

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Магнетронная плазма и нанотехнология

П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер

Рассмотрены процессы в потоке магнетронной плазмы, протекающие с участием атомов и кластеров металла. Представлены процессы образования атомов металла вблизи катода и их нуклеации в потоке буферного газа. Прокачка буферного газа с кластерами через магнетронную камеру сопровождается нарушением равновесия между потоком буферного газа и кластерами вблизи выходного отверстия и прилипанием кластеров к стенкам. Проанализированы процессы зарядки кластеров вдали от катода, нарушение равновесия между потоком и кластерами, а также прилипание заряженных кластеров к стенкам камеры. Эти процессы определяют выходные параметры кластерного пучка из магнетронной камеры. Представлен характер напыления кластеров на мишень, которой является как твердая поверхность, так и частицы пылевой плазмы.

PACS numbers: 36.40.-c, 52.80.Sm, 61.46.Bc

Содержание

1. Введение (473).
 2. Изучение магнетронного разряда (474).
 - 2.1. Принципы магнетронного разряда. 2.2. Схема магнетронного разряда. 2.3. Экспериментальные аспекты магнетронного разряда.
 3. Процессы в магнетронной плазме с участием атомов металла (486).
 - 3.1. Эмиссия быстрых атомов металла в результате ионной бомбардировки катода. 3.2. Процессы нуклеации в буферном газе с участием атомов металла. 3.3. Процессы в прикатодной области с участием быстрых распыленных атомов. 3.4. Образование кластеров в магнетронной плазме. 3.5. Тепловые процессы в магнетронной плазме.
 4. Перенос кластеров в потоке газа (496).
 - 4.1. Поток буферного газа через магнетронную камеру. 4.2. Равновесие потока буферного газа и дрейф кластеров. 4.3. Прилипание кластеров к стенкам. 4.4. Зарядка и эволюция заряженных кластеров во вторичной плазме. 4.5. Прохождение потока газа с кластерами через сопло.
 5. Напыление кластеров и кластерные структуры (503).
 - 5.1. Кластерные пучки для производства тонких пленок и других материалов. 5.2. Напыление кластеров на поверхность. 5.3. Магнетронное напыление пленок на поверхность пылевых частиц.
 6. Заключение (507).
- Список литературы (507).

П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН, 127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел./Факс (499) 190-42-44

E-mail: kashtan@maryno.net

Р. Хипплер (R. Hippler). Institute of Physics, University of Greifswald, 17487 Greifswald, Germany

E-mail: hippler@physik.uni-greifswald.de

Статья поступила 8 июня 2006 г., после доработки 13 ноября 2006 г.

1. Введение

Впервые схема магнетронного разряда (МР) была предложена Пеннингом 70 лет назад [1]. Впоследствии эта схема была модифицирована [2–5], что обеспечило использование магнетронного разряда в прикладных целях. Особенность МР состоит в том, что электроны замагничены и поэтому заперты в прикатодной области, тогда как для ионов радиус Лармора велик по сравнению с размером замагниченной области; поэтому электроны не участвуют в поддержании разряда вблизи катода, и разрядный ток обеспечивается эмиссией электронов с поверхности катода под действием тока ионов. Это требует высокой энергии ионов, бомбардирующих катод, которая составляет несколько сотен электрон-вольт. В результате бомбардировки катода ионами разряда наряду со вторичными электронами образуются быстрые атомы. Распыление катода в магнетронном разряде обеспечивает технологические применения МР [7–12], связанные с изготовлением тонких пленок, в том числе для задач микроэлектроники, а также получения новых материалов [13–18]. Генерация быстрых атомов в МР вызывает интерес к этому разряду и стимулирует его глубокое изучение.

Интересно сравнить магнетронный и тлеющий разряды [19, 20], поскольку в обоих случаях разряд поддерживается в результате бомбардировки катода ионами, и величины катодного падения в тлеющем и магнетронном разряде сравнимы, составляя сотни вольт. Тем не менее давление в магнетронном разряде ниже, чем в тлеющем, что обеспечивает кинетическую энергию бомбардирующих катод ионов МР примерно на порядок величины более высокую, чем в тлеющем разряде. Это ведет к снижению выхода вторичных электронов с катода в тлеющем разряде, что компенсируется далее ионизационными процессами с участием электронов и атомов буферного газа в прикатодной

области тлеющего разряда. В магнетронном разряде электроны заперты в прикатодной области и не участвуют в ионизационных процессах, так что баланс между образующимися электронами и покидающими разряд ионами сохраняется, поскольку для налетающего иона вероятность выбить вторичный электрон с поверхности катода (с учетом последующей ионизации с его участием) близка к единице.

Таким образом, в прикатодной области тлеющего разряда ион испытывает рассеяние, его энергия уменьшается, что приводит к снижению вероятности генерации вторичного электрона. Однако это компенсируется ионизационными процессами с участием электронов и атомов буферного газа, и за их счет поддерживается горение разряда. В магнетронном разряде роль захваченных электронов для поддержания разряда незначительна, поскольку вероятность суммарной генерации вторичных электронов при взаимодействии ионов с катодом близка к единице. Очевидно, что взаимодействие быстрых ионов с поверхностью приводит не только к генерации вторичных электронов, но и к эмиссии атомов с катода, которая является определяющей для обсуждаемых процессов.

В простейшей схеме применения магнетронного разряда мишень помещается вблизи катода так, что распыленные атомы катода движутся точно по направлению к объекту, частично испытывая рассеяние на атомах буферного газа. Эта схема является наиболее распространенной в случаях, когда магнетронное распыление используется для создания пленок атомов металла на мишени. В обзоре рассмотрена более сложная схема применения МР, в которой распыленные атомы металла превращаются в кластеры и полученные кластеры напыляются на мишень [27–29]. При таком режиме горения магнетронного разряда реализуется множество различных процессов с участием ионов, электронов, атомов и кластеров. Анализ этих процессов и рассмотрение возможностей применения образующихся кластеров для производства наноструктур и наноматериалов и является целью данного обзора.

2. Изучение магнетронного разряда

2.1. Принципы магнетронного разряда

Типичная схема МР дана на рис. 1 [6]. Два постоянных цилиндрических магнита создают магнитное поле над катодом с максимумом напряженности в области между магнитами. Электроны захвачены магнитным полем и находятся в области максимальной напряженности, их ларморовский радиус мал. На ионы это поле практически не действует. Ионы бомбардируют катод и создают вторичные электроны, которые частично доходят до анода и ионизуют атомы буферного газа. Если создать электрическое поле в направлении, перпендикулярном катоду, то электроны будут дрейфовать поперек скрещенных электрического и магнитного полей. Действительно, уравнение Ньютона для скорости электрона v_e имеет вид

$$m_e \frac{dv_e}{dt} = eE + \frac{e}{c} [v_e H], \quad (2.1)$$

где m_e — масса электрона, E и H — напряженности электрического и магнитного полей соответственно.

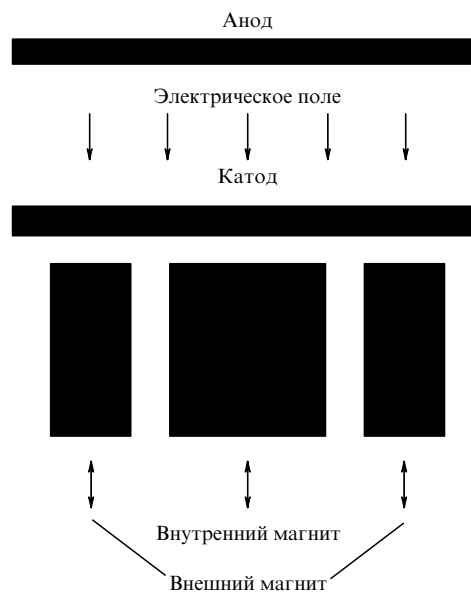


Рис. 1. Общая схема магнетронного разряда.

Видно, что в стационарном режиме электрон дрейфует в направлении, перпендикулярном электрическому и магнитному полям, т.е. находится в торе, показанном на рис. 2а [6]. При этом, если пренебречь взаимодействием с окружающими электронами и ионами, дрейфовая скорость электрона

$$v_e = c \frac{E}{H}. \quad (2.2)$$

Конечно, это верно не только в стационарном, но и в любом другом случае, когда частота вращения электрона в торе меньше, чем характерное время изменения поля. Отметим, что величина магнитного поля резко падает при удалении от катода, следовательно, область сильного магнитного поля локализована вблизи катода (рис. 2б) [21]. Ниже представлено приближенное описание магнетронного разряда, которое при всей простоте позволяет понять его физическую суть.

Можно выделить три основных области МР, а именно область вблизи катода, где ионы ускоряются и бомбардируют катод, область повышенного магнитного поля, где локализованы захваченные электроны, и область между "ловушечной" областью и стенками, где ионы репродуцируются в результате ионизации атомов буферного газа электронным ударом. Отметим, что энергия, затрачиваемая на ионизацию атома буферного газа электронным ударом, в несколько раз превышает потенциал ионизации атома; следовательно, напряжение в области, где протекают ионизационные процессы с участием атомов буферного газа и электронов, составляет несколько десятков электронвольт, что на порядок величины меньше, чем напряжение в прикатодной области генерации вторичных электронов. Таким образом, основную долю энергии ионы получают в этой узкой области. В [22] предложена эмпирическая формула, дающая связь между напряжением разряда и кинетической энергией ионов,

$$E_i = 0,73 U.$$

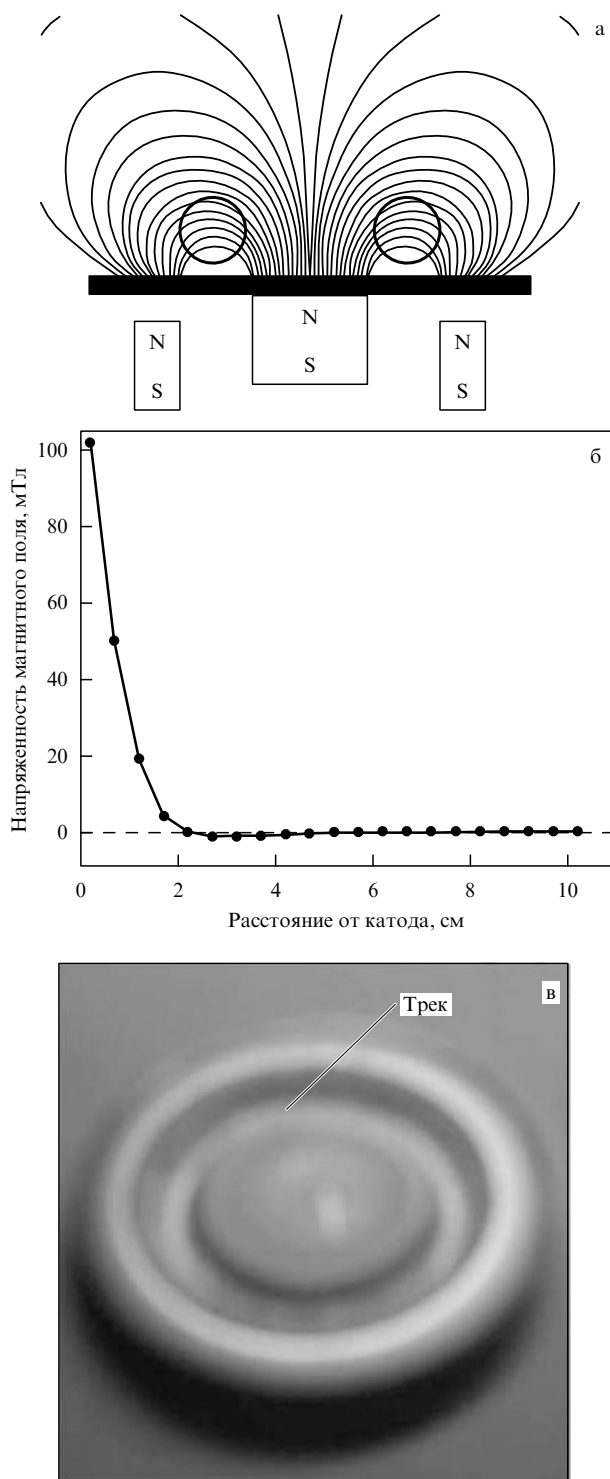


Рис. 2. (а) Магнитные силовые линии в магнетронном разряде. В отмеченной области электроны захвачены полем в магнетронном разряде и движутся вдоль кольцевых траекторий. (б) Распределение напряженности магнитного поля при удалении из области максимальной напряженности в перпендикулярном к катоду направлении. (в) Характер эрозии катода в магнетронном разряде [6].

Кроме того, можно расширить область, в которой образуются ионы за счет ионизации электронным ударом, так, что число образующихся ионов на один вторичный электрон в этой области заметно превышает единицу. При этом вблизи анода возникнет область, похожая на положительный столб, а числа электронов и

ионов, прилипающих к стенкам, в этой области будут одинаковы. Тогда при увеличении напряжения выполняются условия для возникновения самоподдерживающегося разряда.

Прикатодная область МР представляет собой промежуток между "ловушечной" областью и катодом, его ширина мала по сравнению со средней длиной свободного пробега ионов. В этой области ионы ускоряются и бомбардируют катод. Важно, что в соответствии с характером протекающих в прикатодной области процессов, выключение магнитного поля может привести к падению напряжения. Предполагая, что весь потенциал ускоряющего промежутка переходит в энергию быстрого иона, получаем, что толщина промежутка мала по сравнению со средней длиной свободного пробега ионов в буферном газе. Кроме того, напряжение некомпенсированного ионного заряда в этой области меньше падения напряжения вблизи катода.

Проанализируем параметры ускоряющего промежутка с точки зрения некомпенсированного ионного заряда, который создает дополнительное напряжение в этом промежутке, приводящее к повышению полного напряжения разряда. Используем закон трех вторых Чайлда–Ленгмюра [23, 24], связывающий плотность тока насыщения i , напряжение в ускоряющем промежутке U и его толщину l :

$$i = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{2m_i}} \frac{U^{3/2}}{l^2}, \tag{2.3}$$

где m_i — масса иона. В случае, когда буферным газом является аргон, для характерных значений плотности тока $i \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ и напряжения $U \sim 300 \text{ V}$ получаем критический размер промежутка $l \sim 0,2 \text{ мм}$. Важно, что если размер ускоряющего промежутка меньше полученного значения, то величина напряжения не зависит от плотности тока разряда. Отметим, что такие условия соответствуют сильным электрическим полям в промежутке: $E = 10^4 - 10^5 \text{ В см}^{-1}$.

Таким образом, пользуясь упрощенным описанием прикатодной области МР, в которой ускоряются ионы, мы получили важный результат: прикатодная область — узкая, но, в основном, именно она определяет напряжение разряда, а на величину напряжения влияет эффективность генерации электронов. Если не учитывать влияние пространственного заряда в этой области, то напряжение разряда U не зависит от тока разряда I . В действительности, электрический ток разряда сильно зависит от напряжения, и эта связь дается следующей формулой [26]:

$$I = kU^n;$$

обычно $n > 5$. Для демонстрации этой зависимости на рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики МР в аргоне с алюминиевыми и медными катодами.

Большая часть напряжения разряда приходится на промежуток вблизи катода, в котором ионы ускоряются и бомбардируют катод. Размер этой области определяется некомпенсированным ионным зарядом, возникающим благодаря ионному току, и не может превосходить размер, получаемый согласно формуле (2.3). Кроме того, размер промежутка мал по сравнению со средней длиной свободного пробега ионов в буферном газе. Это обстоятельство требует низкого давления буферного

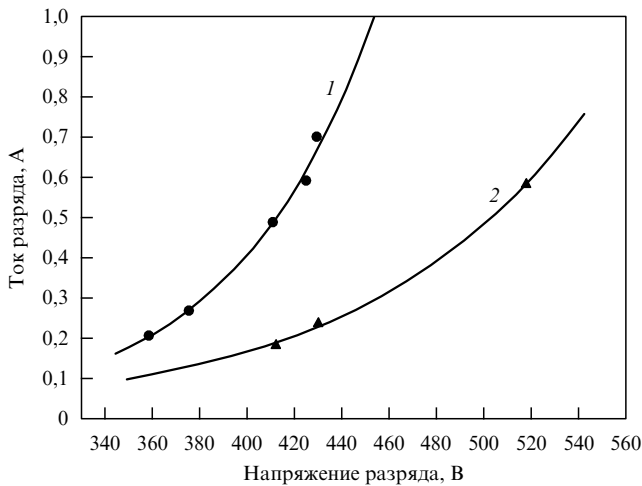


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика магнетронного разряда с буферным газом аргоном при давлении 5 мторр для алюминиевого (1) и медного (2) катода [127].

газа. В следующей области разряда — области повышенного магнитного поля — электроны захвачены магнитным полем, и вследствие большой величины пространственного заряда захваченных электронов тепловые ионы втягиваются в эту область и компенсируют заряд электронов. В результате она характеризуется относительно высокой концентрацией заряженных частиц и, соответственно, относительно высокой проводимостью плазмы.

К тому же, эта область разряда является источником ионов, бомбардирующих катод. Характер прохождения разрядного тока через область захваченных электронов, представляющую собой тор, влияет на профиль катодной эрозии в магнетронном разряде (рис. 2в). Оценим глубину потенциальной ямы, образованной полем, направленным параллельно катоду. Эта глубина равна $\Delta U = \mu H$, где магнитный момент μ захваченных электронов определяется формулой

$$\mu = \frac{JS}{c}.$$

Здесь $J = ev_e/2\pi r$ — электрический ток отдельно взятого электрона, а v_e — его дрейфовая скорость в соответствии с (2.2); r — радиус тора, определяемый геометрией магнитного поля, $S = \pi r^2$ — площадь круга, ограниченного траекторией электрона. В результате на основе формулы (2.2) имеем

$$\Delta U = \mu H = \frac{eEr}{2}. \quad (2.4)$$

Отсюда следует, что глубина потенциальной ямы для захваченного электрона не зависит от напряженности магнитного поля, а определяется напряженностью электрического поля. В среднем напряженность электрического поля для данного типа разряда, если исключить малую область вблизи катода, равна $\sim 10 \text{ В см}^{-1}$. Напряженность электрического поля в области захваченных электронов меньше данного значения из-за высокой проводимости этой области. В реальных условиях в области захваченных электронов $E > 0,1 \text{ В см}^{-1}$, глубина потенциальной ямы значительно выше тепловой энергии электронов, поэтому электроны и захваты-

ваются в этой области.

Скорость электронного дрейфа в скрещенных электрическом и магнитном полях в соответствии с (2.2)

$$v_e = \frac{E}{H} = \frac{eE}{m_e \omega_H}. \quad (2.5)$$

При характерных условиях ($H \sim 100 \text{ Гс}$, ларморовская частота $\omega_H \sim 2 \times 10^9 \text{ Гц}$, $E \sim 0,1 \text{ В см}^{-1}$) получаем $v_e \sim 10^5 \text{ см с}^{-1}$, т.е. скорость электронного дрейфа мала по сравнению с тепловой скоростью электронов, равной $\sim 10^7 \text{ см с}^{-1}$. Таким образом, ларморовский радиус захваченных электронов меньше трекового радиуса электрона в магнетронном разряде на один-три порядка величины. Следовательно, движение захваченного электрона вдоль круговых траекторий внутри потенциальной ямы с отражением от ее стенок имеет случайный характер.

2.2. Схема магнетронного разряда

Магнетронный разряд широко используется для нанесения на мишень различных материалов, распыляемых с поверхности катода. В простейшей схеме мишень помещается вблизи катода, и распыленные атомы прилипают к мишени, образуя на ее поверхности тонкую пленку. С ростом давления пара и газа в МР происходят различные процессы, и время жизни магнетронной плазмы возрастает. Большое время жизни атомов приводит к объединению их в кластеры, и в ряде случаев распыленный катодный материал удобнее использовать в виде кластеров, чем в виде отдельных атомов. Обсудим схему МР, предложенную Хаберлендом и др. [27–34], в которой распыленные атомы превращаются в кластеры. Возможность протекания процессов нуклеации требует высокой концентрации атомов металла и невысоких температур, при которых атомы могут образовывать химические связи. Опыт показывает, что эти условия могут быть реализованы в действительности. На рисунке 4 представлено устройство магнетронной камеры, в которой реализуется кластерный режим горения МР. Обсудим основные особенности этой схемы магнетронного разряда.

Процессы нуклеации требуют высокой плотности атомов металла, что выполняется при не очень малых токах разряда и невысоких температурах в области нуклеации. Следовательно, катод и стенки должны охлаждаться, что осуществляется при помощи воды и жидкого азота. Для повышения эффективности нуклеации необходимо максимально поднять давление буферного газа. Характерное давление буферного газа в современных экспериментах имеет величину порядка 10^{-4} атм .

Еще одна особенность этой схемы состоит в том, что буферный газ прокачивается через магнетронную камеру. Скорость течения буферного газа мала по сравнению со скоростью звука и, соответственно, с характерной тепловой скоростью атомов металла или атомов буферного газа. Следовательно, скорость потока буферного газа не оказывает значительного влияния на распространение атомов металла по магнетронной камере; транспорт металлических атомов определяется их диффузией и прилипанием к кластерам. Наоборот, для кластеров скорость потока важна, так как коэффициент диффузии кластеров D_n относительно мал. Скоростью потока u

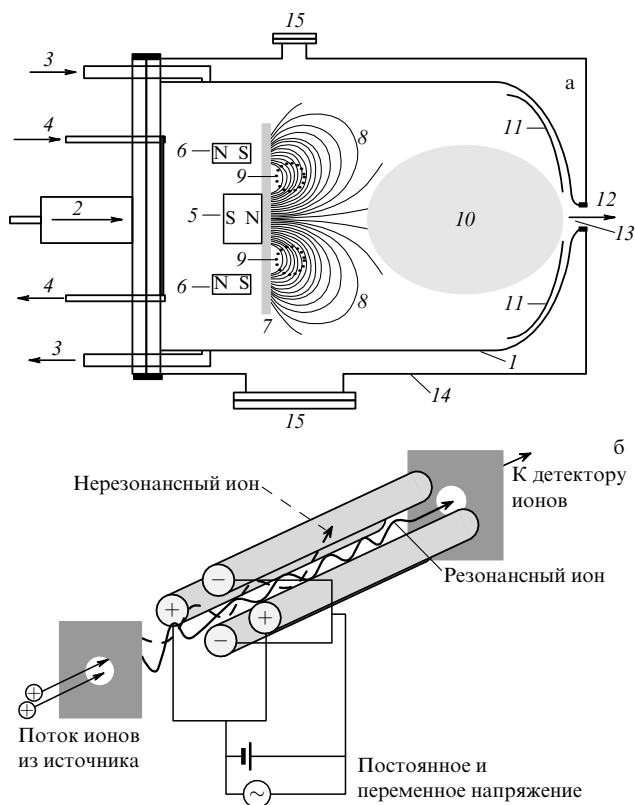


Рис. 4. (а) Схема магнетронной (агрегационной) камеры: 1 — магнетронная камера, 2 — поток буферного газа, 3 — охлаждение камеры жидким азотом, 4 — водяное охлаждение магнетрона, 5 — внутренний цилиндрический магнит, 6 — внешний кольцевой магнит, 7 — катод, 8 — магнитные силовые линии, 9 — кольцо захваченных электронов (трек), 10 — вторичная плазма, 11 — электрод вторичной плазмы, 12 — поток буферного газа с кластерами, 13 — выходное сопло, 14 — вакуумная оболочка, 15 — откачка. (б) Схема действия квадрупольного масс-фильтра [6, 143].

определяется размер области переноса кластеров:

$$\Delta x \sim \frac{D_n}{u}$$

2.3. Экспериментальные аспекты магнетронного разряда

Принципиальная информация о процессах, происходящих в кластерном режиме магнетронного разряда, следует из экспериментальных исследований, основанных на сложной методике диагностики, которая используется в современных экспериментах. Поскольку каждый прибор используется для измерения определенных параметров магнетронной плазмы и кластеров, важных для эксперимента, мы дадим описание измерительных приборов, рассмотрим принципы их работы и возможности для каждого типа измерений.

2.3.1. Магнетронная камера. Основным элементом в рассматриваемых исследованиях является магнетронная камера. Магнетронный разряд зажигается при низком давлении рабочего газа — аргона или азота — находящегося внутри охлаждаемой жидким азотом магнетронной камеры. Вакуумная камера открывается регулируемой диафрагмой. Источник нанокластеров NC200, произведенный компанией Oxford Applied Research, основан на разработках Хаберленда и др. [27 – 34].

Магнетронное распыление происходит в результате горения разряда постоянного тока с использованием металлического катода, материал которого впоследствии служит для образования кластеров. Размер кластера может меняться за счет регулирования нескольких параметров, таких, как мощность разряда и размер апертуры изменяемой диафрагмы, скорость потока разреженного газа и сорт используемого буферного газа, расстояние между магнитом и изменяемой диафрагмой (длина магнетронной камеры), температура внутри камеры. (Схематический вид магнетронной камеры см. на рис. 4.)

Для демонстрации параметров магнетронной камеры дадим описание оборудования, которое используется в Институте физики Университета Грайфсвальда (Германия). Имеются три газовых входа с вакуумными фиттингами. Средний фиттинг служит для ввода буферного газа (Ar); два других газовых входа используются для подачи газа в зону агрегации. Магнетронная камера охлаждается жидким азотом, а для охлаждения магнетрона используется холодная вода. Мишень внутри магнетрона закрыта плоской магнитной системой (система магнитных колец), при этом внутренний магнит расположен несколько выше по отношению к внешнему магниту (рис. 1, 2а). Такое расположение магнитов обеспечивает наиболее эффективную для магнитного удержания электронов геометрию магнитного поля, уменьшает электронные потери и обеспечивает высокий коэффициент распыления.

Расстояние между мишенью и регулируемым соплом может варьироваться с помощью привода-двигателя, установленного на прецизионном шариковом винте. В магнетронной камере из распыленных атомов образуются кластеры. Изменение длины камеры влияет на время жизни атомов и кластеров, что в свою очередь определяет характерный размер кластера. Как было сказано выше, магнетронная камера охлаждается жидким азотом с температурой 77,4 К.

Катод выполнен в виде диска диаметром 5,08 см с максимальной толщиной 5 мм и поддерживается держателем мишени, который является анодом. При достижении достаточного постоянного напряжения зажигается самоподдерживающийся разряд, в котором ионы аргона распыляют катод. Наряду с образованием вторичных электронов, при ионной бомбардировке катода имеют место различные катодные процессы, включающие в себя эмиссию вторичных ионов и нейтральных атомов, эмиссию излучения, отражение ионов, каскады распыления и химические реакции. Кольцевые магниты, находящиеся под катодом, создают магнитное поле, величина которого максимальна между магнитами, где магнитное поле направлено параллельно катоду; в то же время электрическое поле направлено перпендикулярно катоду. Наличие скрещивающихся магнитного и электрического полей приводит к дрейфу электронов вдоль окружностей, лежащих в плоскости, параллельной катоду. В результате возникает область с повышенной концентрацией электронов, притягивающих медленные ионы; эта область характеризуется повышенной проводимостью плазмы. Поэтому ток разряда в большей или меньшей степени проходит через эту область, что создает специфичный круговой трек на катоде [36, 37] из-за повышенной катодной эрозии в сбалансированном режиме горения МР (рис. 2в).

Образовавшись внутри камеры, кластеры движутся в потоке буферного газа по направлению к выходной диафрагме, которая служит выходом в камеру напыления. Кроме того, диафрагма отвечает за поддержание нужного градиента давления между внутренними и наружными частями магнетронной камеры. Размер апертуры диафрагмы может меняться с помощью внешнего роторного привода. Скорость напыления так же, как и давление внутри области агрегации, можно регулировать за счет изменения апертуры диафрагмы. Для регистрации скорости напыления используется осциллятор с кварцевым стабилизатором частоты.

Камера напыления, где кластеры в потоке буферного газа осаждаются на подложку, состоит из выделяющей части, фокусирующей части и держателя подложки, разделенных шторкой. Для анализа и фильтрации заряженных кластеров, движущихся в пучке, используется квадрупольный масс-спектрограф QMF200. Нанокластерный источник NC200 может производить как положительно, так и отрицательно заряженные кластеры. Для управления заряженными кластерами внутри камеры напыления установлены выделяющее и фокусирующее устройства. Выделяющий элемент служит для разделения кластеров в соответствии с их полярностью. Два набора проводящих цилиндров после выделяющего элемента помогают сфокусировать пучок (фокусирующий элемент), а две горизонтальные отклоняющие пластины на выходе из прибора служат эффективным дефлектором кластерного пучка. В целом прибор действует как ускоритель кластеров в соответствии с их полярностью. Используя напряжения различной полярности на выделяющем и фокусирующем элементе, когда отклоняющие пластины заземлены, можно измерить ток кластерных ионов в направлении подложки во время напыления. Ток измеряется при положительном (собираются отрицательно заряженные кластеры) и отрицательном напряжении подложки (собираются положительно заряженные кластеры).

Эффективное разделение кластеров по зарядам также может быть выполнено при использовании определенного напряжения на отклоняющих пластинах. Выходное напряжение падает быстрее, когда на отклоняющие пластины подается отталкивающее напряжение (т.е. для отрицательных кластеров — положительное напряжение на любой из отклоняющих пластин, в то время как другая пластина заземлена), чем когда подается притягивающее напряжение. Между выделяющим элементом и держателем подложки имеется металлическая шторка. Подложка (кремниевая или кварцевая) устанавливается на металлическом держателе, поддерживаемом тремя металлическими стержнями, которые изолированы от корпуса камеры. Напряжение на подложке может регулироваться, что позволяет создавать подходящие условия для напыления кластеров.

2.3.2. Атомная микроскопия. Использование техники атомной микроскопии при напылении кластеров на подложку позволяет определить функцию распределения твердых кластеров по размерам и характер эволюции напыления кластеров в процессе роста пленки. Диагностика наноразмерных частиц может быть выполнена с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) и одновременно с помощью энергорассеивающего рентгеновского анализа (EDAX). Пер-

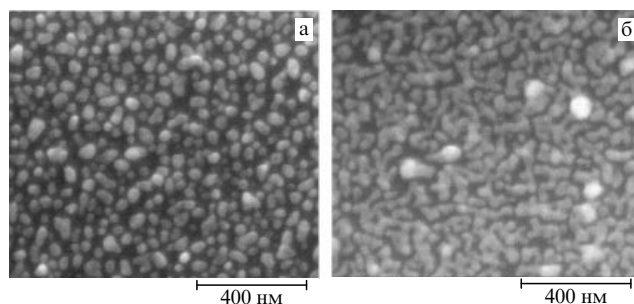


Рис. 5. Изображения в сканирующем электронном микроскопе образцов пленки, образованной нанесением кластеров серебра на кремниевую подложку [35].

вый электронный микроскоп, просвечивающий, был разработан в Германии в 1932 г. [38]. Первый сканирующий электронный микроскоп дебютировал в 1942 г., а первый коммерческий микроскоп этого типа появился в 1965 г. Соответствующие приборы в настоящее время выпускаются многими фирмами (например Netherland Co. FEI). На рисунке 5 даны микроизображения кластеров серебра на кремниевой подложке [39], полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 FEG. Этот снимок показывает характер роста пленки при напылении твердых металлических кластеров на поверхность подложки. На рисунке 5а кластеры — отдельные частицы на поверхности, далее (рис. 5б) часть этих кластеров объединяется. В результате образуется пористая пленка, состоящая из отдельных кластерных доменов.

Функцию распределения твердых кластеров по размерам позволяет определить атомно-силовая микроскопия. Эта техника была предложена в 1986 г. [40] и дает возможность, в отличие от использования туннельного микроскопа, анализировать широкий круг образцов, таких, как проводники, полупроводники, изоляторы, высококоэрцитивные материалы (оксиды, металлы), низкокоэрцитивные материалы (биологические молекулы, полимеры, кластеры, наночастицы) в широком диапазоне разрешений (100 мкм — 1 Å) [41–48].

В атомном силовом микроскопе (АСМ) используется сверхтонкая игла (кантилевер), закрепленная консольно над исследуемой поверхностью, как показано на рис. 6. Между незаряженной иглой и исследуемой поверхностью возникает силовое взаимодействие, основной вклад в которое дают силы отталкивания, вызванные механическим контактом атомов острия кантилевера и образца, силы Ван-дер-Ваальса, а также капиллярные силы, связанные с наличием пленки адсорбата (воды) на поверхности образца. При сканировании баланс сил взаимодействия зонда и образца приводит к изгибу упругой консоли, величина которого обычно измеряется волоконно-оптическим интерферометром Фабри — Перо. Упругая консоль с иглой испытывает изгибы, которые повторяют рельеф поверхности. Смещения иглы регистрируются по изменению расстояния между отражателями интерферометра — поверхностью консоли и торцом датчика интерферометра.

С точки зрения типа и степени взаимодействия с поверхностью режимы работы АСМ можно разделить на контактный, бесконтактный и полуконтактный (режим обстукивания). Контактный метод заключается в

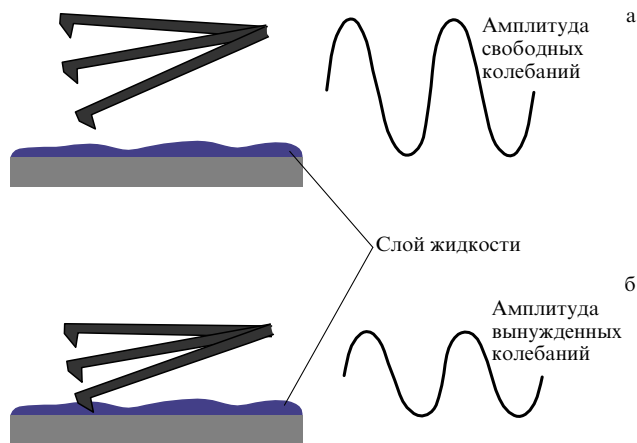


Рис. 6. Режимы работы АСМ: (а) бесконтактный, при котором поддерживается постоянная высота кантилевера над поверхностью образца; (б) полуконтактный (режим обстукивания), в котором острие кантилевера осциллирует на резонансной частоте и постукивает по поверхности образца с малой силой [6].

том, что кантилевер непосредственно касается поверхности образца и по мере сканирования повторяет ее форму. Бесконтактный и полуконтактный режимы характеризуются, как видно из названия, отсутствием контакта кантилевера с поверхностью либо наличием периодического контакта с оказанием небольшого воздействия на поверхность образца. Схемы двух последних режимов даны на рис. 6.

В контактном режиме острие кантилевера при сканировании касается образца, действуя на его поверхность с постоянной силой. Межатомная сила взаимодействия между острием и образцом является отталкивающей. Величина отклонения острия в процессе сканирования изменяется, это отклонение измеряется по сдвигу лазерного сигнала, и его значение возвращается на сканер. Пьезоэлектрический привод, на который установлен сканер, перестраивает свою высоту для поддержания постоянной величины расстояния между острием и поверхностью. Однако в этом режиме при наличии тонкой водяной пленки на поверхности образца капиллярные силы возрастают. Следовательно, большой класс образцов может получать электростатический заряд, что ведет к дополнительному притяжению острия кантилевера к поверхности образца и создает силы трения, которые могут привести к повреждению образца.

В бесконтактном режиме острие кантилевера находится на определенной высоте над образцом. Силы межатомного взаимодействия между образцом и острием являются силами притяжения, однако расстояние между образцом и острием поддерживается постоянным. Кантилевер осциллирует на резонансной частоте, амплитуда и фаза осцилляций измеряются лазерной системой детектирования, и эта информация возвращается на сканер. Сканер регулирует высоту для сохранения постоянной амплитуды. Этот режим работы характеризуется низким разрешением, так как толщина жидкого слоя, загрязняющего поверхность образца, превышает радиус действия ван-дер-ваальсовых сил. Бесконтактный режим обычно используется для визуализации поверхности магнитных образцов.

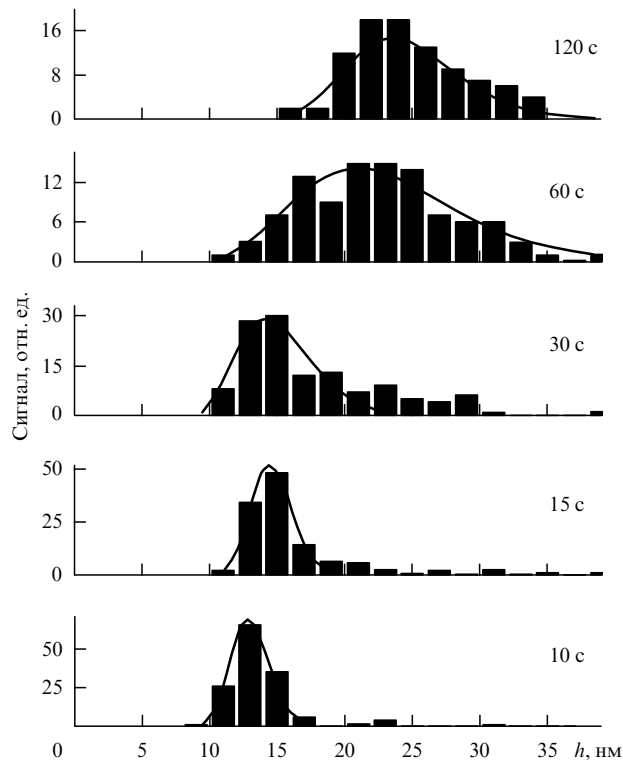


Рис. 7. Анализ толщины пленки титана, образующейся при напылении кластеров титана на кремниевую подложку [35].

В полуконтактном режиме (режиме обстукивания) возбуждаются вынужденные колебания консоли на резонансной частоте (вдали от поверхности образца). При сближении зонда и образца возникновение дополнительного градиента сил их взаимодействия приводит к сдвигу резонансной частоты (изменению эффективной жесткости) и частичному выходу системы из резонанса, что уменьшает амплитуду колебаний. При сканировании АСМ в резонансном режиме система обратной связи поддерживает величину амплитуды колебаний на заданном уровне. В силу высокой чувствительности амплитуды колебаний к среднему значению расстояния между зондом и образцом можно получать информацию о топологии поверхности с достаточно высоким пространственным разрешением. Этот метод полезен для сканирования больших образцов с сильным изменением топологии и используется для визуализации с высоким разрешением топологии образцов, свободно держащихся на подложке. С помощью этого метода решаются проблемы, связанные с трением, силами межмолекулярного притяжения и электростатическими силами. Таким образом, режим обстукивания удобен как для мягких (биомолекулы, полимеры), так и для твердых образцов (кремниевые пластины). На рисунке 7 представлен пример анализа толщины пленки, образуемой кластерами Ti на подложке Si(100). Измерения проводились с использованием АСМ в режиме обстукивания (полуконтактном режиме).

При измерении ширины несферических кластеров применение атомно-силовой микроскопии ведет к ошибке, возникающей в результате взаимодействия острия с несферической (сплюсненной) структурой на поверхности. В этом случае измеренная ширина W_{meas}

равна

$$W_{\text{meas}} = W + 2d, \quad (2.6)$$

где W — действительная (реальная) ширина, d — радиус острия. Чтобы определить реальную ширину, выполняются калибровочные измерения со сферическими наночастицами известного радиуса и золотыми коллоидными частицами с характерным размером 4–5 нм.

2.3.3. Рентгеновские методы исследований тонких пленок.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), известная так же, как электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA), была разработана в шестидесятых годах [49] и является основой мощного и эффективного метода анализа поверхности. Метод XPS заключается в облучении образца моноэнергетическими мягкими рентгеновскими лучами и последующем анализе энергии эмитированных электронов. Обычно используются линии рентгеновского излучения Mg K α (1253,6 эВ) или Al K α (1486,6 эВ) (табл. 1). Взаимодействие рентгеновских фотонов с атомами поверхности образца приводит к эмиссии электронов. Эмитированные электроны направляются на детектор, расположенный за полусферической зеркальной системой, где измеряется энергия электронов. Характерный результат применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлен на рис. 8, где дан спектр титановых кластеров, нанесенных на кремниевую подложку. Как видно, через 30 мин поверхность меняет свой химический состав.

Таблица 1. Энергия и ширина линий Mg и Al рентгеновских источников

Рентгеновская линия	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
Mg K α	1253,6	0,70
Al K α	1486,6	0,85

Поскольку каждый элемент имеет специфический набор энергий связи, метод XPS может быть использован для идентификации и определения химического состава и концентрации элементов на поверхности образца. Изменение энергии связи или химического сдвига определяется разностью химических потенциалов и поляризуемостью смесей. Эти химические сдвиги могут быть использованы для идентификации химического состояния анализируемых материалов.

Идеальный фотонный источник должен быть достаточно мощным, чтобы удовлетворительно разрешать близкорасположенные уровни ядра, а его интенсивность должна быть достаточной для производства электронного пучка, который можно детектировать. Он также должен иметь узкую спектральную линию, быть простым в использовании и монтаже. В таблице 1 представлены параметры магниевого и алюминиевого источников. Ширина XPS пика на полувысоте зависит от нескольких факторов, но основной вклад дает ширина рентгеновской линии.

В исследованиях поверхности отсчет энергии идет от уровня Ферми (E_F) образца, при этом образец электрически соединен со спектрометром; таким образом, их уровни Ферми совпадают. Кинетическая энергия эмитированных фотоэлектронов (E_{kin}) дается следующей зави-

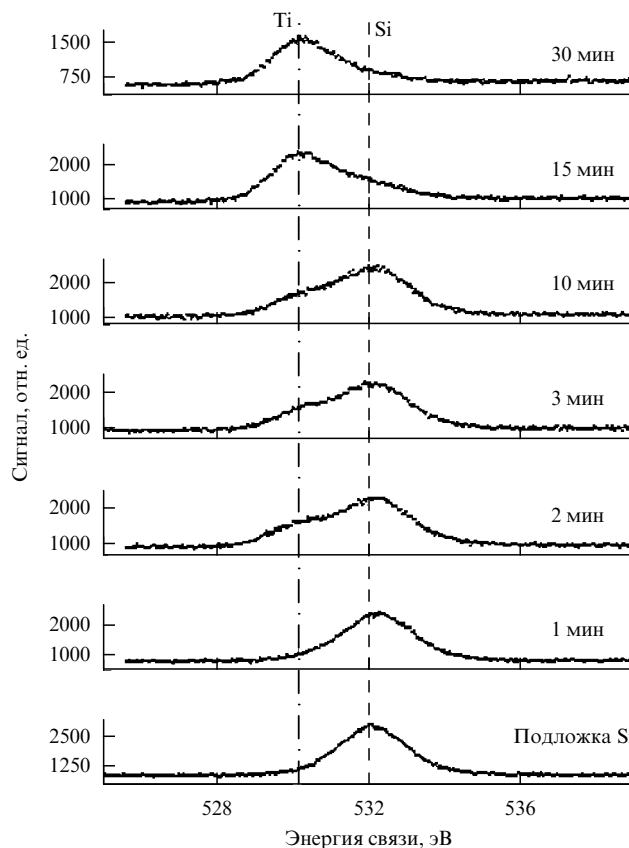


Рис. 8. Рентгеновский фотоэлектронный спектр кластеров титана, нанесенных на кремниевую подложку при различных временах экспозиции [35].

симостью:

$$E_{\text{kin}} = hv - E_b - \Phi_{\text{sp}}, \quad (2.7)$$

где hv — энергия фотонов, E_b — энергия связи для атомной орбиты, на которой находился эмитированный электрон, а Φ_{sp} — аппаратная функция спектрометра. Энергия связи может быть определена как разность энергий для начального и конечного состояний атома. Поскольку имеются различные конечные состояния иона для каждого атома, то и эмитированные электроны имеют соответствующие различные значения кинетической энергии.

Измерение коэффициента отражения рентгеновских лучей вблизи критического угла полного отражения позволяет точно определить толщину, плотность напыленной пленки, неровности границы раздела независимо от структуры кристалла [50–55]. Метод рефлектометрии рентгеновских лучей, падающих на поверхность под малыми углами (GIXR) [56–59], одинаково хорошо применим для исследования кристаллических, поликристаллических и аморфных материалов; единственное требование к образцам — достаточная плоскопараллельность. Принципиальная схема таких измерений показана на рис. 9а. В случае, когда тонкая пленка находится на подложке, возникает структурная интерференция между пучком, отраженным от подложки, и пучком, отраженным от границы раздела пленка–среда. В результате структурной интерференции возни-

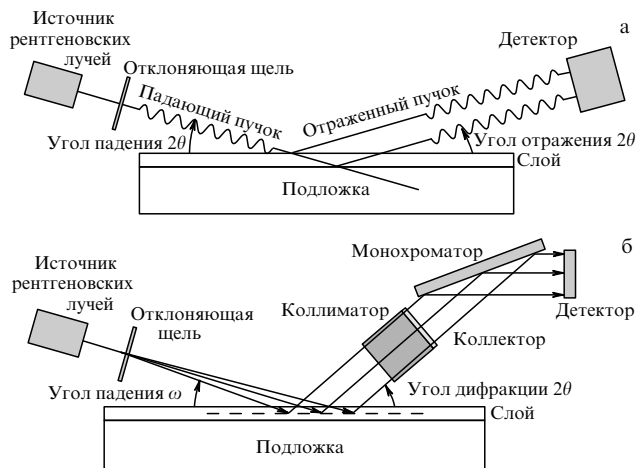


Рис. 9. Схемы методов (а) рефлектометрии (GIXR) и (б) дифрактометрии (GIXD) рентгеновских лучей, падающих на поверхность под малыми углами [6].

кает набор максимумов интенсивности, угловое распределение которых является характеристикой толщины образца.

Рассмотрим принцип действия установки для рентгеновской рефлектометрии, которая используется в Институте физики Университета Грайфсвальда (Германия) [6] — Seifert XRD3003TT с медным анодом (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). В экспериментах по измерению отражательной способности отклонение $\delta = n - 1$ показателя преломления n линейно зависит от некоторой материальной константы, которая, в свою очередь, напрямую связана со свойствами составляющих этот материал молекул. Для рентгеновских лучей такой материальной константой является плотность электронов ρ . Отклонение описывается выражением

$$\delta = \rho r_0 \frac{\lambda^2}{2\pi}, \quad (2.8)$$

где r_0 — радиус Томсона. В соответствии с (2.8) стандартное отклонение для показателя преломления n составляет порядка 10^{-5} . Малость этого значения позволяет описывать отражательную способность как френелевскую отражательную способность R_F бесконечно резкой границы раздела, модулированную интерференционными эффектами тонкого слоя поверхности. Тогда оба критических угла полного внешнего отражения $\alpha_{cr} = \sqrt{2\delta}$ могут быть найдены с использованием кинематической аппроксимации отражательной способности

$$\frac{R}{R_F} = \left| \frac{1}{\rho_{sub}} \int \rho'(z) \exp(-iQ_z z) dz \right|^2. \quad (2.9)$$

Здесь ρ_{sub} — плотность электронов подложки, $\rho'(z)$ — градиент плотности электронов, Q_z — волновой вектор перехода, z — направление нормали к поверхности. Концентрация электронов в каждом из профилей может быть подсчитана путем непрямого преобразования Фурье основной формулы (2.9) [60, 61]. Тогда для определения молекулярных параметров может быть использован строгий матричный формализм.

При обработке экспериментальных данных удобно разделить всю анализируемую поверхность на ряд однородных слоев. В рамках этой модели измерения позволяют определить распределение электронной плотности по толщине [62]. В любом случае точность измерения отражательной способности связана с угловой расходимостью спектрометра. Профили плотности электронов, полученные этим способом, соответствуют, с учетом погрешности, профилям, полученным с помощью непрямого преобразования Фурье. Корреляционный анализ может дать более полную информацию о распределении электронов в поверхностном слое. Обычно процессы релаксации изменяют это распределение, поскольку характерное время протекания таких процессов составляет приблизительно 30 мин; измерения отражательной способности, как правило, занимают около 8 часов.

Наряду с методом рефлектометрии используется метод дифрактометрии рентгеновских лучей, падающих на поверхность под малыми углами (GIXD) [63–67], который позволяет получать информацию о химическом составе поверхности. Следовательно, измерения, основанные на бифуркации рентгеновских лучей, являются универсальными неразрушающими методами, позволяющими получать детальную информацию о химическом составе и кристаллической структуре природных и искусственных образцов [68–79]. Кристаллическая решетка — это правильное трехмерное распределение (кубическое, ромбовидное и т.д.) атомов в пространстве. Атомы расположены так, что они образуют набор параллельных плоскостей на расстоянии d друг от друга, которое определяется природой материала. Для любого кристалла существует множество таких плоскостей с различными ориентациями, каждая со своим характерным значением межплоскостного расстояния d .

При падении на кристалл монохроматического пучка рентгеновских лучей с длиной волны λ под углом θ дифракция происходит только в том случае, когда расстояние, пройденное лучами, отраженными от двух последовательных плоскостей, различается на полное число длин волн n . В поликристаллических материалах при изменении угла падения θ закон Брэгга выполняется при различных значениях d . Каждому углу θ соответствует определенная интенсивность пика дифракции излучения; эта зависимость представляет собой дифрактограмму, характеризующую образец. В случае смеси образцов в различных фазах результирующая дифрактограмма формируется наложением индивидуальных дифрактограмм. Общая схема таких измерений представлена на рис. 9б.

Рентгеновские лучи, в основном, взаимодействуют с электронами внутри атомов; поэтому в экспериментах по дифракции упруго рассеянные рентгеновские лучи несут информацию об электронном распределении в образце. Волны, дифрагированные от различных атомов, могут интерферировать между собой. Если атомы, как в кристаллах, выстроены периодически, то дифрагированные волны будут формировать резкие интерференционные максимумы (пики) с той же симметрией, с которой распределены атомы. Следовательно, обработка дифрактограмм позволяет получать информацию о распределении атомов в образцах.

Пики на рентгеновских дифрактограммах непосредственно связаны с межатомными расстояниями. Рас-

смотрим взаимодействие падающего пучка рентгеновских лучей с атомами, расположенными периодическим образом. Атомы, представленные как твердые сферы, формируют различные наборы плоскостей в кристалле. Для данного набора кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d условие максимума дифракции отвечает закону Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.10)$$

Здесь λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол рассеяния, а n — целое число — порядок дифракционного пика.

Наблюдение дифракции рентгеновских лучей в тонких пленках обычно затруднено слабой интенсивностью дифракции из-за малого размера области дифракции. Такие поликристаллические пленки могут быть изучены в случае сильной брэгговской асимметрии, так как объем области дифракции можно увеличить путем уменьшения угла падения пучка рентгеновских лучей [80]. Для измерений методом рентгеновской дифрактометрии можно использовать, например, дифрактометр Siemens D5000, оснащенный оборудованием для анализа тонких пленок. Диапазон углов, в котором проводятся измерения, составляет от $0,4^\circ/2\theta$ до $3,0^\circ/2\theta$, шаг изменения угла равен $0,01^\circ/2\theta$, время измерения на каждом шаге равно 30 с. Другой дифрактометр XRD3000 (Seifert) оборудован специальной параллельной пучковой оптикой для измерений малоугловой дифракции рентгеновских лучей. Встроенная высокотемпературная камера (Bühler HDK2.4) позволяет проводить дифрактометрические измерения при температуре вплоть до 1000°C .

Межплоскостные расстояния определяются по расположению пиков дифракции, а размер кластеров рассчитывается по интегральной ширине пиков. Более полная информация по различным методам рентгеновской спектроскопии, а также сравнение методов друг с другом содержится в [80].

2.3.4. Видимая, УФ и ИК спектроскопия. Различные стандартные методы спектроскопии [81–84] находят применения в экспериментах с кластерами и кластерной плазмой. Абсорбционная спектроскопия основана на поглощении монохроматического (лазерного) излучения. Если обозначить через I_0 интенсивность падающего монохроматического излучения, а толщину образца, через который это излучение проходит, через l , то интенсивность излучения после прохождения образца дается следующим выражением:

$$I = I_0 \exp(-kl), \quad (2.11)$$

где k — коэффициент поглощения образца.

Спектр поглощения молекул содержит ряд полос поглощения, в соответствии со структурными группами в молекулах. Например поглощение в УФ диапазоне спектра для карбонильной группы ацетона такое же, как и поглощение для карбонильной группы дэтилкетона. В частности, в цикле работ, на котором мы основываемся, выполненном в Институте физики Университета Грайфсвальда (Германия), для спектральной диагностики в УФ и видимом диапазоне был использован спектрометр Lambda 900 (Perkin-Elmer). Измерение мнимой части

показателя преломления дает возможность восстановить спектр поглощения атомной системы. В этом методе пучок света в видимом или УФ диапазоне разделяется по длинам волн с использованием призмы или дифракционной решетки. Каждый полученный монохроматический пучок, в свою очередь, расщепляется полупрозрачным зеркалом на два одинаковых по интенсивности пучка. Один пучок проходит через образец и впоследствии анализируется. Другой пучок (опорный) проходит через образец с известным показателем поглощения. Интенсивности этих пучков после прохождения соответствующих образцов измеряются электронными детекторами и сравниваются между собой. Спектрометр автоматически сканирует все длины волн в используемом диапазоне. Обычно рабочий УФ диапазон лежит в пределах длин волн 200–400 нм, а рабочий видимый диапазон 400–800 нм. В частности, характерный спектр поглощения коллоидных наночастиц серебра со средним размером 15 нм (наночастицы коллоидного раствора серебра, осажденные на кварцевую подложку) имеет максимум, соответствующий длине волны примерно 400 нм.

Абсорбционная спектроскопия с использованием перестраиваемых лазерных диодов (TDLAS) — это метод измерения плотности типичных примесей (метан, пары воды и др.) в газовых смесях. Кроме того, метод TDLAS используется в широком спектральном диапазоне, например в ИК диапазоне 3–20 мкм для измерения концентрации свободных радикалов, переходных молекул и стабильных продуктов в основных электронных состояниях. Эта же методика может быть использована для измерения температуры нейтрального газа [85] и для получения данных по процессам диссоциации молекулярной низкотемпературной плазмы [85–91]. Преимущество этой техники измерения плотности состоит в достижении малого предела измерений. Наряду с плотностью этот метод позволяет определять температуру, давление, скорость молекул и массовую скорость рассматриваемого газа. Чаще всего в диагностике плазмы метод TDLAS применяется для измерения плотности метастабильных атомов или температуры нейтральных атомов и идентификации небольших количеств различных примесей в плазме. Метод позволяет также связать плотность метастабильных атомов с парциальным давлением основного газа в различных типах газовых смесей и плазмы. Основным преимуществом этого метода по сравнению с методами, основанными на измерении эмиссии в оптическом диапазоне, является возможность получения сильных линий с малой шириной по сравнению с доплеровской, так что ширина линий в оптическом диапазоне порядка естественной ширины спектральных линий и составляет примерно 1 МГц.

Основу оборудования для измерений методом TDLAS составляют полупроводниковый диодный лазер, использующийся как источник излучения, оптическая система формирования и фокусировки пучка, собирающая оптика и детектор. Длина волны излучения диодного лазера настраивается на определенную линию поглощения примеси в газе. Это приводит к снижению интенсивности сигнала, измеряемого фотодиодом, и позволяет определить параметры газа.

В качестве источника излучения используются различные диодные лазеры в зависимости от сферы при-

менения и требуемой ширины диапазона перестройки длин волн. В частности, лазер на гетероструктурах InGaAsP/InP обеспечивает работу в диапазоне длин волн 0,9–1,6 мкм, а лазер на основе InGaAsP/InAsP — в диапазоне от 1,6 до 2,2 мкм и т.д. Настройка лазеров производится или регулировкой рабочей температуры, или изменением плотности инжектируемого в активную среду тока. В то время как изменение температуры позволяет регулировать ширину линии с разрешением $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, причем это значение ограничено малой частотой настройки (порядка нескольких герц, что связано с тепловой инерцией системы), регулировка плотности инжектируемого в активную среду тока обеспечивает частоту настройки порядка 10 ГГц; однако в этом случае возникает ограничение, связанное с малостью диапазона ($\sim 1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$), где эта настройка может быть произведена. Характерная ширина линии лазера составляет порядка 10^{-3} см^{-1} или менее.

Основная концепция метода TDLAS достаточно проста. Базисная точка этого метода — возможность выбора одиночной линии в спектре поглощения, которая соответствует интересующей примеси. Длина волны лазера настраивается на эту линию поглощения, и измеряется интенсивность излучения, прошедшего через образец. Указанная интенсивность выражается через плотность атомов примеси согласно закону Бугера–Ламберта–Бера (2.11), который связывает интенсивность прошедшего через образец излучения $I(\nu)$ для данной частоты ν с пройденным расстоянием L соотношением

$$I(\nu) = I(\nu_0) \exp[-\alpha(\nu)L], \quad (2.12)$$

где частота ν_0 соответствует центру линии, $I(\nu_0)$ — интенсивность падающего излучения, $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N = S(T)\phi(\nu - \nu_0)$ — оптическая плотность среды, $\sigma(\nu)$ — сечение поглощения поглощающей примеси, N — плотность атомов примеси, $S(T)$ — интенсивность линии поглощающей примеси при температуре T , $\phi(\nu - \nu_0)$ — функция распределения по частотам для данной линии поглощения.

Для определения температуры T поглощающей примеси существуют разные способы, которые позволяют измерять одновременно и другие параметры, предполагая, что интенсивность линии поглощения $S(T)$ является функцией только температуры. Тогда удобно сравнить интенсивности двух различных линий поглощения одной и той же примеси, быстро сканируя весь спектр поглощения. Очевидно, что отношение интенсивностей поглощения этих линий является функцией только температуры:

$$R = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)_T = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)_{T_0} \exp\left[-hc(E_1 - E_2)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad (2.13)$$

где T_0 — некоторая температура, при которой значение интенсивности линии известно, $\Delta E = E_1 - E_2$ — разность энергий между нижними энергетическими уровнями, участвующими в переходах для рассматриваемых линий.

Другой способ измерения температуры основан на измерениях доплеровской ширины линии примеси при данной температуре, которая определяется фор-

мулой

$$\text{FWHM}(\Delta\nu_D) = \nu_0 \sqrt{\frac{8T \ln 2}{mc^2}} = 7,1623 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (2.14)$$

где m — масса молекулы смеси, M — молекулярный вес в единицах г моль $^{-1}$, если температура T выражена в кельвинах. Этот метод справедлив при низких давлениях газа (порядка нескольких миллибар), что выполняется в магнетронной плазме. При более высоких давлениях (порядка десятков миллибар и выше) уширение спектральных линий определяется столкновительными процессами и приближение (2.14) неверно. Полную характеристику методов абсорбционной спектроскопии, применяемых для диагностики низкотемпературной плазмы различного рода, можно найти в [92].

2.3.5. Диагностика заряженных частиц в плазме. Магнетронная плазма достаточно разрежена, что позволяет использовать стандартные зонды Ленгмюра для измерения плотности электронов, их температуры и электрического потенциала (электрического напряжения) плазмы. Ленгмюровский зонд — это проводящий электрод с малым размером по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов в буферном газе. Зонд Ленгмюра позволяет определять функции распределения электронов по энергиям в плазме путем измерения зависимости зондового тока от напряжения на зонде.

Измерения электрическими зондами относятся к старейшим и наиболее часто используемым методам диагностики разреженной низкотемпературной плазмы. Метод, первоначально разработанный в двадцатых годах XX века Ленгмюром и его сотрудниками [93], стал предметом дальнейших модификаций и доработок для расширения его применимости при более общих условиях [94–96].

Среди различных способов детектирования и диагностики плазмы метод зондовой диагностики, возможно, самый простой. В этом случае проводник вводится в плазму и ток через него измеряется при изменяемом напряжении. Однако к проводнику предъявляются жесткие требования: с одной стороны, он не должен вносить возмущений в плазму, а с другой — не должен разрушаться под воздействием плазмы. К сожалению, интерпретация вольт-амперных характеристик может быть неоднозначной и требует специального анализа. Тем не менее существует ряд версий зондовых диагностик, использующих разнообразные виды зондов, таких, как излучающие, двойные, емкостные, осцилляционные зонды, зонды в движущейся плазме или плазме высокого давления и магнитные зонды. В настоящее время наиболее широко зондовые методы диагностики распространены в полупроводниковой промышленности, где высокочастотные источники или источники постоянного тока используются для получения плазмы для травления и изготовления пленок. Для анализа такой частично ионизованной плазмы требуется специальная методика конструирования зондов. На рисунке 10 [151] представлен пример зондовых измерений, где плотность электронов и их средняя энергия даны как функции мощности магнетронного разряда для алюминиевой магнетронной плазмы вдали от катода, где магнитное поле отсутствует.

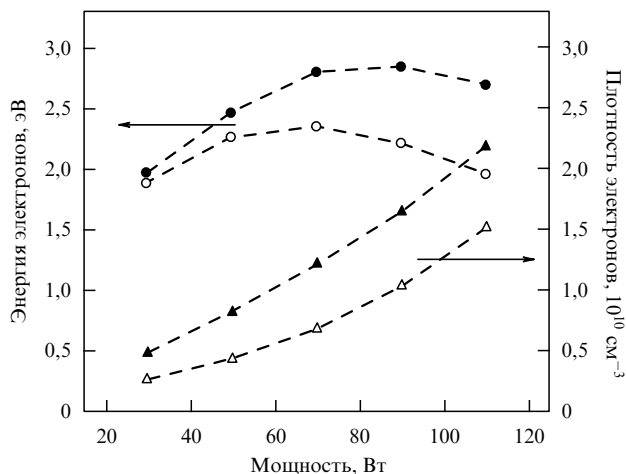


Рис. 10. Плотность и средняя энергия электронов как функции мощности магнетронного разряда для титановой магнетронной плазмы при давлении аргона 0,7 Па и расстоянии от катода 8,8 см. Открытые символы — сбалансированный режим МР, залитые — несбалансированный [151].

В ряде технологических применений низкотемпературной плазмы, например при магнетронном распылении, магнитное поле используется для удержания плазмы и увеличения скорости травления или роста пленки. Магнитное поле в таких системах может быть как неоднородным (обычно создаваемое постоянными магнитами, плоский несбалансированный МР), так и однородным (создаваемое кольцами с небольшой напряженностью магнитного поля). При использовании в таких системах ленгмюровских зондов встает вопрос о лимитирующем параметре $\beta = H/p$, где H — напряженность магнитного поля, p — давление газа. Анализ данных зондовых измерений [96] позволяет выделить четыре различных случая, характеризующихся разными значениями параметра β . Если $\beta \ll 1$, т.е. величина H мала, то влиянием магнитного поля можно пренебречь. Если $\beta \approx 1$, то можно использовать те же формулы, что и в отсутствие магнитного поля, с использованием соответствующей поправки. В случае $\beta > 1$ указанный метод обработки экспериментальных данных может быть использован только для качественного анализа. Если $\beta \gg 1$, т.е. напряженность магнитного поля H велика, то зондовые вольт-амперные характеристики могут быть обработаны с учетом замагниченности плазмы. Особого внимания заслуживает случай сильного магнитного поля при большом отрицательном напряжении зонда по отношению к плазме, когда ток электронов на зонд определяется их диффузией в магнитном поле [97, 98]. Проблемы, связанные с разнообразными применениями ленгмюровских зондов, являются предметом обсуждения в [99], а анализ различных аспектов влияния магнитного поля на зондовые измерения выполнен в ряде работ, например в [100–105]. В частности, зондовые измерения для магнетронного разряда с цилиндрическим катодом обсуждаются в [106, 107].

Масс-спектрометрический метод, состоящий в раздельном измерении токов для ионов с разным отношением заряда к массе, позволяет решать ряд задач диагностики плазмы и газа, включая распределение атомных частиц газовой смеси по массам, определение изотопного состава смеси, определение плотности ком-

понент в смеси, изучение фундаментальных аспектов химии ионов и нейтралов в вакууме, определение структуры и других физических, химических и даже биологических свойств смесей.

Масс-спектрометр — прибор, используемый в масс-спектрометрии для получения спектра ионов при определении состава образца, — состоит из трех основных частей: ионного источника, масс-анализатора и детектора. Ионный источник служит для ионизации атомов образца, которые впоследствии анализируются масс-фильтром, где полученные ионы движутся в электромагнитном поле специальной конфигурации. По тому, как производится ионизация атомов образца, можно определить, с какими видами образцов может работать данный масс-спектрометр; например, для газов и пара используются ионизация электронным ударом и химическая ионизация. В источниках ионов, работающих по принципу химической ионизации, ионизация осуществляется в результате химических ион-молекулярных реакций в процессе столкновений. К другим, часто используемым методам ионизации относятся бомбардировка быстрыми атомами, термическая ионизация, химическая ионизация при атмосферном давлении, вторично-ионная масс-спектрометрия и т.д.

Масс-спектрометры разделяют ионы согласно отношению их массы к заряду в соответствии с уравнением динамики заряженных частиц в электрическом и магнитном поле

$$\frac{m}{q} a = \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{vH}], \quad (2.15)$$

где m — масса иона, a — ускорение, q — заряд иона, \mathbf{E} — напряженность электрического поля, $[\mathbf{vH}]$ — векторное произведение скорости иона на напряженность магнитного поля. Вместе с граничными условиями уравнение (2.15) полностью определяет движение частицы в пространстве и времени и, следовательно, составляет основу теории масс-спектрологии. Это уравнение непосредственно показывает, что две частицы с одинаковым отношением массы к заряду ведут себя одинаково.

Существуют разновидности масс-спектрометров, однако все они могут быть отнесены к двум большим группам: статические анализаторы и динамические анализаторы. Как следует из названия, в первой группе используются статические магнитные и электрические поля, а в другой — динамические. Масс-спектрометры, использующие динамические поля, являются более точными и имеют лучшее разрешение; разделение по массам осуществляется на основе временной зависимости электромагнитного поля. Существуют разные типы таких масс-спектрометров [108], например, времяпролетные, омега-троны, высокочастотные и квадрупольные спектрометры. Несмотря на то, что в различных видах масс-спектрометров используются поля различного характера, работа всех типов приборов описывается уравнением (2.15). Ниже мы обсудим квадрупольный масс-спектрометр, который используется для анализа параметров и процессов в низкотемпературной плазме. Квадрупольный масс-спектрометр был изобретен в 1953 г. [108], ему посвящен ряд обзоров [109–112]. Отметим, что широкое распространение масс-спектрометров именно этого типа связано с его малыми размерами, большими возможностями, удобством монтажа и простотой использования.

В частности, для анализа и фильтрации заряженных кластеров используется квадрупольный масс-фильтр QMF200. Конструктивно ядром этого прибора являются четыре проводящих стержня (рис. 4б) и детектор, которым измеряется ток кластерных ионов. Противоположные стержни электрически соединены друг с другом. На одну пару стержней подается положительное напряжение, имеющее постоянную (U) и переменную (с частотой f) составляющую ($U + V \cos 2\pi ft$); отрицательное напряжение ($-U - V \cos 2\pi ft$) подается на другую пару. Кластерные ионы движутся вдоль оси квадруполя и осциллируют под действием переменного электрического поля. Движение ионов внутри квадруполя описывается уравнением Матье [113]. Кластеры разделяются в соответствии с отношением массы к заряду. Таким образом, только ионы с определенным отношением массы к заряду попадут на детектор, остальные же ионы будут погибать на стержнях и стенках камеры квадруполя. Управляющими параметрами такого процесса являются U , V и f .

Масса M попадающих на детектор кластеров прямо пропорциональна амплитуде переменного напряжения V (выраженного в В) и обратно пропорциональна квадрату частоты f (выраженной в кГц) [114], в соответствии с формулой

$$M = 7 \times 10^7 \left(\frac{kV}{f^2 d^2} \right), \quad (2.16)$$

где d — диаметр электродов, k — поправочный коэффициент. Изменяя амплитуду переменного поля V и контролируя при этом значение ионного тока на выходе из квадруполя, получаем на выходе из анализатора масс-спектр кластерного пучка. Отношение U/V (разрешение) должно поддерживаться постоянным на протяжении всего опыта. Частота напряжения, подаваемого на электроды, определяет диапазон масс, по которому проводится сканирование, а ширина диапазона масс кластерных ионов, проходящих через фильтр, зависит от отношения U/V . Соотношение, определяющее диапазон масс кластерных ионов, проходящих через анализатор, может быть получено из решения уравнения Матье для траектории частицы, движущейся вдоль оси квадруполя. Теоретическое разрешение квадрупольного масс-фильтра дается следующим выражением:

$$\frac{\Delta M}{M} = 7,936 \left(0,16784 - \frac{U}{V} \right). \quad (2.17)$$

Приведем конкретные параметры квадрупольного масс-спектрометра, используемого в Институте физики Университета Грайфсвальда [6]. Заземленные вход и выход апертуры защищают кластерный пучок от концевых влияний электродов квадруполя, а также помогают ограничить пучок. Изолированная апертурная рамка используется для контроля прошедших кластерных ионов. На эту рамку подается напряжение величиной ± 9 В для извлечения большего числа кластерных ионов при измерении размеров кластеров. Управляющие электроды, установленные за фильтром, могут быть использованы для выделения прошедших масс-фильтр кластерных ионов из пучка нейтрально заряженных кластеров. Электроды квадруполя имеют диаметр 25,4 мм и длину

25 см. Диапазон подаваемого напряжения составляет 1–250 В, частотный диапазон равен 3–100 кГц. Эти параметры позволяют измерять и анализировать частицы с размерами от ~ 30 до $\sim 3 \times 10^6$ а.е.м. Обычно достижимое разрешение, с которым измеряется размер кластера, составляет $\sim 2\%$. В работе масс-фильтра QMF200 существуют один режим настройки и два рабочих режима. В сканирующем режиме амплитуда переменного напряжения V (и соответственно масса кластеров) изменяется, и контролируется значение ионного тока на детекторе. При выполнении этих операций отношение U/V поддерживается постоянным, а значение U изменяется автоматически, что дает возможность получения масс-спектра пучка кластеров. В режиме фильтрации выбирается определенное значение V (а следовательно, и массы кластеров), а разрешение U/V может регулироваться; это позволяет выделить из пучка кластеры определенной массы.

Метод масс-спектропии позволяет определить функцию распределения заряженных кластеров по размерам. Эти измерения могут быть выполнены также с использованием атомно-силовой микроскопии, как было описано в разделе 2.3.2. На рисунке 11 представлено сравнение полученных разными методами данных по распределению кластеров по размерам. Кластеры определенного размера были выделены фильтром, после чего анализировались и квадрупольным масс-фильтром, и методами атомно-силовой микроскопии после нанесения на подложку.

Конечным элементом масс-спектрометра является детектор, с помощью которого регистрируется индуцированный заряд или произведенный ток, когда ионы проходят рядом или попадают на поверхность детектора. При сканировании сигнал детектора соотносится с определенным отношением массы к заряду m/Z , при котором этот сигнал произведен, что в свою очередь позволяет получать масс-спектр, т.е. информацию о том, сколько ионов с данным m/Z присутствует в пучке. Для увеличения интенсивности сигнала детектора используются различные типы электронных умножителей, например, цилиндр Фарадея. Поскольку число ионов, покидающих масс-анализатор в данный момент времени, мало, то для получения сигнала достаточной интенсивности требуется значительное усиление. В

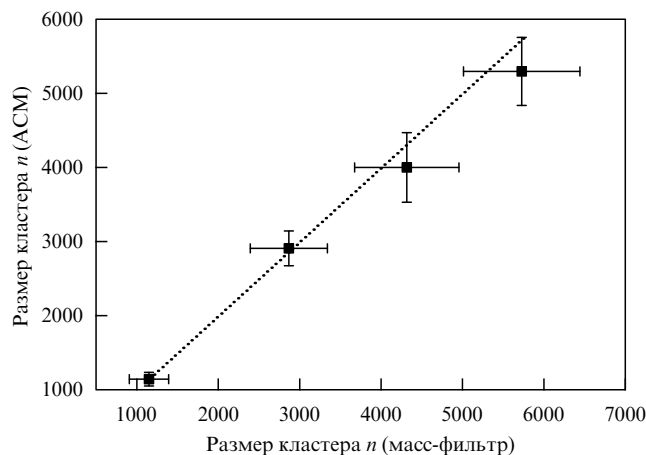


Рис. 11. Сравнение размеров кластеров серебра, полученных с помощью масс-спектрометрии и атомно-силовой микроскопии [235].

современных установках в качестве детекторов обычно используются микроканальные пластины. Детектор, работающий на ионно-циклотронном резонансе на основе преобразования Фурье, состоит из пары металлических пластин внутри масс-анализатора, на которые ионы не попадают, а только проходят рядом; при этом постоянного тока не возникает, но возникает слабый переменный ток изображения, протекающий в цепи между пластинами.

3. Процессы в магнетронной плазме с участием атомов металла

3.1. Эмиссия быстрых атомов металла в результате ионной бомбардировки катода

Важными особенностями магнетронного разряда являются образование быстрых атомов металла в результате бомбардировки катода ионами разряда и процесс образования вторичных электронов и ионов, которые обеспечивают самоподдерживающийся разряд. Рассмотрим различные аспекты процесса распыления материала катода под воздействием ионов разряда. Таблица 2 дает представление о вероятности образования атома на один падающий ион (коэффициент распыления) в соответствии с вычислениями на основе программы SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [117, 118], а также с результатами измерений [115, 116] (в скобках). Кроме того, в таблице дается относительная энергия η , которая идет на образование распыленных атомов. Видно, что коэффициент распыления S (число распыленных атомов на один падающий ион) и средняя энергия выбитых атомов E_a возрастают с увеличением напряжения разряда U .

Коэффициент распыления имеет значение порядка единицы, и в диапазоне характерных энергий ионов между 200 и 600 эВ примерно пропорционален энергии ионов [123]. Коэффициент распыления зависит от вида падающего иона и материала катода [124, 125]. Освобожденные атомы движутся, в основном, от катода, и диапазон углов, под которыми направлены их скорости по отношению к нормали к поверхности катода, узок. Чем выше энергия налетающего иона, тем меньше характерный угол, образованный вектором скорости высвобожденного атома и нормалью к поверхности катода. На рисунке 12 представлены угловые распре-

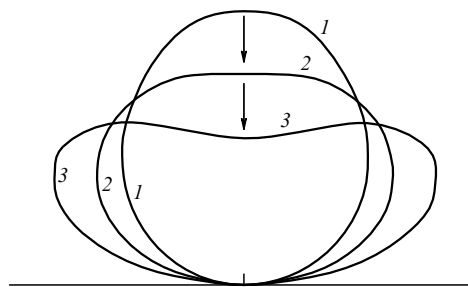


Рис. 12. Угловое распределение образующихся при распылении катода атомов при энергиях ионов 5 кэВ (1), 300 (2) и 100 (3) эВ.

ления распыленных атомов для различных энергий ионов [126, 127].

Если энергия налетающего иона значительно превосходит энергию связи освобождающихся атомов поверхности, можно найти $f(\varepsilon)$ — функцию распределения по энергиям атомов, образовавшихся в результате парных столкновений между налетающим ионом и связанным атомом [128]. В рамках модели упругого ион-атомного рассеяния можно использовать различные предположения, касающиеся взаимодействия образовавшихся атомов с окружением [124, 125, 128, 129]. Удобно использовать следующую функцию распределения [129], которая возрастает с ростом энергии ионов:

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = C \left(1 - \sqrt{\frac{E_{\text{bn}} + \varepsilon}{\gamma E_i}} \right) \frac{\varepsilon d\varepsilon}{(E_{\text{bn}} + \varepsilon)^3}, \quad \gamma = \frac{4m_i m_a}{(m_i + m_a)^2}.$$

Здесь C — нормировочная константа, m_i и m_a — ионная и атомная масса соответственно, E_{bn} — энергия связи связанного атома на твердой поверхности, E_i — средняя энергия ионов, которая связана с напряжением магнетронного разряда U следующим соотношением [22]:

$$E_i = 0,733U. \quad (3.1)$$

Для анализа процессов взаимодействия ионов с поверхностью была использована программа SRIM [117, 118]. Это группа программ для анализа взаимодействия различных ионов с веществом в широком диапазоне энергий ионов на основе модели парных столкновений, предполагающей случайную структуру мишени (бесструктурная мишень), т.е. каждый последующий

Таблица 2. Коэффициент распыления металлического катода при бомбардировке ионами аргона

Материал катода	S , атомов на ион		E_a , эВ		$\eta = S(E_a/E_i)$	
	$U = 300$ В	$U = 500$ В	$U = 300$ В	$U = 500$ В	$U = 300$ В	$U = 500$ В
Al	0,33 (0,65)	0,52	6,6	8,2	0,01	0,01
Ti	0,35 (0,33)	0,51	21	25	0,03	0,03
Fe	0,8 (0,76)	1,24	17	20	0,06	0,07
Cu	1,3 (1,6)	2,0	15	17	0,09	0,09
Co	0,96	1,4	17	20	0,07	0,08
Ni	1,0	1,5	17	19	0,08	0,08
Zn	2,9	4,2	9	9,3	0,12	0,11
Mo	0,59	0,86	26	31	0,07	0,07
Ag	1,4	2,0	15	17	0,11	0,09
Pd	1,3	1,9	18	20	0,12	0,10
Ta	0,52	0,79	23	28	0,07	0,06
W	0,53 (0,4)	0,81	23	28	0,07	0,06
Pt	0,86	1,1	19	22	0,09	0,07
Au	1,2	1,9	15	17	0,08	0,09

партнер по столкновению находится случайной выборкой; поэтому такие программы иногда называются монте-карловскими программами. Кроме того, используется и квантово-механическое описание ион-атомных столкновений. Вычисления с помощью программы SRIM достаточно эффективны благодаря использованию статистических алгоритмов, в рамках которых ион может совершать прыжки между просчитанными столкновениями; после этого результаты столкновений усредняются по промежуточным шагам. Взаимодействие сталкивающегося иона и атома описывается экранированным кулоновским потенциалом, включающим обменное и корреляционное взаимодействия между перекрывающимися электронными оболочками. Ион взаимодействует с мишенью на больших расстояниях, что создает электронное возбуждение и плазмоны внутри мишени. Это учитывается включением описания коллективной электронной структуры и структуры межатомных связей мишени в расчеты при настройке программы (программа снабжена таблицами номинальных значений данных параметров). Зарядовое состояние иона мишени описывается в рамках концепции эффективного заряда, которая включает в себя зависимость зарядового состояния от скорости и большую длину экранировки благодаря коллективному электронному облаку мишени. Эта программа имеет множество различных версий и модификаций, например TRIM [119], TRIM.SP [120], TRIDYN [121]. Обзор различных методов моделирования взаимодействия ионов с веществом и существующих для этого программ можно найти в [122].

Рассеяние расплывших атомов в газе определяется упругими столкновениями с атомами буферного газа и может быть проанализировано на основе измеренной зависимости потока атомов, напыленных на мишень, от расстояния до мишени. Действительно, если предположить, что напыленные на мишень атомы достигли мишени без столкновений, то поток этих атомов как функция расстояния x от катода представляется в следующем виде:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (3.2)$$

где λ — средняя длина свободного пробега для быстрых атомов. Эта формула справедлива до тех пор, пока вклад термализованных атомов в напыление мал, т.е. пока расстояние x не очень велико. Отметим, что поскольку расплывшие атомы распределены по энергиям и углам, то значение длины свободного пробега быстрых атомов в формуле (3.2) является средней величиной.

Данный процесс имеет ряд технологических применений, например для нанесения на пластину атомов металла с катода [115, 116, 130]. При этом пластина помещается внутри магнетронной камеры на некотором расстоянии от катода, составляющем величину порядка λ . Конечно, если это расстояние велико, то быстрые атомы не достигают мишени и возвращаются на катод, т.е. вероятность использования расплывших атомов для нанесения на мишень мала. Наоборот, если расстояние мало, то быстрые расплывшие атомы бомбардируют пластину, что ведет к разрушению покрытия и снижению его качества. Пример таких процессов дан на

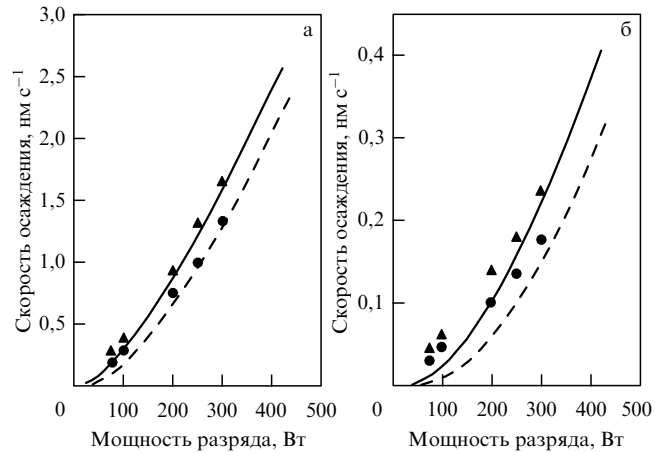


Рис. 13. Экспериментальные результаты (символы) и вычисления (кривые) скорости напыления Al при давлении аргона 5 мторр (треугольники, сплошная линия) и 10 мторр (окружности, штриховая линия) для расстояния между катодом и подложкой 10,8 см (а) и 22 см (б) [127].

рис. 13, где представлены скорости напыления для различных мощностей разряда и расстояний от объекта до катода.

Найдем связь между средней длиной свободного пробега быстрого атома в буферном газе и сечением рассеяния сталкивающихся атомов. Примем за длину свободного пробега расстояние, на котором вектор среднего импульса равен нулю. Используем кинетическое уравнение для функции распределения быстрых атомов металла по скоростям $f(\mathbf{v})$, которое имеет вид

$$\frac{\partial f(\mathbf{v})}{\partial t} = \int [f(\mathbf{v}') \varphi(\mathbf{v}_1) - f(\mathbf{v}) \varphi(\mathbf{v}_1)] d\sigma d\mathbf{v}_1. \quad (3.3)$$

Здесь $\varphi(\mathbf{v}_1)$ — функция распределения атомов буферного газа по скоростям, \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 — скорости атомов металла и буферного газа соответственно до столкновения, \mathbf{v}' , \mathbf{v}'_1 — эти же скорости после столкновения, $d\sigma$ — дифференциальное сечение упругого рассеяния при столкновении быстрых атомов металла с атомами буферного газа.

Умножая это уравнение на импульс $m\mathbf{v}$ быстрых атомов, где m — масса атома металла, и интегрируя по скоростям атомов, получим уравнение для среднего импульса атомов металла P_x

$$N \frac{dP_x}{dt} = \int m(v'_x - v_x) g d\sigma f(\mathbf{v}) \varphi(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1,$$

$$P_x = \int m v_x f(\mathbf{v}) d\mathbf{v},$$

где x — начальное направление вектора скорости атома, N — плотность атомов металла, а функции распределения нормированы на плотности соответствующих атомов. Выше был использован принцип детального равновесия, который обеспечивает инвариантность уравнения относительно обращения времени и дает

$$\int \mathbf{v} f(\mathbf{v}') \varphi(\mathbf{v}_1) d\sigma d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = \int \mathbf{v}' f(\mathbf{v}) \varphi(\mathbf{v}_1) d\sigma d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1.$$

Выразим скорость атома металла до (\mathbf{v}) и после (\mathbf{v}') столкновения через относительную скорость сталкивающихся атомов \mathbf{g} и скорость центра масс \mathbf{V} на основе соотношений:

$$\mathbf{v} = \mathbf{g} + \frac{m\mathbf{V}}{m+M} \quad \text{и} \quad \mathbf{v}' = \mathbf{g}' + \frac{m\mathbf{V}}{m+M},$$

где M — масса атома буферного газа. Отсюда получим $m(\mathbf{v} - \mathbf{v}') = \mu(\mathbf{g} - \mathbf{g}')$, где $\mu = mM/(m+M)$ — приведенная масса сталкивающихся атомов. Относительная скорость атомов после столкновения может быть представлена в виде $\mathbf{g}' = \mathbf{g} \cos \vartheta + \mathbf{k}g \sin \vartheta$, где ϑ — угол рассеяния, а \mathbf{k} — единичный вектор, направленный перпендикулярно к \mathbf{g} . Из-за случайного характера рассеяния второй член пропадает после усреднения по углам рассеяния, т.е. интегрирование по углам рассеяния дает

$$\int (\mathbf{g} - \mathbf{g}') d\sigma = \mathbf{g}\sigma^*(g),$$

где

$$\sigma^*(g) = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma$$

— транспортное сечение атомного рассеяния. Таким образом, получаем следующее уравнение для темпа изменения направленной скорости атомов металла:

$$\frac{dP_x}{dt} = - \int \mu g_x g \sigma^*(g) f(\mathbf{v}) \varphi(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (3.4)$$

Воспользуемся особенностями рассматриваемого процесса релаксации. Поскольку средняя скорость атомов металла велика по сравнению с тепловой скоростью атомов буферного газа, получаем $\varphi(\mathbf{v}_1) = N_a \delta(\mathbf{v}_1)$, где N_a — плотность атомов буферного газа, а $\mathbf{g} = \mathbf{v}$. Предполагая, что кинетическая энергия атомов металла в процессе релаксации меняется незначительно, имеем $f(\mathbf{v}) = N\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$, где \mathbf{v}_0 — начальная скорость образовавшихся атомов. В результате уравнение процесса релаксации (3.4) принимает вид

$$\frac{dv_x}{dt} = - \frac{v_x}{\tau_p}, \quad \tau_p = \frac{M+m}{M} \frac{1}{N_a v \sigma^*(v)}. \quad (3.5)$$

Здесь v_x — компонента средней скорости образовавшихся атомов в направлении вектора начальной скорости. Через несколько столкновений пучок образовавшихся атомов металла изотропизуется, т.е. теряет свое направленное движение, τ_p — время релаксации по направлению импульса (время изотропизации). Отметим, что для термализации атомов металла требуется большое число соударений.

Сравнивая формулы (3.2) и (3.5), получим соотношение, связывающее среднюю длину свободного пробега λ для атома металла с транспортным сечением столкновения с атомом буферного газа $\sigma^*(v)$:

$$\lambda = \frac{M+m}{M} \frac{1}{N_a \sigma^*(v)}. \quad (3.6)$$

Таблица 3. Транспортные сечения σ^* для распыленных атомов в аргоне и другие параметры процесса распыления для различных материалов катода

Элемент	$P, \text{Вт}$	$U, \text{В}$	$\sigma^*, \text{Å}^2$	σ^*/σ_0	$E_i, \text{эВ}$	$S, \text{атом на ион}$	$E_a, \text{эВ на атом}$
Al	50	280	22	6,7	205	0,30	6,5
Cr	500	480	0,65	12	350	1,1	19
Cr	50	340	1,3	60	250	0,83	17
Cu	500	470	2,4	29	350	1,9	17
Ge	500	440	2,9	23	320	0,99	23
Ge	300	490	3,1	22	360	1,1	24
Mo	50	260	2,0	34	190	0,52	26
Mo	20	280	2,5	27	205	0,55	26
Si	300	530	10	12	390	0,39	10
Si	100	620	12	9,7	450	0,45	11
W	100	270	0,41	150	200	0,48	23
W	20	240	2,2	30	180	0,43	21

Примечание. Транспортные сечения σ^* восстановлены из экспериментальных данных [131, 132]. σ^*/σ_0 — отношение транспортных сечений к полному сечению сталкивающихся атомов в соответствии со [133]. $\sigma_0 = \pi(r+r_{Ar})^2$, где r — эффективный радиус образовавшихся атомов, r_{Ar} — радиус атома аргона. Эти данные приведены для определенных значений постоянного напряжения U магнетронного разряда и мощности разряда P ; E_i — энергия ионов, рассчитанная в соответствии с (3.1). Коэффициент распыления (S) так же, как и E_a — средняя энергия образовавшихся атомов — вычислены на основе программы SRIM.

Формула (3.6) была использована для обработки экспериментальных данных табл. 2, результаты расчетов приведены в табл. 3. Соответственно формула (3.2) принимает вид

$$j = j_0 \exp\left(-N_a \sigma^*(v) x \frac{M}{M+m}\right), \quad (3.7)$$

где $\sigma^*(v)$ — транспортное сечение сталкивающихся атомов при данной скорости столкновения. Значения этих сечений приведены в табл. 3.

Сравнивая процессы генерации свободных атомов металла в магнетронном разряде и процессы генерации атомов при нагревании поверхности металла, можно обнаружить их принципиальное различие. В первом случае атомы с энергией порядка 10 эВ выбиваются ионами разряда с поверхности катода и далее термализуются в буферном газе, после чего могут либо прилипнуть к кластерам, либо вернуться на катод в результате диффузии и прилипнуть к катоду. Во втором случае вероятность прилипания испаренного атома к нагретой поверхности близка к единице, а вероятность покинуть поверхность мала. Важно, что сечение рассеяния на атомах буферного газа для тепловых атомов в несколько раз превышает аналогичное сечение для быстрых, выбитых с катода атомов. Для демонстрации этого факта в табл. 4 приведены сечения столкновения быст-

Таблица 4. Диффузионное сечение σ^* столкновения двух идентичных атомов инертного газа и газокинетическое сечение σ_{gas} при комнатной температуре (в единицах 10^{-15} см^2). В скобках указаны значения энергии быстрого атома в лабораторной системе координат

Элемент	$\sigma^* (E = 10 \text{ эВ})$	$\sigma^* (E = 1 \text{ эВ})$	σ_{gas}
Ne	0,43	0,97	1,8
Ar	0,66	1,6	3,8
Kr	0,71	2,0	4,8
Xe	1,3	2,7	6,6

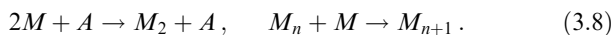
рого атома инертного газа с тепловым атомом, а также газокинетические сечения для таких столкновений, т.е. диффузионные сечения столкновения тепловых атомов. Потенциалы взаимодействия для двух одинаковых атомов инертного газа при энергиях взаимодействия в несколько электронвольт взяты из [134]. Данные табл. 4 подчеркивают важную роль высокой энергии образовавшихся в магнетронном разряде атомов для сохранения этих атомов в буферном газе и дальнейшего использования.

3.2. Процессы нуклеации в буферном газе с участием атомов металла

Бомбардировка катода ионами плазмы приводит к эмиссии атомов металла с поверхности катода. В результате плотность атомов металла в буферном газе превышает плотность атомов насыщенного пара, что приводит к нуклеации пара. Рост кластеров происходит в узкой области агрегации, где они захватывают свободные атомы металла. Кластеры покидают область агрегации в результате диффузии и/или в результате течения буферного газа и распространяются равномерно по всему пространству внутри магнетронной камеры.

В конечном счете, некоторое число кластеров покидает магнетронную камеру через выходное отверстие и напыляется на подложку. Поток кластеров на подложку так же, как и размер кластеров, следует из измерений удельной массы кластеров на подложке и их размеров по окончании эксперимента. Эти измерения позволяют вычислить плотность кластеров в магнетронной камере. Рассмотрим характер генерации и транспорта атомов металла с использованием экспериментальных данных.

Образование и рост металлических кластеров начинаются с образования свободных атомов металла. В дальнейших рассуждениях мы будем руководствоваться следующей схемой процессов роста кластеров в магнетронной камере, где находятся свободные атомы металла [135–137, 139]:



Здесь A — атом буферного газа, M — атом металла. Нуклеация начинается с трехчастичного процесса образования двухатомной молекулы, которая впоследствии становится ядром конденсации в парных процессах прилипания атома к кластеру. Константа скорости трехчастичного процесса K лежит в пределах $\sim 10^{-33} - 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [135, 140], и значения K для некоторых процессов представлены в табл. 5. Первый процесс, представленный в табл. 5, протекает при комнатной температуре, во втором и третьем случаях температура плазмы равна примерно 200 К, но эти процессы имеют место и в более горячей области. Однако тепловая энергия объединяющихся атомов значительно ниже,

Таблица 5. Константа скорости K трехчастичного процесса $2M + A \rightarrow M_2 + A$ в единицах $10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$

A	K	Литература
Cu	3,0	[141]
Ti	2,5	[142]
Ag	5,5	[143]

Таблица 6. Параметры больших кластеров

Элемент	T_b , К	r_w , Å	k_0 , $10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	ϵ_0 , эВ
Al	2730	1,65	4,3	3,09
Ti	3560	1,67	3,3	4,89
V	3680	1,55	2,7	5,1
Cr	2944	1,41	2,2	3,79
Fe	3023	1,47	2,4	3,83
Co	5017	1,45	2,2	4,10
Ni	3100	1,44	2,2	4,13
Cu	2835	1,47	2,3	3,40
Zn	1180	1,58	2,5	1,22
Zr	4650	1,85	2,9	6,12
Mo	4912	1,60	2,1	6,30
Pd	3236	1,58	2,0	3,67
Ag	2435	1,66	2,2	2,87
Ta	5731	1,68	1,7	8,1
W	5830	1,60	1,5	8,59
Re	5880	1,58	1,5	7,62
Os	5300	1,55	1,4	7,94
Ir	4700	1,58	1,5	6,5
Pt	4098	1,60	1,5	5,4
Au	3129	1,65	1,6	3,65
U	4091	1,77	1,7	4,95

Примечание. T_b — точка кипения, т.е. температура, при которой давление насыщенных паров над плоской поверхностью равно 1 атм, r_w — радиус Вигнера–Зейтца, k_0 — относительная константа скорости прилипания атома к кластеру при температуре 1000 К (в соответствии с формулой (3.9)), ϵ_0 — энергия связи атома в макроскопическом металле при температуре плавления.

чем энергия диссоциации образующейся молекулы. Отметим, что такой характер образования и роста кластеров соответствует основной концепции этого процесса.

Константа скорости прилипания атома к поверхности кластера в рамках модели жидкой капли для кластера, состоящего из n атомов, имеет вид [135, 137, 139]

$$k_n = k_0 n^{2/3}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \pi r_w^2. \quad (3.9)$$

Здесь T — температура, m — масса атома, r_w — радиус Вигнера–Зейтца для образующегося кластера, который предполагается равным радиусу Вигнера–Зейтца макроскопического металла. Таблица 6 содержит значения радиусов Вигнера–Зейтца и константы скорости прилипания k_0 для некоторых металлов [137, 139, 144, 145]. Статистическое усреднение этих значений для данных табл. 6 дает $r_w = (1,6 \pm 0,1) \text{ Å}$, $k_0 = (2,2 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при $T = 1000 \text{ К}$.

Характер процессов нуклеации (3.4) определяется величиной безразмерного параметра [139, 142, 145–147]

$$G = \frac{k_0}{KN_a}. \quad (3.10)$$

Обычно $G \gg 1$, так что первая стадия нуклеации с образованием двухатомной молекулы длится долго по сравнению с прилипанием следующих атомов к молекулам и кластерам. Это приводит к большим размерам кластеров в любой момент времени.

Теперь обсудим превращение атомов металла в кластеры в буферном газе, если в начальный момент времени эти атомы были свободными. Пусть N —

плотность свободных атомов металла, N_{cl} — плотность кластеров, N_b — плотность атомов, связанных в кластерах, N_a — плотность атомов буферного газа. Тогда на основе схемы процессов (3.8) получаем следующую систему уравнений баланса для этих плотностей и для размера кластера n (числа атомов в кластере) [137, 139, 142, 146]:

$$\frac{dN_b}{dt} = -\frac{dN}{dt} = \int Nk_0n^{2/3}f_n dn + KN^2N_a, \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_{cl}}{dt} = KN^2N_a.$$

Здесь f_n — функция распределения кластеров по размерам, т.е. плотность кластеров, состоящих из n атомов, а условия нормировки для этой функции распределения выглядят следующим образом:

$$N_{cl} = \int f_n dn, \quad N_b = \int nf_n dn.$$

Важно, что в уравнениях баланса (3.11) игнорируются процессы испарения кластеров. Это соответствует относительно малой температуре или большому размеру кластера по сравнению с критическим размером.

Рост кластера рассматривается при условии $G \gg 1$, когда трехчастичный процесс (3.8) протекает медленно и задерживает полный процесс. Образовавшиеся двухатомные молекулы являются ядрами конденсации, и это учтено в уравнениях баланса (3.11). Второй член в правой части уравнения баланса мал по сравнению с первым. Действительно, отношение первого ко второму члену правой части первого уравнения баланса порядка $Gn^{2/3}$, и поскольку $G \gg 1$, а текущий размер кластера $n \gg 1$, вторым членом в первом уравнении баланса можно пренебречь. В результате получаем уравнение баланса в виде

$$\frac{dN_b}{dt} = Nk_0 \int n^{2/3}f_n dn. \quad (3.12)$$

Это уравнение можно решить, принимая для простоты $N(t) = \text{const}$ до тех пор, пока N_b не достигнет значения N . Тогда время роста кластера τ_{cl} , т.е. время превращения газа свободных атомов в газ кластеров, дается следующим выражением:

$$N_b(\tau_{cl}) = N. \quad (3.13)$$

Определим вид функции распределения кластеров по размерам f_n , учитывая, что размер кластера как функция времени $n(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dn}{dt} = k_0n^{2/3}N, \quad (3.14)$$

где t — время после образования димера, который является ядром конденсации для данного кластера. По прошествии времени t размер кластера равен

$$n = \left(\frac{Nk_0t}{3}\right)^3.$$

Принимая во внимание, что $f_n dn$, плотность кластеров с размерами в диапазоне между n и $n + dn$ пропорциональна величине временного промежутка dt , в течение которого формируется двухатомная молекула металла, т.е. $f_n dn \sim dt$, на основе формул (3.11), (3.14) получаем

$$f_n = \frac{C}{n^{2/3}}, \quad n < n_{\max}. \quad (3.15)$$

Здесь C — нормировочная константа, n_{\max} — максимальный размер кластера в данный момент времени, т.е. $f_n = 0$ для $n > n_{\max}$. Формула (3.15) может быть получена непосредственно из кинетического уравнения для функции распределения f_n , если пренебречь процессами испарения кластеров [139]

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}(Nk_0n^{2/3}f_n),$$

и функция (3.15) является решением этого уравнения.

Теперь определим параметры, описывающие кинетику роста кластеров. На основе нормировочных соотношений и выражения (3.15) для функции распределения кластеров по размерам в конце процесса нуклеации имеем [142, 146]

$$C = \frac{4N}{3n_{\max}^{4/3}}, \quad N_{cl} = 3Cn_{\max}^{1/3} = \frac{4N}{n_{\max}}, \quad \bar{n} = \frac{n_{\max}}{4}. \quad (3.16)$$

Здесь \bar{n} — средний размер кластера. Максимальный размер кластера в конце процесса нуклеации определяется из решения уравнения баланса для размера отдельного кластера, двухатомная молекула которого сформирована в момент времени $t = 0$:

$$n_{\max}(\tau_{cl}) = \left(\frac{Nk_0\tau_{cl}}{3}\right)^3 = \left(\frac{\xi}{3}\right)^3, \quad (3.17)$$

где $\xi = Nk_0\tau_{cl}$. Интегрирование уравнения баланса (3.12) по времени дает

$$N_{cl} = KN^2N_a\tau_{cl} = N\frac{\xi}{G}, \quad (3.18)$$

$$N_b(\tau_{cl}) = \int Nk_0Cn_{\max} dt = \frac{1}{4}\xi Cn_{\max} = N.$$

Эта упрощенная схема нуклеации атомного пара позволяет выразить параметры кластера в конце процесса нуклеации через параметр (3.10). Действительно, сравнивая выражения для N_{cl} из формул (3.16) и (3.18), получаем [142]

$$n_{\max} = \frac{4G}{\xi}, \quad (3.19)$$

а на основе формулы (3.17) получаем выражение для приведенного времени нуклеации

$$\xi = 3\left(\frac{4}{3}G\right)^{1/4} = 3,2G^{1/4}, \quad (3.20)$$

которое велико при $G \gg 1$. Большое время протекания процессов нуклеации (3.8) приводит к тому, что к

моменту завершения этих процессов кластеры имеют большие размеры [142, 146, 147]:

$$\begin{aligned} n_{\max} &= 1,2 G^{3/4}, \\ \bar{n} &= 0,31 G^{3/4}, \\ N_{\text{cl}} &= 3,2 N G^{-3/4}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Соответственно, полное время нуклеации равно [142]

$$\tau_{\text{cl}} = \frac{3,2 G^{1/4}}{N k_0}, \quad (3.22)$$

а N — начальная плотность атомов, принимающих участие в процессе нуклеации, которые окажутся связанными в кластерах в конце процесса.

Таким образом, в рамках простой схемы (3.8) превращения атомного пара в газ кластеров, найдена зависимость выходных параметров для образования кластеров от параметров этого процесса [142]. Несмотря на то, что согласно начальным условиям атомы, принимающие участие в нуклеации, в начальный момент времени являются свободными, полученные выше результаты могут использоваться в качестве оценок и в случае, когда имеется источник свободных атомов, попадающих в систему в процессе нуклеации. Отметим также, что при данных условиях в эту схему могут быть добавлены неучтенные выше процессы газодинамики или химии газа. Помимо образования металлических кластеров из атомов одного сорта возможна генерация смешанных кластеров; например, малая примесь кислорода может обеспечить образование кластеров, состоящих из атомов оксидов металлов или, аналогично, присутствие атомов азота может привести к формированию кластеров из нитридов металлов.

3.3. Процессы в прикатодной области с участием быстрых распыленных атомов

Атомы металла, выбитые с катода под влиянием ионной бомбардировки, после многократного рассеяния на атомах буферного газа могут вернуться на катод. Обсудим процессы релаксации быстрых атомов и их перемещение в пространстве. Выше было определено время релаксации, приводящей к изотропизации движения атомов; скорость этого процесса определяется формулой (3.5). Поскольку начальная энергия атома велика по сравнению с тепловой энергией, то время термализации τ_T велико по сравнению с временем изотропизации τ_P . Теперь определим время релаксации τ_E , за которое энергия быстрого атома изменяется от E_0 до E вследствие столкновений с тепловыми атомами буферного газа.

В данном рассмотрении предполагается, что $E \gg T$, т.е. кинетическая энергия атома значительно превосходит характерную тепловую энергию T . Следовательно, можно считать, что атом буферного газа покоится до столкновения с быстрым атомом металла. Выражая скорость быстрого атома \mathbf{v} через относительную скорость столкновения атомов \mathbf{g} и скорость центра масс \mathbf{V} как

$$\mathbf{v} = \mathbf{V} + \frac{M}{M+m} \mathbf{g},$$

получаем для изменения энергии в процессе столкновения выражение

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{Mm}{M+m} \mathbf{V}(\mathbf{g} - \mathbf{g}') = \mu V g (1 - \cos \vartheta) = \\ &= 2 \frac{\mu}{M+m} E (1 - \cos \vartheta). \end{aligned}$$

Здесь M , m — массы атома буферного газа и атома металла соответственно, ϑ — угол рассеяния в системе центра масс. Отсюда скорость изменения энергии быстрых атомов металла

$$\frac{dE}{dt} = 2 \frac{\mu}{M+m} E v N_a \sigma^*(v), \quad (3.23)$$

где E — кинетическая энергия пробного атома металла, $\sigma^*(v) = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma$ — транспортное сечение рассеяния быстрых атомов металла на неподвижных атомах буферного газа. Отсюда получаем следующее выражение для времени τ_E изменения энергии от E_0 до E :

$$\tau_E = \int_E^{E_0} \frac{dE}{2 E v N_a \sigma^*(v)} \frac{M+m}{\mu}. \quad (3.24)$$

Пренебрегая зависимостью сечения атомных столкновений от энергии, получаем

$$\tau_E = \frac{4(M+m)^2}{Mm} \frac{1}{N_a \sigma^*(v)} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right), \quad (3.25)$$

где v_0 — начальная скорость быстрого атома, v — его конечная скорость, которая предполагается большей по сравнению с тепловой скоростью. Отношение времени энергетической релаксации (3.25) к времени релаксации по импульсу (3.5) равно

$$\frac{\tau_E}{\tau_P} = \frac{4(M+m)}{m} \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right), \quad (3.26)$$

так что термализация быстрых атомов длится значительно дольше, чем изотропизация их движения.

Вычислим характерное время τ_{cat} возвращения на катод распыленных атомов в результате их движения в буферном газе. Предполагаем следующее соотношение между средней энергией E_0 распыленных атомов, энергией связи ε_b атомов металла катода и тепловой энергией T термализованных атомов:

$$E_0 \gg \varepsilon_b \gg T. \quad (3.27)$$

Найдем среднее расстояние, на которое распространяется атом, пока его энергия не превышает ε_b . Это расстояние дается уравнением

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (3.28)$$

Из этого уравнения следует, что для среднего расстояния, на которое распространяется атом, справедливо выражение

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= 2 \int D(t) dt = 2 \int D(E) \frac{dE}{dE/dt} = \\ &= \int D(E) \frac{(M+m)^2}{mM} \frac{\lambda(E) dE}{Ev}, \end{aligned} \quad (3.29)$$

где

$$\lambda(E) = \frac{1}{N_a \sigma^*(E)},$$

N_a — плотность атомов буферного газа. Здесь принято во внимание, что коэффициент диффузии атомов металла в буферном газе зависит от энергии.

При вычислении коэффициента диффузии быстрых атомов в буферном газе, когда движение атомов металла изотропно, используется предельное выражение для коэффициента диффузии [156]. Действительно, в пределе $m \ll M$ коэффициент диффузии равен

$$D = \left\langle \frac{v^2}{3v} \right\rangle,$$

где частота столкновений ν выражается как

$$\nu(E) = \frac{\nu}{\lambda(E)},$$

а угловые скобки обозначают усреднение по скоростям атомов. В другом предельном случае имеем

$$D = \frac{\langle v_x^2 \rangle}{\langle \nu \rangle}.$$

Принимая, что функция распределения быстрых атомов по энергиям $f(\varepsilon)$ является дельта-функцией $N\delta(\varepsilon - E)$, получаем для коэффициента диффузии быстрых атомов выражение

$$D(E) = \frac{v^2}{3\nu(v)} = \frac{v\lambda(E)}{3}.$$

Для среднего расстояния распространения быстрого атома справедливо выражение

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{(m+M)^2}{3mM} \int \frac{\lambda^2(E) dE}{E}. \quad (3.30)$$

Возьмем зависимость потенциала взаимодействия $U(R)$ от расстояния R между атомом металла и атомом буферного газа в диапазоне энергий $U \sim E$ в виде $U(R) \sim R^{-k}$; тогда $\sigma^*(E) \sim E^{-2/k}$, $\lambda(E) \sim E^{2/k}$. Отсюда для размера области распространения Δx быстрых атомов металла, когда их энергия изменяется от некоторого значения E_0 до энергии связи ε_b атомов в макроскопическом металле получаем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta x^2} &= \frac{(M+m)^2}{3mM} \int_{\varepsilon_b}^{E_0} \frac{\lambda^2(E) dE}{E} = \\ &= \lambda^2(E_0) \frac{k}{3} \frac{(M+m)^2}{mM} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_b}{E_0} \right)^{k/4} \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Величина Δx характеризует размер области, на которую распространяется распыленный атом, пока он не может прилипнуть к катоду, однако формула (3.31) включает в себя неопределенное значение ε_b . Для того чтобы определить чувствительность к этому значению и, соответственно, точность формулы (3.31), применим ее к условиям эксперимента [143], в котором атомы серебра распыляются в аргоне. Берем $k=8$, как в

случае взаимодействия двух атомов аргона. В данном эксперименте средняя энергия распыленных атомов серебра $E_0 = 19$ эВ. Принимая $\varepsilon_b = 2$ эВ, получаем $(\overline{\Delta x^2})^{1/2} = 3,0 \lambda(E_0)$, а для $\varepsilon_b = 4$ эВ имеем $(\overline{\Delta x^2})^{1/2} = 2,7 \lambda(E_0)$. Важное следствие формулы (3.31) состоит в том, что расширение области, занятой релаксирующими атомами, слабо зависит от конечной энергии атомов. Это значит, что распыленный атом прилипает к катоду после термализации, т.е.

$$\tau_{\text{cat}} > \tau_E,$$

где конечная энергия атома E соответствует тепловой энергии.

Следовательно, на стадии термализации распыленный атом распространяется на расстояние $\overline{\Delta x} = (\overline{\Delta x^2})^{1/2}$:

$$\overline{\Delta x} = \lambda(E_0) \sqrt{\frac{k}{3} \frac{(M+m)^2}{mM}}. \quad (3.32)$$

Характерное время прилипания к катоду в отсутствие процессов нуклеации равно

$$\tau_{\text{cat}} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{2D_T}, \quad (3.33)$$

где D_T — коэффициент диффузии тепловых атомов металла в буферном газе. Отметим, что диффузионное сечение рассеяния теплового атома на атоме буферного газа мало зависит от сорта металла при данном буферном газе. Тогда, руководствуясь экспериментальными данными [138] для коэффициентов диффузии атомов металла в буферном газе, можно определить значения диффузионных сечений и коэффициентов диффузии. В частности, из [138] получаем, что для атомов металла в аргоне среднее газокинетическое сечение $\sigma_{\text{gas}} = (4,8 \pm 0,5) \times 10^{-15}$ см². Отсюда находим коэффициент диффузии атомов титана в аргоне $D_T = 0,14 \pm 0,01$ см² с⁻¹ при температуре $T = 300$ К и соответственно атомов серебра в аргоне $D_T = 0,12 \pm 0,01$ см² с⁻¹. Эти значения отнесены к нормальной плотности атомов буферного газа $N_a = 2,69 \times 10^{19}$ см⁻³, что, в свою очередь, дает следующее значение приведенного времени прилипания атома титана к катоду в аргоне при данных экспериментальных условиях (в соответствии с формулой (3.33)): $N\tau_{\text{cat}} = 1,6 \times 10^{12}$ см⁻³ с. Для атомов серебра эта величина составляет $N\tau_{\text{cat}} = 2,0 \times 10^{12}$ см⁻³ с, если атомы образуются в магнетронном разряде при обозначенных выше экспериментальных условиях [143]. При экспериментальных условиях [35] для атомов титана размер области, в которой распыленные атомы титана распространяются в аргоне, равен $\Delta x \sim 0,8$ см.

Можно сравнить время прилипания τ_{cat} с временем релаксации τ_T распыленных атомов до тепловых энергий, которое определяется формулой (3.25) в пределе $E_0 \gg T$:

$$\tau_T = \frac{4(M+m)^2}{mM(1+4/k)} \frac{1}{N_a \sigma_{\text{gas}}(E_0)} \sqrt{\frac{\pi m}{8T}}, \quad (3.34)$$

где транспортное сечение σ_{gas} берется при начальной энергии распыленного атома, а параметр потенциала

взаимодействия $k = 8$. Отсюда при экспериментальных условиях [35] получаем для релаксации атомов титана в аргоне $N_{\tau T} = 2,0 \times 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}$, а для атомов серебра в аргоне $N_{\tau_{\text{cat}}} = 1,7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}$. Видно, что при этих условиях время термализации распыленных атомов на порядок величины меньше, чем характерное время прилипания атома к катоду.

Отметим, что при $\Delta x \sim \lambda \sim 1/N_a$ и $D_T \sim 1/N_a$ из формулы (3.33) следует, что характерное время прилипания атома металла к катоду τ_{cat} обратно пропорционально плотности N_a атомов буферного газа. Следовательно, если прикатодная область нагревается благодаря процессам релаксации быстрых атомов металла, то при постоянном давлении в магнетронной камере скорость прилипания атомов металла к катоду возрастает.

3.4. Образование кластеров в магнетронной плазме

Термализованные атомы металла могут как прилипнуть к образующимся кластерам, так и возвращаться на катод и прилипнуть к нему. Для нахождения вероятности каждого из этих событий необходимо сравнить скорости соответствующих процессов. Формула (3.33) дает характерное время τ_{cat} прилипания распыленного атома к катоду, а характерное время нуклеации τ_{cl} определяется формулой (3.22). Несмотря на то, что в использованной выше модели процесса нуклеации способ введения свободных атомов металла в область нуклеации отличается от имеющего место в действительности, эта модель дает правильные оценки для параметров нуклеации, и в дальнейшем мы будем пользоваться этой моделью. Соответственно критерий того, что распыленный атом не вернется на катод, а станет составляющей кластера, имеет вид

$$\tau_{\text{cl}} \ll \tau_{\text{cat}}. \quad (3.35)$$

На основе формулы (3.22) для времени роста кластеров можно переписать этот критерий для плотности атомов N , принимающих участие в нуклеации в области, где происходит рост кластеров, в следующем виде:

$$N \gg \frac{3,2G^{1/4}}{k_0 \tau_{\text{cat}}}. \quad (3.36)$$

Из последнего выражения видно, что процесс образования кластеров имеет пороговый характер и может реализовываться только при не очень малой плотности тормозящихся распыленных атомов и, соответственно, при определенной мощности разряда. Поскольку согласно формуле (3.33) характерное время возвращения распыленного атома на катод $\tau_{\text{cat}} \sim 1/N_a$, критерий (3.36) требует, чтобы концентрация N/N_a свободных атомов металла вблизи катода превышала определенное критическое значение.

Характер равновесия в этом случае схож с характером равновесия в случае, рассмотренном в разделе 2, когда подложка помещается в магнетронную камеру на некотором расстоянии от катода [115, 116, 130]. В зависимости от расстояния между катодом и мишенью распыленные атомы могут как образовать пленку на поверхности мишени, так и вернуться на катод. В случае генерации кластеров также имеем два канала эволюции конечного состояния распыленных атомов, т.е. они могут вернуться

на катод или прилипнуть к кластерам, после чего кластеры покидают область нуклеации, увлекаемые потоком буферного газа. В разделе 3.3 обсуждался характер абсорбции распыленных атомов катодом, которая включала в себя стадию термализации быстрых атомов металла в буферном газе и последующую стадию диффузионного движения тепловых атомов металла к катоду. В результате тепловые атомы могут прилипнуть к катоду. Другой канал эволюции атомов металла связан с их прилипанием к кластерам. Рост и образование кластеров из атомов металла происходит в соответствии со схемой (3.8), как и предполагалось ранее, но теперь мы будем использовать другие граничные условия и найдем функцию распределения кластеров по размерам для этих условий.

Будем учитывать, что в систему постоянно добавляются новые свободные атомы металла, а образующиеся кластеры увлекаются потоком буферного газа и покидают область образования и роста. Такой характер роста кластеров идентичен случаю, когда металлические кластеры образуются из металлической структуры, которая в форме молекул вводится в буферный газ, и тепловые молекулы металла разрушаются в процессе столкновений с атомами буферного газа. Как и в этом случае, атомы металла добавляются в систему непрерывно и, следовательно, определение концентрации свободных атомов металла является проблемой. Представим пространственное распределение плотности свободных атомов металла $N(x)$ в виде

$$N(x) = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),$$

где x — расстояние от катода, а параметр λ берется из уравнения баланса. В согласии со схемой процесса нуклеации (3.8) стадия формирования двухатомных металлических молекул, которые служат ядрами конденсации, является долгой, и функция распределения кластеров $f_n(x)$, состоящих из n атомов и находящихся на расстоянии x от катода, однозначно определяется плотностью двухатомных молекул металла, образованных на расстоянии x' от катода. Следовательно, из второго уравнения баланса (3.11) для функции распределения по размерам имеем

$$f_n \, dn = KN_a N^2 \, dt = N_{\text{cl}} \exp\left(-2\frac{x'}{\lambda}\right) dx', \quad (3.37)$$

а полная плотность кластеров на больших расстояниях от катода равна

$$N_{\text{cl}} = \int f_n \, dn = \frac{KN_a N_0^2 \lambda}{2u}, \quad (3.38)$$

где u — скорость потока буферного газа

На расстоянии x от катода размер кластера, образовавшегося в точке x' , может быть определен из уравнения баланса (3.14), которое дает

$$\begin{aligned} n^{1/3}(x, x') &= \frac{k_0 N_0}{3} \int_{x'}^x \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dt = \\ &= \frac{k_0 N_0 \lambda}{3u} \left[\exp\left(-\frac{x'}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \right]. \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$n(x, x') = n_{\max} \left[\exp\left(-\frac{x'}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \right]^3, \quad (3.39)$$

где максимальный размер кластера n_{\max} равен

$$n_{\max} = \left(\frac{k_0 N_0 \lambda}{3u} \right)^3. \quad (3.40)$$

Функция распределения по размерам (3.37) и размер кластеров (3.39) зависят от расстояния, на котором образовались кластеры, и данная модель дает полную информацию о распределении кластеров по размерам на каждом расстоянии от катода. В частности, средний размер кластера равен

$$\bar{n} = \frac{1}{N_{cl}} \int_0^{n_{\max}} f_n n \, dn = \frac{2}{5} n_{\max}, \quad (3.41)$$

а частота ν прилипания атома к кластерам в соответствии со вторым процессом схемы (3.8) равна

$$\begin{aligned} \nu &= \int k_0 n^{2/3} f_n \, dn = \\ &= \frac{k_0 N_{cl} n_{\max}^{2/3}}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \right]^3 \left[1 - \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \right]^3. \end{aligned}$$

На далеких от катода расстояниях это дает

$$\nu = \frac{5}{4} \frac{N_b k_0}{n_{\max}^{1/3}} = 0,92 \frac{N_b k_0}{\bar{n}^{1/3}}, \quad (3.42)$$

где плотность связанных атомов $N_b = N_{cl} \bar{n}$.

Теперь проанализируем экспериментальные данные [35] с точки зрения возможности образования кластеров. В этом эксперименте кластеры титана образуются в буферном газе (аргоне) под давлением 0,1 мбар и при температуре 200 К, что соответствует плотности атомов $N_a = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При данной температуре для констант скорости процессов с участием кластеров титана имеем следующие значения: $k_0 = 2,6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $K = 2,5 \times 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, что дает $G = 3 \times 10^6$ и $G^{1/4} = 40$. В соответствии с формулой (3.21) имеем значение среднего размера кластера в конце процесса нуклеации $\bar{n} = 2 \times 10^4$, что отвечает экспериментальным данным при условии, что последующая коагуляция кластеров отсутствует. Этот размер соответствует коэффициенту диффузии кластеров в аргоне $D_n = 5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, и, поскольку скорость потока аргона $u = 15 \text{ см} \text{ с}^{-1}$, характерный размер области нуклеации, если он устанавливается за счет движения кластеров, равен $l \sim D_n/u \sim 0,3 \text{ см}$. Характерное время нахождения кластеров в этой области $\tau \sim D_n/u^2 \sim 0,02 \text{ с}$. Размер области нуклеации в большей степени определяется движением свободных атомов металла в пространстве, и в меньшей — диффузией кластеров.

Используем другие характерные параметры рассматриваемого эксперимента [35]. Напряжение равно 225 В, ток 0,5 А, радиус катода 5 см, область распыления занимает 30% поверхности катода (рис. 2в), а коэффициент выхода атомов металла $\zeta = 0,37$ [115, 116]. Отсюда получаем величину потока атомов металла с катода $j = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для простоты

полагаем, что при данных условиях половина тепловых атомов возвращается на катод, а другая половина превращается в кластеры. Тогда поток связанных атомов при этих условиях равен $j_b = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что дает значение плотности связанных атомов $N_b = j_b/u = 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. На основе формулы (3.42) и значений, полученных выше, можно найти характерное время прилипания атомов металла к кластерам в области нуклеации

$$\tau_{cl} = \frac{1}{\nu} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ с},$$

сравнимое с временем возвращения атома на катод. Отметим, что эти вычисления основывались на предположении, что температура в области нуклеации совпадает с температурой катода, несмотря на то, что буферный газ нагревается в этой области из-за процессов релаксации и нуклеации; поэтому проведенные вычисления могут рассматриваться только как оценки.

Если значительная часть свободных атомов металла превращается в кластеры, то глубина проникновения λ атомов металла в область, занятую кластерами, сравнима с расстоянием Δx , проходимым быстрыми атомами в направлении от катода, т.е. $\lambda \sim \Delta x$. Это имеет место, когда характерное время прилипания атома к кластерам τ_{cl} превышает или сравнимо с характерным временем τ_{cat} движения атома к катоду. Далее, при экспериментальных условиях [35] плотность свободных атомов металла вблизи катода равна

$$N \sim \frac{j}{\Delta x} \left(\frac{1}{\tau_{cl}} + \frac{1}{\tau_{cat}} \right) \sim 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}.$$

Как видно, при данных экспериментальных условиях плотность связанных атомов металла $N_b \sim 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ сравнима с плотностью атомов буферного газа $N_a = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и значительно превышает плотность свободных атомов металла $N \sim 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в прикатодной области, которая соответствует концентрации примерно 2% от N_b . Отметим, что в соответствии с данными рис. 14 [21] плотность свобод-

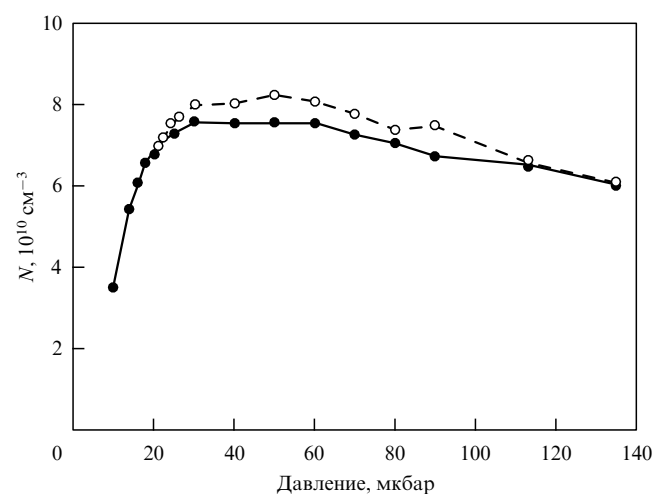


Рис. 14. Плотность атомов алюминия как функция давления аргона при различных значениях расхода аргона: (●) 15 и (○) 40 станд. см³ мин⁻¹ (станд. см³ мин⁻¹ = $4,5 \times 10^{18} \text{ с}^{-1}$). Мощность магнетронного разряда равна 100 Вт, расстояние от катода 5,5 см.

ных атомов вдали от катода на несколько порядков величины меньше, чем вблизи катода. Кроме того, в рамках этой схемы вдали от катода свободные атомы отсутствуют. Однако очевидно, что они образуются там при столкновениях кластеров с электронами, характерная энергия которых (см. рис. 10) допускает выбивание атомов из кластеров в таких столкновениях.

Этот анализ позволяет описать общий характер образования кластеров в магнетронной плазме. Распыленные атомы уходят с катода на расстояние Δx , большое по сравнению со средней длиной свободного пробега тепловых атомов λ_T в буферном газе при данном давлении и скорости потока. Распыленные атомы термализуются на больших расстояниях от катода и после этого могут вернуться на катод или образовать кластер, так что вероятности этих процессов зависят от плотности N свободных атомов металла. Обозначим как N_0 такую плотность свободных атомов в области термализации, при которой вероятности данных процессов одинаковы. Тогда, если плотность образующихся свободных атомов металла удовлетворяет условию $N \gg N_0$, то большинство образовавшихся атомов прилипает к кластерам; в противоположном предельном случае свободные атомы металла возвращаются на катод. Очевидно, что плотность образующихся свободных атомов металла пропорциональна мощности разряда и возрастает с ростом напряжения разряда. Следовательно, кластерный режим эволюции магнетронной плазмы реализуется при высоких мощностях и напряжениях магнетронного разряда.

Теперь проанализируем характер нуклеации при $N < N_0$ в терминах характерных времен прилипания атомов к кластерам τ_{cl} и характерных времен возвращения атомов на катод τ_{cat} . В соответствии с проведенным ранее анализом число образующихся кластеров пропорционально отношению τ_{cat}/τ_{cl} , а характерный размер кластера пропорционален $(\tau_{cat}/\tau_{cl})^3$, т.е. в этом случае плотность связанных атомов N_b пропорциональна $(\tau_{cat}/\tau_{cl})^4$. Если $\tau_{cat}/\tau_{cl} = N/N_0$, то получаем, что при малых мощностях магнетронного разряда доля связанных атомов уменьшается как $(N/N_0)^4$. Из этого следует, что образование кластеров в магнетронной плазме имеет пороговый характер по отношению к мощности разряда.

Примером, когда в магнетронной плазме кластеры не образуются, является магнетронный разряд с алюминиевым катодом, описанный в [21]. В этом эксперименте в диапазоне мощностей разряда 10–100 Вт концентрация атомов алюминия вдали от катода достигала $\sim 10^{11}$ см $^{-3}$. Если предположить, что в этой области атомы алюминия погибают в результате их выхода на стенки камеры вследствие диффузии в буферном газе, а расстояние от катода до области термализации на порядок величины превышает расстояние до стенок, получаем, что максимальная плотность свободных атомов металла в области термализации $N \sim 10^{13}$ см $^{-3}$. Таким образом, реализация кластерного режима магнетронного разряда в потоке буферного газа требует специфических условий. Отметим, что в кластерном режиме горения магнетронного разряда вдали от катода свободные атомы металла отсутствуют. Наблюдение значительной плотности свободных атомов в этом случае свидетельствует об отсутствии кластеров.

Таким образом, судьба распыленных атомов в катодной области зависит от потока этих атомов: они могут

или прилипнуть к кластерам, или вернуться на катод. В выполненном выше анализе мы руководствовались экспериментальными условиями [35]. Однако в действительности кинетические и транспортные параметры атомов металла, такие, как удельная константа скорости прилипания атомов к кластерам k_0 , газокинетическое сечение σ_{gas} для данного буферного газа и коэффициент диффузии тепловых атомов металла в этом газе не сильно зависят от сорта металла. Поэтому, учитывая приблизительность сделанных выше оценок, можно распространить их на другие виды атомов металлов. В частности, из этого следует, что параметр $N_0 \sim 2 \times 10^{13}$ см $^{-3}$.

3.5. Тепловые процессы в магнетронной плазме

При анализе кинетических и транспортных свойств магнетронной плазмы неявно принималось, что температура буферного газа в области катода равна температуре катода. При этом катод охлаждается проточной водой, а магнетронная камера охлаждается жидким азотом. Хотя основная часть мощности магнетронного разряда расходуется на катоде из-за бомбардировки быстрыми ионами, часть этой мощности выделяется при столкновениях быстрых атомов металла с атомами буферного газа и в процессе их нуклеации. Ниже мы оценим нагрев буферного газа вблизи катода в результате термализации и нуклеации распыленных атомов.

Рассмотрим эксперимент [35], в котором титановая магнетронная плазма создавалась при токе разряда 0,5 А, а площадь распыления катода радиусом 5 см составляла 30 % от общей площади катода. Принимаем коэффициент выхода атома металла $\zeta = 0,37$ [115, 116], а среднюю энергию распыленных атомов равной 20 эВ. Удельная мощность, рассеиваемая вблизи катода на атомах буферного газа, в данном случае равна 0,3 Вт см $^{-2}$, что соответствует тепловому потоку

$$q \approx \kappa \frac{\Delta T}{\Delta x},$$

где κ — коэффициент теплопроводности буферного газа, ΔT — возрастание температуры в катодной области благодаря распыленным атомам, Δx — размер катодной области. Принимая $\kappa \sim 2 \times 10^{-4}$ Вт см $^{-2}$ К $^{-1}$, $\Delta x \sim 0,8$ см, получаем $\Delta T \sim 10^3$ К. Эта величина мала по сравнению с энергией связи атомов металла в кластерах и, следовательно, это нагревание не влияет на процессы нуклеации. Тем не менее нагрев катодной области может влиять на параметры катодных процессов и изменить выходные параметры, включая вероятность процессов прилипания распыленных атомов к кластерам и возвращения их на катод.

Наряду с нагревом буферного газа кластеры также нагреваются в результате процессов нуклеации и в столкновениях с атомами буферного газа и электронами плазмы. Рассматривая тепловой баланс кластеров, необходимо отметить, что температура кластеров в магнетронной камере значительно выше температуры газа T_a и ниже температуры электронов T_e (предполагаем, что $T_e \gg T_a$), если температура кластеров устанавливается в результате столкновений с атомами и электронами. Определим температуру кластеров в рамках простой модели теплового баланса [137, 149], предполагая, что обмен энергией между сталкивающимися частицами происходит только при их контакте, а рассеивающийся

электрон или атом имеет среднюю энергию $3T_{cl}/2$. Это значит, что в среднем атом получает от кластера энергию $3/2(T_{cl} - T_a)$, а электрон передает кластеру в каждом столкновении среднюю энергию $3/2(T_e - T_{cl})$. Тогда энергия, получаемая кластером от электронов в единицу времени, равна $3/2(T_e - T_{cl})v_e N_e \sigma_e$, где v_e — средняя скорость электронов, N_e — плотность электронов, σ_e — сечение электрон-кластерных столкновений. Энергия, которую в единицу времени получает атом при столкновении с кластерами, равна $3/2(T_{cl} - T_a)v_a N_a \sigma_a$, где v_a — средняя скорость атомов, N_a — плотность атомов, σ_a — сечение столкновений атомов с кластерами. Баланс для электрон-кластерных и атом-кластерных столкновений дает следующее выражение для температуры кластеров [137, 149]:

$$T_{cl} = \frac{T_a + \zeta T_e}{1 + \zeta}, \quad \zeta = \sqrt{\frac{T_e M}{T_a m_e}} \frac{N_e}{N_a}, \quad (3.43)$$

где m_e и M — масса электрона и атома соответственно. Если кластер заряжен, и его заряд равен Z , то параметр ζ в формуле (3.43) дается выражением [137, 149]

$$\zeta = \sqrt{\frac{T_e M}{T_a m_e}} \left(1 + \frac{Ze^2}{r T_e}\right) \frac{N_e}{N_a}. \quad (3.44)$$

Эти формулы верны также и для отрицательно заряженных кластеров и соответствуют большим длинам свободного пробега атомов по сравнению с радиусом кластера r .

Теперь рассмотрим тепловой баланс кластеров, который имеет место в области нуклеации в магнетронном разряде. Используем простую модель теплового баланса кластеров [139], предполагая, что нагрев кластеров происходит благодаря процессам прилипания атомов металла к кластерам, а охлаждение является результатом столкновений кластеров с атомами аргона. Тогда уравнение теплового баланса имеет следующий вид [35]:

$$\frac{3}{2}(T_{cl} - T_a)N_a = \Delta \varepsilon N, \quad (3.45)$$

где $\Delta \varepsilon$ — энергия связи атома металла в кластере, N — плотность свободных атомов металла. При характерных экспериментальных условиях получаем, что в кластерном режиме магнетронного разряда нагрев кластеров $(T_{cl} - T_a)$ составляет порядка нескольких сотен градусов, т.е. температура кластеров действительно превышает температуру газа. Из этого можно сделать вывод, что уменьшение температуры газа на сто градусов при охлаждении магнетронной камеры жидким азотом, в принципе, не влияет на температуру кластеров и процессы нуклеации.

4. Перенос кластеров в потоке газа

4.1. Поток буферного газа через магнетронную камеру

Давление газа на входе и выходе из магнетронной камеры различается, что создает поток буферного газа через камеру. Поток буферного газа с кластерами можно разделить на три части. Первая находится вблизи катода, где кластеры формируются и смешиваются с потоком. Вторая часть соответствует спокойному течению с малой, по сравнению со скоростью звука, скоростью.

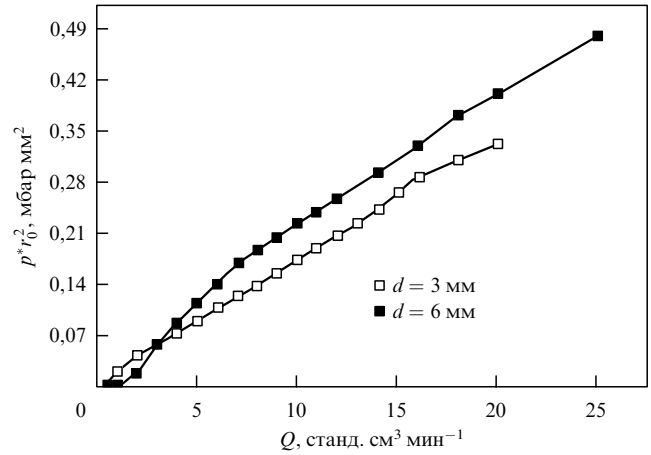


Рис. 15. Зависимость приведенного давления аргона внутри камеры от расхода аргона Q при двух значениях диаметра сопла [35, 142].

Третья область находится вблизи выхода из камеры, где поток ускоряется, а его поперечное сечение уменьшается. Вблизи выходного отверстия скорость потока становится порядка скорости звука. Ниже рассмотрим эти области в отдельности и поток как целое.

Измеряемыми величинами, характеризующими поток буферного газа через магнетронную камеру, являются расход Q и давление газа p внутри камеры. Для выходного отверстия круглого сечения радиуса r_0 можно связать эти параметры потока следующим соотношением:

$$Q = \pi r_0^2 N u. \quad (4.1)$$

Здесь r_0 — радиус выходного отверстия, N — плотность атомов внутри камеры, связанная с давлением газа p соотношением $N = p/T$ (T — температура газа), скорость потока вблизи выходного отверстия u порядка скорости звука u_0 . На рисунке 15 представлено приведенное давление буферного газа, определяющее отношение скорости потока на выходе к скорости звука u/u_0 , которое в стационарном режиме течения газа практически не зависит от других параметров. Статистическое усреднение дает величину $u/u_0 = 0,91 \pm 0,06$ для выходного отверстия диаметром $d = 3$ мм, $u/u_0 = 0,76 \pm 0,06$ для $d = 6$ мм и $u/u_0 = 0,84 \pm 0,10$ при учете всех измерений. Исходя из этого, принимаем

$$u = 0,8 u_0, \quad (4.2)$$

точность аппроксимации при этом превышает 15%.

Отметим, что в ламинарном режиме течения трение между буферным газом и стенками мало. Рассматривая поток газа через магнетронную камеру как движение газа внутри цилиндрической трубы, получаем согласно формуле Пуазейля выражение для градиента давления вдоль направления распространения потока, возникающего из-за наличия трения о стенки [148, 152]

$$\frac{dp}{dx} = \frac{8\nu Q}{\pi R^4}. \quad (4.3)$$

В частности, при экспериментальных условиях [35], которыми мы руководствуемся (т.е. температура аргона

$T = 200$ К, его скорость 15 см с^{-1} , радиус магнетронной камеры $R = 5$ см), динамическая вязкость текущего газа $\nu = 600 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, изменение давления в магнетронной камере длиной $L = 15$ см равно 1×10^{-8} бар. Видно, что это изменение давления пренебрежимо мало, так как $\Delta p/p \sim 10^{-4}$.

4.2. Равновесие потока буферного газа и дрейф кластеров

Когда кластеры находятся в буферном газе, протекающем через камеру постоянного сечения, т.е. движущемся с постоянной скоростью, то через некоторое время после введения кластеров в поток дрейфовая скорость кластеров становится равной скорости потока буферного газа. Если сечение камеры изменяется, то скорость потока буферного газа вдоль трубы также изменяется. Соответственно дрейфовая скорость кластеров стремится к скорости потока буферного газа, но темп изменения скорости потока относительно велик, и дрейфовая скорость кластеров не успевает реагировать на изменение скорости потока буферного газа. Следовательно, равновесие между скоростью потока и дрейфовой скоростью кластеров нарушается. Проанализируем ниже характер установления этого равновесия.

Рассмотрим характер установления равновесия для кластеров, находящихся в потоке буферного газа, если скорость потока $u(z)$ изменяется вдоль оси трубы z . Предполагается, что удельное содержание кластеров в потоке мало; следовательно, они не влияют на поток и не взаимодействуют друг с другом. Для определения дрейфовой скорости кластеров воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана (3.3) для кластеров в потоке буферного газа, которое учитывает упругие столкновения между атомами буферного газа и кластерами.

Умножая уравнение (3.3) на импульс кластера $M\mathbf{v}$, где M — масса кластера, и интегрируя по скоростям кластеров, получаем уравнение для среднего импульса кластера $\mathbf{P} = \int M\mathbf{v}f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}/N_{cl}$:

$$N_{cl} \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \int \mu \mathbf{g} f(\mathbf{v}) \varphi(\mathbf{v}_1) \sigma^*(g) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (4.4)$$

Здесь N_{cl} — плотность кластеров (функции распределения нормированы на плотность соответствующих частиц), $\mu = Mm/(M+m)$ — приведенная атом-кластерная масса (m — масса атома), $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ — относительная скорость атом-кластерного столкновения, $\sigma^*(g) = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma$ — транспортное сечение упругого атом-кластерного рассеяния. Предполагая кластер большим, принимаем это сечение равным $\sigma^*(g) = \pi r_0^2$, где r_0 — радиус кластера.

Учитывая, что масса кластера относительно велика ($M \gg m$), т.е. $\mu = m$, и соответственно функция распределения кластеров достаточно узкая, используем простое выражение [154, 155] для функции распределения кластеров по скоростям

$$f(\mathbf{v}) = N_{cl} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{w}),$$

где \mathbf{w} — дрейфовая скорость кластеров.

Это упрощает последующий анализ, и уравнение (4.4) для дрейфовой скорости кластера принимает вид

$$\frac{d\mathbf{w}}{dt} = \frac{m}{M} N \bar{v} \sigma (\mathbf{u} - \mathbf{w}). \quad (4.5)$$

Здесь N — плотность атомов, $\bar{v} = \sqrt{8T/(\pi m)}$ — средняя скорость атомов, $\sigma = \pi r_0^2$ — поперечное сечение кластера, \mathbf{u} — скорость потока (дрейфовая скорость атомов) в данной точке.

В случае $\mathbf{u} = \text{const}$ решение уравнения (4.5) дает

$$\mathbf{w} = \mathbf{w}_0 + (\mathbf{u} - \mathbf{w}_0) \exp\left(-\frac{m}{M} N \bar{v} \sigma t\right),$$

где \mathbf{w}_0 — скорость дрейфа кластеров в начальный момент времени. Таким образом, равновесие дрейфовой скорости кластеров устанавливается после $\sim M/m$ столкновений с атомами буферного газа. Соответственно уравнение (4.5) для дрейфовой скорости кластеров $w(t)$, которая стремится к скорости $u(t)$ потока буферного газа, имеет вид

$$\frac{dw}{dt} + \nu w = \nu u, \quad (4.6)$$

где $\nu = N \bar{v} \sigma m/M$.

Фактически, это уравнение описывает эволюцию дрейфовой скорости кластеров при изменяющейся скорости потока буферного газа, в котором находятся кластеры. Из этого уравнения следует, что нарушение равновесия между дрейфовой скоростью кластеров и скоростью потока происходит в области, где темп изменения скорости потока максимален. Это имеет место вблизи выхода из камеры, по которой течет буферный газ, поэтому ниже мы рассмотрим равновесие между кластерами и потоком буферного газа вблизи выходного отверстия магнетронной камеры. Для определенности будем считать, что магнетронная камера вблизи выходного отверстия имеет коническую форму. На рисунке 16 представлены линии тока газа для этого случая. Атомы, в среднем, движутся вдоль прямолинейных траекторий, поскольку полный поток атомов сохраняется в каждом сечении конической камеры вблизи выходного отверстия.

Ввиду того, что полный расход буферного газа остается постоянным, дрейфовая скорость атомов бу-

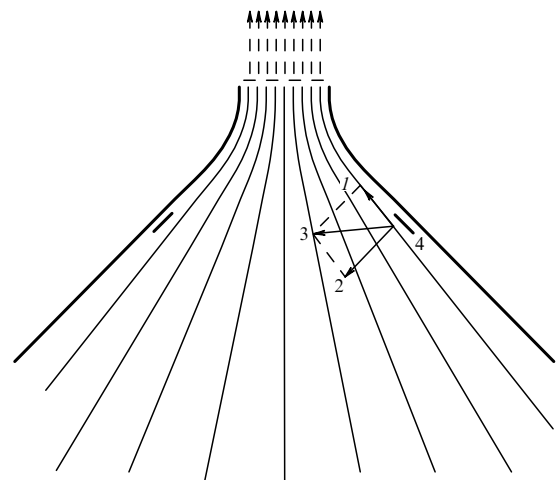


Рис. 16. Линии потока буферного газа внутри конической камеры вблизи сопла при прохождении потока через сопло. 1 — сила, с которой поток буферного газа действует на кластер, 2 — сила, с которой электрическое поле действует на кластер, 3 — полная сила, приложенная к кластеру, 4 — кольцевой электрод.

ферного газа возрастает по направлению к выходному отверстию, и создается сила, которая действует на кластеры и заставляет их увеличивать дрейфовую скорость вплоть до величины скорости потока газа. Однако на выравнивание скоростей требуется большое время по сравнению с характерным временем столкновения из-за большой разницы в массе атома и кластера, поэтому их скорости вблизи сопла различаются. Вследствие сохранения полного расхода кластерного потока концентрация кластеров вблизи выходного отверстия возрастает, что ускоряет процессы коагуляции кластеров, если они электрически нейтральны. Будем также предполагать, что кластеры могут быть заряжены и поверхность стенок может иметь электрический потенциал, который создается электродами, расположенными на стенках, и приводит к отталкиванию кластеров от электродов. В этом случае происходит фокусировка кластерного пучка по мере его приближения к выходному отверстию. Ниже обсудим этот процесс в деталях, руководствуясь экспериментальными данными.

Рассмотрим поток буферного газа в конической камере, заканчивающейся выходным отверстием. Обозначим ось камеры z ($z = 0$ в плоскости выходного отверстия радиусом R_0). Линии тока образуют определенный угол с осью конуса (см. рис. 16), максимальное значение этого угла достигается вдали от выходного отверстия. Обозначим угол между коническими стенками вдали от выходного отверстия и осью трубы через α ; тогда, полагая, что концентрация буферного газа внутри камеры остается постоянной, имеем следующее выражение для скорости потока на расстоянии z от выходного отверстия:

$$u(z) = \frac{u_0 R_0^2}{(R_0 + z \tan \alpha)^2}, \quad (4.7)$$

где u_0 — скорость потока в плоскости выходного отверстия внутри дрейфовой камеры. Введем параметр

$$\xi = 1 + \frac{z}{R_0 \tan \alpha},$$

и представим соотношение (4.7) как уравнение

$$u(z) = -\frac{dz}{dt} = \frac{u_0}{\xi^2}.$$

Решение этого уравнения имеет вид $dz = R_0 \tan \alpha d\xi$,

$$\xi^3 = \frac{t_0 - t}{\tau_0}, \quad \tau_0 = \frac{R_0}{3u_0 \tan \alpha}. \quad (4.8)$$

Здесь t изменяется от 0 при $\xi = \xi_0$ до $(t_0 - \tau_0)$ при $\xi = 1$. В частности, для параметров потока аргона $\alpha = 45^\circ$, $R_0 = 3$ мм, $u_0 = 2,6 \times 10^4$ см с^{-1} получаем характерное время изменения скорости потока $\tau_0 = 4,5 \times 10^{-6}$ с.

Используем экспериментальные параметры серебряной магнетронной плазмы [143, 235], в которой кластеры серебра со средним размером $n = 7000$ находятся в аргоне при давлении $p = 0,12$ мбар и температуре $T = 200$ К ($N = 5 \times 10^{15}$ см $^{-3}$), что соответствует $v = 2,5 \times 10^3$ см с^{-1} . Вначале дрейфовая скорость кластеров совпадает со скоростью потока буферного газа, т.е.

$$w(0) = u(0) = \frac{u_0 \tau_0^{2/3}}{t_0^{2/3}},$$

где τ_0 определено формулой (4.8), а скорость потока буферного газа как функция времени дается выражением

$$u(t) = \frac{u_0}{\xi^{2/3}} = \frac{u_0 \tau_0^{2/3}}{(t_0 - t)^{2/3}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (4.6), получаем уравнение для дрейфовой скорости кластеров $w(t)$ в виде

$$\frac{d}{dt} (\exp(vt)w) = vw \exp(vt) = \frac{vu_0 \tau_0^{2/3}}{(t_0 - t)^{2/3}} \exp(vt).$$

Решением этого уравнения является функция

$$w(t) = vu_0 \tau_0^{2/3} \exp(-vt) \int_0^t \frac{\exp(vt')}{(t_0 - t')^{2/3}} dt'. \quad (4.9)$$

Если $v\tau_0 \ll 1$, то в плоскости сопла имеем следующее выражение для дрейфовой скорости кластеров:

$$w = u_0 (v\tau_0)^{2/3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2,68 u_0 (v\tau_0)^{2/3}. \quad (4.10)$$

Таким образом, в этом пределе равновесие между дрейфовой скоростью кластеров и скоростью потока буферного газа нарушено, и дрейфовая скорость кластеров вблизи выходного отверстия меньше скорости потока. Формула (4.9) позволяет определить дрейфовую скорость кластеров. В частности, при указанных параметрах эксперимента формула (4.10) дает $w/u_0 = 0,13$, и $w = 3 \times 10^3$ см с^{-1} , что на порядок величины меньше скорости атомов аргона на выходе. Отметим, что поскольку при $v\tau_0 \ll 1$ дрейфовая скорость кластеров вблизи выходного отверстия зависит от размера кластера, как

$$w \sim \sigma^{-2/3} \sim n^{-4/9},$$

и концентрация кластеров вблизи выходного отверстия обратно пропорциональна скорости кластеров, то функция распределения кластеров по размерам f_n вблизи выходного отверстия выражается через функцию распределения кластеров $f_n^{(0)}$ вдали от выходного отверстия:

$$f_n = n^{4/9} f_n^{(0)}.$$

Это означает, что функция распределения кластеров по размерам (3.15) $f_n \sim n^{-2/3}$ в основной части размеров кластеров трансформируется из-за обсуждаемого эффекта в $f_n \sim n^{-2/9}$.

4.3. Прилипание кластеров к стенкам

Теперь проанализируем характер прилипания кластеров к стенкам дрейфовой камеры. Пусть кластер имеет заряд Z . Если стенки находятся под напряжением, т.е. заряжены зарядом того же знака, что и кластеры, то происходит отталкивание кластеров, находящихся вблизи стенок, что предотвращает прилипание кластеров к стенкам. Другими словами, сила, возникающая из-за наличия заряда на стенках, действует на кластеры и направляет их к оси конической камеры вблизи выхода; в результате кластеры движутся к оси с дрейфовой скоростью w . Коэффициент диффузии кластеров размера n в газе обозначим как D_n . Диффузионное движение кластеров приводит к их прилипанию к стенкам, если

кластеры находятся достаточно далеко от выходного отверстия камеры. Будем характеризовать этот процесс вероятностью $P(x_0, t)$ того, что кластер прилипнет к стенке, если вначале он находился на расстоянии x_0 от нее. Для простоты примем, что расстояние x_0 мало по сравнению с радиусом кривизны стенки r , что позволит рассматривать стенку как плоскость и, следовательно, изучать данную проблему в рамках одномерной модели.

Зададим граничные условия следующим образом: $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$ и $P(0, t) = 0$, где $P(x, t)$ — вероятность того, что в момент времени t кластер находится на расстоянии x от стенок. Можно представить эти вероятности на основе формулы (3.28) [25, 145, 148], вводя в них дрейфовое движение кластеров:

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_n t}} \left\{ \exp \left[-\frac{(x - x_0 - wt)^2}{4D_n t} \right] - \exp \left[-\frac{(x + x_0 + wt)^2}{4D_n t} \right] \right\}. \quad (4.11)$$

Это дает для потока кластеров на границе

$$j = -D_n \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} = \frac{x_0 + wt}{\sqrt{4\pi D_n t^{3/2}}} \exp \left[-\frac{(x_0 + wt)^2}{4D_n t} \right], \quad (4.12)$$

а вероятность W того, что кластер прилипнет к стенкам (предполагаем, что прилипание имеет место, если координата кластера достигла значения $x = 0$) имеет вид

$$W = \int_0^\infty \frac{x_0 + wt}{\sqrt{4\pi D_n t^{3/2}}} \exp \left[-\frac{(x_0 + wt)^2}{4D_n t} \right] dt. \quad (4.13)$$

Вводя безразмерный параметр $\eta = x_0 w / 4D_n$ и безразмерную переменную $\tau = wt / x_0$, представим это выражение в виде

$$W(\eta) = \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \int_0^\infty \frac{(1 + \tau) d\tau}{\tau^{3/2}} \exp \left[-\frac{\eta(1 + \tau)^2}{\tau} \right]. \quad (4.14)$$

Этот интеграл аппроксимируется формулой

$$W(\eta) = \exp(-4\eta) = \exp \left(-\frac{x_0 w}{D_n} \right). \quad (4.15)$$

Отсюда следует, что вероятность того, что кластер прилипнет к стенкам, в отсутствие внешних радиальных полей равна единице, если этот кластер расположен достаточно далеко от выходного отверстия и движется в результате диффузии. Далее, предполагая, что напряженность электрического поля E относительно мала, имеем следующее выражение для дрейфовой скорости кластера вблизи заряженной стенки: $w = eE|Z|K$, где Z — заряд кластера. Учитывая, что подвижность кластера K связана с его коэффициентом диффузии D_n соотношением Эйнштейна $K = eD_n/T$, на основе формулы (4.15) получаем

$$W = \exp \left(-\frac{eE|Z|x_0 w}{T} \right). \quad (4.16)$$

Сделаем оценки на основе этой формулы. Пусть напряжение создается заряженными кольцами внутри дрейфовой камеры. Напряжение отдельного кольца

дается формулой

$$\varphi = \frac{\pi q e R}{\ln(8R/a)},$$

где R — радиус кольца, a — радиус стержня, qe — полный заряд на кольце. Напряженность электрического поля вблизи кольца на расстоянии $x \ll R$ равна

$$eEx = ex \frac{qe}{2\pi R x} = \frac{\varphi}{4\pi \ln(8R/a)}.$$

При экспериментальных условиях $T = 200$ К, $\varphi \sim 100$ В, $R/a \sim 100$, $|Z| \sim 1$ получаем для параметров формулы (4.16)

$$\frac{eE|Z|x_0 w}{T} \sim 50.$$

При условиях, когда электрический потенциал вблизи стенок определяется их напряжением, а ролью заряда кластера можно пренебречь, прилипание кластеров к стенкам практически отсутствует.

4.4. Зарядка и эволюция заряженных кластеров во вторичной плазме

Выполненный в разделе 4.3 анализ показал, что зарядка кластеров и подвод напряжения к стенкам предотвращают прилипание кластеров к стенкам. Для того чтобы реализовать этот режим, необходимо создать плазму малой плотности [150], которая может быть, например, вторичной плазмой магнетронного разряда. Рассматривая вторичную плазму, будем руководствоваться экспериментом [151], в котором параметры электронов и ионов измерялись для титановой магнетронной плазмы. Эта плазма похожа на газоразрядную плазму положительного столба тлеющего разряда [20, 25], который поддерживается внешним электрическим полем. Будем пользоваться тем, что согласно эксперименту [21] для вторичной плазмы характерная плотность электронов равна $N_e \sim 10^{10}$ см⁻³, а средняя энергия электронов составляет 2–3 эВ.

В случае, когда квазинейтральная плазма низкой плотности находится в магнетронной камере вдали от области магнетронного разряда, кластеры движутся в потоке слабоионизованного буферного газа и могут заряжаться в результате прилипания электронов и ионов. Этот заряд отрицателен, поскольку электроны обладают большей подвижностью. Ниже мы определим величину этого заряда и характерное время его установления, считая, что электроны имеют максвелловское распределение. Предполагается, что слабоионизованная плазма квазинейтральна, и каждый контакт электрона или иона с поверхностью кластера приводит к передаче их заряда кластеру. Для потока электронов на поверхность кластера радиуса $r_0 \ll \lambda$ (λ — длина свободного пробега атомов газа, при характерных условиях $\lambda = 0,4$ см) имеем следующее выражение [139, 144–146]:

$$j_e = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{z_0}^\infty x^{1/2} \exp(-x) dx \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \pi r_0^2 = \\ = (1 + z_0) \exp(-z_0) \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} N_e \pi r_0^2.$$

Здесь ε — энергия электронов, T_e — температура электронов, N_e — плотность электронов, m_e — масса

электрона, $x = \varepsilon/T_e$, $z_0 = |Z|e^2/(r_0T_e)$, Z — отрицательный заряд кластера. Считаем, что прилипание электрона к поверхности кластера возможно, если энергия электрона ε превышает энергию кулоновского отталкивания $|Z|e^2/r_0$. Сечение контакта иона с поверхностью заряженного кластера равно [153]

$$\sigma = \pi r_0^2 \left(1 + \frac{|Z|e^2}{r_0\varepsilon} \right),$$

а ионный ток на поверхность кластера

$$j_i = (1 + z_0) \sqrt{\frac{8T_i}{\pi m_i}} N_i \pi r_0^2,$$

где N_i — плотность ионов, T_i — температура ионов, m_i — масса иона. Вычисляя токи электронов и ионов на поверхность заряженного кластера и предполагая, что плазма квазинейтральна, т.е. $N_e = N_i$, находим заряд кластера [139]:

$$|Z| = \frac{r_0 T_e}{2e^2} \ln \frac{m_i T_e}{m_e T_i};$$

при этом считаем, что $|Z| \gg 1$, т.е. прилипание одного электрона или иона не изменяет характера взаимодействия между заряженным кластером и электронами или ионами.

В условиях эксперимента с титановой магнетронной плазмой [35] берем размер кластера $n = 2 \times 10^4$, что соответствует радиусу кластера $r_0 = r_W n^{1/3} = 4,5$ нм ($\pi r_0^2 = 6,4 \times 10^{-13}$ см²). Принимая $T_e = 2$ эВ [148] и $T_i = 400$ К [21], получаем $z_0 = 3,6$, $Z = -22$. Проводя анализ эксперимента с кластерами серебра [35], в котором $n = 7 \times 10^3$, т.е. $r_0 = 3,1$ нм ($\pi r_0^2 = 3,2 \times 10^{-13}$ см²), получаем $z_0 = 4,6$, $Z = -18$.

Теперь проанализируем характерное время установления зарядового равновесия в результате прилипания электронов и ионов к поверхности кластера. Константа скорости прилипания электронов k_e и ионов k_i к поверхности нейтрального кластера вычисляется в соответствии с условиями эксперимента с титановой магнетронной плазмой ($T_e = 2$ эВ, $T_i = 400$ К)

$$\begin{aligned} k_e &= \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \pi r_0^2 \approx 6,0 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \\ k_i &= \sqrt{\frac{8T_i}{\pi m_i}} \pi r_0^2 \approx 5,2 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Тогда характерные времена прилипания электрона τ_e и иона τ_i к нейтральному кластеру даются следующими выражениями:

$$\tau_e = (k_e N_e)^{-1}, \quad \tau_i = (k_i N_i)^{-1},$$

где N_e , N_i — плотности электронов и ионов соответственно. Принимая в соответствии со [151] $N_e \sim 2 \times 10^{10}$ см⁻³, находим характерное время зарядки кластера $\tau_e \sim 10^{-6}$ с и характерное время установления зарядового равновесия в случае титановой магнетронной плазмы $\tau_i/|Z| \sim 5 \times 10^{-5}$ с. Полезно сравнить эти времена со временем дрейфа кластеров (кластерных ионов) во вторичной плазме. Учитывая, что кластеры

движутся в потоке буферного газа в конической трубе, находим время дрейфа

$$\tau_{dr} = \int_R^{r_0} \frac{dz R^2}{u_0 r_0^2} = \frac{R^3}{3 \tan \alpha u_0 r_0^2}. \quad (4.18)$$

Принимая, в соответствии с экспериментом, $R = 5$ см, $\alpha = 45^\circ$, $r_0 = 3$ мм, $u_0 = 2,2 \times 10^4$ см с⁻¹, получаем $\tau_{dr} = 0,02$ с. Таким образом, при данных условиях время дрейфа кластеров значительно превышает характерное время установления зарядового равновесия, т.е. зарядовое равновесие устанавливается в процессе дрейфа атомов буферного газа в магнетронной камере.

При выполнении данных оценок заряда отдельного кластера рассматривалась как процесс, не нарушающий зарядового равновесия в магнетронной плазме. Однако можно утверждать, что это не выполняется в эксперименте с титановой магнетронной плазмой [35], в котором плотность связанных в кластерах атомов $N_b \sim 10^{15}$ см⁻³, а средний размер кластера $n = 2 \times 10^4$. Если пользоваться оценками величины отрицательного заряда, сделанными выше ($Z \approx -20$), то получаем значение плотности отрицательного заряда кластеров $\sim 10^{12}$ см⁻³, которое значительно превышает плотность электронов $N_e \sim 10^{10}$ см⁻³ [151] в магнетронной плазме вдали от катода.

Отметим, что кластерный режим магнетронного разряда реализуется при высоких мощностях разряда. Это значит, что в данном режиме плотность связанных в кластерах атомов должна быть большой и, следовательно, для такой плазмы характерно насыщение. Покажем это на примере титановой магнетронной плазмы, которая была исследована в эксперименте [151], где плотность электронов изменялась в диапазоне $(0,3-1,5) \times 10^{10}$ см⁻³ при изменении мощности разряда от 30 до 110 Вт. Соответственно в данном диапазоне изменения мощности разряда ток ионов на стенки изменялся в интервале $(2-5) \times 10^{17}$ см⁻² с⁻¹. Одновременно при тех же мощностях разряда напряжение вблизи стенок, которое рассматривалось, как потенциал плазмы, уравновешенное током электронов и ионов на стенки, менялось в диапазоне 0,4–0,6 эВ. Это соответствует плотности ионов $N_i \sim 10^{12}$ см⁻³, которая на два порядка величины больше, чем плотность электронов. Такая магнетронная плазма не может быть униполярной, потому что в этом случае плазма должна иметь высокий потенциал. Следовательно, можно предположить, что избыток отрицательного заряда взят на себя кластерами.

Таким образом, можно сделать вывод, что во вторичной плазме магнетронного разряда отрицательный заряд переходит к кластерам в процессе распада плазмы. Проанализируем в деталях это утверждение для титановой магнетронной плазмы, принимая параметры электронов и ионов в соответствии с экспериментом [151] и выбирая кластерные параметры в согласии с экспериментом [35]. В рассмотрении магнетронного разряда с титановым катодом мы ограничены мощностью разряда в 100 Вт и давлением аргона 0,7 Па, что соответствует плотности атомов аргона $N_a = 1,7 \times 10^{14}$ см⁻³ при температуре 300 К. При этих условиях температура электронов $T_e = 2\varepsilon_e/3 = 2$ эВ, а температура ионов $T_i = 2\varepsilon_i/3 = 0,6$ эВ [151]. Далее, плотность электронов $N_e = 1,2 \times 10^{10}$ см⁻³, а плотность тока ионов на стенки

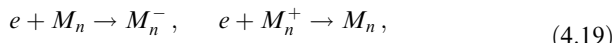
$j_i = 3,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что соответствует плотности ионов $N_i = 4 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Скачок потенциала φ , уравновешивающий токи электронов и ионов на стенки, равен 0,7 эВ. Отметим, что при данной энергии ионов сечение резонансной перезарядки $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$ равно $\sigma_{\text{res}} = 6,0 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ [158], что соответствует транспортному сечению $\sigma^* = 2\sigma_{\text{res}} = 1,2 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ и средней длине свободного пробега для ионов $\lambda = 0,5 \text{ см}$. Для атомов аргона значение длины свободного пробега приблизительно в два раза больше.

Применим теперь эти данные для титановой кластерной плазмы, полученной в эксперименте [35]. По аналогии с формулами (4.17) имеем для частоты прилипания электронов и ионов к кластеру титана со средним размером $n = 2 \times 10^4$ выражение

$$k_e = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m_e}} \pi r_0^2 = 6,0 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k_i = \sqrt{\frac{8T_i}{\pi m_i}} \pi r_0^2 = 3,0 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Рассмотрим следующие процессы зарядки кластеров [146, 159]:



Эти процессы описываются системой уравнений баланса для плотности нейтральных кластеров N_0 и плотностей однократно заряженных отрицательно N_- и положительно N_+ кластеров:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} = & -k_e N_e N_0 - k_i N_i N_0 + k_i \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_i}\right) N_i N_- + \\ & + k_e \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_e}\right) N_e N_+, \end{aligned}$$

$$\frac{dN_+}{dt} = k_i N_i N_0 - k_e \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_e}\right) N_e N_+,$$

$$\frac{dN_-}{dt} = k_e N_e N_0 - k_i \left(1 + \frac{e^2}{r_0 T_i}\right) N_i N_-.$$

Для простоты ограничимся только однократно заряженными ионами. Факторы, учитывающие кулоновское взаимодействие сталкивающихся частиц, следующие:

$$\frac{e^2}{r_0 T_e} = 0,15, \quad \frac{e^2}{r_0 T_i} = 0,6.$$

Отметим, что при этих условиях зарядовое равновесие устанавливается в течение нескольких микросекунд. Отношения равновесных плотностей кластеров равны

$$\frac{N_-}{N_0} = \frac{k_e N_e}{k_i N_i (1 + e^2/r_0 T_i)}, \quad \frac{N_+}{N_0} = \frac{k_i N_i}{k_e N_e (1 + e^2/r_0 T_e)}.$$

Следовательно, отношение плотностей положительно и отрицательно заряженных кластеров равно

$$\frac{N_+}{N_-} = \left(\frac{k_e N_e}{k_i N_i}\right)^2 \frac{1 + e^2/r_0 T_e}{1 + e^2/r_0 T_i}.$$

Если применить параметры электронов и ионов титановой магнетронной плазмы, полученной в эксперименте [151], к идентичной плазме [35], то на основе выведенной выше формулы получим, что 40% кластеров являются нейтральными, 36% заряжены положительно и 24% заряжены отрицательно (отношение плотностей положительно и отрицательно заряженных кластеров равно 1,5).

Теперь проанализируем с этой точки зрения эксперимент [143] с серебряной магнетронной плазмой, в котором отношение потоков положительно и отрицательно заряженных кластеров равно 3/2. Если для этого случая использовать параметры электронов и ионов титановой магнетронной плазмы, то получим, что такое отношение потоков соответствует отношению $N_e/N_i = 2,4 \times 10^{-3}$ вместо $N_e/N_i = 3,0 \times 10^{-3}$ для титановой магнетронной плазмы. Следует отметить, что в этом рассмотрении полная плотность кластеров в соответствии с экспериментом [151] остается постоянной. При прилипании электронов и ионов к стенкам зарядовое равновесие кластеров изменяется.

Можно добавить, что процесс роста кластеров может продолжаться благодаря медленному дрейфу кластеров при их движении по направлению к выходному отверстию. Действительно, в этой области плотность кластеров возрастает, а дрейфовая скорость падает, вследствие чего скорость процессов коагуляции возрастает. Процессы коагуляции [160] протекают согласно схеме



В рамках модели жидкой капли для столкновений кластеров и для функции распределения по размерам $f_n \sim \exp(-n/\bar{n})$ (n, k — число атомов в кластере, \bar{n} — среднее значение размера кластера) описывается следующим уравнением баланса для среднего размера кластера [161, 162]:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = 3,4 k_0 N_b \bar{n}^{1/6}. \quad (4.21)$$

Сделаем оценку для титановой магнетронной плазмы, в которой $\bar{n} = 2 \times 10^4$, $N_b = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $T = 200 \text{ К}$. Пользуясь сделанными выше оценками для времени дрейфа кластеров вблизи выходного отверстия $\tau_{\text{dr}} \sim 0,02 \text{ с}$, находим для изменения размера кластера вблизи выходного отверстия в результате коагуляции $\Delta n \sim 10^4$, что сравнимо с характерным размером кластера.

Это показывает, что процессы коагуляции вблизи выходного отверстия, где эти процессы ускорены из-за нарушения равновесия между дрейфом буферного газа и дрейфом кластеров, важны для установления конечного размера кластера. Следует отметить особенности этого процесса. Во-первых, он протекает более эффективно для больших кластеров и, следовательно, уширяет функцию распределения кластеров по размерам. Во-вторых, поскольку в этом процессе принимают участие твердые кластеры, то формирование пористых структур идет эффективнее, чем компактных структур. В-третьих, поскольку кластеры заряжены, то коагуляция приводит к рекомбинации зарядов, следовательно, этот процесс протекает эффективнее для противоположно заряженных объединяющихся кластеров.

В заключение анализа процессов в магнетронной плазме с участием заряженных кластеров отметим, что рост кластеров, транспорт и зарядка кластеров приводят к определенной иерархии времен этих процессов, которая определяет характер эволюции кластеров.

4.5. Прохождение потока газа с кластерами через сопло

Важной стадией эволюции кластеров в магнетронной плазме является прохождение потока буферного газа с кластерами через сопло за пределы магнетронной камеры. Ниже предполагается, что радиус сопла большей по сравнению со средней длиной свободного пробега атома буферного газа, т.е. истечение буферного газа имеет гидродинамический характер. Как уже отмечалось в разделе 4.4, кластеры заряжены из-за столкновений с электронами и ионами вторичной плазмы. Наряду с положительно и отрицательно заряженными кластерами присутствуют также нейтральные кластеры. Так как электроны вторичной плазмы прилипают к стенкам, то относительное содержание отрицательно заряженных кластеров возрастает на выходе. Когда эти кластеры приближаются к соплу, которое находится под определенным напряжением относительно плазмы, нейтральные и положительные кластеры уходят на стенки, и только отрицательно заряженные кластеры остаются в потоке. Следовательно, лучшим методом сохранения кластеров в потоке является сообщение кластеру заряда соответствующего знака, для того чтобы он оттолкнулся от стенок камеры.

Это возможно при определенных условиях, если время истечения много больше характерного времени прилипания электрона к стенкам. Предположим, что все кластеры однократно отрицательно заряжены, положительно заряженные ионы уходят на стенки и, следовательно, не разрушают их заряд. Однако в этом случае формируется униполярная плазма, ее заряд создает электрическое поле, заставляющее кластеры двигаться к стенкам. Определим напряжение стенок вблизи сопла, которое предотвратит прилипание заряженных кластеров к стенкам. Очевидно, что оно должно превышать электрический потенциал униполярной плазмы U . Ниже определим этот потенциал для титановой магнетронной плазмы, полученной в эксперименте [35].

Используем параметры этой плазмы, где кластеры титана имеют средний размер $n = 2 \times 10^4$, а плотность связанных в кластерах атомов $N_b = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Полагая, что кластеры однократно заряжены, получаем плотность заряженных кластеров $N_{ch} = 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, когда они находятся вдали от сопла. По мере приближения кластеров к соплу предполагается, для определенности, что их плотность возрастает в 10 раз, т.е. плотность заряженных кластеров вблизи сопла становится равной $N_{ch} = 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Примем радиус сопла $r = 3 \text{ мм}$ и найдем электрический потенциал φ униполярной плазмы, который определяется уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\varphi}{d\rho} \right) = -4\pi e N_{ch},$$

где N_{ch} — плотность заряженных кластеров, ρ — расстояние от оси. Полагая, что плотность кластеров постоянна по сечению области, занимаемой плазмой,

находим электрический потенциал униполярной плазмы

$$\varphi_0 = \pi e N_{ch} r^2 = 20 \text{ кВ}. \quad (4.22)$$

Очевидно, что эта плазма стабилизируется в поле сопла, т.е. заряженные кластеры не выходят на стенки, если

$$\varphi_0 > V_0,$$

где V_0 — напряжение на сопле по отношению к потенциалу плазмы.

Видно, что полученное значение V_0 — это минимальное напряжение, которое предотвращает прилипание заряженных кластеров к стенкам, но в данных эксперимента оно не достижимо. Отметим, что это напряжение пропорционально $N_{ch} r^2$, что в свою очередь пропорционально $N_b r^2 w$, т.е. количеству металла, который проходит через сопло. Поскольку это количество металла определяется мощностью магнетронного разряда, то из этого следует, что электрическая емкость круглого сопла и соответственно его пропускная способность не достаточны для транспортировки распыленного при характерной мощности разряда металла. Следовательно, круглое сопло непригодно для решения проблемы прилипания кластеров, и в этом случае необходимо использовать вытянутое или плоское сопло.

В заключение анализа транспорта кластеров в потоке буферного газа отметим, что металлические кластеры образуются под действием магнетронного разряда, обладающего большой эффективностью генерации атомов металла. Однако из-за низкой плотности газа атомы металла и кластеры могут прилипать к стенкам дрейфовой камеры. Во избежание этого удобно использовать внешнее электрическое поле, создаваемое кольцевыми проводниками, на которые подается нужное напряжение. Вдобавок магнетронный разряд должен быть организован так, чтобы слабая вторичная плазма существовала далеко от магнитов. Благодаря этой плазме кластеры и стенки дрейфовой камеры заряжаются, что предотвращает прилипание кластеров к стенкам. Однако заряженные кластеры создают дополнительное напряжение потока, которое может компенсировать напряжение на стенках, и для потоков больших кластеров этот эффект может быть сильным для сопла круглого сечения, через которое поток с кластерами истекает из магнетронной камеры. Использование вытянутого выходного сопла позволяет решить эту проблему при данном напряжении на стенках.

Следует отметить также, что несмотря на то, что в данном анализе мы опирались на ограниченное число экспериментов, сделанные выводы имеют общий характер. Действительно, образование металлических кластеров в магнетронной плазме — это пороговый процесс, который реализуется при относительно высоких мощностях разряда, высоких плотностях буферного газа и низкой скорости потока буферного газа. Это следует из теоретических моделей, основанных на экспериментальных данных. Далее, основные потери распыленного металла в результате прилипания атомов металла к стенкам имеют место вблизи выхода магнетронной камеры. Для уменьшения скорости прилипания удобно заряжать кластеры во вторичной плазме магнетронного разряда и подавать нужное напряжение на стенки. Однако даже при выгодных условиях пропускная способность сопла круглого сечения ограничена. Эта проблема может быть решена при использовании удлиненного

сопла и плавного перехода от магнетронной камеры к ее выходу для сохранения ламинарного режима истечения. Следовательно, для эффективного кластерного выхода важны геометрия магнетронной камеры и ее конструкция.

5. Напыление кластеров и кластерные структуры

5.1. Кластерные пучки

для производства тонких пленок и других материалов
Особенность кластеров как реального физического объекта состоит в высокой удельной поверхностной энергии и связанной с этим высокой реакционной способности. Соответственно контакт кластеров друг с другом приводит к их объединению, причем свойства отдельных сталкивающихся кластеров при таком объединении теряются. Так же легко кластеры прилипают к поверхности. Поэтому, в отличие от ультрадисперсной пыли, которая может сохраняться долгое время при определенных условиях [163], кластеры должны быть использованы сразу же после их генерации. Более того, если кластеры находятся в газе или плазме, такая система кластеров неустойчива по отношению к объединению кластеров. Это означает, что функция распределения кластеров по размерам изменяется со временем. Все это показывает, что реально кластеры существуют в определенных временных масштабах, что учитывается в их применениях, где кластеры используются в виде кластерных пучков либо в виде потоков нейтрального газа, содержащего кластеры.

Существуют два направления в применении кластеров. В первом из них используется твердотельная плотность кластеров и их малая масса, что позволяет максимальным образом возбудить кластерную материю, если сравнивать это с другими невзрывными методами возбуждения. Обычно для этой цели используются кластеры, составленные из атомов инертных газов или газовых молекул. В этом случае можно использовать возбужденную кластерную материю для генерации рентгеновского излучения или нейтронов [164–167]. Поскольку при возбуждении кластер распадается, длительность импульса возбуждения находится в фемтосекундном диапазоне. При этом в силу большой плотности кластеров в момент импульса достигается высокое поглощение энергии лазерного импульса, что ведет к высокой степени удельного возбуждения кластерной материи в силу относительно малой ее массы. При использовании твердотельной мишени вводимая энергия может быть затрачена на большую массу вещества, что ведет к меньшему удельному возбуждению материи.

Другое направление применения кластерных пучков состоит в их напылении¹ на подложку и изготовлении таким способом тонких пленок и новых материалов. По сути дела, в этом случае роль кластеров сводится к переносу вещества от одного объекта к другому. В частности, в рассматриваемом выше магнетронном методе генерации металлических кластеров этот метод позволяет транспортировать металл от катода к ми-

шени. Однако, несмотря на то, казалось бы непринципиальную роль кластеров в этом способе напыления пленок, образование и перенос кластеров составляет наиболее трудную часть этого процесса напыления, поэтому он и называется кластерным методом. Отметим, что этот метод позволяет регулировать толщину пленки и создавать многослойную пленку.

Производство тонких пленок является важным применением кластерных пучков [168–172]. Оно составляет одно из направлений нанотехнологии [174–177], в рамках которой производятся материалы и приборы с нанометровыми размерами их элементов [168, 173]. Создание наноматериалов и наноприборов приводит к миниатюризации электронных устройств. Вместе с этим уменьшение размеров элементов приборов ведет и к изменению их физических свойств. В частности, небольшие области напыленных материалов — находящиеся на подложке наночастицы — являются квантовыми объектами и рассматриваются как квантовые точки [178–181]. В дополнение к этому наночастицы обладают специфическими каталитическими свойствами, которые теряются в макроскопических количествах того же вещества [176, 182, 183]. Таким образом, наноструктуры, образующиеся при напылении кластеров на подложку, могут обладать специфическими свойствами, что имеет принципиальное значение для современной нанотехнологии [169, 171, 174–177].

Существуют два основных направления применения наноструктур. Первое связано с производством электронных приборов с наноразмерными элементами. Для этой цели создаются маленькие островки наноматериалов на пленках или подложках; эти области имеют специфические свойства, обеспечивающие работу того или иного прибора. Поскольку эти области являются квантовыми объектами, они рассматриваются как квантовые точки [178–181]. Другое направление нанотехнологии связано с производством нанопленок, обладающих специфическими механическими, оптическими и химическими свойствами. Кластерные пучки позволяют получать так называемые "cluster-assembled" материалы, которые обладают специфическими свойствами и являются наноструктурами [184–187].

Известны два метода производства тонких пленок при напылении кластерных пучков. В методе пучков кластерных ионов (ICB) [188] используется пучок заряженных кластеров, который направляется на поверхность. В соответствии со своей природой этот метод аналогичен получению пленок напылением атомных пучков. Однако метод пучка кластерных ионов обеспечивает более высокие потоки напыляемого материала и позволяет управлять энергией заряженных кластеров. Создание пленки из отдельных блоков-кластеров приводит также к более мягкому тепловому режиму роста пленки. Недостатком метода пучков кластерных ионов является относительно небольшая интенсивность пучков и низкая скорость напыления по сравнению, например, с химическими методами. Несмотря на этот недостаток, применение метода представляет интерес для микроэлектроники, где кластерные пучки позволяют получать однородные тонкие пленки из различных материалов, т.е. создавать металлические, диэлектрические, полупроводниковые и органические пленки [189–202]. Наибольшая эффективность напыления достигается, когда кластеры образуются в результате расширения свободной

¹ Более правильный термин, не получивший распространения на русском языке, — deposition (нанесение).

струи испаренного материала, и определяется давлением насыщенных паров материала в точке плавления. В частности, по этой причине данный метод характеризуется низкой эффективностью для тугоплавких металлов и не подходит в этом случае. Максимальные скорости роста пленок достигнуты для кластеров серебра (74 нм с^{-1} [203, 204]) и для кластеров цинка (100 нм с^{-1} [205, 206]). Отметим, что генерируемые в данном методе кластеры находятся в жидком состоянии [207]. Существенно, что мощность, выделяемая в процессе осаждения, достаточно низкая: $0,1 - 1 \text{ Вт см}^{-2}$. Именно из-за относительно малой интенсивности метод пучков кластерных ионов применим для производства малых элементов микроэлектроники.

Другой метод применения кластерных пучков основан на технике напыления низкоэнергетических пучков нейтральных твердых кластеров [206–210]. В этом случае напыление кластерных пучков может сопровождаться одновременным напылением мишени, так что образуемая пленка состоит из напыленных однородных матриц с включением кластеров. В противоположность напылению однородных пленок методом пучков кластерных ионов в данном случае генерируемые кластеры находятся в твердом агрегатном состоянии. Поскольку магические числа атомов в кластере предпочтительны при генерации твердых кластеров, то кластерный пучок состоит из твердых кластеров, имеющих практически одинаковые размеры. Таким образом, данный метод позволяет создавать нанопленки, состоящие из нейтральной матрицы с внедренными в нее кластерами практически одинакового размера, полученными из пучка кластеров. Рассматриваемые структуры могут включать кластеры различных размеров и состоящие из различных материалов [211–214], но получение подобных структур — однородных пленок с внедренными кластерами — другими методами невозможно. Такие пленки могут быть использованы как фильтры, если кластеры поглощают в определенном спектральном диапазоне. Спектральные характеристики этих фильтров могут контролироваться сортом, размером и плотностью внедренных кластеров. Пленки из прозрачных матриц с внедренными кластерами также могут быть использованы как фильтры в оптоэлектронике. Кроме того, в силу нелинейной зависимости поглощения таких материалов от интенсивности электромагнитной волны, рассматриваемые пленки являются оптическими затворами в определенном спектральном диапазоне.

Пленки с внедренными кластерами магнитных материалов (Fe, Co, Ni) являются магнитными материалами и служат аналогами магнитных систем с доменной структурой. В этом отношении имеется несколько преимуществ рассматриваемых пленок. Во-первых, размер отдельных зерен этих пленок, который совпадает с размером кластеров, в несколько раз меньше, чем размер зерен-доменов в обыкновенных магнитных пленках. Это обстоятельство уменьшает магнитное поле насыщения для данных магнитных материалов. Во-вторых, близость размеров внедренных кластеров — магнитных доменов позволяет достигать лучшей точности и селективности приборов, работающих на основе таких магнитных материалов. В-третьих, возможность изменять сорт и размер внедренных кластеров позволяет управлять параметрами магнитных пленок. Следовательно, пленки с внедренными кластерами являются

новым перспективным материалом для прецизионных магнитных приборов.

5.2. Напыление кластеров на поверхность

Характер напыления кластеров на поверхность зависит как от состояния кластеров, так и от их энергии [215, 217–219]. В этом случае свойства мишени, как и скорость напыления, могут влиять на свойства получаемого материала. На рисунке 17 показан характер осаждения отдельного кластера на поверхность, причем жидкие кластеры формируют компактную пленку на поверхности подложки, в то время как твердые кластеры образуют пористую пленку. Ориентируясь на магнетронные источники кластеров, обсудим кратко получение металлических пленок при напылении твердых кластеров на поверхность. Очевидно, создаваемые таким образом материалы имеют аналогию с материалами, полученными рассмотренным выше методом напыления низкоэнергетического пучка нейтральных твердых кластеров [209, 212–214]. Разница состоит в том, что в магнетронном методе кластеры заряжены для оптимального прохождения через выходное отверстие (см. раздел 4). Это, с одной стороны, позволяет фокусировать пучок кластеров и управлять им, а с другой стороны, интенсивность кластерного пучка в магнетронном методе значительно выше, чем в ранее рассмотренном методе напыления низкоэнергетического пучка нейтральных твердых кластеров, что тоже влияет на процесс напыления.

Рост кластеров, прилипающих к поверхности, зависит от режима процесса напыления. В дальнейшем мы ограничимся характерными экспериментальными режимами магнетронной генерации кластеров, где реализуется более высокая интенсивность кластерного пучка и более низкая энергия твердых кластеров (ниже 1 эВ на атом кластера) по сравнению с лазерным методом генерации металлических кластеров. Рисунок 5 дает пример такого напыления — здесь показана структура, образованная при напылении кластеров серебра на кремниевую мишень. На первой стадии этого процесса на поверхности находятся отдельные кластеры. Далее в процессе роста пленки соседние кластеры образуют химические связи друг с другом. Налетающие кластеры создают мостики между соседними кластерами (см. рис. 5) и образуют с ними химические связи. В резуль-

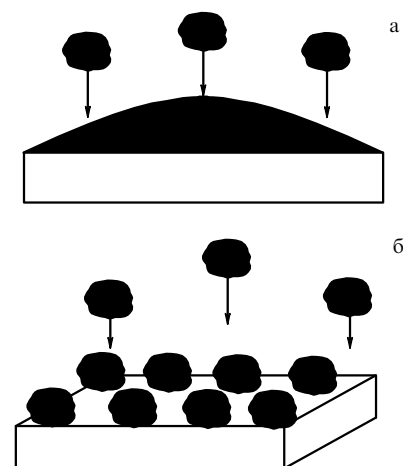


Рис. 17. Процессы осаждения на поверхность жидкого (а) и твердого (б) кластера.

тате образуется связанная структура отдельных кластеров.

Характер прилипания кластера к поверхности аналогичен процессу образования фрактальных структур, когда твердые частицы прилипают к поверхности и могут перемещаться на ней. Этот механизм объединения твердых частиц может быть рассмотрен в рамках модели DLA (Diffusion Limited Aggregation) [220–223] или DDA (Deposition Diffusion Aggregation) [224], где учитывается диффузионное движение частиц на поверхности. Контакт двух частиц приводит с определенной вероятностью к их объединению и ведет к уменьшению коэффициента диффузии для образовавшейся частицы. Эти модели при различных экспериментальных условиях описаны и проанализированы в книгах и обзорах [225–227]. Они описывают экспериментально наблюдаемые структуры, которые образовались в результате объединения наночастиц и кластеров (см., например, [209, 228–230]).

Рассматривая реальный характер объединения твердых частиц на поверхности, необходимо отметить, что перестройка объединенных кластеров после их контакта протекает медленно, и эта перестройка связана с малой границей объединяемых частиц. В отличие от случая объединения жидких кластеров, когда две частицы при контакте объединяются в единую каплю, а совокупность частиц образует на поверхности компактную пленку, в случае твердых частиц образуется пористая пленка. Кроме того, в отличие от фрактальной структуры пленки при низких интенсивностях кластерного пучка [209, 228–230], образуемая пленка не является разреженной. Характерный размер пор этой пленки порядка размера кластера, в то время как во фрактальных кластерных структурах, создаваемых на поверхности при низких интенсивностях пучка, характерный размер пор может существенно превосходить размер кластера.

Следует отметить, что рассматриваемые пленки, получаемые при объединении твердых кластеров на поверхности, представляют интерес как магнитные материалы. Действительно, в таких пленках кластеры частично сохраняют свою индивидуальность и могут быть отдельными доменами в магнитных материалах. Из-за узости функции распределения напыленных кластеров по размерам в данном случае возможно получение магнитных материалов с резонансными параметрами, зависящими от размера кластера в кластерном пучке. Очевидно, что для природных магнитных материалов вследствие большой ширины функции распределения доменов по размерам трудно добиться резонансной зависимости для определенных магнитных параметров материалов.

Специфика напыления твердых кластеров на подложку состоит в образовании сильных химических связей между кластерами в точках их контакта. Хотя эти контакты могут изменяться в процессе образования стабильной структуры, число контактов между соседними кластерами ограничено, пока они состоят из большого числа атомов. Следовательно, напыление больших твердых металлических кластеров на подложку приводит более эффективно к образованию пористой структуры, чем к компактному распределению атомов на подложке, как в случае жидких кластеров. Каждый кластер частично сохраняет свою индивидуальность в образованной пористой структуре. Очевидно,

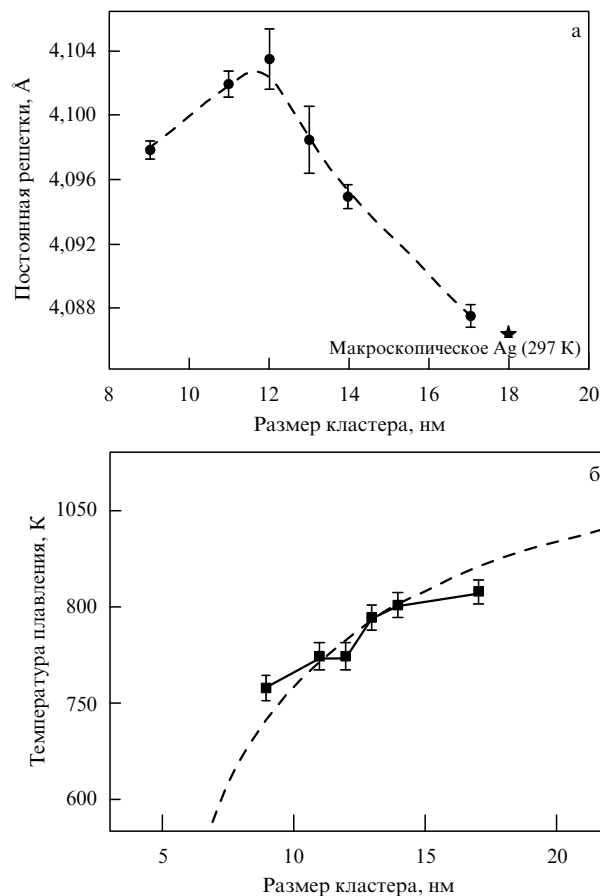


Рис. 18. Параметры нанесенной на кремний пленки серебра в зависимости от размера напыляемых кластеров: постоянная кристаллической решетки (а) и температура плавления (б). Символы ● и ■ — экспериментальные данные, кривые — их аппроксимация. Температура плавления макроскопического серебра 1233 К.

пленки, получаемые напылением твердых кластеров из магнетронного кластерного источника, обладают промежуточными свойствами между свойствами компактных кристаллических структур и свойствами разреженных фрактальных структур. В частности, постоянные кристаллической решетки пористых структур отличаются от постоянных решетки кристаллических структур [231–235]. Наряду с этим, температура плавления таких материалов ниже, чем соответствующих макроскопических кристаллов. В то же время эти материалы сохраняют кристаллическую структуру в рамках отдельных кластеров. На рисунке 18 приведен пример зависимости параметров пленки, полученной напылением твердых кластеров, от размера кластеров [235].

Создавая новые материалы путем напыления твердых кластеров на подложку, можно изменить параметры кристаллической структуры рассматриваемого металла заданным способом, если используются селективные свойства этого материала, например, спектр поглощения кристаллической структуры. Это показывает важность рассматриваемых материалов для науки и техники.

5.3. Магнетронное напыление пленок на поверхность пылевых частиц

Одним из применений кластерной магнетронной плазмы является покрытие пылевых частиц металлом, выпол-

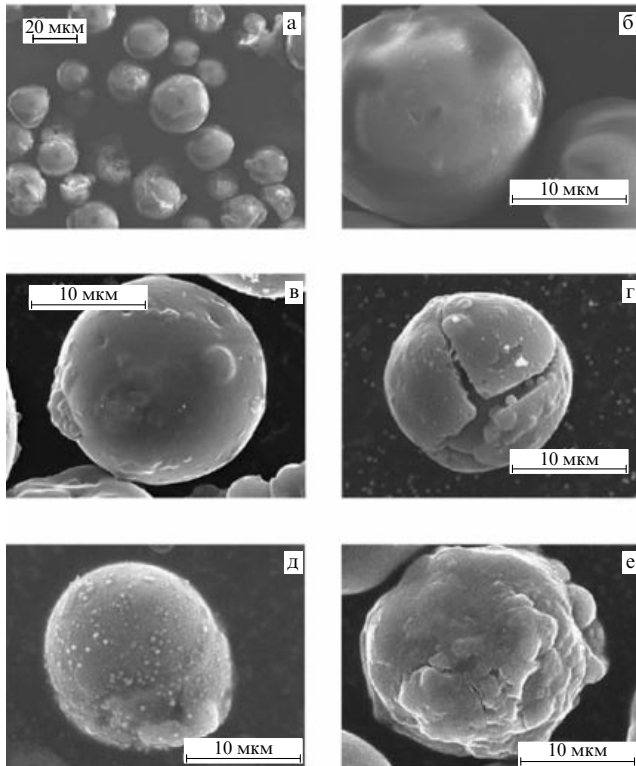


Рис. 19. Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа [157]: (а, б) частицы SiO_2 (пленка на поверхности отсутствует); (в, г) медная, (д) титановая и (е) алюминиевая пленки на поверхности.

ненное в магнетронной плазме. Особенность пылевых частиц состоит в том, что будучи помещенными в плазму, они заряжаются от плазмы и образуют устойчивые упорядоченные структуры. Устойчивость структур определяется их взаимодействием с плазмой и полями, которые поддерживают существование плазмы. Такие структуры были открыты в 1994 г. [236–239] и являются объектом детального исследования (см., например, [240–246]). Отрицательный заряд диэлектрических частиц может достигать больших значений ($10^3 - 10^6 e$, где e — заряд электрона [243, 247, 248]). Это влияет как на физические свойства частиц в плазме, так и на их взаимодействие с окружением.

Пылевая плазма может быть использована в различных прикладных задачах. Рассмотрим условия, при которых в результате взаимодействия пылевых частиц с магнетронной плазмой на них наносится тонкий слой металла. Это было продемонстрировано в экспериментах [157, 249, 250], где внутри магнетронной камеры поддерживался высокочастотный разряд для удержания диэлектрических частиц, которые образовывали в этом поле стабильные, упорядоченные структуры. При этом атомы металла, возникающие в магнетронном разряде при распылении катода, в результате прилипания к частицам формировали на поверхности диэлектрических частиц тонкую пленку. Свойства пленки зависят от характера взаимодействия между прилипающими атомами и их взаимодействия с поверхностью частицы. В качестве демонстрации на рис. 19 представлены электронные фотографии частиц с пленками из различных материалов на поверхности [157].

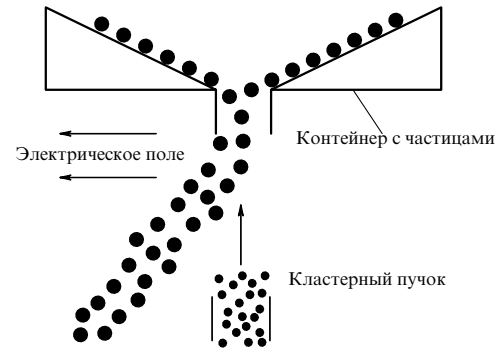


Рис. 20. Схема нанесения пленки на поверхность пылевых частиц с помощью кластерного пучка.

В силу высокой интенсивности кластерного пучка, образованного в магнетронном разряде, возможно прямое нанесение металлической пленки на поверхность диэлектрических частиц, пока эти частицы высыпаются из контейнера. Соответствующая схема представлена на рис. 20 [159]. Сделаем оценки на основе типичных параметров процесса. Пусть радиус частицы равен 1 мкм, и на нее наносится слой серебра толщиной 0,2 мкм. Предполагая, что процесс роста пленки заканчивается за время падения частицы, равное 0,1 с, а каждый кластер состоит в среднем из 10^4 атомов, находим, что для образования слоя указанной толщины 10^7 кластеров должны прилипнуть к частице в течение этого времени, т.е. время между последовательными событиями прилипания составляет 10^{-8} с. Каждый прилипающий кластер сообщает частице импульс, т.е. частица вращается, а характерная частота вращения в этих условиях порядка 10^{-9} с $^{-1}$. Это означает, что кластеры сталкиваются с поверхностью частицы более или менее равномерно. Следовательно, структура пленки на поверхности частицы зависит от параметров процесса и если взаимодействие кластеров с поверхностью частицы сильнее, чем взаимодействие между атомами в кластере, то кластеры образуют на поверхности частицы пленку более или менее равномерную по толщине.

Если прилипающие кластеры заряжены, они передают свой заряд частице. Это обстоятельство может быть использовано, причем заряженные частицы могут быть отфильтрованы с помощью внешних электрических полей. Заряд частиц может регулироваться дополнительным пучком электронов. Еще одна особенность процесса выращивания пленки на поверхности частицы состоит в том, что прилипание кластеров создает силу, действующую на частицу. Можно уравновесить вес частицы этой силой, что позволит регулировать время нахождения частицы в области действия кластеров.

Отметим, что метод расширения струи для генерации кластеров, который позволяет получать максимальную скорость напыления для серебряных кластеров, равную 74 нм с^{-1} [251–254], непригоден для рассматриваемой схемы. Действительно, эта скорость позволяет осаждать на поверхность частицы слой серебра толщиной 7 нм за время падения частицы, составляющее 0,1 с. Дополнительная зарядка и фокусировка этого пучка позволяют реализовать рассматриваемый процесс в рамках указанной схемы. Отметим, что для создания пленки на поверхности одной частицы требуется примерно

3×10^{-11} г, т.е. полное количество осажденного серебра ограничено.

6. Заключение

Проведенный анализ показывает, что магнетронная плазма является специфическим физическим объектом, свойства которого определяются процессами с участием электронов, ионов, атомов и кластеров. Именно специфический характер этих процессов имеет место в режиме эволюции магнетронной плазмы, когда в ней образуются кластеры. Процессы образования кластеров в прикатодной области разряда конкурируют с процессами возвращения распыленных атомов металла на катод. Поэтому переход к кластерному режиму магнетронного разряда по мере изменения его параметров происходит резко, и кластерный режим соответствует высокой мощности разряда и относительно высокому давлению буферного газа.

Экстракция из магнетронной камеры металлических кластеров, находящихся в потоке буферного газа, требует специальных мер, предотвращающих прилипание кластеров к стенкам камеры, которое может происходить интенсивно вблизи выходного отверстия, несмотря на малую подвижность в буферном газе. Чтобы предотвратить прилипание кластеров к стенкам, необходимо обеспечить их зарядку во вторичной плазме магнетронного разряда, а к стенкам магнетронной камеры вблизи выходного отверстия приложить напряжение, не позволяющее заряженным кластерам приближаться к стенкам. В результате заряженные кластеры выносятся потоком буферного газа через отверстие магнетронной камеры, если при этом транспортные процессы с участием электронов, атомных ионов и кластеров протекают подходящим образом. Все это требует разработки специальной конструкции для выходной части магнетронной камеры и оптимального режима магнетронного разряда, что в конечном итоге позволит минимизировать потери кластеров в результате прилипания к стенкам камеры. Такая магнетронная камера обеспечит высокую эффективность генерации металлических кластеров.

Следует отметить, что понимание процессов, протекающих в магнетронной плазме, основывается на экспериментальных результатах, получение которых, в свою очередь, требует использования современной экспериментальной диагностики. Этот подход включает в себя современные методы электронной микроскопии, рентгеновской диагностики, модифицированные методы масс-спектрометрии, классическую спектроскопию, методы с использованием электронных зондов и т.д. Все это составляет широкий арсенал новых методик, частично описанный в данной работе. Конечно, комбинация различных методов диагностики и используемых для этой цели приборов усложняет экспериментальное исследование и увеличивает его стоимость. Однако все это может быть скомпенсировано уникальными применениями, которые основаны на глубоком понимании свойств магнетронной кластерной плазмы и протекающих в ней процессов.

Авторы благодарны доктору I. Shyjumon за продуктивное сотрудничество. П.В. Каштанов и Б.М. Смирнов благодарят за поддержку РФФИ (грант 06-02-16146а), а Р. Хипплер благодарен DFG за частичную поддержку.

Список литературы

1. Penning F M *Physica* **3** 563 (1936)
2. Kay E J. *Appl. Phys.* **34** 760 (1963)
3. Gill W D, Kay E *Rev. Sci. Instrum.* **36** 277 (1965)
4. Wasa K, Hayakawa S *Rev. Sci. Instrum.* **40** 693 (1969)
5. Mully J R *Res./Dev.* **22** (2) 40 (1971)
6. Shyjumon I, Ph.D. Thesis (Greifswald: Greifswald Univ., 2005)
7. Thornton J A, Penfold A S, in *Thin Film Processes* (Eds J L Vossen, W Kern) (New York: Academic Press, 1978)
8. Данилин Б С, Сырчин В К *Магнетронные распылительные системы* (М.: Радио и связь, 1982)
9. Данилин Б С *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (М.: Энергоатомиздат, 1989)
10. Westwood W D, in *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions* (Eds S M Rosnagel, J J Cuomo, W D Westwood) (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1990)
11. Wasa K, Hayakawa S *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1992)
12. George J *Preparation of Thin Films* (New York: M. Dekker, 1992)
13. Schiller S et al. *Surf. Coat. Technol.* **61** 331 (1993)
14. Scholl R A, in *36th Annual Technical Conf. Proc. (Society of Vacuum Coaters)* (Albuquerque, NM: SVC, 1993) p. 405
15. Frach P et al. *Surf. Coat. Technol.* **59** 177 (1993)
16. Schneider J M, Sproul W D, in *40th Annual Technical Conf. Proc. (Society of Vacuum Coaters)* (Albuquerque, NM: SVC, 1997) p. 301
17. Kelly P J, Arnell R D J. *Vac. Sci. Technol. A* **16** 2858 (1998)
18. Kelly P J, Arnell R D J. *Vac. Sci. Technol. A* **17** 945 (1999)
19. Chapman B *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching* (New York: Wiley, 1980)
20. Райзер Ю П *Физика газового разряда* (М.: Наука, 1987)
21. Wolter M et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2390 (2005)
22. Goeckner M J, Goree J A, Sheridan T E (Jr) *IEEE. Trans. Plasma. Sci.* **PS-19** 301 (1991)
23. Child C D *Phys. Rev. (Ser. I)* **32** 492 (1911)
24. Langmuir I *Phys. Rev.* **2** 450 (1913)
25. Smirnov B M *Physics of Ionized Gases* (New York: John Wiley, 2001)
26. Rosnagel S M, Kaufman H R J. *Vac. Sci. Technol. A* **6** 223 (1988)
27. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3212 (1992)
28. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
29. Haberland H et al. *Mater. Sci. Eng. B* **19** 31 (1993)
30. Haberland H et al. *Z. Phys. D* **26** 8 (1993)
31. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
32. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules* (New York: Springer-Verlag, 1994)
33. Haberland H et al., in *Beam Processing Advanced Materials, Proc. of the 2nd Intern. Conf., Cleveland, USA, 1995* (Eds J Singh, J Mazumder, S M Copley) (Materials Park, OH: ASM Intern., 1996) p. 1
34. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 887 (1996)
35. Shyjumon I et al. *Thin Solid Films* **500** 41 (2006)
36. Roth J R *Industrial Plasma Engineering Vol. 2 Applications to Nonthermal Plasma Processing* (Bristol: IOP Publ., 2001)
37. Baroch P et al. *Surf. Coat. Technol.* **193** 107 (2005)
38. Knoll M, Ruska E *Z. Phys.* **78** 318 (1932)
39. Datta D et al. *Eur. Phys. J. D* (2006) (to be published)
40. Binnig C, Quate C F, Gerber Ch *Phys. Rev. Lett.* **56** 930 (1986)
41. Schwartz D K et al. *Phys. Rev. E* **47** 452 (1993)
42. Paillard V et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 4170 (1993)
43. Butt H-J, Franz V *Phys. Rev. E* **66** 031601 (2002)
44. Loi S et al. *Phys. Rev. E* **66** 031602 (2002)
45. Rath S et al. *Phys. Rev. B* **72** 205410 (2005)
46. Jing G Y et al. *Phys. Rev. B* **73** 235409 (2006)
47. Richardson C E, Park Y-B, Atwater H A *Phys. Rev. B* **73** 245328 (2006)

48. Pakarinen O H et al. *Phys. Rev. B* **73** 235428 (2006)
49. Siegbahn K *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy* (Amsterdam: North-Holland, 1965)
50. Jergel M et al. *J. Appl. Cryst.* **30** 642 (1997)
51. de Bernabé A et al. *J. Appl. Phys.* **84** 1881 (1998)
52. Toney M F, Mate C M, Pocker D *IEEE Trans. Magn.* **34** 1774 (1998)
53. Toney M F, Mate C M, Leach K A *Appl. Phys. Lett.* **77** 3296 (2000)
54. Freitag J M, Clemens B M J. *Appl. Phys.* **89** 1101 (2001)
55. Mate C M, Toney M F, Leach K A *IEEE Trans. Magn.* **37** 1821 (2001)
56. Parratt L G *Phys. Rev.* **95** 359 (1954)
57. Bowen D K, Wormington M *Adv. X-Ray Anal.* **36** 171 (1993)
58. Lengeler B, Huppaufl M, Fresenius J. *Anal. Chem.* **346** 155 (1993)
59. de Boer D K G, Leenaers A J G, van den Hoogenhof W *X-Ray Spectrom.* **24** (3) 91 (1995)
60. Pedersen J S J. *Appl. Cryst.* **25** 129 (1992)
61. Pedersen J S, Hamley I W J. *Appl. Cryst.* **27** 36 (1994)
62. Ahrens Y et al. *Phys. Rev. E* **60** 4360 (1999)
63. Golovin A L, Imamov R M, Stepanov S A *Acta. Cryst. A* **40** 225 (1984)
64. Dosch H, Batterman B W, Wack D C *Phys. Rev. Lett.* **56** 1144 (1986)
65. Bernhard N et al. *Z. Phys. B* **69** 303 (1987)
66. Jach T et al. *Phys. Rev. B* **39** 5739 (1989)
67. Kondrashkina E A et al. *J. Appl. Phys.* **81** 175 (1997)
68. Marra W C, Eisenberger P, Cho A Y J. *Appl. Phys.* **50** 6927 (1979)
69. Golovin A L, Imamov R M *Phys. Status Solidi A* **80** K63 (1983)
70. Golovin A L, Imamov R M, Kondrashkina E A *Phys. Status Solidi A* **88** 505 (1985)
71. Имамoв P M и др. *Поверхность* (3) 41 (1987)
72. Segmüller A *Thin Solid Films* **154** 33 (1987)
73. Dosch H et al. *Phys. Rev. Lett.* **60** 2382 (1988)
74. Grotehans S et al. *Phys. Rev. B* **39** 8450 (1989)
75. Williams A A et al. *Phys. Rev. B* **43** 5001 (1991)
76. Rugel S et al. *J. Appl. Cryst.* **26** 34 (1993)
77. Pietsch U et al. *J. Appl. Phys.* **74** 2381 (1993)
78. Etgens V H et al. *Phys. Rev. B* **47** 10607 (1993)
79. Stepanov S A et al. *Phys. Rev. B* **54** 8150 (1996)
80. Wulff H, Steffen H, in *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications* (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley-VCH, 2001) p. 253
81. Demtröder W *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation* 3rd ed. (Berlin: Springer-Verlag, 2003)
82. Griem H R *Plasma Spectroscopy* (New York: McGraw-Hill, 1964)
83. Svanberg S *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications* (Springer Series on Atoms + Plasmas, Vol. 6) (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
84. Lochte-Holtgreven W *Plasma Diagnostics* (New York: AIP Press, 1995)
85. Haverlag M et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 380 (1996)
86. Röpcke J et al. *Plasma Chem. Plasma Process.* **19** 395 (1999)
87. Davies P B, Martineau P M *Adv. Mater.* **4** 729 (1992)
88. Haverlag M et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 3102 (1994)
89. Naito S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 302 (1995)
90. Kotterer M, Conceicao J, Maier J P *Chem. Phys. Lett.* **259** 233 (1996)
91. Campargue A, Romanini D, Sadeghi N J. *Phys. D: Appl. Phys.* **31** 1168 (1998)
92. Röpcke J et al., in *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications* (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley-VCH, 2001) p. 173
93. Langmuir I, Mott-Smith H M *Gen. Elec. Rev.* **26** 731 (1923)
94. Pfau S, Tichý M, in *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications* (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley-VCH, 2001) p. 131
95. Straňák V et al. *Czech. J. Phys. C* **54** 826 (2004)
96. Chung P M, Talbot L, Touryan K J *Electrical Probes in Stationary and Flowing Plasmas. Theory and Application* (Applied Physics and Engineering, Vol. 11) (New York: Springer-Verlag, 1975)
97. Sanmartin J R *Phys. Fluids* **13** 103 (1970)
98. Laframboise J G, Rubinstein J *Phys. Fluids* **19** 1900 (1976)
99. Schmidt M, Foest R, Basner R, in *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications* (Eds R Hippler et al.) (Berlin: Wiley-VCH, 2001) p. 199
100. Aikawa H J. *Phys. Soc. Jpn.* **40** 1741 (1976)
101. Passoth E et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 1763 (1997)
102. Kudrna P, Passoth E *Contrib. Plasma Phys.* **37** 417 (1997)
103. Brown I G et al. *Plasma Phys.* **13** 47 (1971)
104. Zakrzewski Z, Kopiczynski T, Lubanski M *Czech. J. Phys. B* **30** 1167 (1980)
105. Arslanbekov R R, Khromov N A, Kudryavtsev A A *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** 528 (1994)
106. Behnke J F et al. *Czech. J. Phys. B* **49** 483 (1999)
107. Passoth E et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 2655 (1999)
108. Blauth E W *Dynamische Massenspektrometer* (Braunschweig: F. Vieweg, 1965) [*Dynamic Mass Spectrometers* (Amsterdam: Elsevier, 1966)]
109. Drawin H W, in *Plasma Diagnostics* (Ed. W Lochte-Holtgreven) (Amsterdam: North-Holland, 1968)
110. Schmidt M, Hinzpeter G *Beitr. Plasmaphys.* **10** 183 (1970)
111. Märk T D, Helm H *Acta Phys. Austr.* **40** 158 (1974)
112. Vasile M J, Dylla H F, in *Plasma Diagnostics* Vol. 1 (Eds O Auciello, D L Flamm) (Boston: Academic Press, 1989) p. 185
113. Scoles G (Ed.) *Atomic and Molecular Beam Methods* Vol. 1 (New York: Oxford Univ. Press, 1988) Ch. 8
114. Quadrupole mass filter — QMF 200, Oxford applied research, service instruction, version 1.1; <http://www.oaresearch.co.uk/nc200data.htm>
115. Samsonov D, Goree J J. *Vac. Sci. Technol. A* **17** 2835 (1999)
116. Samsonov D, Goree J *Phys. Rev. E* **59** 1047 (1999)
117. The Stopping and Range of Ions in Matter, <http://www.srim.org>
118. Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U *The Stopping and Range of Ions in Solids* (New York: Pergamon Press, 1985)
119. Biersack J P, Haggmark L G *Nucl. Instrum. Methods* **174** 257 (1980)
120. Möller W, Eckstein W *Nucl. Instrum. Methods B* **2** 814 (1984)
121. Biersack J P, Eckstein W *Appl. Phys.* **34** 73 (1984)
122. Eckstein W *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions* (Springer Series in Materials Science, Vol. 10) (Heidelberg: Springer-Verlag, 1991)
123. Thornton J A, Green J E, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications* 2nd ed. (Ed. R F Bunshah) (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1994) p. 249
124. Westwood W D *Prog. Surf. Sci.* **7** 711 (1976)
125. Feldman L C, Mayer J W *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (New York: North-Holland, 1986)
126. Stepanova M, Dew S K J. *Vac. Sci. Technol. A* **19** 2805 (2001)
127. Ekpe S D, Dew S K J. *Vac. Sci. Technol. A* **21** 476 (2003)
128. Thompson M W *Philos. Mag.* **18** 377 (1968)
129. Vidal M A, Asomoza R J. *Appl. Phys.* **67** 477 (1990)
130. Jena P et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 3 (1991)
131. Drüsedau T P, Löhmann M, Garke B J. *Vac. Sci. Technol. A* **16** 2728 (1998)
132. Webb J B J. *Appl. Phys.* **53** 9043 (1982)
133. Emsley J *The Elements* 3rd ed. (New York: Oxford Univ. Press, 1997)
134. Леонас В Б *УФН* **107** 29 (1972)
135. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994)
136. Smirnov B M, Strizhev A Ju *Phys. Scripta* **49** 615 (1994)
137. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997)
138. Егоров В С и др. *Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов* (Под ред. А Г Жиглинского) (СПб: Изд-во СПбГУ, 1994)

139. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
140. Кондратьев В Н *Константы скорости газозафазных реакций* Справочник (М.: Наука, 1970)
141. Becker A, Langel W, Knözinger E *Z. Phys. Chem.* **188** 17 (1995)
142. Smirnov B M, Shyjumon I, Hippler R *Phys. Scripta* **73** 288 (2006)
143. Hippler R, Shyjumon I, Smirnov B M *Phys. Rev.* (2006) (in press)
144. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000)
145. Smirnov B M *Statistical Physics and Physical Kinetics of Atomic Systems* (Moscow: IVTRAN, 2001)
146. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003)
147. Smirnov B M *Contrib. Plasma Phys.* **44** 558 (2004)
148. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
149. Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 380 (1995)
150. Власов М А, Жаринов А В, Коваленко Ю А *ЖТФ* **71** (12) 34 (2001)
151. Hippler R et al. *Contrib. Plasma Phys.* **45** 348 (2005)
152. Лэмб Г *Гидродинамика* (М.-Л.: Гостехиздат, 1947)
153. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Наука, 1988)
154. Wannier G H *Bell Syst. Tech. J.* **32** 170 (1953)
155. Смирнов Б М *ДАН СССР* **168** 322 (1966)
156. Смирнов Б М *Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями* 3-е изд. (М.: Наука, 1985)
157. Kersten H et al. *New J. Phys.* **5** 93 (2003)
158. Smirnov B M *Phys. Scripta* **62** 111 (2000); Смирнов Б М *УФН* **171** 233 (2001)
159. Смирнов Б М, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* Т. VIII-1 (Под ред. Ю А Лебедева, Н А Платэ, В Е Фортова) (М.: Янус-К, 2005) с. 50
160. Волощук В М *Кинетическая теория коагуляции* (Л.: Гидрометеиздат, 1984)
161. Rao V K, Smirnov B M *Phys. Scripta* **56** 439 (1997)
162. Rao V K, Smirnov B M *Mater. Phys. Mech.* **5** 1 (2002)
163. Морохов И Д, Трусов Л И, Лаповок В Н *Физические явления в ультрадисперсных средах* (М.: Энергоатомиздат, 1984)
164. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000)
165. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
166. Rühl E *Int. J. Mass Spectrom.* **229** 117 (2003)
167. Saalmann U, Siedschlag Ch, Rost J M *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R39 (2006)
168. Korvink J G, Greiner A *Semiconductors for Micro- and Nanotechnology* (Weinheim: Wiley-VCH, 2002)
169. Poole Ch P, Owens F J *Introduction to Nanotechnology* (Hoboken, NJ: J. Wiley, 2003)
170. Wolf E L *Nanophysics and Nanotechnology: an Introduction to Modern Concepts in Nanoscience* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
171. Köhler M, Fritzsche W *Nanotechnology: an Introduction to Nanostructuring Techniques* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
172. Borisenko V E, Ossicini S *What is What in the Nanoscience* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
173. Kelsall R W, Hamley I W, Geoghegan M (Eds) *Nanoscale Science and Technology* (Chichester: John Wiley, 2005)
174. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **1** 1 (1992)
175. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
176. Edelstein A S, Cammarata R C (Eds) *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Bristol: IOP, 1996)
177. Jena P, Khanna S N *Mater. Sci. Eng. A* **217–218** 218 (1996)
178. Weisbuch C, Vinter B *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications* (Boston: Academic Press, 1991)
179. Banyai L, Koch S W *Semiconductor Quantum Dots* (Singapore: World Scientific, 1993)
180. Weisbuch C, Vinter B *The Quantum Dot* (New York: Freeman, 1995)
181. Alivisatos A P *Science* **271** 933 (1996)
182. Che M, Bennett C O *Adv. Catal.* **36** 55 (1989)
183. Henry C R *Surf. Sci. Rep.* **31** 231 (1998)
184. de Heer W A, Milani P, Châtelain A *Phys. Rev. Lett.* **65** 488 (1990)
185. Khanna S N, Linderoth S *Phys. Rev. Lett.* **67** 742 (1991)
186. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
187. Weiel R Z. *Phys. D* **27** 89 (1993)
188. Takagi T *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1988)
189. Takagi T, Yamada I, Sasaki A *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 1128 (1975)
190. Yamada I, Usui H, Takagi T *J. Phys. Chem.* **91** 2463 (1987)
191. Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 382 (1984)
192. Yamada I, Inokawa H, Takagi T *J. Appl. Phys.* **56** 2746 (1984)
193. Takagi T et al. *Thin Solid Films* **126** 149 (1985)
194. Takaoka G H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2665 (1985)
195. Usui H, Yamada I, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 52 (1986)
196. Yamada I et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 722 (1986)
197. Takagi T *Vacuum* **36** 27 (1986)
198. Takagi T *Pure Appl. Chem.* **60** 781 (1988)
199. Sosnowski M, Yamada I *Nucl. Instrum. Methods B* **46** 397 (1990)
200. Huq S E, McMahon R A, Ahmed H *Semicond. Sci. Technol.* **5** 771 (1990)
201. Takaoka G H, Ishikawa J, Takagi T *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 840 (1990)
202. Sosnowski M, Usui H, Yamada I *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 1470 (1990)
203. Hagena O F *Z. Phys. D* **20** 425 (1991)
204. Hagena O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
205. Gspann J *Nucl. Instrum. Methods B* **80–81** 1336 (1993)
206. Gspann J *Z. Phys. D* **26** S174 (1993)
207. Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
208. Mélinon P et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **9** 339 (1995)
209. Perez A et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 709 (1997)
210. Jensen P *Rev. Mod. Phys.* **71** 1695 (1999)
211. Pellarin M et al. *Chem. Phys. Lett.* **277** 96 (1997)
212. Mélinon P et al. *J. Chem. Phys.* **107** 10278 (1997)
213. Palpant B et al. *Phys. Rev. B* **57** 1963 (1998)
214. Ray C et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5365 (1998)
215. Meiwes-Broer K-H *Metal Clusters at Surfaces: Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (Berlin: Springer, 2000)
216. Fuchs G et al. *Phys. Rev. B* **44** 3926 (1991)
217. Bréchnignac C et al. *Z. Phys. D* **40** 516 (1997)
218. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. B* **57** R2084 (1998)
219. Jensen P et al., in *Nanoclusters and Nanocrystals* (Ed. H S Nalwa) (Stevenson Ranch, Calif.: Am. Sci. Publ., 2003)
220. Witten T A (Jr.), Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
221. Meakin P *Phys. Rev. A* **27** 604 (1983)
222. Meakin P *Phys. Rev. A* **27** 1495 (1983)
223. Sahimi M et al. *Phys. Rev. A* **32** 590 (1985)
224. Jensen P et al. *Phys. Rev. B* **50** 15316 (1994)
225. Jullien R, Botet R *Aggregation and Fractal Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1987)
226. Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989)
227. Smirnov B M *Phys. Rep.* **188** 1 (1990); Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
228. Elam W T et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 701 (1985)
229. Sawada Y, Dougherty A, Golub J P *Phys. Rev. Lett.* **56** 1260 (1986)
230. Grier D et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** 1264 (1986)
231. Montano P A et al. *Phys. Rev. B* **30** 672 (1984)
232. Sattler K, in *Handbook of Thin Film Material* Vol. 5 (Ed. H S Nalwa) (San Diego: Academic Press, 2002) Ch. 2
233. Zuo J M, Li B Q *Phys. Rev. Lett.* **88** 255502 (2002)
234. Zhang F et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 127 (2002)
235. Shyjumon I et al. *Eur. Phys. J. D* **37** 409 (2006)
236. Chu J H, Lin I *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009 (1994)
237. Thomas H et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 652 (1994)
238. Hayashi Y, Tachibana K *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L804 (1994)
239. Melzer A, Trottenberg T, Piel A *Phys. Lett. A* **191** 301 (1994)
240. Morfill G E et al. *Phys. Plasmas* **6** 1769 (1999)

241. Trottenberg T, Melzer A, Piel A *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 450 (1995)
242. Morfill G E, Thomas H J. *Vac. Sci. Technol. A* **14** 490 (1996)
243. Нефедов А П, Петров О Ф, Фортов В Е *УФН* **167** 1215 (1997)
244. Shukla P K, Mamun A A *Introduction to Dusty Plasma Physics* (Bristol: IOP Publ., 2002)
245. Фортов В Е и др. *УФН* **174** 495 (2004)
246. Фортов В Е, Храпак А Г, Якубов И Т *Физика неидеальной плазмы* (М.: Физматлит, 2004)
247. Fortov V E et al. *Письма в ЖЭТФ* **63** 176 (1996)
248. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **64** 86 (1996)
249. Kersten H, Schmetz P, Kroesen G M W *Surf. Coat. Tech.* **108–109** 507 (1998)
250. Thieme G et al., in *Proc. of the 26th Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Greiswald, Germany, 2003* Vol. 1 (Eds J Meichsner, D Loffhagen, H E Wagner) (Greiswald, 2003) p. 251
251. Hagen O F, Knop G, Ries R *KFK Nachr.* **23** 136 (1991)
252. Hagen O F *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374 (1992)
253. Hagen O F, Knop G, Linker G, in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* Vol. 2 (NATO ASI Series, Ser. C, No. 374, Eds P Jena, S N Khanna, B K Rao) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992) p. 1233
254. Hagen O F et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 282 (1994)

Magnetron plasma and nanotechnology

P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov

*Institute for High Temperature, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-499) 190-42 44
E-mail: kashtan@maryno.net*

R. Hippler

*Institute of Physics, University of Greifswald, 17487 Greifswald, Germany
E-mail: hippler@physik.uni-greifswald.de*

Magnetron plasma processes involving metal atoms and clusters are reviewed. Formation of metal atoms near the cathode and their nucleation in a buffer gas flow are discussed. The flow of a clustered buffer gas through a magnetron chamber disturbs the equilibrium between the buffer gas flow near the exit orifice and is accompanied by cluster attachment to the chamber walls. Cluster charging, the disturbance of equilibrium between the buffer gas flow and cluster drift, and the attachment of charged clusters to the chamber walls — the factors determining the output parameters of the cluster beam escaping the magnetron chamber — are analyzed. Cluster deposition on a solid surface and on dusty plasma particles is considered.

PACS numbers: **36.40.-c**, 52.80. Sm, 61.46. Bc

Bibliography — 254 references

Received 8 June 2006, revised 13 November 2006

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (5) 473–510 (2007)

Physics–Uspekhi **50** (5) (2007)