-35 графиков видно, что при увеличении концентрации трудно распыляемого компонента в составе исследованных композитов (в данном случае для всех трёх композитов это нитрида бора) общий коэффициент распыления композита снижается – от значений Y , характерных для чистого легко распыляемого материала, до значений Y , соответствующих нитриду бора. При этом, как следует из графиков, интенсивность этого снижения неодинакова – по краям диапазона изменения концентрации нитрида бора она невелика, а при средних значениях C_{BN} увеличивается. На рисунке 36 приведены графики изменения величины коэффициентов распыления исследованных композитов в зависимости от концентрации нитрида бора при энергии ионов 300 эВ ($\varphi=0$). Здесь за точку $C_{BN} = 1$ принято значение Y для чистого нитрида бора, а в качестве точки $C_{BN} = 0$ используются значения коэффициента распыления для легко распыляемых компонент – диоксида кремния, нитрида кремния и сиалона.

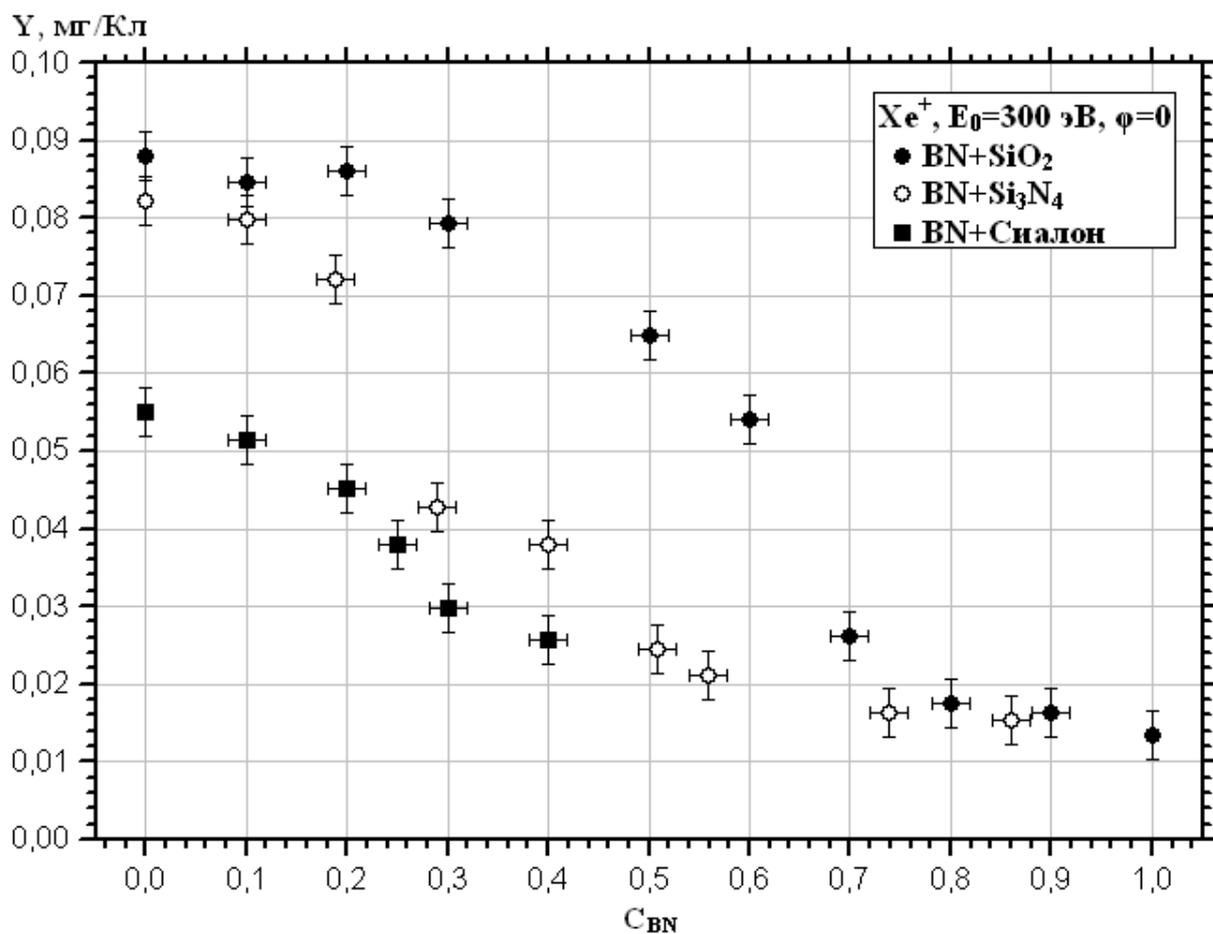


Рисунок 36. Зависимость коэффициентов распыления исследованных керамических композитов от концентрации нитрида бора.

Из приведённых на рисунке 36 графиков видно, что зависимости коэффициента распыления исследованных композитов от концентрации в них нитрида бора демонстрируют непрерывное снижение суммарных значений Y , начинаясь от значений для чистого легко распыляемого компонента (диоксид кремния и др.) при нулевой концентрации BN и заканчиваясь значениями для чистого нитрида бора при его 100-процентной концентрации. При этом, по интенсивности снижения значений Y в зависимости можно выделить три участка.

Первый участок находится в области концентраций нитрида бора на уровне $C_{BN} \leq 0,2$. Здесь имеет место относительно слабое снижение коэффициента распыления по мере увеличения концентрации нитрида бора. Коэффициенты распыления композита на этом участке несильно отличаются от значений Y для легко распыляемого компонента, который, по-видимому, и вносит основной вклад в общее распыление – влияние нитрида бора здесь незначительно.

На втором участке (C_{BN} находится примерно в интервале от 0,2 до 0,7) наблюдается интенсивное снижение значений Y . Здесь влияние трудно распыляемого нитрида бора на общий коэффициент распыления композита становится заметным и постоянно растёт, в то время как влияние легко распыляемого компонента снижается.

На третьем участке (при C_{BN} свыше 0,7) вклад нитрида бора в общую сумму распыления становится преобладающим, общий коэффициент распыления композита меняется слабо, и его значения становятся близки к значениям для чистого нитрида бора.

Следующее обстоятельство, которое следует отметить, это достаточно сильное различие значений коэффициентов распыления для двух композитов – $BN+SiO_2$ и $BN+Si_3N_4$ – при средних значениях концентрации нитрида бора. Значения Y для чистых легко распыляемых компонент отличаются друг от друга несильно 0,088 мг/Кл для SiO_2 и 0,082 мг/Кл для Si_3N_4 . При этом на начальном и конечном участках изменения концентрации нитрида бора значения Y для обоих композитов близки – на начальном участке отличаются друг от друга примерно на ту же величину, что и чистые нитрид и диоксид кремния, а на конечном практически не отличаются и близки к значениям Y для нитрида бора. Однако в средней части зависимости композиты отличаются друг от друга очень сильно – при $C_{BN} = 0,4...0,5$ значения коэффициентов распыления для композита с оксидом кремния в среднем в 2 раза выше, чем значения для композита с нитридом кремния.

Подобный «провал» зависимости одного композита по отношению к другому заслуживает внимания, т.к. позволяет сделать важный в практическом смысле вывод: при средних концентрациях нитрида бора композит с нитридом кремния более предпочтителен для использования в СПД, нежели боросил. Разумеется, этот вывод справедлив только лишь с точки зрения устойчивости к ионной эрозии – остальные факторы, играющие роль при практическом выборе материала, в том числе и конструкционные свойства здесь не рассматриваются. Тем не менее, с точки зрения устойчивости к ионному распылению композит $BN+Si_3N_4$ выглядит по сравнению с $BN+SiO_2$ более привлекательно – и во всём

диапазоне изменения C_{BN} , и, особенно, в средней его части. Однако это обстоятельство требует и своего научного объяснения, в отношении которого можно пока лишь строить гипотезы.

Одним из наиболее вероятных объяснений столь резкого различия в коэффициентах распыления между двумя композитами при средних концентрациях нитрида бора, является то, что в случае композита с нитридом кремния имеет место повышенное содержание азота, благодаря чему в процессе распыления происходит частичное восстановление трудно распыляемого нитрида бора. Имеются экспериментальные данные по распылению керамик нитридной группы, согласно которым поверхностные слои материала в результате распыления обедняются азотом. В результате такого обеднения в нашем случае поверхность обогащается бором и кремнием, коэффициенты распыления которых на порядок выше, чем значения Y для их нитридов и оксидов. Однако в случае избытка азота в структуре материала (как, например, в композите $BN+Si_3N_4$) возможно восстановление нитридов как бора, так и кремния, что снижает интенсивность распыления материала в целом. В случае же композита с диоксидом кремния концентрация азота в материале существенно меньше, и процесс восстановления нитрида бора менее заметен. Правда, в этом случае из-за наличия в структуре кислорода возможно образование нитрида кремния (Si_3N_4) и оксида бора (B_2O_3), которые также имеют низкие коэффициенты распыления (по сравнению с бором и кремнием), однако суммарная концентрация активной «газовой» фазы приходящаяся на один атом бора или кремния здесь заметно ниже, чем в композите $BN+Si_3N_4$, и процесс «восстановления» керамической структуры, если он действительно имеет место, должен протекать менее интенсивно. Возможно, этим и объясняется столь заметное различие коэффициентов распыления двух композитов при средних концентрациях нитрида бора.

Разумеется, приведённые выше рассуждения являются лишь предположением, требующим проведения дополнительных исследований, связанных с анализом структуры и элементного состава поверхностных слоёв материала и привлечением методов аналитической химии. Подобные исследование являются отдельной и достаточно масштабной задачей и выходят

за рамки настоящей работы. Однако сделанное предположение не выглядит неуверительным, особенно если учесть избыточность азотной (газовой) составляющей, приходящейся на один атом «твёрдой» фазы – бора или кремния (рисунок 37). Видно, что относительная концентрация атомов азота в композите с нитридом кремния существенно выше, чем в композите с диоксидом кремния, причем для $\text{BN}+\text{SiO}_2$ она постоянна и равна 1, а для $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ меняется в зависимости от концентрации нитрида бора от 1,44 при $C_{\text{BN}}=0,9$ до 36,96 при $C_{\text{BN}}=0,1$ (рисунок 37.в). Не исключено, что при увеличении концентрации атомов азота в составе композита растет и вероятность рекомбинации молекул нитрида бора, разрушающихся в процессе распыления.

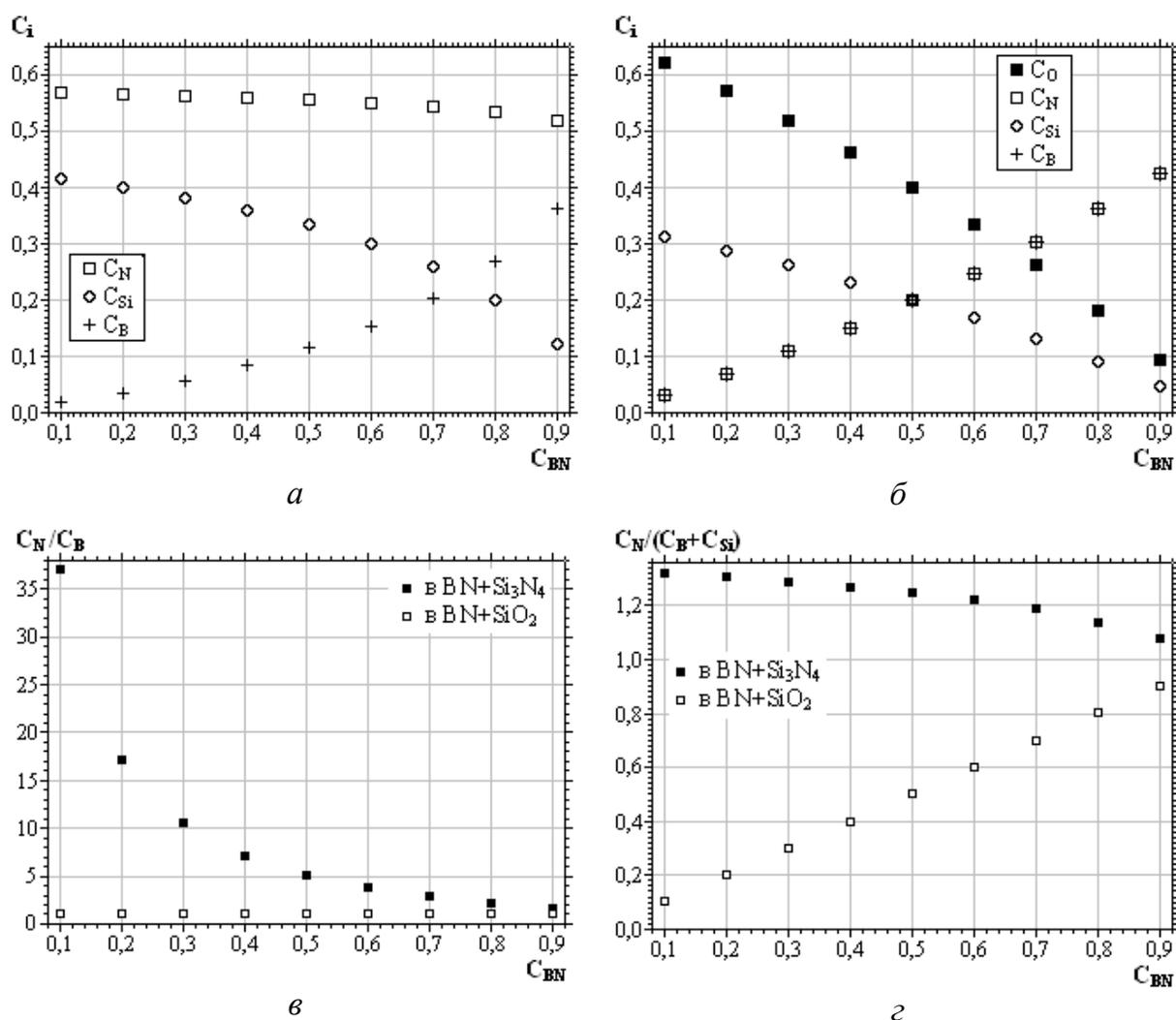


Рисунок 37. Изменение концентрации элементов в зависимости от концентрации нитрида бора в составе композитов $\text{BN}+\text{SiO}_2$ и $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$:
 а – концентрация элементов в композите $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$; б – концентрация элементов в композите $\text{BN}+\text{SiO}_2$; в – относительная концентрация атомов азота и бора в композитах; г – концентрация атомов азота относительно суммарной концентрации атомов бора и кремния в композитах

В заключении данной главы можно сказать следующее. Представленные на рисунке 36 зависимости коэффициента распыления керамических композитов от концентрации в них нитрида бора не линейны и по своему характеру существенно отличаются от аддитивной модели распыления. Точно так же в данном случае неприменима и модель, подразумевающая зависимость не от объёмных, а от поверхностных концентраций компонентов – зависимость от $C^{2/3}$ хоть и не линейна, однако носит совершенно иной, прямо противоположный полученной зависимости, характер. По-видимому, выявленная закономерность описывается более сложными математическими законами, определение которых, опять же, связано с анализом изменения структуры и состава поверхности под действием ионной бомбардировки.

Глава 5. ЗАВИСИМОСТЬ РАСПЫЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Исследование влияния температуры поверхности на характеристики распыления керамик (и конструкционных материалов вообще), помимо научного интереса, заключающегося в понимании механизма физического распыления, имеет, несомненно, и важное практическое значение. Использование керамических композитов в конструкции ЭРД, где температуры рабочих поверхностей, по некоторым данным, могут достигать 1000°C и выше, ставит вопрос о том, как меняются физические (в том числе и распылительные) свойства этих материалов при высоких температурах.

Как уже указывалось, коэффициент распыления является многопараметрической функцией, зависящей от множества факторов, в число которых входит температура поверхности. Согласно литературным данным, исследование влияния температуры на характеристики распыления материалов ведется достаточно давно, однако не очень активно, и однозначного понимания механизма этого влияния пока нет.

С одной стороны, казалось бы, температура поверхности должна оказывать на коэффициент распыления заметное влияние. С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в материале, что эквивалентно увеличению поперечного сечения взаимодействия ион – атом. Следовательно, при тех же энергиях ионов должна уменьшаться глубина их внедрения в материал, и каскады атомных столкновений, ответственные за распыление, будут развиваться ближе к поверхности. К тому же, повышение температуры ведет к увеличению энергии атомов и их подвижности. В этой связи, поскольку процесс распыления обусловлен энергообменом между ионом и атомами материала, следует ожидать увеличения интенсивности распыления, при этом зависимость коэффициента распыления (по крайней мере, до области плавления материала) должна быть пусть, возможно, и нелинейной, но в любом случае монотонно увеличивающейся, без экстремумов и резких «изгибов». Фактически увеличение температуры поверхности эквивалентно снижению энергии связи атомов материала, а именно она, во многом, и определяет величину коэффициента распыления.

С другой стороны, существующие экспериментальные данные в этой области демонстрируют несколько иную картину. В научной литературе встречается мнение, что коэффициент распыления с изменением температуры поверхности практически не меняется – до температур, близких к температурам плавления (примерно $0,8 T_{пл}$). Иллюстрацией этого утверждения может служить график, представленный на рисунке 38 [19, 25], где приведены температурные зависимости «коэффициента распыления» некоторых металлов, выраженного через изменение массы распыляемого материала за определённый промежуток времени. Мишени бомбардировались ионами ксенона с энергиями 45 кэВ. Видно, что с увеличением температуры мишеней коэффициенты распыления практически не меняются вплоть до температур, близких к температурам плавления и лишь затем начинают быстро увеличиваться. При этом столь быстрое увеличение коэффициента распыления при высоких температурах исследователи объясняют не столько эффектом распыления, сколько термическим испарением материала.

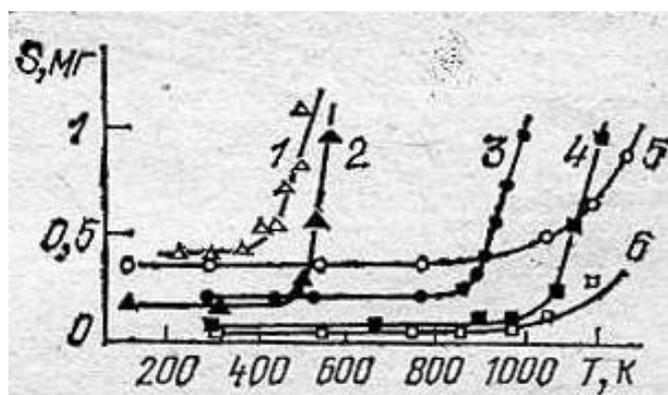


Рисунок 38. Зависимость распыляемости материалов: висмута (1), цинка (2), серебра (3), меди (4), золота (5), германия (6) ионами ксенона от температуры.

Отсутствие зависимости $S(T)$ показывает, что увеличение поперечного сечения взаимодействия незначительно. Сечение взаимодействия определяется скоростью быстрой частицы, участвующей во взаимодействии, а именно скоростью бомбардирующего иона. По сравнению с ионом атом облучаемого материала можно считать покоящимся независимо от его температуры. В то же время нельзя считать, что температура не оказывает какого-либо влияния на процесс ионного распыления. Она в сильной степени может влиять на состояние поверхности и состав распыляемого материала, на процессы адсорбции,

десорбции остаточных газов на поверхности, на степень кристаллического совершенства приповерхностного слоя материала, в котором происходит смещение атомов в результате ионной бомбардировки. Влияние температуры проявляется также в изменении количества распыленных возбужденных и ионизированных частиц.

Разумеется, приведенный выше пример нельзя с достаточной степенью вероятности «экстраполировать» на случай, рассматриваемый в нашем исследовании – здесь исследовались металлы при энергиях ионов 45 кэВ, в то время как в нашем случае рассматриваются керамики (материалы с иной структурой, многоэлементным составом и более высокой энергией связи), а энергии ионов на два порядка ниже. Однако экспериментальные данные, полученные в МАИ для керамических материалов [123], показывают качественно похожую картину, хотя несколько отличающуюся от неё количественно.

Ниже приведены результаты экспериментального исследования зависимости коэффициентов распыления керамических композитов от температуры поверхности.

5.1. Уточнение методики эксперимента для повышенных температур

Поскольку коэффициенты распыления в данной работе определялись весовым методом, возникла необходимость определить возможные потери массы мишеней, не связанные с механизмом ионного распыления (термодесорбция, испарение и т.д.). Учитывая пористую структуру исследуемых керамик, величина таких потерь может оказаться значительной, особенно при температурах свыше 1000⁰С, и соизмеримой с потерями массы за счет ионного распыления. Поэтому прежде, чем исследовать процесс распыления при повышенных температурах, была проведена серия экспериментов по прогреву мишени без облучения ее поверхности ионным потоком, целью которых было выявление возможных не связанных с распылением потерь массы и внесение соответствующих корректировок в методику «распылительного» эксперимента. При этом первые (отладочные) эксперименты проводились на образце хорошо

изученной керамики БГП ($0,7\text{BN}+0,3\text{SiO}_2$), показывающем неизменно стабильные экспериментальные результаты.

В результате экспериментов установлено, что указанные выше потери массы образцов действительно имеют место. В качестве иллюстрации данного обстоятельства на рисунке 39 показана динамика изменения массы мишени из керамики БГП после каждого эксперимента (за нулевой уровень принята исходная масса мишени). В каждом эксперименте мишень вакуумировалась до остаточного давления ($5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.), выдерживалась примерно 60 минут при температуре $1050-1100^\circ\text{C}$, затем охлаждалась в вакууме до комнатной температуры ($\sim 20^\circ\text{C}$), после чего развакуумировалась и взвешивалась. Похожие результаты получены и для остальных исследованных керамических материалов.

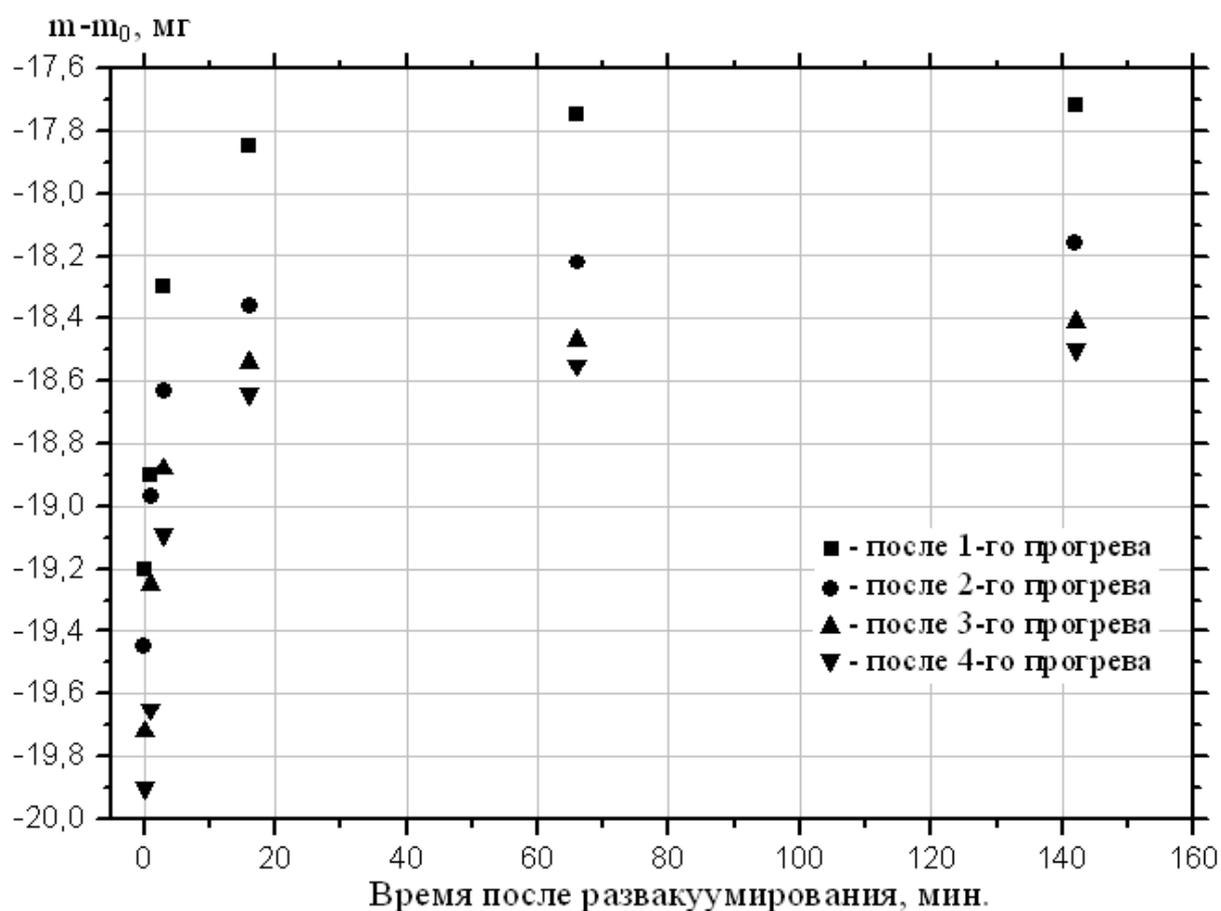


Рисунок 39. Динамика изменения массы керамики БГП после прогрева в вакууме.

Из рисунка 39 видно, что, оказавшись на воздухе, мишень интенсивно начинает набирать вес, однако постепенно процесс увеличения массы выходит на насыщение, и вес мишени стабилизируется. Подобное поведение мишени вполне естественно, т.к., будучи пористой структурой, материал БГП активно сорбирует атмосферные составляющие и, оказавшись в вакууме, обезгаживается,

причем нагрев мишени до высоких температур заметно интенсифицирует этот процесс. После развакуумирования потери массы, связанные с этим процессом, компенсируются за счет сорбции атмосферных компонент.

Вместе с тем, как следует из рисунка 39, при прогреве мишени имеют место и необратимые потери массы, связанные, по-видимому, с выходом сорбированных атмосферных составляющих (в основном влаги) из более глубоких слоёв, которые потом на воздухе не успевают быстро заполниться. Однако эти потери наблюдались в основном после первого эксперимента (мишень потеряла около 18 мг). В дальнейшем величина этих потерь не превышала 0,3 мг, что при предполагаемых потерях массы мишени за счет распыления порядка 3-4 мг не сильно скажется на результатах экспериментов.

Очевидно, что данное обстоятельство накладывает дополнительные условия на методику определения коэффициентов распыления весовым методом. Во-первых, исследование температурной зависимости коэффициентов распыления керамик (и, вообще, любых материалов, имеющих развитую пористую структуру) требует предварительного «отжига» материала в вакууме с целью минимизации необратимых потерь массы мишени. Во-вторых, при определении коэффициентов распыления величину Δm целесообразно определять лишь после того, как послезэкспериментальный вес мишени окончательно стабилизируется.

В дополнение к данным экспериментам можно отметить следующее обстоятельство. После проведенного вакуумного «отжига» керамики БГП и всех композитов, исследованных в дальнейшем, т.е. после того, как необратимые потери массы мишеней снизились до незначительной величины (0,2-0,3 мг), были исследованы дозовые зависимости коэффициента распыления этих материалов. В результате этих экспериментов установлено, что дозовые зависимости коэффициента распыления «отожженных» таким образом керамик практически не отличаются от дозовых зависимостей, полученных на этих же самых материалах (хотя на других образцах) без «отжига». При этом количественно не отличался и тот уровень, возле которого эти зависимости стабилизируются. Это говорит о том, что в результате подобного прогревания образцов в вакууме их состав и структура не меняются, т.е. эксперименты,

проведенные на керамиках как с «отжигом», так и без него, можно уверенно сравнивать между собой, не опасаясь впасть в ошибку из-за возможного изменения их состава и структуры.

5.2. Температурные зависимости коэффициентов распыления

Полученные в экспериментах зависимости коэффициентов распыления от температуры поверхности для некоторых композитов BN+SiO₂ и BN+Si₃N₄, а также для чистого нитрида бора представлены на рисунке 40. Энергии ионов Xe⁺ в экспериментах составляли 300 эВ, облучение проводилось при нормальном угле падения ионов на поверхность. Данные получены в диапазоне температур 300-1100⁰С, при этом нижняя граница указанного температурного диапазона была обусловлена разогревом мишеней за счёт облучения ионным потоком – для исследованных материалов 320-330⁰С.

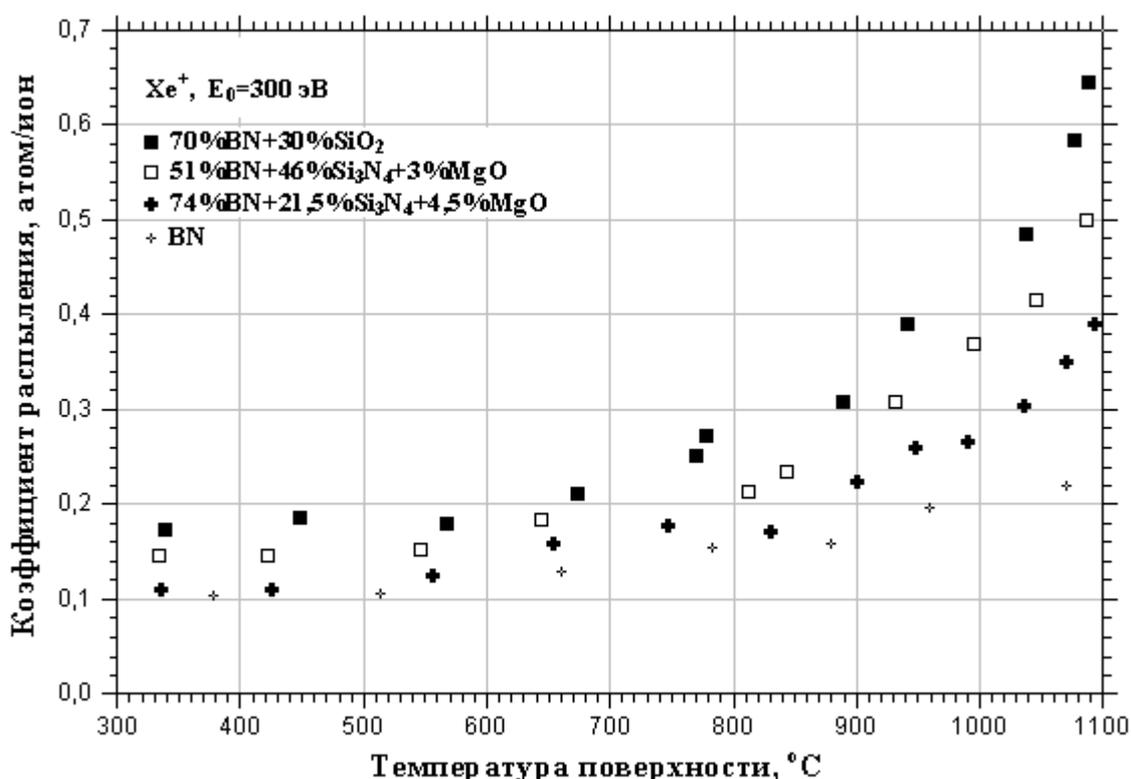


Рисунок 40. Зависимость коэффициента распыления керамик от температуры поверхности.

Из рисунка 40 видно, что на начальном этапе увеличения температуры поверхности (примерно до 600-700⁰С) коэффициенты распыления практически не меняются – наблюдается некоторое их увеличение, однако оно не слишком заметно (в пределах погрешности эксперимента), и уверенно считать его

увеличением, по-видимому, не совсем корректно. Однако при дальнейшем повышении температуры (свыше 700°C) можно видеть весьма интенсивный рост коэффициентов распыления, и при температурах 1000°C и более их значения в несколько раз превышают значения Y , полученные для «холодных» мишеней – например, для керамики БГП в 3-4 раза.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что зависимость $Y(T)$ для композита $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ более пологая, чем для композита $\text{BN}+\text{SiO}_2$, причём, судя по всему, увеличения концентрации нитрида бора в составе композита снижает влияние температуры на общий коэффициент распыления. Сам же нитрид бора, по сравнению с обоими композитами, обладает ещё менее выраженной зависимостью $Y(T)$.

Учитывая это обстоятельство, можно говорить о том, что в практических задачах (имеется в виду использование керамических материалов для разрядных камер и ускорительных каналов СПД) целесообразно использовать либо чистый нитрид бора, либо композиты с высоким его содержанием увеличение – как с точки зрения уменьшения величины коэффициента распыления, так и с точки зрения снижения влияния температуры на его величину. При этом материалы на основе композиции $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ с точки зрения ионной эрозии более перспективны для практического использования, нежели составы типа «Боросил».

Представленные на рисунке 40 результаты качественно повторяют данные исследователей [19, 25] – влияние температуры облучаемой ионами поверхности до некоторого значения $T_{кр.}$ отсутствует, однако вблизи этой температуры и при дальнейшем её увеличении наблюдается интенсивный рост значений Y . Вместе с тем, совпадения количественного нет – полученные для керамических материалов данные при энергиях ионов $\sim 10^2$ эВ показывают отсутствие зависимости $Y(T)$ до более низких, чем в случае с металлами, температур (менее $0,5T_{пл}$), после которых она уже отчётливо наблюдается.

5.3. Влияние температуры на угловые зависимости коэффициента распыления

Проведено экспериментальное исследование влияния температуры поверхности на угловые зависимости коэффициентов распыления керамических

композитов. Для исследования был выбран композит $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$. Эксперименты проводились при энергиях ионов Xe^+ 300 эВ и температурах 330 и 820°C, углы падения ионов изменялись от 0 до 62°.

Абсолютные значения коэффициентов распыления при различных углах падения ионов и температурах поверхности приведены в таблице 3. Видно, что для обоих значений температуры коэффициенты распыления при увеличении угла падения ионов вначале растут, при углах примерно 55° достигают максимума и затем (после 60°) начинают снижаться.

Таблица 3.

Значения коэффициентов распыления керамики $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{BN}$ ионами ксенона с энергией 300 эВ при различных углах падения ионов и температурах мишени

φ , град.		0	18	32	42	50	56	62
Y, атом/ион	$T=330^\circ\text{C}$	0,111	0,124	0,168	0,218	0,322	0,344	0,331
	$T=820^\circ\text{C}$	0,163	0,172	0,205	0,284	0,390	0,427	0,415

Рост коэффициентов распыления керамик с увеличением угла падения ионов отмечался и ранее [124], причем значения коэффициентов распыления при высоких температурах заметно превышали величины, полученные при низких [125, 126]. Однако в данном исследовании впервые обнаружено, что скорость роста коэффициента распыления керамики $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ с увеличением угла падения для различных температур неодинакова. Это следует из рисунка 41, где

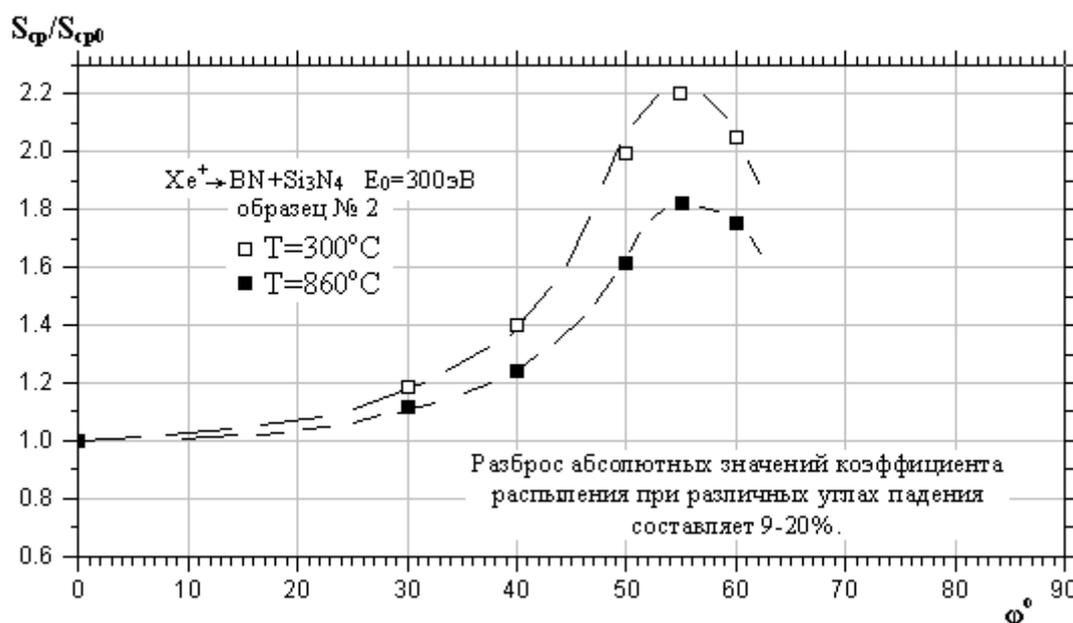


Рисунок 41. Зависимость коэффициента распыления керамики $\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$ от угла падения ионов при различных температурах.

представлены коэффициенты распыления из таблицы 3, нормированные значениями Y при $\varphi=0$. Как видно из графика, при низких температурах имеет место более сильный рост коэффициентов распыления, нежели при высоких (бóльшая крутизна угловой зависимости). При углах, близких к максимуму зависимости $Y(\varphi)$, превышение относительных коэффициентов распыления мишени, нагретой до 330 и 820⁰С, составляет примерно 20%.

Похожие данные были получены специалистами Физфака МГУ путём моделирования распыления нитрида бора методом молекулярной динамики [127]. Расчёты угловых зависимостей коэффициентов распыления проводились при температурах от 0 до 2800⁰С при углах падения ионов на мишень от 0 до 80⁰. Результаты расчётов приведены на рисунке 42.

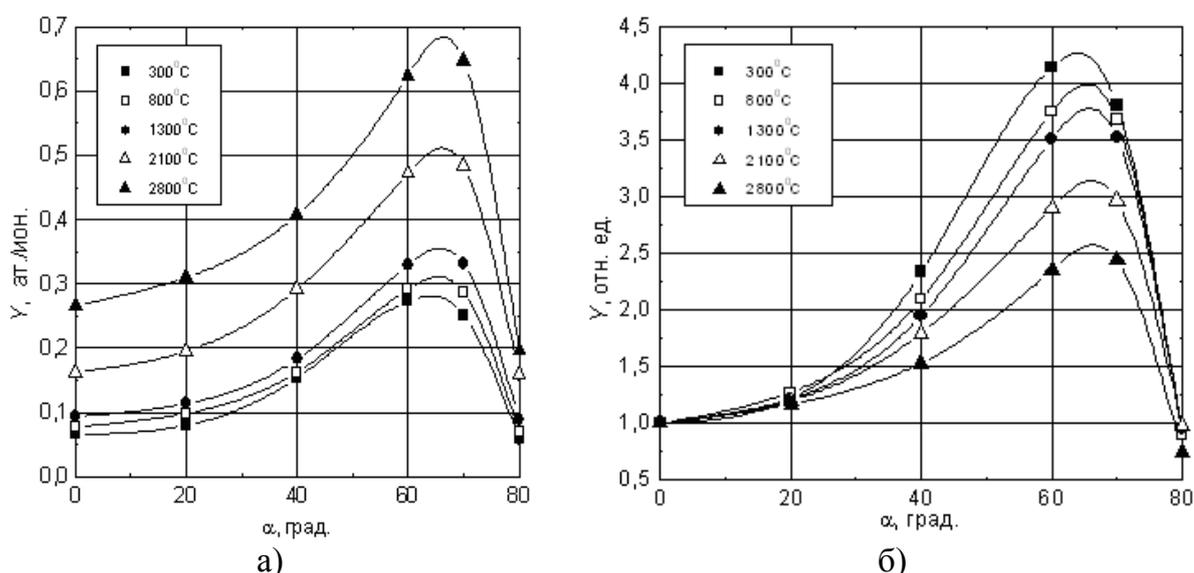


Рисунок 42. Рассчитанные угловые зависимости коэффициентов распыления нитрида бора при различных температурах мишени: а) абсолютные значения Y ; б) нормированные значения Y . [127]

Видно, что по своему характеру расчётные зависимости идентичны экспериментальным – с увеличением угла падения коэффициенты распыления растут, достигают максимума и затем начинают снижаться. При этом увеличение температуры мишеней приводит к снижению крутизны зависимостей – при высоких температурах кривые более пологие, чем при низких, а их относительные максимумы ниже (рисунок 42.а). Отмечено, что для температур мишени в пределах 300-1300⁰С увеличение коэффициента распыления с ростом угла падения ионов примерно следует зависимости: $Y(\alpha)=Y(0)/\cos^{-3/2}\alpha$. При высокой температуре больше подходит аппроксимация:

$Y(\alpha)=Y(0)/\cos^2\alpha$. Эти данные не противоречат работе [46], согласно которой угловая зависимость коэффициента распыления $Y(\alpha) = Y(0)/\cos^n \alpha$, где $1 < n < 2$.

Следует отметить некоторое различие в положениях максимума расчётных и экспериментальных зависимостей – расчётный максимум примерно на 10° смещён в сторону больших углов. Едва ли это расхождение можно объяснить различием состава материалов (в расчёте использовался чистый BN, а в эксперименте – композит BN+Si₃N₄), т.к. экспериментальный максимум для чистого нитрида бора (полученный на «холодной» мишени) также находится в пределах $55-60^\circ$ (см. главу 3). Вместе с тем, относительные значения расчётного и экспериментального максимумов (при энергии ионов 300 эВ) практически совпадают – разница не превышает 5-7%. Обращает на себя внимание также и то обстоятельство, что в обоих случаях – как в расчётном, так и в экспериментальном – положение максимума зависимости с ростом температуры не меняется.

Уменьшение крутизны угловых зависимостей коэффициента распыления при изменении температуры для нитрида бора и керамик на его основе связаны, по-видимому, с двумя обстоятельствами. Во-первых, увеличение амплитуды колебаний атомов при нагреве мишени вызывает уменьшение энергии связи между ними, что приводит к облегченному выходу распыляемых частиц малой энергии в направлении, близком к нормали к поверхности. В этом случае разница в эмиссии атомов из материала при малых отклонениях от нормали к поверхности и в наклонном направлении (куда выходят частицы с большей энергией) уменьшается. Во-вторых, при уменьшении энергии связи атомов бомбардирующие ионы проникают глубже в мишень, что аналогично повышению энергии ионов при неизменной температуре мишени. При этом, как известно [128], при облучении тяжелыми ионами более легких мишеней, крутизна угловых зависимостей уменьшается с ростом энергии ионов (а в нашем случае с увеличением температуры поверхности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведён комплекс экспериментальных работ, посвящённых исследованию характеристик ионного распыления ряда керамик и керамических композитов, предназначенных, прежде всего, для использования в стационарных плазменных двигателях. По результатам проведённого исследования можно сделать следующие выводы:

1. Проведён анализ публикаций отечественных и зарубежных исследователей, посвящённых ионно-плазменному распылению керамик и керамических композитов, а также использованию керамических материалов в электроракетных двигателях. Выяснено влияние ионно-эрозионной стойкости керамик на ресурс ЭРД, показана необходимость повышения устойчивости используемых материалов к воздействию ускоренных ионных потоков атомарного масштаба. Проанализированы экспериментальные и расчётные данные по распылению керамических материалов, полученные различным исследователями в России и за рубежом. Продемонстрирована их явная недостаточность для понимания физики распыления многокомпонентных материалов и применения в практических инженерных расчётах. На основании литературных данных определены и конкретизированы цели и задачи настоящего исследования.
2. На основе весового метода разработана методика определения коэффициентов распыления пористых диэлектрических материалов, учитывающая особенности их поведения в вакууме, а также под воздействием заряженных частиц. Использование квазинейтрального ионного потока позволило исключить зарядку поверхности мишеней за счёт воздействия заряженных частиц. Выявлена дозовая зависимость коэффициента распыления керамических материалов и показано её методическое значение при экспериментальном определении зависимостей коэффициента распыления от параметров ионного потока. Разработан алгоритм определения послеэкспериментального веса мишеней в случае исследования пористых материалов, что позволило выделить потери веса вакуумно-сорбционного характера из общей величины потерь и, тем самым, более точно определить потери распылительного характера. Методика

опробована и отработана на металлических и «модельных» керамических материалах с заранее известными характеристиками распыления и показала удовлетворительные результаты.

3. Экспериментально исследованы энергетические зависимости коэффициентов распыления ряда керамик в диапазоне энергий ионов He^+ от 100 до 400 эВ. Установлено возрастание значений коэффициента распыления с увеличением энергии ионов и практически линейная зависимость для данного диапазона энергий. Крутизна зависимости и абсолютные значения коэффициентов распыления для различных материалов сильно различаются – для крайних случаев исследованного спектра материалов в 5-7 раз. При этом с точки зрения устойчивости к ионному распылению наихудшими из исследованных материалов являются нитрид и оксид кремния, а наилучшими – нитрид бора и оксид алюминия. Для керамических композитов величина Y принимает промежуточные значения и зависит, главным образом, от концентрации трудно-распыляемого нитрида бора. Сравнение полученных данных с результатами экспериментов и расчётов других исследователей в большинстве случаев показывают удовлетворительное (расхождение не более 20%) совпадение.
4. Проведены эксперименты по определению зависимости коэффициента распыления керамик и керамических композитов от угла падения ионов на поверхность. Эксперименты проводились при энергии ионов He^+ 300 эВ в диапазоне углов от 0 до 70° (угол отсчитывается от нормали к поверхности). Установлено, что с увеличением угла падения значения коэффициентов распыления растут, достигают максимума после чего начинают интенсивно снижаться, стремясь, по-видимому, к 0 при угле падения 90° . Рост зависимости происходит по закону, близкому к $\cos^{-n}\varphi$, где n – параметр, зависящий от материала и энергии ионов. Максимум зависимости для данного диапазона энергий наблюдается в интервале углов падения $55-60^\circ$, а его значение в 3-5 раз превышает значение Y при падении ионов по нормали. Полученные результаты также сравниваются с данными экспериментов и расчётов других авторов и демонстрируют удовлетворительное согласие.

5. Проведён анализ зависимости коэффициента распыления керамических композитов от концентрации исходных компонент при энергии ионов Xe^+ 300 эВ. Исследованы три бинарных композита (SiO_2+BN , $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{BN}$ и $\text{Si}_{6,5}\text{Al}_{1,5}\text{N}_{1,5}\text{O}_{0,5}+\text{BN}$), при этом для первых двух композитов эксперименты проведены во всём возможном изменении концентрации компонент (от 0 до 100%). Установлено, что во всех трёх случаях увеличение концентрации нитрида бора ведёт к снижению коэффициента распыления композита, при этом при концентрации на уровне 70% и выше значения Y композитов незначительно превышают значения для чистого BN. Вместе с тем, характер зависимости коэффициента распыления композитов от концентрации нитрида бора не подчиняется аддитивному закону (как это предполагалось ранее) и носит нелинейный характер.
6. Экспериментально исследовано влияние температуры поверхности на коэффициенты распыления керамик и их композитов. Исследования проведены в диапазоне температур 300-1100 С при энергии бомбардирующих ионов 300 эВ. Установлено, что в интервале температур поверхности от 300 до примерно 600-650 С значения коэффициентов распыления практически не меняются, однако при дальнейшем увеличении температуры значения Y интенсивно возрастают. При этом, среди исследованных материалов, наименее подвержен влиянию температуры чистый нитрид бора – его значения Y даже при максимальном нагреве всего в 1,5 раза превосходят данные, полученные при 300 С. Для композитов эта зависимость заметно сильнее – их коэффициенты распыления при температуре 1100 С в 3-4 раза превосходят значения для «холодных» мишеней. Это обстоятельство противоречит существовавшему ранее утверждению о том, что температура поверхности практически не влияет на величину коэффициента распыления – данные полученные, другими авторами при распылении металлов, свидетельствуют о том, рост значений Y наблюдается лишь при температурах, близких к температуре плавления материала ($0,8T_{\text{пл}}$), что связано не столько с механизмом распыления, сколько с интенсификацией термического испарения материала.

7. Исследовано влияние температуры поверхности на угловые зависимости коэффициентов распыления керамических композитов. Исследования проведены при температурах 300 и 800 С. Впервые обнаружено снижение крутизны угловой зависимости и её максимума при увеличении температуры. Так, значение нормированного максимума коэффициента распыления при температуре 800 С примерно на 20% ниже, чем при температуре 300 С.
8. На основании проведённых исследований сформулированы рекомендации по использованию керамик и керамических композитов в конструкции деталей ЭРД. С точки зрения устойчивости к ионной эрозии наиболее перспективным здесь представляется чистый нитрид бора либо (когда его использование в чистом виде невозможно) композиты на его основе с высоким (более 70%) его содержанием. При этом композиты с нитридом кремния по своим ионно-эрозионным характеристикам выглядят более предпочтительными по сравнению с композитами с диоксидом кремния. Однако не следует забывать исследования, в которых при воздействии на эти композиты электронной компоненты плазмы получен обратный результат – нитрид кремния по сравнению с его диоксидом в большей степени подвержен термическому разложению и потому менее целесообразен в условиях высоких температур. Что касается алюмооксидной керамики и композитов на её основе, то этот тип материалов также демонстрирует неплохие результаты по эрозионной стойкости, однако, как известно, его применение в ЭРД ограничено конструктивными, теплофизическими и технологическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холловские и ионные плазменные двигатели для космических аппаратов. /О.А.Горшков, В.А. Муравьев, А.А.Шагайда; под ред. Академика РАН А.С.Коротеева. Москва, Машиностроение, 2008 г, с. 42-55.
2. Горшков О.А., Муравлев А.А., Шагайда А.А. Опыт исследований и разработки ЭРД в центре Келдыша. // Космонавтика и ракетостроение – 2008, Вып. 3, с. 142-155.
3. Приданников С.Ю. Исследование характеристик стационарных плазменных двигателей (СПД) мощностью 1,5...6,0 кВт. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. ФГУП ОКБ «Факел». Калининградский ГУ, Калининград, 2002 г.
4. Shkarban I.I., Khartova E.S., Nikiporetz E.N., Semenov A.A. Sputtering process of BN based ceramic by the flow of non-compensated charge plasma. IEPC-2007-7. Proceedings of the 30th International electric propulsion conference, Florence, Italy, September 17-20, 2007.
5. Kim V., Kozubsky K.N. Murashko V.M., Semenkin A.V. History of the Hall thrusters development in USSR. IEPC-2007-142. Proceedings of the 30th International electric propulsion conference, Florence, Italy, September 17-20, 2007.
6. Есипчук Е.Б., Морозов А.И., Тилинин Г.Н., Трофимов А.В. Плазменные колебания в ускорителе с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения. // ЖТФ – 1974, 18(7), с. 928-932.
7. Kim V., Kozlov V., Skrylnikov A., Veselovzorov A., Fife J.M., Locke S.C. Investigation of operation and characteristics of small SPT with discharge chambers walls made of different ceramics. AIAA JPC-2003 Proceeding of Joint Propulsion Conference, Huntsville, 2003.
8. Arkhipov B., Gnizdor R., Kozubsky K.N. and Maslennikov N. SPT-100 module lifetime test results. Proceedings of the 30th AIAA/ASME/SAE/ASEE joint propulsion conference and exhibition, Indianapolis, IN, June, 1994.
9. Petrosov V.A., A.I.Vasin, V.I.Baranov, J.R.Wetch, E.J.Britt, S.P.Wong and R.Lin. A 2000 hours lifetime test results of 1.3 kW T-100 electric thruster. IEPC-1995-41 Proceedings of the 24th International electric propulsion conference, Moscow, Russia, September 1995.
10. Peterson P.Y., Mamzella D.H. Investigation of the erosion characteristics of a laboratory Hall thruster. NASA/CR-2003212707 AIAA-2003-5005.
11. Проспект “High power Hall effect thruster systems” Busek Co., <http://www.busek.com> .
12. Cheng S.Y., Martinez-Sanchez M. Modeling of Hall thruster lifetime and erosion mechanisms. IEPC-2007-250. Proceedings of the 30th International electric propulsion conference, Florence, Italy, September 17-20, 2007.
13. Barral S., Jayet Y., Mazouffre S., Dudeck M., Véron E., Echegutk P. Hall effect thruster with an AlN discharge channel. IEPC-2005-152. Proceedings of the 29th

- International Electric Propulsion Conference, Princeton University, October 31 – November 4, 2005.
14. *Meezan N.B., Gascon N., Cappelli M.A.* Linear geometry Hall thruster with boron nitride and diamond walls. IEPC-01-39. Proceedings of the 27th International Electric Propulsion Conference, Pasadena, CA, October 15-19, 2001.
 15. *Gascon N., Dudeck M., Barral S.* Wall material effects in stationary plasma thruster. I. Parameters studies of an SPT-100. // Phys. of plasmas. – 2003, Vol. 10, No 10, P. 4123-4136.
 16. *Максименко Т.А., Лоян А.В., Кошелев Н.Н.* ХД малой мощности для систем коррекции орбиты малых мини- и микроспутников. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005, № 9 (25), - ссылка утеряна.
 17. *Marchandise F., Cornu N., Darnon F., Estublier D.* PPS-®1350 G qualification status 10500 Н. IEPC-2005-209 Proceedings of the 29th International electric propulsion conference, Princeton University, Russia, October 31 – November 4, 2005.
 18. *Гниздор Р.Ю., Корякин А.И., Нестеренко А.Н.* Перспективный высоковольтный стационарный плазменный двигатель мощностью 0,9 кВт. Сборник тезисов Всероссийской научно-технической конференции «Навигационные спутниковые системы, их роль и значение в жизни современного человека», ФГУП НПО ПМ им. Академика М.Ф.Решетнёв, г. Железногорск Красноярского края, 10-14 октября 2007 г.
 19. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986.
 20. *Плешивец Н.В.* Катодное распыление. – М.: Атомиздат, 1968.
 21. *Каминский М.* Атомные и ионные столкновения на поверхности металла: Пер. с англ. - М.: Мир, 1967.
 22. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: *Пер. с англ. / под ред. Р.Берша.* – М.: Мир, 1984.
 23. *McCracken G.M.* The Behaviour of Surface under Ion Bombardment. – Rep. Prog. Phys., 1975, vol.38, No2.
 24. *Tsong I.S.T., Barber D.J.* Review: Sputtering Mechanisms for Amorphous and Polycrystalline Solids. - J.Mater.Sci.,1973, vol. 8, No1.
 25. *Плешивец Н.В.* Физические проблемы катодного распыления. Обзор. М.: Изд-во ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1979. – 87 с.
 26. *Мартыненко Ю.В.* Взаимодействие плазмы с поверхностями. Обзор. В сб. «Итоги науки и техники. Серия: Физика плазмы». Т.3. Редактор В.Д. Шафранов. М.: ВИНТИ, 1982. – С. 119-175.
 27. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. / *Под ред. Р. Берша. Пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова.* М.: Мир, 1986.

28. *Пронявичюс Л., Дудонис Ю.* Модификация свойств твёрдых тел ионными пучками. Вильнюс: Максслас, 1980.
29. *Данилин Б.С., Куреев В.Ю.* Ионное травление микроструктур. М.: Советское радио, 1979.
30. *Данилин Б.С., Куреев В.Ю.* Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.
31. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твёрдых тел. Сб. статей. Составитель *Е.С. Машкова*. Пер. с англ. под ред. *Е.С. Машковой*. М.: Мир, 1989.
32. *Орлинов В.И.* О некоторых физических проблемах и применениях прикатодных процессов тлеющего разряда в газах. Автореферат на соискание уч. ст. доктора физич. наук. София: Институт электроники Болгарской АН, 1975. – 55 с.
33. *Габович М.Д., Плешивцев Н.В., Семашко Н.Н.* Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. – 249 с.
34. *Н.В. Плешивцев, А.И. Бажин.* Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: «Вузовская книга», 1998 – 392 с.
35. *Grove W.R.* Phil. Mag., **5**, 203 (1853).
36. *Gassiot G.P.* The Bakerian Lecture: On the stratifications and dark band in electrical discharges as observed in Torricellian vacua. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **148**, 1-16 (1858).
37. *Gassiot J.P.* Proc. Roy. Soc., **9**, 146 (1858).
38. *Plücker J.* Ann. Phys. Leipzig, **103**, 88, 90 (1858).
39. *Puluj J.* Sitzungsber. d. Wiener Akad. Wiss., **81**, 864 (1880).
40. *Hittorf W.* Ann. Phys. (Leipzig), **20**, 705 (1883).
41. *Granquist G.* Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh., **54**, 575 (1897).
42. *Granquist G.* Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh., **55**, 709 (1898).
43. *Goldstein E.* Verh. Dtsch. Phys. Ges., **4**, 228, 237 (1902).
44. *Kohlschütter V.* Jahrb. Radioakt. Elektron., **9**, 335 (1912).
45. *Stark J., Wendt G.* Ann. Phys., **38**, 921, 941 (1912).
46. *Sigmund P.* Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. – Phys. Rev., **184**, 383-416 (1969).
47. *Plücker J.* Ann. Phys. (Leipzig), **103**, 88, 151 (1858).
48. *Plücker J.* Ann. Phys. (Leipzig), **104**, 113 (1858).
49. *Plücker J.* Ann. Phys. (Leipzig), **105**, 67 (1858).
50. *Wright A.W.* Am. Journ. Sci., **13**, 49 (1877).
51. *Wright A.W.* Am. Journ. Sci., **14**, 169 (1877).

52. *Grookes W.* Proc. Roy. Soc., **50**, 88 (1891).
53. *Holborn L., Austin L.W.* Abh. d. Physikal. Techn. Reichsanstalt, **4**, 101 (1904).
54. *Stark J.* Die elektrizität in gazen. Barth, Leipzig, 1902.
55. *Stark J.* Zs. Elektrochem., **14**, 752 (1908).
56. *Stark J.* Zs. Elektrochem., **15**, 509 (1909).
57. *Van Hippel A., Blechschmidt E.* Ann. Phys. (Leipzig), **80**, 672 (1926).
58. *Kingdon K.H., Langmuir I.* Phys. Rev., **20**, 107 (1922).
59. *Kingdon K.H., Langmuir I.* Phys. Rev., **21**, 210 (1923).
60. *Kingdon K.H., Langmuir I.* Phys. Rev., **22**, 148 (1923).
61. *Seeliger R., Sommermeyer K.* Zs. Phys., **93**, 692 (1935).
62. *Seeliger R., Sommermeyer K.* Ann. Phys. (Leipzig), **25**, 481 (1936).
63. *Seeliger R., Sommermeyer K.* Zs. Phys., **119**, 482 (1942).
64. *Wehner G.K.* Controlled sputtering of metals by low-energy Hg ions. – Phys. Rev., 1956, v. 102, № 3, p.p. 690-704.
65. *Lamar E.S., Compton K.T.* Science, **80**, 541 (1934).
66. *Almen O., Bruce G.* Sputtering experiments in the high energy region. – Nucl. Instrum. Methods, 1961, v. 11, № 2, p.p. 279-289.
67. *Rol P.K., Fluit J.M., Kistemaker J.* Sputtering of copper by bombardment with ions of 5-25 keV. – Physica, 1960, v. 26, № 116 p.p. 1000-1009.
68. *Peace R.S.* in: Rendiconti della Scuola Internazionale di Fisica «Enrico Fermi», Corso XIII, 1960, p. 158.
69. *Kinchin G.H., Peace R.S.* The displacement of atoms in solids by radiation. – Rep. Prog. Phys., **18**, 1 (1955).
70. *Bohr N.* The penetration of atomic particles through matter. – K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., v. 18, № 8, 1948, p.p. 1-144.
71. *Lindhard J., Scharff M., Schioett H.E.* Range concepts and heavy ion ranges. – K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 1963, v. 33, K2, № 14, p. 42.
72. *Davies J.A., Friesen J., McIntyre J.M.* Can. Journ. Chem., **38**, 1526 (1960).
73. *Davies J.A., Ball G.C., Brown F., Domeij B.* Can. Journ. Phys., **42**, 1070 (1964).
74. *Brandt W., Laubert R.* Nucl. Instrum. Methods, **47**, 201 (1967).
75. *Leibfried G.* Journ. Appl. Phys., **30**, 1388 (1959).
76. *Lindhard J., Nielsen V., Scharff M., Thomsen P.V.* Integral equations governing radiation effects. – K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd., 1963, v. 33, IB № 10, p. 42.
77. *Dederichs P.H.* Phys. Stat. Sol., **10**, 303 (1965).
78. *Robinson M.T.* Phil. Mag., **12**, 145, 741 (1965).
79. *Sanders J.B.* Thesis, Univ. Leiden, 1968.

80. *Thompson M.W., Farmery B.W., Newson P.A.* A mechanical spectrometer for analyzing the energy distribution of sputtered atoms of copper or gold. // *Phil. Mag.*, 1968, v. 18, pp.361-376..
81. *Sigmund P., Sanders J.B.* Spatial distribution of energy deposited by ion bombardment. – Proc. Int. Conf. Applications of Ion Beams to Semiconductor Technology, ed. P. Glotin, Editions Ophrys, Grenoble, 1967, p. 215-238.
82. *Sigmund P.* A note on integral equations of the Kinchin-Pease type. – *Radiat. Eff.*, **1**, 15-18 (1969).
83. *Sigmund P.* Sputtering efficiency of amorphous substances. – *Can. J. Phys.*, **46**, 731-737 (1968).
84. *Sigmund P.* Correlation functions between point defects and random collision cascades. – *Bull. Am. Phys. Soc.*, **13**, 464 (1968).
85. *Thompson M.W., Nelson R.S.* *Phil. Mag.*, **7**, 2015 (1962).
86. *Winterborn K.B., Sigmund P., Sanders J.B.* Spatial distribution of energy deposited by atomic particles – *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1970, v. 37, K 14, p. 73.
87. *Sigmund P.* Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collisions spike in solids. – *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 169 (1974).
88. *Sigmund P.* Erratum: Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collisions spike in solids. – *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 52 (1975).
89. *Andersen H.H., Bay H.L.* Nonlinear effect in heavy ion sputtering. – *Journ. Appl. Phys.*, **45**, 953 (1974).
90. *Andersen H.H., Bay H.L.* Heavy-ion sputtering yields of gold: Further evidence of nonlinear effects. – *Journ. Appl. Phys.*, **46**, 2416 (1975).
91. *Yim J.T., Falk M.L., Boyd I.D.* Modeling low-energy sputtering of hexagonal boron nitride by xenon ions. // *J. Appl. Phys.* – 2008. V. 104. P. 123507-123505-6.
92. *M.R.Nakles.* Experimental and modeling studies of low-energy ion sputtering for ion thrusters. // SM Thesis, July 8, 2004, Blacksburg, Virginia.
93. *Мартыненко Т.П.* Распыление нитридов и боридов металлов ионами Cd^+ с энергией до 500 эВ. – *ФФТ*, 1967, т.9, с.3655-3656.
94. *Мартыненко Т.П.* Распыление карбидов металлов ионами Cd^+ с энергией до 500 эВ. – *ФФТ*, 1967, т.9, № 10. с.2839-2845.
95. *Балашов В.В., Соловьев О.Б., Шкарбан И.И.* Особенности экспериментального исследования распыления керамик квазинейтральными атомарными потоками. – Сб. трудов каф. 204 МАИ «Энерго и массообмен между потоками газов и поверхностями», МАИ, 1976 г.
96. *Михеев С.Ю., Шорохов В.В., Шкарбан И.И.* Исследование массового состава частиц распыления с поверхности диэлектриков ионами ксенона. – В сб. «Генераторы плазмы и источники заряженных частиц». МАИ, 1983 г.
97. *Bhattacharya R.S., Holloway P.H.* Preferential sputtering of Si_3N_4 . *Appl.Phys.Lett.*, 1981, vol.38, N7, p.545-546.

98. *S.S.Elovikov, V.A.Eltekov, N.N.Negrebetskaya, Yu.Sushkova, I.Shkarban, O.Buzhinsky, I.Opimach.* The sputtering of boron nitride of different modifications under ion and electron bombardment. – *J.Nucl.Mater.*212-215(1994)1335-1338.
99. *Yurasova, Eltekov, Elovikov, Colligon, Negrebetskaya, Promokhov.* Sputtering of graphite-like BN crystals. – *Radiation Effects & Defects in Solids.* – 1995, Vol. 133, P. 107-120.
100. *S.S.Elovikov, A.S.Mosunov, (J.S.Colligon), Yu.A.Rizhov, I.I.Shkarban, V.E.Yurasova, E.Yu.Zykova.* Sputtering of nitrides by low-energy ions of different masses. – Proc. of the 6-th Vacuum meeting RIVA-6, Salamanca, Spain. June 26-28, 2006.
101. *С.С.Еловигов, Е.Ю.Зыкова, А.С.Мосунов, Ю.А.Рыжов, И.И.Шкарбан, В.Е.Юрасова.* Энергетическая и массовая зависимость распыления нитридов и их компонент. – Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2007, Вып. 2, С. 26-34.
102. *С.С.Еловигов, Е.Ю.Зыкова, С.А.Постников, Ю.А.Рыжов, И.И.Шкарбан, В.Е.Юрасова.* Радиационная стойкость к низкоэнергетическому электронному облучению нитрида бора и керамик на его основе. – Известия РАН. Серия «Физическая» – 2007, Т.71, №5, С.662-665 (или 761-764).
103. *A.S.Mosunov, Yu.A.Ryzhov, I.I.Shkarban, V.E.Yurasova and E.Yu.Zykova.* Features of sputtering of nitrides and their components. – *Radiation Effects & Defects in Solids.* – Vol.162, No.6, June 2007, 401-413.
104. *Б.М. Калмыков, С.Ю. Михеев, А.Ю. Фельдман, И.И. Шкарбан.* Вторичная масс-спектрометрия ионов из поверхности керамики. – Сб. трудов 16 Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород, 25-29 августа 2003 г. – М.: 2003, Т.1, С.379-381.
105. *В.К.Абгарян, С.Ю.Михеев, М.В. Прокофьев, Ю.А.Рыжов, И.И.Шкарбан.* Массовые спектры частиц, эмитируемых с поверхности керамик, облучаемых плазменными потоками. – Известия РАН. Серия «Физическая» – 2006, Т.70, №6, С.879.
106. *В.М. Арбатский, А.Б. Надирадзе, А.А. Чиров, В.В. Шапошников, В.К. Егоров.* Селективное распыление керамического изолятора разрядной камеры стационарного плазменного двигателя. – Сб. трудов 14 Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» – Москва, 1999, т.2, С.265-267.
107. *В.М. Арбатский, А.Б. Надирадзе, В.В. Шапошников.* Исследование состава продуктов распыления керамического изолятора ЭРД при ионной бомбардировке. – Сб. трудов 15 Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» – Москва, 2001, т.1, С.89-92.
108. *Sergey A. Khartov, Andrey B. Nadiradze, Julia V. Zikeeva.* Numerical simulation of spatial and electric distribution of sputtered materials from SPT channel's walls. – Proceedings of 26th International Electric Propulsion Conference, IEPC-01-077 – Pasadena, Californi, USA, 2001.

109. *Еловиков С.С., Надирадзе А.Б., Хартов С.А., Шкарбан И.И.* Особенности процесса распыления керамических материалов при работе стационарного плазменного двигателя. – Космонавтика и ракетостроение – 2008, № 3, Т.52, С. 91-96.
110. *Хартов С.А., Шкарбан И.И.* Исследование перспективных керамических материалов разрядных камер стационарных плазменных двигателей. – Известия высших учебных заведений. Авиационная техника – 2008, № 4, С.25-28.
111. *Vladimir V. Abashkin, Oleg A. Gorshkov, Alexander S. Lovtsov and Andrey A. Shagaida.* Analysis of ceramic erosion characteristic in Hall-effect thruster with higher specific impulse. – Proc. of the 30th International Electric Propulsion Conference, Florence, Italy, September 17-20, 2007 – IEPC-2007-133.
112. *Garnier Y., Viel V., Roussel J.-F. and Bernard J.* Low-energy xenon ion sputtering of ceramics investigated for stationary plasma thrusters. – Journal of Vacuum Science and Technology, A, Vol. 17, No. 6, Nov/Dec 1999, pp. 3246–3254.
113. *Britton M., Waters D., Messer R., Sechkar E. and Banks B.* Sputtering erosion measurement on boron nitride as a hall thruster material. – Tech. rep., NASA, 2002, NASA TM-2002-211837.
114. *Boyd I.D. and M.L. Falk.* A review of spacecraft material sputtering by Hall thruster plumes. – paper AIAA 2001-3353 (2006).
115. *Yalin A.P., Surla V., Farnell C., Butweiller M. and Williams J.D.* Sputtering studies of multi-component materials by weight loss and cavity ring-down spectroscopy. – 42nd AIAA/SAE/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, July 2006, AIAA 2006-4338.
116. *Yalin A.P., Rubin B., Domingue S.R., Glueckert Z. and Williams J.D.* Differential sputter yields of boron nitride, quartz and kapton due to low energy Xe⁺ bombardment. – 43rd AIAA/SAE/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, July 2007, AIAA 2007-5314.
117. *J.L.Topper, B.Rubin, C.C.Farnell, A.P.Yalin.* Preliminary results of low energy sputter yields of boron nitride due to xenon ion bombardment. – Paper AIAA-2008-5092, 44th Joint Propulsion Conference, Hartford, CT, 21.-23.7.2008.
118. *Yim J.T. Falk M., Keidar M. and Boyd I.* Calculation of boron nitride sputter yields under low energy xenon ion bombardment. – 43rd AIAA/SAE/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, July 2007, AIAA 2007-5313.
119. *J.T.Yim, I.D.Boyd and M.Keidar.* Hall Thruster erosion prediction using a hydrodynamic plasma model and sputtering simulation. – Presented at the 30th International Electric Propulsion Conference, Florence, Italy, September 17-20, 2007 – IEPC-2007-34.
120. *Th.Tondu, V.Viel-Inguibert, J-F.Roussel, S.D'Escrivan.* Hall effect thrusters ceramics sputtering yield determination by Monte Carlo simulations. – Paper Nr. AIAA-2008-5090, 44th Joint Propulsion Conference, Hartford, CT, 21-23.7. 2008.

121. *B.Rubin, J.L.Topper, A.P.Yalin.* Total and differential sputter yields of boron nitride measured by quartz crystal microbalance and weight loss. – IEPC-2007-074, 30th International Electric Propulsion Conference, Florence, Italy, 17-20.09. 2007.
122. *Michael Tartz, Thomas Heyn, Carsten Bundesmann and Horst Neumann.* Measuring sputter yields of ceramic materials. – 31st International Electric Propulsion Conference, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA, September 20 – 24, 2009 – IEPC-2009-240.
123. *А.А.Семенов, И.И.Шкарбан.* Влияние температуры поверхности на характеристики распыления керамик на основе нитрида бора. // Вестник Московского авиационного института – 2009, №1, с. 49.
124. *С.С.Еловигов, Е.Ю.Зыкова, А.С.Мосунов, А.А.Семенов, И.И.Шкарбан, В.Е.Юрасова.* Зависимость распыления нитрида бора от энергии, массы и угла падения ионов. (7с., 5р.) // Известия АН. Сер. Физическая. – 2002, Т.66, №4, С.558-561.
125. *Раннев А.Н., Семенов А.А., Соловьев О.Б.* // Сб. трудов 13 Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, 1997 Т.1.С.136.
126. *Калмыков Б.М., Михеев С.Ю., Семенов А.А., Шкарбан И.И.* // Сб. трудов МАИ, Москва, МАИ, 2000, №46.
127. *С.С.Еловигов, А.С.Мосунов, Ю.А.Рыжов, А.А.Семенов, М.Ю.Толпина, А.Ю.Фельдман, И.И.Шкарбан, В.Е.Юрасова.* Угловые закономерности распыления нитрида бора и керамик на его основе при изменении температуры мишени. // Известия РАН, Сер. Физическая, 2006, 70, №8.
128. *Yamamura Y., Itikawa Y. and Itoh N.* // IPPJ-AM-40, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1985.