

Влияние потока кластеров металла на условие горения магнетронного разряда

В. Т. Барченко¹, Н. В. Крупович¹, С. Ю. Удовиченко²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
197376 Россия, Санкт-Петербург
e-mail: vtbarchenko@yandex.ru

²Тюменский государственный университет
625003 Россия, Тюмень

Рассчитаны условия самоподдержания магнетронного разряда при высоком давлении газа, учитывающие протекание потоков заряженных кластеров металла в разрядном промежутке. Определено значение давления буферного газа, при котором из магнетрона отбирается максимальный ток отрицательно заряженных кластеров металла, равный разрядному току ионов газа.

Магнетронный разряд широко используется для изготовления тонких пленок, в том числе для микроэлектроники, а также для получения новых материалов. В результате бомбардировки катода положительными ионами разряда наряду с эмиссией вторичных электронов образуются быстрые атомы металла. С ростом давления буферного газа увеличивается время жизни магнетронной плазмы. Большое время жизни атомов металла приводит к объединению их в кластеры, и в ряде случаев распыленный катодный материал удобнее использовать в виде нанокластеров, чем отдельных атомов [1]. Нанесение тонких пленок является важным применением кластерных пучков. Наноструктуры, образующиеся при напылении кластеров на материал, обладают специфическими свойствами, имеющими принципиальное значение для современной нанотехнологии [2, 3].

Особое место занимают источники пучков кластерных ионов, в которых можно управлять энергией заряженных кластеров.

Процессы нуклеации требуют высокой плотности атомов металла, что выполняется при не очень малых токах разряда. Для повышения эффективности нуклеации необходимо максимально поднять давление буферного газа. Характерное давление газа в современных магнетронных установках – источниках нанокластеров имеет величину порядка 10–1 торр.

В результате процессов, протекающих в магнетронной плазме с участием атомов металла, образуются потоки как нейтральных, так и заряженных кластеров. Цель настоящей

работы заключается в исследовании процессов переноса заряженных частиц в многокомпонентной плазме со сложным зарядовым составом и уточнении условий горения тлеющего разряда с осцилляцией электронов в магнитном поле, найденных в работе [4].

Процессы переноса в кластерной плазме

Исследуем кластерный режим магнетронного разряда в вакуумной камере, описанной в [1]. Для упрощения физической модели вместо диода с катодом в виде диска и арочным магнитным полем рассмотрим диод с анодом в плоскости $x = 0$, катодом в плоскости $x = d$ и однородным магнитным полем, направленным строго вдоль этих плоскостей [4]. Величина магнитного поля такова, что электроны в аргоновой плазме замагничены, а ионы нет.

Образование и рост металлических кластеров начинаются с появления свободных атомов металла и прилипания их друг к другу. Плотность кластеров на больших расстояниях от катода дается формулой [1]:

$$N_{cl} = \frac{Kn_g N^2 \lambda}{2u}, \quad (1)$$

где K – константа скорости трехчастичного процесса образования двухатомной молекулы металла; n_g – плотность атомов буферного газа; $N \approx j(1/\tau_{cl} + 1/\tau_{cat}) / \lambda$ – плотность свободных атомов вблизи катода; j – поток атомов металла с катода; τ_{cl} – характерное время прилипания атома к кластеру; τ_{cat} – характерное

время движения атома к катоду; $\lambda = 1 / N_g \sigma^*$ – длина свободного пробега и σ^* – транспортное сечение столкновения атома металла с атомом буферного газа; u – скорость потока аргона.

Кластеры движутся в потоке слабоионизованного буферного газа и заряжаются в результате прилипания электронов и ионов аргона. Константы скорости прилипания электронов k_e и ионов k_i к поверхности нейтрального кластера даются выражениями

$$k_e = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \pi r_0^2; \quad k_i = \sqrt{\frac{8T_i}{\pi m_i}} \pi r_0^2, \quad (2)$$

где T_e , m_e и T_i , m_i – температура, масса электронов и ионов аргона соответственно; $r_0 = r_w n^{1/3}$ – радиус кластера; r_w – радиус Вигнера-Зейтца макроскопического металла; $n = 0,31(k_0 / Kn_g)^{3/4}$ – размер кластера (число атомов в кластере); $k_0 = (8T/\pi m)^{1/2} \pi r_w^2$ – константа скорости прилипания атома к поверхности кластера; T и m – температура и масса атома металла.

Характерные времена прилипания электрона τ_e и иона τ_i к нейтральному кластеру определяются выражениями

$$\tau_e = \frac{1}{k_e n_e}; \quad \tau_i = \frac{1}{k_i n_i}, \quad (3)$$

где n_e и n_i – плотность медленных электронов и ионов в аргоновой плазме.

Одномерные уравнения непрерывности для электронов, ионов газа, кластерных ионов и нейтральных кластеров с учетом (3) принимают вид:

$$\frac{d}{dx}(n_e v_e) = -v_i n_f + k_e n_e^2, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dx}(n_i v_i) = v_i n_f - k_i n_i^2, \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx}(N_+ V_+) = k_i n_i N_0 - k_e \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_e}\right) n_e N_+, \quad (6)$$

$$\frac{d}{dx}(N_- V_-) = -k_e n_e N_0 + k_i \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_i}\right) n_i N_-, \quad (7)$$

$$\frac{d}{dx}(N_0 u) = k_e n_e N_0 + k_i n_i N_0 -$$

$$k_i \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_i}\right) n_i N_- - k_e \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_e}\right) n_e N_+. \quad (8)$$

Здесь n_f – плотность быстрых электронов, эмитируемых с катода; v_i – частота ионизации этими электронами атомов газа; N_0 – плотность нейтральных кластеров, движущихся со скоростью буферного газа u ; N_- , V_- и N_+ , V_+ – плотность и направленная скорость отрицательных и положительных кластерных ионов соответственно; $e^2/r_0 T_e$ и $e^2/r_0 T_i$ – факторы, учитывающие кулоновское взаимодействие сталкивающихся частиц. В приведенной системе уравнений знаки выбраны в соответствии с положительным направлением оси координат x от анода к катоду. Для простоты в уравнениях (6) и (7) ограничимся только однократно заряженными кластерными ионами.

Магнетронная плазма из-за амбиполярного движения заряженных частиц имеет небольшой положительный потенциал относительно камеры, и в квазинейтральном режиме выполняется условие $n_e + N_- \approx n_i + N_+$. Экспериментальное исследование магнетронной плазмы с титановым катодом было проведено в [5], где мощность разряда 30 Вт, давление аргона $5,3 \times 10^{-3}$ торр, что соответствует плотности атомов аргона $n_g = 1,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, при температуре 300 К. В этих условиях температура и плотность электронов соответственно $T_e = 2$ эВ и $n_e = 3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$; поток ионов на стенки $j_i = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}/\text{с}$, что соответствует плотности ионов $n_i = 9 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при бомовской скорости на границе квазинейтральной плазмы (скорости ионного звука) $v_b \approx (T_e/m_i)^{1/2} = 2,2 \times 10^5 \text{ см}/\text{с}$; $T_i = 300$ К; средний размер кластера $n = 2 \times 10^4$, $r_0 = 4,5$ нм, $k_e = 6 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_i = 4,5 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$.

Такая магнетронная плазма ($n_i \gg n_e$) не может быть униполярной, в этом случае она должна иметь высокий потенциал. Измеренный перепад потенциала между стенкой и плазмой составляет всего 0,7 эВ. Следовательно, можно предположить, что избыток отрицательного заряда взят на себя кластерами. За-

ряженные кластеры ускоряются амбиполярным электрическим полем и электрическим полем, обусловленным протеканием тока через плазму. Это обстоятельство приводит к изменению условий горения магнетронного разряда.

Найдем условие, при котором плотность отрицательно заряженных кластеров максимальна ($N_- \approx n_i \gg N_+$) и ток этих кластеров сравнивается с разрядным током ионов аргона на катод. Такая оптимизация позволяет получить максимальный ток из плазменного источника кластерных ионов, в котором можно управлять энергией заряженных кластеров.

Если пренебречь потоками кластеров в левых частях уравнений (6)–(8), то для отношения равновесных плотностей положительно и отрицательно заряженных кластеров имеем:

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{1 + e^2 / r_0 T_i}{1 + e^2 / r_0 T_e} \left(\frac{k_i n_i}{k_e n_e} \right)^2 \approx 0,8. \quad (9)$$

С ростом давления газа и мощности разряда это соотношение уменьшается. Так, в работе [6] при мощности разряда 110 Вт (220 В, 0,5 А) и плотности газа $n_g = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (давлении $7,5 \times 10^{-2}$ торр) достигается поток ионов на катод $j_i = 1,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} / \text{с}$, чему соответствует плотность ионов аргона в квазинейтральной плазме $n_i = 6 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Плотность электронов ($n_e \ll n_i$) определим из (4), положив поток электронов равным нулю:

$$n_e \approx (\sigma_{tr} n_g \gamma j_i / k_e)^{1/2} = 2,6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3} \quad (10)$$

где $\sigma_{tr} = 2\sigma_i$ – транспортное сечение; $\sigma_i = 2 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ – сечение ионизации быстрым электроном атома аргона; $\gamma = 0,2$ – коэффициент электронной эмиссии с титанового катода. В этом случае отношение $N_+ / N_- \approx 3,2 \times 10^{-3}$, т. е. ток отрицательно заряженных кластеров на анод максимален и равен разрядному току ионов аргона на катод. Следовательно, оптимальным условием для извлечения потока кластеров из магнетронного источника является величина давления газа $P \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ торр.

Условия самоподдержания разряда

Условия горения тлеющего разряда с осцилляцией электронов в магнитном поле получены в работе [4] в результате интегрирования уравнения, аналогичного (5). В процессе создания кластеров часть ионов газа гибнет, что и учитывает нелинейный член в (5). Для того чтобы найти изменения в условиях горения разряда, необходимо определить стационарную плотность ионов аргона.

Направленную скорость этих ионов можно представить в виде суммы амбиполярной скорости и токовой скорости, обусловленной внешним электрическим полем E_0 при протекании тока:

$$v_i = -D_i \frac{dn_i}{n_i dx} - b_i E_0, \quad (11)$$

где $d(n_i b_i E_0) / dx = 0$; b_i и $D_i = 2T_i / m_i v_{i0}$ – коэффициенты подвижности и диффузии немагнитных ионов; v_{i0} – эффективная частота упругих столкновений с атомами газа.

Плотность ионов n_i удовлетворяет уравнению одномерной диффузии:

$$D_i \frac{d^2 n_i}{dx^2} = -v_i n_f + k_i n_i^2, \quad (12)$$

которое следует из (5) и (10). Протекание тока через квазинейтральную плазму связано с электрическим полем, создаваемым внешними источниками, и не приводит к изменению плотности частиц в плазме, поскольку дивергенция от этого тока равна нулю.

Уравнение (12) можно приближенно решить тем же способом, как и в работе [6] при наличии нелинейного рекомбинационного члена αn_i^2 , где $\alpha \approx 10^{-8} \text{ см}^3 / \text{с}$ – коэффициент рекомбинации иона с электроном. Отметим, что $\alpha < k_i$, поэтому рекомбинационные процессы в плазме начинают играть заметную роль при больших давлениях газа, чем процессы образования кластеров.

Нелинейный член в (12) представим в виде $k_i n_0 n_i$, где n_0 – постоянная величина, определяемая из уравнения

$$-v_i n_f + k_i n_0^2 = 0. \quad (13)$$

Полагая $v_i n_f = \text{const}$, получим из (12) выражение для плотности ионов:

$$n_i(x) = \frac{j_{ic} \operatorname{ch}(x/\lambda_i)}{v_b \operatorname{ch}(d/\lambda_i)} + \left(\frac{v_i n_f}{k_i} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(x/\lambda_i)}{\operatorname{ch}(d/\lambda_i)} \right), \quad (14)$$

где j_{ic} – поток ионов на катод; $v_b = (T_e/m_i)^{1/2}$ – боровская скорость, с которой ионы покидают плазму; $\lambda_i = D_i^{1/2} / (k_i v_i n_f)^{1/4}$ – характерная диффузионная длина. Плотность ионов (14) удовлетворяет граничному условию на катоде $n_i(d) = j_{ic} / v_b$ и аноде $(dn_i/dx)_{x=0} = 0$ в предположении $E_0(0) \approx 0$. Из уравнения (5) следует выражение для потока ионов на катод:

$$j_{ic} = \int_0^d [v_i n_f(x) - k_i n_0 n_i(x)] dx, \quad (15)$$

где $n_f(x) = n_{j0} \operatorname{sh}(x/\lambda_f)$ – распределение плотности эмитированных с катода быстрых электронов, найденное в работе [4]; $n_{j0} = \gamma j_{ic} \lambda_f / D_f \operatorname{ch}(d/\lambda_f)$; γ – коэффициент электронной эмиссии с катода; $D_f = eU v_{j0} / 3m_e \omega^2$ и $\lambda_f = (D_f \tau_f)^{1/2}$ – коэффициент диффузии и диффузионная длина быстрых частиц; v_{j0} , ω и $\tau_f = eU / v_i W$ – частота столкновений с атомами газа, ларморовская частота и время релаксации быстрого электрона соответственно; U – катодное падение потенциала; W – энергия электрона, необходимая для ионизации атома газа; $n_0 = [v_i n_{j0} \operatorname{sh}(d/\lambda_f) / 2k_i]^{1/2}$.

В результате интегрирования (15) имеем условие самоподдержания разряда:

$$1 = u \left(1 - \frac{1}{\operatorname{ch}(d/\lambda_f)} + \frac{d^3}{12\lambda_f \lambda_i^2} \operatorname{th}(d/\lambda_f) \right) - \frac{k_i n_0 d}{v_b}, \quad (16)$$

в котором введены безразмерные параметры: $u = e\gamma U / W$; $d/\lambda_f = 2,61b/u$, $b = B/B_0$; B – индукция магнитного поля; $B_0 = 1,5(m_e W v_{j0} / v_i)^{1/2} / \gamma e d$.

Уравнение (16) получено при условии заполнения квазинейтральной плазмой всего промежутка от прикатодного ионного слоя до анода, когда $d/\lambda_i < 1$. Анализ показывает, что последнее слагаемое в скобках всегда дает малый вклад, а вот слагаемое за скобками может достигать величины, сравнимой с единицей. Это значит, что минимальное напряжение горения разряда возрастает. Так, для разряда

мощностью 110 Вт при плотности газа $n_g = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, расстоянии между электродами $d = 10 \text{ см}$, $n_0 \approx 6,8 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (при замене в (10) n_e, k_e на n_0, k_i), $v_b = 2,2 \times 10^5 \text{ см/с}$ получим $k_i n_0 d / v_b \approx 2$.

Следовательно, при $W = 30 \text{ эВ}$ и $d/\lambda_f > 1$ минимальное напряжение горения разряда достигает величины 450 В.

Выводы

С ростом давления буферного газа в магнетронном разряде в результате процесса прилипания распыленных с катода ионов металла друг к другу образуется многокомпонентная плазма со сложным зарядовым составом, включающая нейтральные и заряженные кластеры. Найдено минимальное значение давления буферного газа, при котором отбрасываемый из магнетрона ток отрицательно заряженных кластеров металла сравнивается с разрядным током ионов газа. В таком источнике кластерных ионов можно управлять энергией заряженных кластеров.

В результате прилипания ионов газа к кластерам металла и образования кластерных ионов в плотном буферном газе магнетронного разряда происходит уменьшение плотности ионов газа и соответственно уменьшение разрядного тока ионов на катод, что приводит к изменению условий горения разряда.

Литература

1. Каштанов П. В., Смирнов Б. М., Хипплер. Магнетронная плазма и нанотехнология // УФН. 2007. Т. 177. № 5. С. 473–510.
2. Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1992. Vol. 1. P. 1; 1995. Vol. 6. P. 3.
3. Jena P., Khanna S. N. // Mater. Sci. Eng. 1996. Vol. A 217–218. P. 218.
4. Никулин С. П. Условия существования положительно заряженной структуры в тлеющем разряде с осциллирующей электронов в магнитном поле // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 7. С. 56–63.
5. Hippler R. et al. // Contrib. Plasma Phys. 2004. Vol. 45. P. 348.
6. Хворостовский С. Н. О балансе заряженных частиц в плазме газового разряда с полым катодом // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 9. С. 1876.