

08

## Метод модифицирования структуры и элементного состава поверхности твердого тела в процессе высоковольтного вакуумного разряда

© С.М. Лупехин, А.А. Ибрагимов

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,  
191186 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: sml50@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 сентября 2012 г.)

Разработан и экспериментально исследован новый метод модифицирования поверхности твердого тела, позволяющий эффективно и прецизионно модифицировать структуру и элементный состав поверхности. В основу метода положено воздействие плазмы импульсного высоковольтного вакуумного разряда, ионного пучка из плазмы и электронного пучка на твердотельную мишень. Эмиссионные и плазменные параметры реализуются при создании импульсного электрического поля в диодной системе, на которую подается импульсное напряжение амплитудой  $\sim 10^3 - 10^5$  В и длительностью  $\sim 10^{-9} - 10^{-5}$  с.

### Введение

К настоящему времени одним из наиболее эффективных способов модифицирования структуры и элементного состава поверхности твердого тела является метод плазменного напыления и ионной имплантации в вакууме. В основе метода лежит процесс взаимодействия плазмы, предварительно созданной внешним источником, а также ионного потока из плазмы, сформированного определенным образом, с поверхностью твердого тела. Плазменные методы формирования поверхности твердого тела широко используют в технологических процессах производства приборов и устройств микро- и нанoeлектроники. Существующие и применяемые на практике плазменные методики [1–3] по ряду характеристик не всегда удовлетворяют технологическим требованиям производства в указанной области. Прежде всего это касается эффективного управления рабочими параметрами используемой плазмы, ионных и электронных пучков, обеспечения воспроизводимости характеристик для различных химических элементов и т.д. Не менее важным является решение проблемы прецизионности формирования плазмы, ионных и электронных потоков, что обеспечивает управляемое формирование наноструктурной рабочей поверхности. Решение указанных проблем возможно при использовании тонкого регулирования процессов образования плазмы с заданными параметрами. В этом случае перспективно создание методики, основанной на генерации рабочей плазмы в импульсном режиме, в первую очередь использование плазмы высоковольтного вакуумного разряда. Прецизионность метода связана прежде всего с возможностью создания плазмы за очень короткие промежутки времени  $\tau_p \approx (10^{-9} - 10^{-6})$  с, а также использования в качестве источников плазмы катодов с чрезвычайно малой рабочей поверхностью.

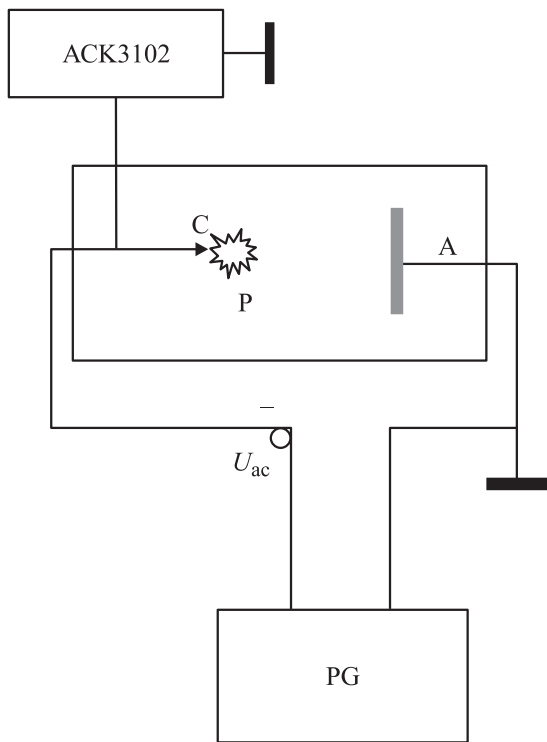
### 1. Методика эксперимента

Предлагаемый метод основан на использовании плазмы высоковольтного импульсного вакуумного разряда. Известно [4], что иницирование начальной стадии вакуумного разряда в вакуумном диоде определяется главным образом процессом автоэлектронной эмиссии с катода диодной системы, который инициируется и поддерживается внешним электрическим полем с напряженностью  $E \geq 10^7$  В/см.

При достижении некоторой критической плотности автоэлектронного тока с катода  $J_c \geq 10^7$  А/см<sup>2</sup> происходит аномально интенсивный нагрев эмитирующей поверхности катода, приводящий к взрыву вещества катода, локализованному в области его эмиссионной поверхности. В результате взрыва у эмиссионной поверхности при наличии сильного электрического поля образуется плазма, которая разлетается в вакуумном диодном промежутке в направлении анода. Эту плазму иногда называют катодным факелом (КФ). Возникает так называемая взрывная электронная эмиссия (ВЭЭ), которая протекает в импульсном режиме и прекращается в момент переключения плазмой диодного промежутка. При ВЭЭ в диоде возникает электронный ток, который может аномально возрасти до значений  $I \approx 10^3$  А.

Эффективность использования плазмы импульсного вакуумного разряда как источника ионов зависит в основном от двух составляющих: способа генерации плазмы, управления рабочими характеристиками плазмы: скорости разлета, распределения концентрации электронов и ионов в плазме, температуры, степени ионизации.

В предлагаемом способе возникновение и поддержание импульсной плазмы вакуумного разряда связано прежде всего с лавинообразным нагревом рабочего материала эмиссионной поверхности катода автоэмиссионным током, протекающим в вакуумной диодной системе от катода к аноду. Процесс поддержания плазмы после ее образования обеспечивает ВЭЭ [5]. Таким образом,



**Рис. 1.** Схема экспериментального устройства для модифицирования поверхности твердого тела. С — катод, А — анод-мишень, Р — плазма, PG — генератор импульсов напряжения.

иницирование генерации плазмы связано с начальной стадией вакуумного разряда, сопровождаемой ВЭЭ, и часто такую плазму называют взрывоэмиссионной. В связи с этим способ генерации будет очень сильно зависеть от параметров вакуумной диодной системы, в которой протекают автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы, и от режимов включения и поддержания инициирующего электрического поля, выбора его рабочих характеристик.

Способ генерации импульсной плазмы можно пояснить на схеме, представленной на рис. 1.

На вакуумную диодную систему, состоящую из катода (С) и анода-мишени (А), подается высоковольтный импульс напряжения, который инициирует электрический вакуумный пробой диодного промежутка. Начало пробоя связано с поверхностью катода. При этом анод выполняет функцию мишени, поверхность которой модифицируется. Амплитуда импульса напряжения  $U_{ac}$  выбирается такой, чтобы у рабочей (эмиссионной) поверхности катода существовало электрическое поле с напряженностью  $E \geq 10^8 \text{ V/sm}$ . Катод находится под отрицательным потенциалом, анод-мишень имеет земляной потенциал. Для необходимого усиления электрического поля при минимально возможных напряжениях  $U_{ac} \approx 10^3 - 10^4 \text{ V}$  в данном способе применяют стержневой катод с высоким аспектным отношением  $\beta = h/d \geq 10^2$ , где  $h$  — высота катода,  $d$  — диаметр катода. В качестве рабочего материала катода возможно

использование чистых металлов, металлических композитов, соединений металлов и полупроводников, чистых полупроводников, углерода. Используемый материал и определяет состав создаваемой плазмы (Р). В случае, когда пространство разлета ничем не ограничено, плазма свободно разлетается в диодном промежутке  $D_{ac}$ , приобретая сферическую форму разлета в сторону анода. Геометрия разлета во многом зависит от геометрии диодного промежутка.

Характеристики создаваемой плазмы можно задавать прежде всего регулированием амплитудных и временных характеристик импульса рабочего напряжения  $U_{ac}$ . Как определено выше, амплитуда напряжения должна находиться в интервале  $U_{ac} \approx 10^3 - 10^4 \text{ V}$ . Выбирая различные значения амплитуды, можно задавать ту или иную мощность взрыва поверхности катода. Это в свою очередь определяет наряду с процессом ВЭЭ начальное распределение концентрации плазмы, зарядовый состав ионов, количество рабочего вещества, образующего плазму.

На скорость ввода энергии взрыва, от которой зависит его интенсивность, в первую очередь влияет скорость нарастания  $U_{ac}$ , т.е. длительность фронта импульса напряжения. В данном случае длительность фронта составляет  $\tau_F = 10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$ . Длительность генерации плазмы — параметр, напрямую зависящий от длительности импульса напряжения, которую можно регулировать в интервале  $\tau_u = 10^{-9} - 10^{-6} \text{ s}$  и частоту включений  $F_u = 1 - 10^3 \text{ Hz}$ . Это позволяет создавать плазму, которая определяет массу рабочего вещества как  $m = 10^{-10} - 10^{-6} \text{ g}$  за один импульс. В частотном режиме скорость накопления массы зависит от установленной частоты.

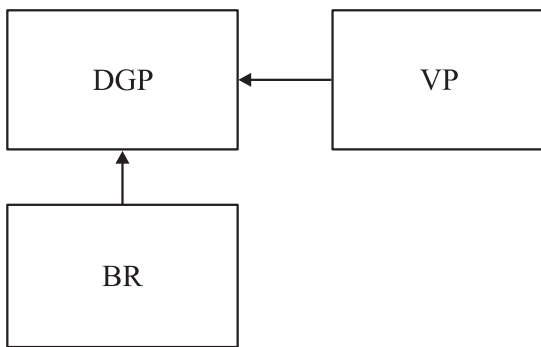
## 2. Условия и результаты эксперимента

Предварительная апробация метода модифицирования структуры и элементного состава поверхности твердого тела проведена на специально созданной экспериментальной установке для исследования различных режимов генерации взрывной плазмы и формирования ионного и электронного потока из нее.

Установка (рис. 2) включает в себя:

1. Устройство для генерации плазмы (DGP) в процессе импульсного высоковольтного вакуумного разряда и формирования потока вещества из плазмы на рабочую мишень.
2. Систему вакуумной откачки (VP) рабочей камеры, в которую помещено устройство для генерации плазмы.
3. Блок регистрации и управления рабочими параметрами (BR), определяющими режимы генерации плазмы и формирования ионного пучка.

Устройство для генерации плазмы собрано по схеме, представленной на рис. 1. Анод выполнен в виде плоского электрода из меди, на котором закреплена



**Рис. 2.** Блок-схема экспериментальной установки. DGP — устройство для генерации плазмы, VP — система вакуумной откачки, BR — блок регистрации и управления рабочими параметрами.

с омическим контактом мишень — круглая кремниевая пластина диаметром  $10^{-2}$  м и толщиной  $\sim 10^{-4}$  м. В качестве катода используется стержень из углеродного материала, который определяет состав плазмы. На диодную систему катод–анод подавался импульс напряжения амплитудой  $U_{ac} \approx 5 \cdot 10^4$  В, при этом катод находился под отрицательным потенциалом, анод заземлен. Длительность импульса напряжения  $\tau_{ii} \sim 10^{-6}$  с, частота включений  $F_{ii} = 1$  Hz. Количество импульсных включений составляло  $10^3$ .

Система вакуумной безмасляной откачки позволяет откачивать объем вакуумной камеры до давления  $P = 10^{-5} - 10^{-7}$  Торр.

В процессе взрыва катода у его поверхности происходит образование углеродной плазмы с одновременным возникновением взрывной электронной эмиссии. Движение плазмы происходило от катода к аноду-мишени. Ионы разлетающейся плазмы двигались с энергией  $W_0 \approx 10^2$  eV, заданной процессом взрыва.

Используемый режим включения экспериментального прибора дает возможность сформировать поток ионов на мишень с предварительной обработкой поверхности анода-мишени электронным пучком, сформированным в процессе ВЭЭ. В нашем случае ток ВЭЭ составлял  $I \approx 10^2$  А. При включении последовательности импульсов напряжения поверхность импульс за импульсом взаимодействует сначала с электронным пучком, а затем с ионным потоком из плазмы. Таким образом, за два последовательных импульса происходят ионная имплантация в поверхностный слой мишени и последующая обработка поверхности электронным пучком в процессе ВЭЭ. Длительность генерации плазмы определяется длительностью импульса напряжения  $\tau_{ii} \approx 10^{-6}$  с. В общем случае применялся частотно-импульсный режим генерации плазмы. Частота следования импульсов составляла  $F = 1 - 5$  Hz. Направленность потока задавалась объемной геометрией системы электродов катод–анод.

Исследования проводились в вакуумном диоде. В качестве анода-мишени использовалась монокристалли-

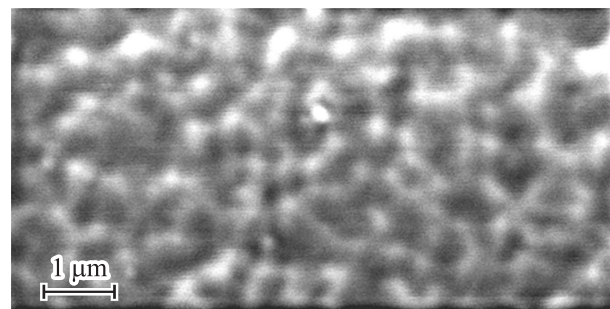
ческая кремниевая пластина с полированной рабочей поверхностью. Пластина закреплялась на металлической оправке. Катодом служил углеродный стержень из ПАН углеродного волокна. Обработка мишени проводилась при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ .

В результате последовательного взаимодействия ионного потока и электронного пучка с мишенью на ее поверхности формировалась углеродная пленка. Структура и элементный состав поверхности до и после ее модифицирования исследовался в растровом электронном микроскопе (РЭМ) компании Carl Zeiss серии EVO MA/LS с встроенным рентгеновским спектрометром. Наноморфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) марки NT MDT-4P.

На рис. 3 представлены изображения в РЭМ модифицированной кремниевой поверхности, которые указывают на формирование углеродной текстурированной поверхности. Микроструктура поверхности неоднородна. На поверхности отчетливо видна шероховатость в виде разветвленной микроструктуры с характерными линейными размерами  $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$  м.

Данные рентгеновской спектрометрии по относительной концентрации углерода представлены в таблице. Спектрометрические исследования проводились при энергии зондирующих электронов 3 keV. В нашем случае это минимальная энергия для используемого рентгеновского микрозонда, при которой можно оценить толщину сформированной углеродной пленки.

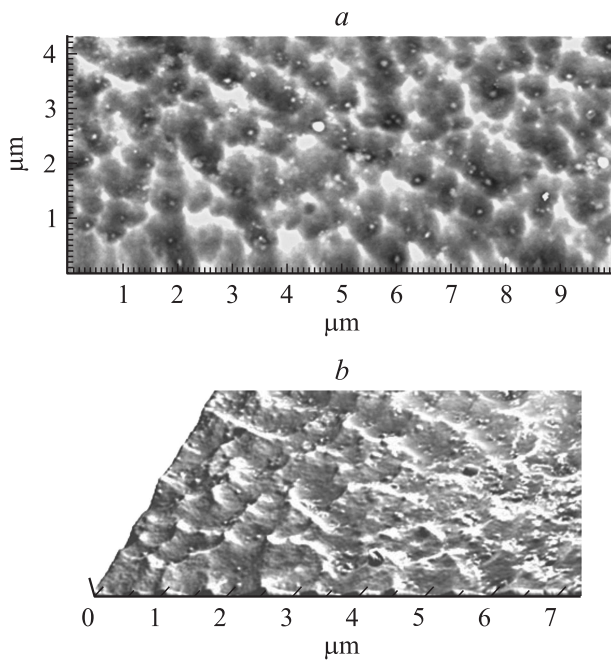
Изображения наноструктуры модифицированной поверхности, исследованной в атомно-силовом микроскопе, представлены на рис. 4. Изображения обрабатывались с помощью специализированной программы для АСМ. В процессе исследования морфологии установле-



**Рис. 3.** Изображение РЭМ поверхности кремниевой пластины, модифицированной углеродом.

Процентное соотношение количества углерода и кремния на поверхности кремниевой пластины

Элемент	Весовой %	Атомный %
$C_{K\alpha}$	10.57	21.33
$O_{K\alpha}$	2.23	3.38
$Si_{K\alpha}$	87.20	75.29



**Рис. 4.** Изображение наноструктурной поверхности углеродной пленки, полученной в атомно-силовом микроскопе. *a* — 2D изображение, *b* — 3D изображение.

но, что рельеф поверхности представляет собой развитую кратерную структуру в сочетании с нанометровыми выступами. На дне кратеров, как правило, зарегистрированы отдельные наночастицы. Некоторые частицы имеют сферическую форму. Характерные линейные размеры кратеров  $L_k = 200\text{--}1000\text{ nm}$ , наночастиц внутри кратера  $L_p = 10\text{--}200\text{ nm}$ . Высота выступов  $H = 10\text{--}50\text{ nm}$ . Наиболее крупные частицы расположены в кратерах максимальных линейных размеров.

### 3. Обсуждение результатов

Первичные результаты исследования предложенной методики получены при определенных фиксированных рабочих параметрах экспериментальной установки. В нашем случае формирование углеродной наноструктуры на поверхности кремния имеет определенную специфику. Это прежде всего проявляется в нанорельефе модифицированной поверхности (рис. 4). Учитывая характер воздействия на мишень высокоэнергетичного электронного пучка совместно с ионным потоком из плазмы, можно полагать, что процесс формирования поверхности происходит в режиме интенсивного нагрева потоком электронов и ионов. При этом помимо потока отдельных ионов поверхность подвергается бомбардировке кластерами углерода. Источником генерации кластеров служит эмиссионная поверхность углеродного катода в процессе взрыва. В данном случае существование у поверхности катода плазмы с характерной температурой  $T_i = (4\text{--}5) \cdot 10^3\text{ K}$  и давлением  $P \approx 10^3\text{ atm}$  [6] создает

условия для перехода углерода в жидкую фазу с последующим формированием углеродных капель. В случае вылета кластера за пределы прикатодной плазмы он приобретает заряд и ускоряется внешним электрическим полем. Компонента силы электрического поля, направленная вдоль оси анода, равна [7]

$$F = \pi R^2 \varepsilon_0 E / 2, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус частицы,  $E$  — напряженность электрического поля на поверхности частицы,  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}\text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ .

В случае сохранения заряда кластера на участке ускорения кинетическая энергия определена как

$$W = 10\pi \varepsilon_0 E^2 R^3. \quad (2)$$

В условиях эксперимента  $E \approx 10^{10}\text{--}10^{11}\text{ V/m}$ . В этом случае для  $R = 20\text{ nm}$  энергия кластера  $W \approx 10^{-10}\text{--}10^{-11}\text{ J}$ , тогда плотность выделения энергии в точке взаимодействия кластера с мишенью составляет  $W \approx 10^3\text{--}10^4\text{ J/m}$ , что может определять образование углеродной кратерной структуры.

Процентное соотношение количества углерода и кремния (см. таблицу) определено в области приповерхностного слоя методом рентгеновской спектрометрии. Зарегистрирован спектр рентгеновского характеристического излучения, в котором присутствуют линии углерода ( $C_{K\alpha}$ ), кремния ( $Si_{K\alpha}$ ) и кислорода ( $O_{K\alpha}$ ). Присутствие линии кислорода связано, вероятно, с существованием на поверхности окиси кремния ( $SiO$ ). Глубину слоя углерода можно оценить, используя известное соотношение [8]

$$L = 6 \cdot 10^{-6} A W^{-4} / (\rho Z), \quad (3)$$

где  $L$  в см,  $A$  — атомный вес,  $W$  — энергия зондирующих электронов (keV),  $\rho$  — плотность вещества ( $\text{g/cm}^3$ ),  $Z$  — атомный номер.

Для углерода при  $W = 3\text{ keV}$  глубина слоя составляет  $L = 290\text{ nm}$ .

С помощью спектрометрии различных участков модифицированной поверхности пластины установлено, что процентное содержание углерода в различных точках остается неизменным.

### Заключение

Экспериментальные исследования предложенного метода модифицирования поверхности твердого тела показали возможность создания наноструктурной поверхности с развитым рельефом в условиях технического вакуума при комнатных температурах. Метод дает возможность формировать наноструктурную поверхность, используя чистые химические элементы. Прецизионность регулирования процесса модифицирования поверхности создает условия для формирования наноструктуры с заданными свойствами. В процессе апробации метод

позволил осуществить синтез наноструктурных углеродных пленок с кластерными включениями на поверхности кремния.

## Список литературы

- [1] *Никитский В.И., Журавлев Б.И.* // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2006. № 4. С. 55–58.
- [2] Физика и технология источников ионов / Под ред. Я. Брауна: Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 420 с.
- [3] *Аксёнов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М.* Формирование потоков металлической плазмы: Обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. 83 с.
- [4] *Месяц Г.А.* Импульсная энергетика и электроника. М.: Наука, 2004. 704 с.
- [5] *Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И.* // УФН. 1983. Т. 139. Вып. 2. С. 265–302.
- [6] *Месяц Г.А.* Эктоны. Ч. 1. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. 184 с.
- [7] *Адаменко С.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 16. С. 16–20.
- [8] *Бронштейн И.М., Фрайман Б.С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 408 с.