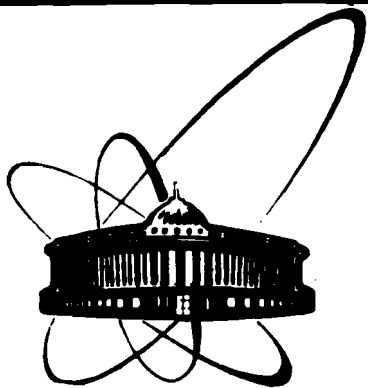


89-615



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

К

P13-89-615

**С. А. Корнев**

**ИМПУЛЬСНАЯ ВЗРЫВНАЯ ИОННАЯ  
ВАКУУМНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ**

Направлено в "Журнал технической физики"

**1989**

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вакуумная конденсация нашла широкое применение в микроэлектронике, в технологии, в технике физического эксперимента и пр. Среди классических методов напыления пленок и покрытий получили широкую известность магнетронное, катодное распыление и др.<sup>/1/</sup>. В последнее время одним из перспективных методов вакуумного осаждения является конденсация паров, сопровождаемая ионной бомбардировкой<sup>/2/</sup>. Ионная бомбардировка при одновременном осаждении паровой фазы распыляемого вещества стимулирует различные процессы формирования пленок (например, ускоряет покрытие поверхности конденсатом, уменьшает размер островков и др.), потому что сечение взаимодействия ион-атом на несколько порядков выше, чем взаимодействие электрон-атом и фотон-атом.

При широком исследовании этого вопроса до сих пор остаются актуальными поиски новых типов вакуумной конденсации материалов, сопровождаемых облучением ионными пучками, желательного того же сорта, что и распыляемый материал.

В данной работе рассматривается новый тип вакуумной конденсации - импульсная взрывная вакуумная конденсация, в которой сочетается одновременное осаждение пара и ионная бомбардировка. Предварительные результаты по использованию этого типа конденсации применительно к напылению пленок высокотемпературных сверхпроводников были представлены в работе<sup>/3/</sup>.

## ПРИНЦИП ИМПУЛЬСНОЙ ВЗРЫВНОЙ ИОННОЙ ВАКУУМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Для осуществления вакуумной конденсации необходимо сформировать одновременно пучок ионов и пар распыляемого материала.

Для этих целей подходит взрывная ионная эмиссия, которая сопровождается интенсивным распылением материала инициатора анодной плазмы<sup>/4,5/</sup>. Основная идея взрывной ионной эмиссии заключается в том, что при подаче на анод импульса напряжения положительной полярности на аноде, за счет взрывных эффектов, формируется анодная плазма, являющаяся эмиттером ионов. На рис. 1 приведена общая схема взрывной ионной вакуумной конденсации.

Как видно из рисунка 1, элементы 1 и 2 образуют вакуумный диод.

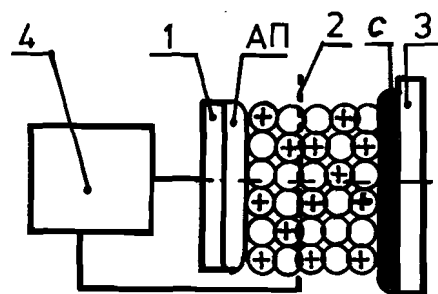
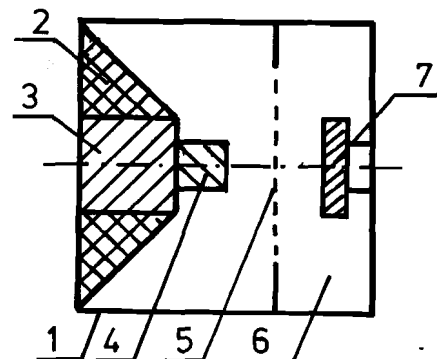


Рис. 1. Схема взрывной ионной вакуумной конденсации: 1 - анод; 2 - катод; 3 - подложка; 4 - генератор импульсного напряжения (ГИН); + - ионы; о - пар материала анода; А.П. - анодная плазма; С - слой.

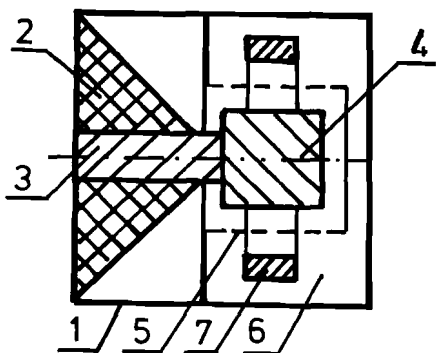
Рис. 2. Варианты вакуумных диодов для напыления покрытий на подложки различной формы:

- а) планарный тип (плоские подложки);
- б) коаксиальный тип (цилиндрические подложки);
- в) конический тип (конические подложки);

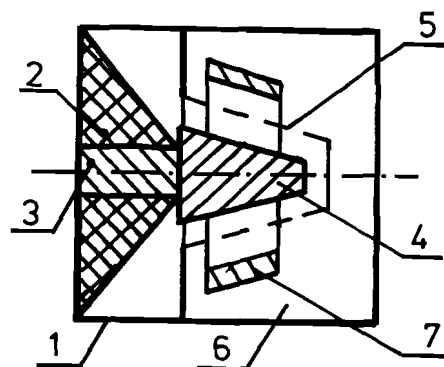
1 - вакуумная камера; 2 - проходной высоковольтный изолятор; 3 - анодная ножка; 4 - анод; 5 - катод; 6 - переходная камера; 7 - подложка.



а)



б)



в)

При этом возможны различные варианты диодов: планарный, коаксиальный, конический, рис. 2а,б,в.

Для работоспособности ионного диода в вакуумных условиях необходимо выполнить условие зажигания анодной плазмы, которое в общем виде выглядит так:

$$E \geq E_{\text{пор}} = 10^7 \text{ В/см}, \quad (1)$$

где:  $E$  - средняя напряженность электрического поля в диоде;  
 $E_{\text{пор}}$  - пороговая напряженность электрического поля в диоде, при которой зажигается плазма.

Для диода планарного и коаксиального типов условие (1) имеет следующий вид:

$$E_n = \frac{K U}{D} \geq E_{\text{пор}} \quad (2)$$

$$E_k = \frac{K U}{r \ln R/r} \geq E_{\text{пор}}, \quad (3)$$

где:  $K$  - коэффициент усиления электрического поля на аноде;

$U$  - напряжение на диоде;

$D$  - расстояние между анодом и катодом в планарном диоде;

$r, R$  - радиус анода и радиус катода.

Из условий (1,2,3) видно, что напряжение на диоде  $U$  при средних зазорах в диодном промежутке  $\sim 1$  см,  $K \sim 5 + 10$  лежит в диапазоне нескольких сотен киловольт. Кинетическая энергия ионов при этом будет определяться напряжением на диоде. Необходимо учитывать, что время формирования анодной плазмы составляет  $\sim 10+50$  нс для многих материалов. Величина плотности ионного тока  $j_i$  определяется законом Чайльда-Ленгмюра. Для планарного типа диода  $j_i$  определяется из формулы:

$$j_i = \frac{4E_0 (2Ze)^{0,5} U^{3/2}}{9(M_i)^{0,5} D^2}, \quad (4)$$

где:  $M_i$  - масса иона,  $Ze$  - заряд иона,

$D$  - расстояние между анодом и катодом,

$U$  - напряжение на диоде,  $E_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ .

Однако при этом необходимо учитывать необходимый энергозапас в генераторе импульсного напряжения (ГИН):

$$W = \frac{JU \tau_u}{\eta}, \quad (5)$$

где:  $W$  - энергия в энергонакопителе ГИНа,

$J$  - ток пучка,  $U$  - напряжение на диоде,

$\tau_u$  - длительность импульса тока пучка,

$\eta$  - к.п.д. передачи энергии из ГИНа в пучок,  $\eta \sim 0,3$ .

Наиболее подходящим ИИИом для этого метода вакуумной конденсации является генератор типа Аркадьева-Маркса<sup>17)</sup> с емкостным накопителем энергии. Энергия в его накопителе рассчитывается по формуле:

$$W = \frac{C_0 U_0^2 n}{2}, \quad (6)$$

где:  $C_0$  - емкость конденсаторов одной ступени генератора,  
 $n$  - число ступеней ИИИа,

$U_0$  - зарядное напряжение конденсаторов.

Для ряда экспериментов, в которых используется режим ограничения ионного облучения путем закоротки диода анодной плазмой значение  $W$  можно выбрать больше, исходя из условий распыления паровой фазы. Как показывают эксперименты, кроме порогового условия (I) на скорость распыления материала оказывает влияние энергезапас ИИИа.

На основе условий работы ионного диода возможны два режима напыления:

- 1) паровое напыление,
- 2) ионно-паровое напыление.

При паровом напылении подложка размещается в области переходной камеры, в которой отсутствует ионный пучок.

Во втором режиме вакуумной конденсации, что принципиально для данного типа конденсации, можно осуществлять регулировку отношения:

$$K_p = \frac{\tau_u}{\tau_n} = \frac{\tau_u}{\tau_u + \tau_{pt}}, \quad (7)$$

где:  $\tau_u$  - длительность импульса тока ионов,

$\tau_{pt}$  - длительность разрядного тока при закорачивании диодного промежутка анодной плазмой.

При  $\tau_{pt}=0$ , т.е.  $K_p=1$ , отсутствует закорачивание анодной плазмой диодного промежутка.

Из (7) видно, что до закорачивания диодного промежутка анодной плазмой осуществляется режим: ионы+пар, а после того, как анодная плазма заполнит диодный промежуток, токоотбор ионного пучка прекращается, и идет только паровое осаждение материала анода. На рис. 3 приведены временные диаграммы процессов.

Продольная скорость разлета анодной плазмы для многих материалов составляет  $V_{ап} \sim 10^6 + 10^7$  см/с. Исходя из этого, допустимая длительность импульса тока пучка ионов  $\tau_u$ :

$$\tau_u = \frac{d}{V_{ап}}, \quad (8)$$

где:  $d$  - расстояние между анодом и катодом.

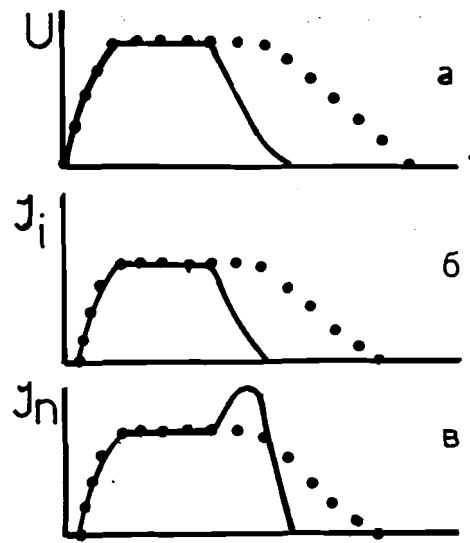


Рис. 3. Временные диаграммы процессов напыления:

- а) импульс напряжения  
 ... без закорачивания диода анодной плазмой,  
 — с закорачиванием диода анодной плазмой;
- б) ионный ток  
 ... без закорачивания диода анодной плазмой,  
 — с закорачиванием диода анодной плазмой;
- в) полный ток диода  
 ... без закорачивания диода анодной плазмой,  
 — с закорачиванием диода анодной плазмой.

Длительность разрядного тока  $\tau_{pt}$  определяется из:

$$\tau_{pt} = 2,3RC, \quad (9)$$

где:  $R$  - сопротивление разрядного диодного промежутка;  $C$  - емкость конденсатора ИИИа в ударе,  $C = C_0 / n$  ( $C_0$  - емкость одной ступени ИИИа,  $n$  - число ступеней ИИИа).

Необходимо отметить, что в случае взрывоэмиссионного электронного диода также происходит распыление материала катода<sup>18)</sup>. Многочисленные эксперименты с металлическими взрывными катодами показали, что удельная эрозия катода для многих металлических материалов катода составляет  $\sim 10^{-5} + 10^{-4}$  г/кв. Эксперименты по ионному взрывному диоду показали, что удельная эрозия анода значительно выше, чем во взрывном электронном диоде. Для висмутовой керамики она составляет  $\sim 10^{-2}$  г/кв без закорачивания диода анодной плазмой. При закорачивании диода анодной плазмой удельная эрозия достигает значений  $\sim 1$  г/кв и зависит от энергии в емкостном накопителе генератора. При закорачивании диода анодной плазмой величина разрядного тока возрастает в несколько раз и составляет при напряжении на диоде 100+300 кВ  $J \sim 10+30$  кА при параметрах ИИИа, которые будут указаны дальше по тексту. Из этого следует, что в ионном взрывоэмиссионном диоде скорости осаждения вещества инициатора эмиттирующей частицы плазмы (анода) значительно больше, чем во взрывоэмиссионном

электронном диоде. Кроме того, в электронном взрывоэмиссионном диоде бомбардировка пленки сильноточным пучком электронов приводит к распылению осажденной пленки. Из этого сравнительного анализа электронных процессов во взрывоэмиссионных и ионных диодах видно, что ионный диод более эффективен.

Однако необходимо при рассмотрении предложенного в работе типа конденсации учесть особенности ионного импульсного облучения.

При напряжении на диоде  $100+300$  кВ величина плотности ионного тока составляет от единиц до сотен ампер на квадратный сантиметр, поэтому плотность мощности ионного пучка  $P_0 = j_i U = 10^5 + 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Длительность импульса ионного пучка составляет десятки и сотни наносекунд, поэтому плотность энергии, переносимая таким пучком, может достигать значений  $\sim 10^{-2} + 10^2$  Дж/см<sup>2</sup>.

При проникновении в материал покрытия ионов диссипация их энергии сопровождается его разогревом. Поскольку пробег ионов в веществе покрытий крайне мал (доли и единицы микрон при  $E \sim 100+300$  кэВ), то вся "пучковая" энергия выделяется в этих тонких слоях, которые нагреваются до высоких температур. Градиент температуры в окрестности экстраполированного пробега равен  $\frac{1}{10}$ :

$$\frac{dT}{dx} \Big|_{x \sim h} = \frac{-A(0,3t)^{0,5}}{a} \quad \begin{matrix} 0 < x \leq h \\ 0 < t \leq \tau_u \end{matrix} \quad (10)$$

где:  $A$  - функция, описывающая тепловой источник,  $A(x, t) = \frac{E_0 j_i}{C_p h Z e}$  ( $E_0$ ,  $Z e$ ,  $h$ , - начальная энергия, заряд, пробег иона, соответственно;  $j_i$  - плотность тока ионов;  $C$ ,  $p$  - удельная теплоемкость и плотность покрытия);  $a$  - теплопроводность вещества;  $t$  - время.

При напылении покрытий в режиме ионно-пар необходимо учитывать, что сильноточные импульсные ионные пучки могут аморфизировать покрытие при выполнении условия  $\frac{II}{I}$ :

$$\frac{P_0 \tau_u}{C_p p h} \gg 10 T_n \quad (11)$$

где:  $P_0$  - плотность мощности пучка;  $C$  - удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $h$  - толщина слоя, равная среднему пробегу иона, определяемому его кинетической энергией;  $p$  - плотность материала покрытия;  $T_n$  - температура плавления покрытия.

В заключении анализа импульсной взрывоэмиссионной вакуумной конденсации можно сделать вывод о том, что этот метод вакуумной конденсации позволяет формировать потоки пара материала распыляемой

мишени и потоки высокоскоростных ионов с  $E \sim 150+300$  кэВ и регулировать условие массопереноса и условий ионной бомбардировки.

Время распыления материала анода (длительность импульса напряжения на диоде) много меньше времен диффузионных тепловых процессов ( $\tau_u \sim 0,05+10$  мкс  $\ll \tau_{gp} \sim 1+100$  мс), поэтому при массопереносе стехиометрическое соотношение многокомпонентных мишеней не изменяется. Этот фактор благоприятно сказывается на том, что подложку можно линейно перемещать от анода и тем самым изменять скорость осаждения пленок (время напыления пленки или покрытия).

Вакуумные условия распыления снимают ограничения на рассеяние пара на остаточном газе, что также имеет значение для многокомпонентных осадений.

#### ТРЕБОВАНИЯ К РАСПЫЛЯЕМОЙ МИШЕНИ

Как следует из условий (2) и (3), мишень (анод) должна иметь коэффициент усиления электрического поля. Для этого наиболее подходящи многоострийные мишени/инициаторы (анодной плазмы). Например, для напыления углерода можно использовать углеродно-волоконистые инициаторы  $\frac{I2}{I}$ , ниобий-титана - ниобий-титановые кабели типа НТ-50/ $\frac{I3}{I}$  и др. Перспективным методом приготовления мишеней является трековая методика  $\frac{I4}{I}$ . Высокотемпературные сверхпроводники имеют естественную структуру с небольшим коэффициентом усиления ( $K \sim 2+5$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

На рис. 4 приведена более подробная схема экспериментальной установки  $\frac{I6}{I}$ , которая использовалась при напылении пленок из углерода, высокотемпературных сверхпроводников  $Y-Ba-Cu-O$ ,  $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ . Она состоит из генератора импульсного напряжения типа Аркадьева-Маркса и вакуумного ионного диода и переходной камеры.

Генератор импульсного напряжения имеет следующие параметры:  
 1) амплитуда импульса напряжения .....  $150+300$  кВ,  
 2) энергоснабжение генератора .....  $50+125$  Дж,  
 3) длительность импульса напряжения .....  $100+1000$  нс,  
 4) частота следования импульсов .....  $0,2$  Гц.

Импульс напряжения на выходе генератора имеет положительную полярность.

Вакуумный диод содержит вакуумную камеру из нержавеющей стали, проходной высоковольтный изолятор из капролона, анодную ножку с инициатором анодной плазмы и катода из металлической мелкоструктурной сетки с коэффициентом прозрачности  $K \sim 0,6$ . Давление остаточной

го газа в вакуумной камере диода и переходной камере составляет  $P \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Тор}$ .

Напряжение на диоде измеряется высокоомным делителем напряжения, ток пучка ионов – поясом Роговского, а полный ток – шунтом тока.

Подложки, на которые происходит напыление пленок, устанавливаются за анодом в переходной камере.

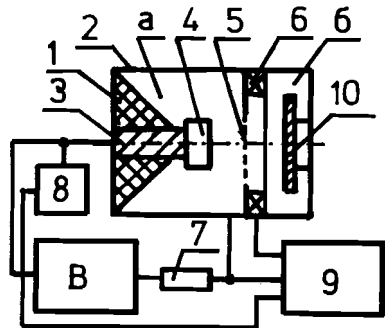


Рис. 4. Общая схема экспериментальной установки: а – вакуумный диод; б – переходная камера; в – генератор импульсного напряжения; 1 – проходной высоковольтный изолятор; 2 – вакуумная камера; 3 – анодная ножка; 4 – анод; 5 – катод; 6 – пояс Роговского; 7 – шунт полного тока; 8 – высокоомный делитель напряжения; 9 – осциллограф; 10 – подложка.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проверки предложенного метода вакуумной ионной конденсации были проведены эксперименты по напылению пленок и покрытий высокотемпературных сверхпроводников  $Y-Ba-Cu-O$ <sup>/3/</sup>,  $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ <sup>/6/</sup>.

В результате экспериментов определено, что условие массопереноса зависит от свойств материала анода – распыляемого вещества.

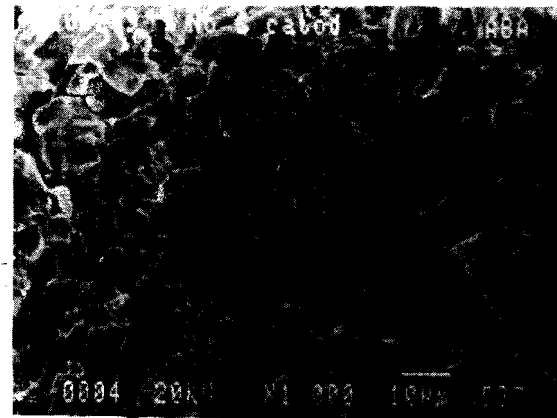
Скорость осаждения для иттриевой керамики  $10^{-4} + 10^{-3} \text{ г/Кл}$ , а для висмутовой  $\sim 10^{-2} \text{ г/Кл}$ .

На рис. 5а,б приведена фотография анодов из  $Y-Ba-Cu-O$  (рис. 5а) и из  $Bi-Ca-Sr-Cu-O$  (рис. 5б). Из них видно качественное различие в морфологии поверхности. Для висмутовой керамики характерна остийная структура. Для наглядности на рис. 6 приведена фотография отдельной головки. При этом структура головок ориентирована вдоль линий электрического поля в диодном промежутке.

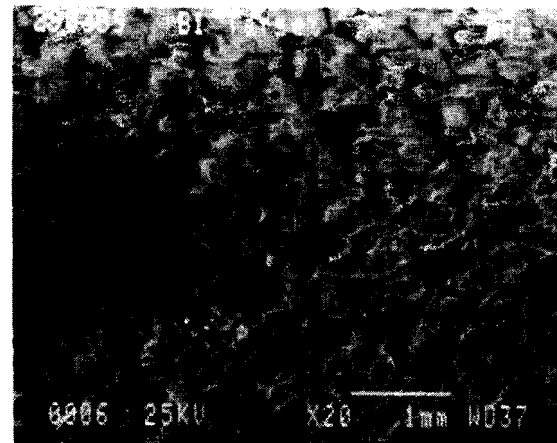
Из этих экспериментов следует, что для висмутовой керамики отрыв атомов и молекул, микрочастиц происходит под действием электрического поля.

Анализ стехиометрического соотношения  $Y-Ba-Cu$ ,  $Bi-Ca-Sr-Cu$  показывает высокую стабильность. Расхождение в стехиометрическом соотношении составляет  $\sim 5+10\%$ .

Толщина пленок изменяется от 0,5 мкм до 100 мкм. Время напыления составляет 1+15 минут при указанных выше параметрах генератора



а)



б)

Рис. 5. Фотографии анодов из  $Y-Ba-Cu-O$  (а) и  $Bi-Ca-Sr-Cu-O$  (б) после их использования в качестве распыляемых мишеней.

импульсного напряжения и величине зазора между анодом и катодом  $5+15 \text{ мм}$ .

Вопросы формирования конденсированных пленок на подложке являются в данной работе неисследованными, однако получаемые пленки сверхпроводников имеют стабильные и качественные характеристики.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

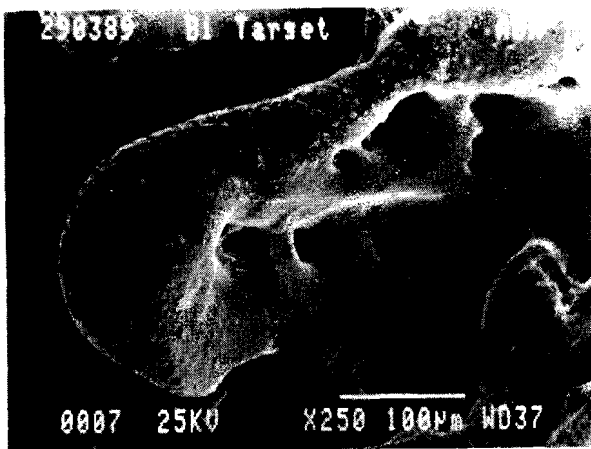


Рис. 6. Фотография отдельной головки ("острия") висмутовой мишени.

- в работе рассмотрен новый тип вакуумной конденсации - импульсная взрывная ионная конденсация, сочетающая одновременное осаждение паровой фазы и ионную бомбардировку;

- определены пороговые условия работоспособности этого типа вакуумной конденсации;

- экспериментально показано, что удельная эрозия анодов (распыляемых мишеней) при взрывной ионной эмиссии зависит от теплофизических свойств анода и на 1-2 порядка выше удельной эрозии катодов при взрывной электронной эмиссии: для висмутовой керамики ( $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ ) удельная эрозия составляет  $\sim 10^{-2}$  г/Кл, а для иттриевой керамики ( $Y-Ba-Cu-O$ ) -  $\sim 10^{-4} + 10^{-3}$  г/Кл;

- импульсный характер мощного распыления анода (мишени), длительность которого определяется длительностью импульса напряжения на диоде, приводит к стабильности стехиометрического соотношения многокомпонентных мишеней при их массопереносе;

- на висмутовых распыляемых мишенях ( $Bi-Ca-Sr-Cu-O$ ) обнаружена многоострийная структура, сформированная под действием электрического поля диода;

- импульсная взрывная ионная вакуумная конденсация позволяет исследовать вопросы конденсации в различных временных режимах осаждения паровой фазы и ионной бомбардировки;

- вопросы образования зародышей в конденсированных пленках требуют специального исследования;

- рассмотренный тип вакуумной конденсации прошел экспериментальную проверку при напылении пленок высокотемпературных сверхпроводников.

В заключение автор выражает глубокую признательность за полезные обсуждения работы Н.И.Балалыкину, за помощь в некоторых экспериментах В.В.Сиколенко, В.А.Алтынову.

#### Литература

1. А.Хасуй. Техника напыления. М.Машиностроение, 1975.
2. М.Д.Габович, Н.В.Плешивцев, Н.Н.Семашко. Пучки ионов и атомов для УТС и технологических целей. М., Атомиздат, 1986.
3. С.А.Коренев, Д.Валентович, В.В.Сиколенко. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по высокотемпературной сверхпроводимости, т.3, с. 166, 1988, Харьков, ФТИАН УССР.
4. С.А.Коренев. Тезисы докладов III Всесоюзного семинара "Плазменная электроника", с. 93, 1988, Харьков, ХТИАН УССР.
5. С.А.Коренев. Труды II Семинара молодых ученых ОИЯИ в области экспериментальной физики, № P15-85-862, с. 4, 1985, Дубна, ОИЯИ.
6. С.А.Коренев. Препринт ОИЯИ № P13-89-289, 1989, Дубна, ОИЯИ.
7. Г.А.Месяц. Генерирование мощных наносекундных импульсов. М., "Советское Радио", 1974.
8. С.П.Бугаев, Ю.Е.Крейндель, П.М.Шанин. Электронные пушки большого поперечного сечения, 1987, М., Энергоатомиздат.
9. Б.А.Демидов и др. ЖТФ, 1980, т.50, в.10, с. 2209.
10. В.И.Бойко и др. Известия вузов. Серия физика, 1986, № 5, с.89.
11. А.Н.Диденко, О.Х.Асаинов, В.П.Кривообоков. Поверхность, 1985, №1, с. 150.
12. С.А.Коренев и др. Препринт ОИЯИ № I3-88-292, 1988, Дубна, ОИЯИ.
13. И.Вавра, С.А.Коренев. Препринт ОИЯИ № I3-87-751, 1987, Дубна, ОИЯИ.
14. Г.Н.Акапьев, С.А.Коренев. Препринт ОИЯИ № I3-88-187, 1988, Дубна, ОИЯИ.

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 августа 1989 года.