

## Зондовое *in situ* измерение параметров плазмы при нанесении покрытий бора магнетронным методом

© В.И. Гушенец,<sup>1</sup> А.С. Бугаев,<sup>1</sup> А.В. Визирь,<sup>1</sup> Е.М. Окс,<sup>1,2</sup> А.Г. Николаев,<sup>1</sup> Г.Ю. Юшков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН,  
634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: nik@oree.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 7 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 12 октября 2022 г.

Принято к публикации 14 октября 2022 г.

Описаны особенности зондовой методики и представлены результаты измерений параметров плазмы, генерируемой планарной магнетронной распылительной системой с мишенью из чистого бора в процессе нанесения покрытий. Особенность зондовых измерений заключалась в использовании нагрева собирающей поверхности одиночного ленгмюровского зонда. Нагрев приводил к снижению электрического сопротивления пленки бора на поверхности, что обеспечивало возможность проведения *in situ* зондовых измерений параметров плазмы магнетронного разряда в течение всего процесса нанесения покрытия бора.

**Ключевые слова:** параметры плазмы, зондовый метод, планарный магнетрон, пленки бора.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54067.219-22

### Введение

Создание слоев бора на поверхности материалов широко применяется для модификации поверхности металлов и сплавов с целью их упрочнения, повышения износостойкости и коррозионной стойкости [1,2]. Традиционно борирование заключается в диффузионном насыщении поверхности бором из борсодержащей среды при высокой температуре. В зависимости от агрегатного состояния этой среды выделяют три основных метода борирования: газовое [3], жидкостное [4] и твердотельное [5]. В последнее время конкуренцию традиционным методам борирования составляют плазменные методы, в которых в качестве борсодержащей среды используется четвертое агрегатное состояние вещества — плазма, генерируемая в электрических разрядах низкого давления. С помощью плазменных методов возможно не только диффузное насыщение бором поверхности, но и создание на ней покрытий из бора [6], как это реализуется, например, при использовании магнетронного разряда [7].

Вместе с тем для нанесения покрытий бора на поверхность магнетронный метод, при его традиционной реализации, не вполне подходит. При нормальных условиях чистый бор имеет высокое удельное сопротивление уровня единиц  $M\Omega\cdot cm$  [8], что затрудняет функционирование магнетронного разряда с катодом (мишенью) из бора с токами, приемлемыми для технологического применения. Для решения этой проблемы нами была предложена и реализована конструкция планарного магнетрона с термоизолированной мишенью из чистого кристаллического бора, предварительно нагреваемой в высоковольтном магнетронном разряде [9]. Поскольку бор относится к полупроводниковым материалам

и имеет отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления, при нагреве мишени до нескольких сот градусов его сопротивление снижается до уровня, при котором становится возможным стабильное горение магнетронного разряда с постоянным током в сотни миллиампер. Другой трудностью использования в магнетроне мишени из бора было образование на аноде неэлектропроводного покрытия бора, препятствующего замыканию тока разряда. Это момент был решен за счет применения анода специальной конструкции, часть поверхности которого не подвержена интенсивному напылению. Все это позволило обеспечить нанесение покрытий бора на поверхность со скоростями около 5 nm/min.

Поскольку бор имеет более 10 аллотропных модификаций [10], существенно различающихся своими физико-химическими свойствами, свойства покрытий бора определяются условиями их нанесения. В свою очередь, условия формирования покрытий определяются параметрами плазмы, в которой идет их рост. Таким образом, при нанесении покрытий бора необходимо контролировать параметры плазмы. Так как нанесение покрытий с помощью магнетронного распылителя постоянного тока является непрерывным процессом с характерными временами от десятков минут до единиц часов, необходимо обеспечить измерение и контролирование параметров плазмы в течение всего цикла нанесения покрытия. Для измерения параметров плазмы широко применяется зондовый метод, предложенный И. Ленгмюром еще в 1926 г. [11]. Однако неэлектропроводящее покрытие бора осаждается на рабочую поверхность зонда и это приводит к искажению вольт-амперных характеристик

зонда при зондовых измерениях параметров плазмы. Очистка поверхности зонда от непроводящих покрытий бора не является решением этой проблемы, поскольку характерные времена образования покрытий, приводящих к существенному искажению зондовых характеристик, составляют 5–10 min. Для решения этой проблемы нами был разработан одиночный зонд с рабочей поверхностью, прогреваемой до температуры, при которой покрытие бора становится электропроводным. Это позволило обеспечить непрерывное *in situ* измерение и контроль параметров плазмы в течение всего времени процесса нанесения покрытия бора длительностью до 10 h.

## 1. Методика и техника эксперимента

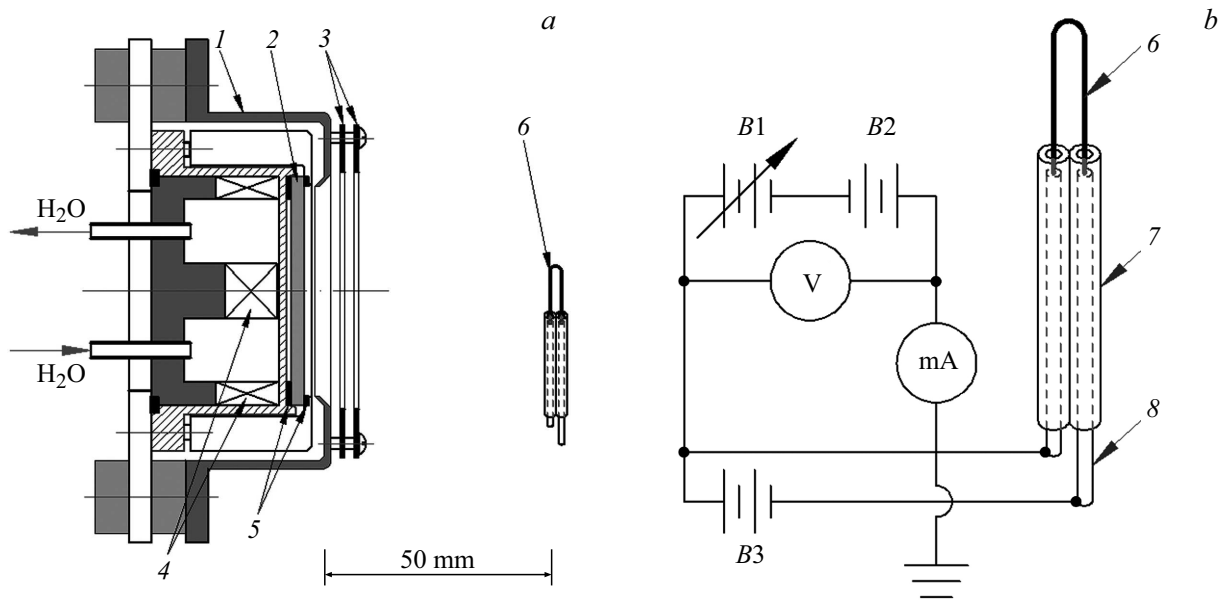
Эксперименты, результаты которых приводятся в настоящей работе, были выполнены с использованием планарного магнетрона с нагреваемой в разряде термоизолированной мишенью из бора чистотой 99.99 at.%. Мишень имела диаметр 51 mm, толщину 4 mm и была изготовлена методом горячего прессования кристаллического бора с размером зерна 1–20  $\mu\text{m}$  в вакууме. Конструкция используемого в экспериментах магнетрона приведена на рис. 1, а, а его параметры и характеристики детально приведены в работе [9,12]. Магнетрон размещался на торцевом фланце цилиндрической вакуумной камеры диаметром 30 см и длиной 40 см, изготовленной из нержавеющей стали. Анод магнетрона был электрически соединен с корпусом вакуумной камеры. Форвакуумная откачка камеры производилась пластинчато-роторным насосом 2НВР-5ДМ, а высоковакуумная — турбомолекулярным насосом Varian TM101 до давления 0.2 mPa.

Для питания магнетронного разряда использовались два стабилизированных источника питания компании Spellman: SL150 и SL300 с регулируемыми максимальными напряжениями 6 и 3.2 kV и токами 25 и 200 mA соответственно. Оба источника функционировали в режиме стабилизации тока. Источник SL150 использовался для начального разогрева мишени в относительно слаботочном высоковольтном магнетронном разряде, а источник SL300 включался после нагрева мишени для обеспечения тока магнетронного разряда с постоянным током от 25 до 90 mA в процессе нанесения покрытий из бора. Нестабильность разрядного тока при нанесении покрытия и осуществляемых при этом зондовых измерениях параметров плазмы магнетронного разряда составляла менее 0.1 mA. Нижний диапазон тока разряда был выбран для обеспечения достаточной скорости нанесения покрытия бора на подложку, а верхний диапазон тока был ограничен возможным термоупругим разрушением (растрескиванием) относительно хрупкой мишени из бора. Эксперименты проводились при давлении рабочего газа — аргона — от 0.3 до 1 Pa. При меньших давлениях газа магнетронный разряд переходил в

слаботочный высоковольтный режим горения с током уровня единиц миллиампер и напряжением горения несколько киловольт. При более высоких давлениях происходило снижение скорости нанесения покрытия за счет упругих столкновений, распыленных с поверхности мишени атомов бора с атомами рабочего газа.

Электродная конфигурация применяемого в эксперименте одиночного зонда Ленгмюра и схема подключения источников его электропитания приведены на рис. 1, б. Зонд U-образной формы длиной 20 mm был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 1.0 mm. Диаметр проволоки был выбран из условия его превышения толщины слоя пространственного заряда вблизи собирающей поверхности зонда во всех диапазонах токов разряда и напряжений измеряемой ВАХ зонда. При измерениях параметров плазмы зонд располагался на расстоянии 50 mm от плоскости поверхности мишени магнетрона (рис. 1, а). Расстояние от мишени до зонда было выбрано исходя из условия много меньшей толщины слоя отрицательного пространственного заряда зонда по сравнению с характерным размером ларморовского радиуса электронов плазмы в рассеянном магнитном поле магнетрона. В работе [13] приводятся результаты измерения магнитного поля в зависимости от расстояния от мишени, из которых видно, что величина поля в месте расположения зонда ничтожно мала (менее 0.5 mT), поэтому влиянием магнитного поля на ВАХ зонда можно было пренебречь.

Выбор U-образной конфигурации зонда обусловлен необходимостью компенсации собственного магнитного поля зонда при протекании через него постоянного тока величиной до 10 A, обеспечивающего его прогрев до температуры до 500°C. Без прогрева зонда высокое сопротивление покрытия бора на его собирающей поверхности приводило к снижению регистрируемого зондом тока, изменению наклона зондовых ВАХ и их смещению в область меньших напряжений. Так, после 30 min работы магнетрона с катодом из бора ионный ток насыщения зонда снижался в 3–5 раз. Поскольку бор является широкозонным полупроводником, он имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Так, при повышении температуры с 20 до 300°C удельное сопротивление кристаллического бора снижается на пять порядков величины: приблизительно с 3 M $\Omega$ ·cm до 20  $\Omega$ ·cm [8]. При протекании через зонд тока накала свыше 9 A, приводящего к нагреву его поверхности и соответственно пленки бора, ВАХ зонда оставалась практически неизменной в течение всего времени проведения измерений. Время получения ВАХ зонда при измерении параметров плазмы составляло около 3 min. Оно было кратно меньше характерного времени изменения параметров плазмы разряда, связанного с осаждением на электроды покрытия бора. При проведении измерений плоскость U-образного зонда была ориентирована параллельно поверхности мишени магнетрона. При этом поток плазмы магнетронного разряда был направлен преимущественно перпендикулярно



**Рис. 1.** Планарный магнетрон (а) и одиночный зонд со схемой подключения источников питания (b). 1 — анод, 2 — мишень из бора, 3 — дополнительные анодные кольца, 4 — NFe-магниты, 5 — термоизолирующие прокладки из GraFoil, 6 — зонд, 7 — кварцевая трубка, 8 — токовводы, B1 B2 и B3 — стабилизированные источники питания.

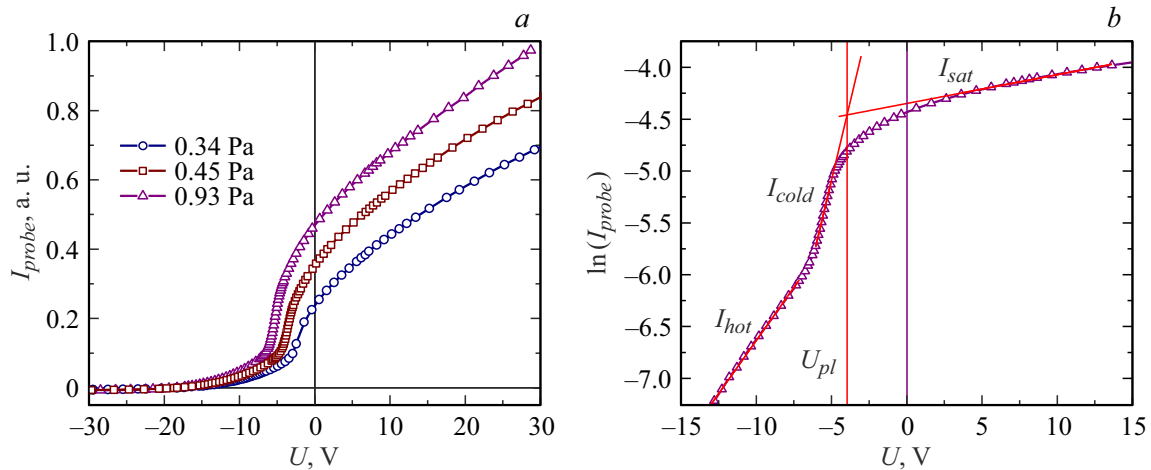
плоскости зонда. Это обеспечивало максимальный ионный ток на его собирающую поверхность, что позволяло снизить отношение сигнал/шум при измерении ВАХ зонда и тем самым обеспечить необходимую точность измерения ВАХ вблизи плавающего потенциала плазмы при малых токах разряда.

Для измерения ВАХ зонда использовались два источника стабилизированного напряжения  $B1$  и  $B2$  (рис. 1, b). Источник  $B2$  обеспечивал постоянное опорное напряжение, например,  $+30\text{ V}$ , а с помощью источника  $B1$  с регулируемым с шагом  $0.1\text{ V}$  напряжением изменялся потенциал зонда. Такая схема позволяла проводить измерение ионной и электронной ветвей ВАХ без переключения полярности источника питания. Измерения тока и напряжения зонда относительно заземленной вакуумной камеры проводились с использованием цифровых мультиметров Fluke-287 с входным сопротивлением  $10\text{ M}\Omega$ . Все это позволило обеспечить высокую стабильность и воспроизводимость результатов измерений параметров плазмы при их *in situ* мониторинге в процессе нанесения магнетронным методом покрытия бора.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зондовые измерения заключались в определении ВАХ зонда — зависимости тока в цепи зонда от напряжения на зонде относительно опорного электрода (в данном случае заземленной вакуумной камеры). Измеренные при токе магнетронного разряда  $75\text{ mA}$  ВАХ зонда в

линейном и полулогарифмическом масштабах приведены в качестве примера на рис. 2. Форма ВАХ зонда качественно объясняется следующим. При большом отрицательном потенциале из плазмы на собирающую поверхность зонда поступают только ионы, а электроны отражаются потенциалом зонда. Когда на зонд подан положительный относительно плазмы потенциал, на его поверхность поступают только электроны, ток которых вследствие их большей подвижности значительно превышает ток ионов. Дальнейшее увеличение положительного потенциала зонда приводит к росту тока электронов за счет увеличения собирающей поверхности границы плазмы при увеличении толщины слоя пространственного заряда вблизи поверхности зонда. При потенциале зонда, близком к плавающему потенциалу в плазме, ток зонда складывается из тока электронов и ионов на поверхность зонда, а полярность тока определяется преобладанием тех или других. Температура электронов плазмы определялась по наклону электронной ветви ВАХ зонда в полулогарифмическом масштабе (рис. 2, b) до участка насыщения  $I_{\text{sat}}$ . На представленной ВАХ имеются два линейных участка —  $I_{\text{cold}}$  и  $I_{\text{hot}}$ , появление которых можно объяснить наличием в плазме магнетронного разряда двух групп электронов с различной температурой. Присутствие этих двух групп электронов в магнетронном разряде с металлической проводящей мишенью было зарегистрировано ранее в работах [14–17]. При обработке ВАХ зонда по началу участка тока насыщения электронной ветви определялся потенциал плазмы, затем по указанной выше методике — температуры двух групп электронов, а затем концентрация плазмы. Средняя температура горячих электронов плаз-



**Рис. 2.** ВАХ зонда для магнетронного разряда с мишенью из бора с током 75 мА при различных давлениях аргона (а) и ВАХ зонда в полулогарифмическом масштабе при давлении аргона 0.93 Па (b).

мы составляет величину около 5 eV, что приблизительно в 3 раза больше температуры холодных электронов.

Отметим, что радиус Дебая для средних значений температуры и концентрации приблизительно равен 0.11 мм, при этом радиус зонда составляет 0.5 мм, т.е. больше радиуса Дебая в несколько раз. Поскольку в качестве рабочего газа использовался аргон, и при таких параметрах разрядного тока плазма в

основном состоит из ионов аргона, то длина пробега ионов аргона в собственном газе для давления 0.4 Па составляет не менее 1.6 см. Длина свободного пробега электронов в аргоне больше в 5.6 раза. Таким образом, длины свободного пробега частиц значительно превышают радиус зонда.

Плотность плазмы оценивалась по ионному току насыщения. Величина ионного тока насыщения рассчитывалась из уравнения аппроксимирующей прямой ионной ветви зондовой характеристики в точке, где потенциал зонда больше (в абсолютном значении) потенциала пространства или потенциала плазмы на величину  $kT_{\text{eff}}/2$ , когда предельно у зонда полностью сформирован [18,19]. Потенциал плазмы определялся в области перегиба переходной и электронной ветвей зондовой ВАХ, построенной в полулогарифмическом масштабе (рис. 2, b). Хотя в наших экспериментах величина электронного тока насыщения не использовалась для определения плотности плазмы, но этот ток можно определить по аппроксимирующей прямой  $I_{\text{el}}(U)$  в точке ее пересечения с прямой  $I_{\text{cold}}(U)$ . Величина плотности плазмы  $n_0$  определялась по формуле Бома для ионного тока из плазмы на отрицательный цилиндрический электрод [20]:

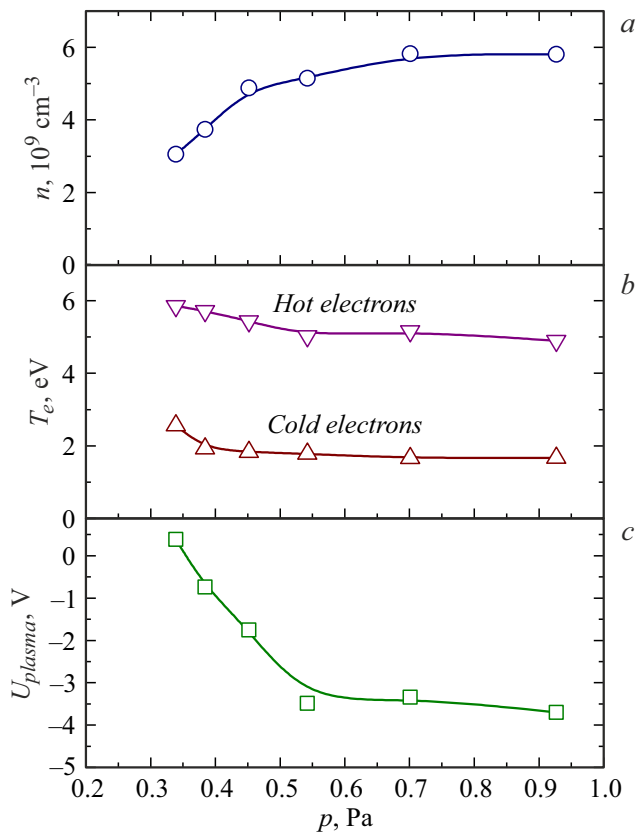
$$n_0 = \frac{I_i}{0.61eA_{\text{coll}}} \times \sqrt{\frac{m_{\text{eff}}}{T_{\text{eff}}}},$$

где  $I_i$  — ионный ток насыщения,  $e$  — заряд электрона,  $A_{\text{coll}}$  — площадь коллектора,  $T_{\text{eff}}$  — эффективная электронная температура,  $m_{\text{eff}}$  — эффективная масса ионов

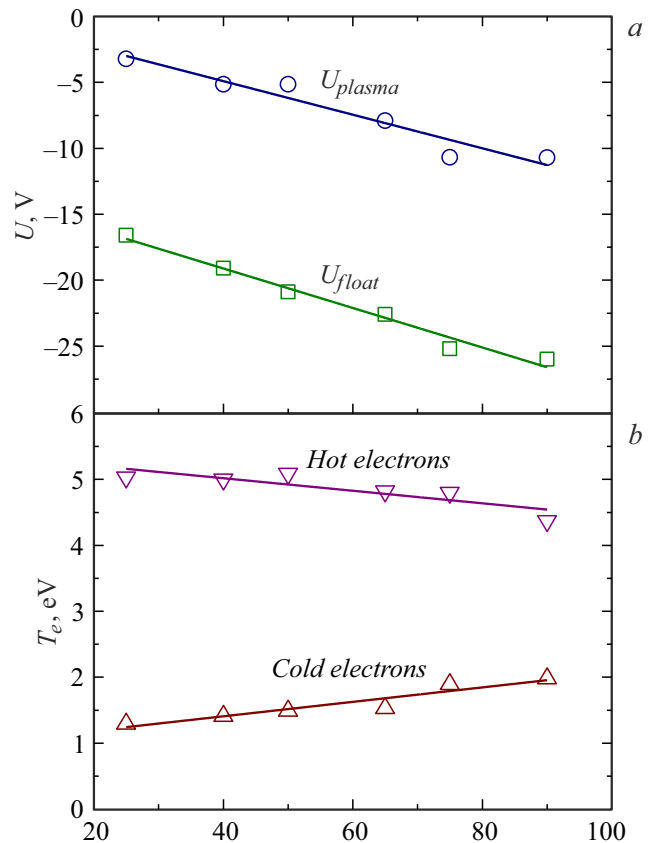
плазмы. Из результатов работы [17] следует, что величина  $T_{\text{eff}}$  близка к температуре холодного компонента плазмы, и поэтому при определении  $n_0$  принималось  $T_{\text{eff}} \approx T_{\text{cold}}$ . Поскольку, согласно [12], при токе магнетронного разряда с мишенью из бора менее 100 мА бор в плазме разряда представлен в основном в виде неионизованных распыленных с поверхности мишени атомов, а концентрация ионов бора приблизительно в 50 раз меньше концентрации однозарядных ионов аргона, то в качестве  $m_{\text{eff}}$  принималась масса аргона. Рассчитанная плотность плазмы лежит в пределах от  $3 \cdot 10^9$  до  $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Полученные в результате обработки ВАХ зонда зависимости параметров плазмы магнетронного разряда с мишенью из бора от давления рабочего газа приведены на рис. 3.

С увеличением тока разряда плавающий потенциал и потенциал плазмы линейно уменьшаются (рис. 4, a). Это, по-видимому, связано с наличием на аноде магнетронного разряда и стенках вакуумной камеры непроводящей пленки бора, формирование которой приводит к дополнительному сопротивлению в цепи разряда. Зависимости рис. 4, a измерены после 5 h общего времени процесса нанесения покрытия. Было замечено, что с течением времени вследствие роста толщины непроводящей пленки бора эти потенциалы уменьшаются, что означает увеличение электрического сопротивления покрытия. При измерении ВАХ зонда эти изменения потенциалов компенсировались изменением опорного напряжения источника B2 (рис. 1, b) и таким образом могли осуществляться измерения ВАХ зонда *in situ* в течение всего времени процесса нанесения покрытия бора.

При увеличении тока разряда температура горячих электронов уменьшается, а холодных, наоборот, увеличивается (рис. 4, b). По-видимому, это происходит в результате рассеяния электронов при их взаимодействии с колебаниями электрического поля плазмы, поскольку



**Рис. 3.** Плотность плазмы (а), температура электронов (b) и потенциал плазмы (с) в зависимости от давления рабочего газа. Ток разряда — 75 мА.



**Рис. 4.** Зависимость плавающего потенциала и потенциала плазмы (а) и температур двух групп электронов (b) от тока магнетронного разряда. Давление аргона — 0.68 Па.

дрейфовая скорость электронов магнетронного разряда на порядок превышает тепловую скорость ионов. По мере увеличения концентрации плазмы затухание этих колебаний происходит быстрее, а следовательно, две группы электронов более интенсивно обмениваются кинетической энергией, что ведет к выравниванию их температур.

### Заключение

В работе представлены результаты зондовых измерений параметров плазмы, формируемой магнетронным разрядом с плоской теплоизолированной мишенью из чистого бора. Особенностью зондовых измерений плазмы такого разряда, применяемого для формирования покрытий из бора на поверхности, является осаждение непроводящей пленки бора на собирающую поверхность зонда, что делает невозможным измерения ВАХ зонда с высокой достоверностью и точностью. В работе предложено использование зонда с нагреваемой собирающей поверхностью. При нагреве поверхности сопротивление покрытия бора, имеющего отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления, снижается и это делает возможным проведение зондовых измерений такого разряда. В результате анализа ВАХ

зонда было выявлено присутствие в плазме столба разряда двух групп электронов с различной температурой. Были получены экспериментальные данные, касающиеся характеристик плазмы: плотности плазмы, электронной температуры двух групп электронов, плавающего потенциала и потенциала плазмы в диапазоне разрядных токов планарного магнетрона с мишенью из бора от 25 до 90 мА и давлений аргона в вакуумной камере 0.5 до 1 Па. Все это позволило выполнить *in situ* мониторинг параметров плазмы магнетронного разряда при нанесении с его помощью покрытий бора на поверхность.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 2.1.6.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J. Martinez. Surf. Coat. Technol., **201**, 2438 (2006). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.017
- [2] C.V. Robino, M.J. Cieslak. Metall. Mater. Trans. A, **26** (7), 1673 (1995). DOI: 10.1007/BF02670754
- [3] M. Kulka, N. Makuch, A. Piasecki. Surf. Coat. Technol., **325**, 515 (2017). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.020
- [4] A.N. Simonenko, V.A. Shestakov, V.N. Poboinya. Metal Science and Heat Treatment, **24** (5), 360 (1982). DOI: 10.1007/BF00782814
- [5] B. Sarma, N. Tikekar, K.S. Ravi Chandran. Ceramics International, **38** (8), 6795 (2012). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.077
- [6] E. Rodríguez Cabeo, G. Laudien, S. Biemer, K.-T. Rie, S. Hoppe. Surf. Coat. Technol., **116–119**, 229 (1999). DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00116-4
- [7] E.M. Oks, A. Anders, A.G. Nikolaev, Yu.G. Yushkov. Rev. Sci. Instrum., **88**, 043506 (2017). DOI: 10.1063/1.4980149
- [8] E.S. Greiner, J.A. Gutowski. J. Appl. Phys., **28** (11), 1364 (1957). DOI: 10.1063/1.1722660
- [9] V.I. Gushenets, E.M. Oks, K.P. Savkin, A.V. Vizir, G.Yu. Yushkov, A. Hershcovitch, T.V. Kulevoy. Rev. Sci. Instrum., **81**, 02B303 (2010). DOI: 10.1063/1.3258029
- [10] Xu Sun, Xiaofei Liu, Jun Yin, Jin Yu, Yao Li, Yang Hang, Xiaocheng Zhou, Maolin Yu, Jidong Li, Guoan Tai, Wanlin Guo. Adv. Functional Mater., **27** (19), 1603300 (2017). DOI: 10.1002/adfm.201603300
- [11] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir. Phys. Rev., **28** (4), 727 (1926). DOI: 10.1103/PhysRev.28.727
- [12] A.V. Vizir, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, V.P. Frolova, A.A. Cherkasov, M.V. Shandrikov, G.Yu. Yushkov. Russ. Phys. J., **64** (12), 2177 (2022). DOI: 10.1007/s11182-022-02574-9
- [13] P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov, R. Hippler. Physics-Uspekh, **50** (5), 455 (2007). DOI: 10.1070/PU2007v050n05ABEH006138
- [14] T.E. Sheridan, M.J. Goeckner, J. Goree. J. Vac. Sci. Technol. A, **9** (3), 688 (1991). DOI: 10.1116/1.577344
- [15] V. Karzin, V. Smirnov. J. Phys.: Conf. Ser., **729**, 012021 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/729/1/012021
- [16] D.J. Field, S.K. Dew, R.E. Burrell. J. Vac. Sci. Technol. A, **20** (6), 2032 (2002). DOI: 10.1116/1.1515800
- [17] Bon-Woong Koo, Noah Hershkowitz, Moshe Sarfaty. J. Appl. Phys., **86** (3), 1213 (1999). DOI: 10.1063/1.370873
- [18] W. Lochte-Holtgreven (Editor) *Plasma Diagnostics* (North-Holland, Amsterdam, 1968)
- [19] R.L. Merlino. Am. J. Phys., **75** (12), 1078 (2007). DOI: 10.1119/1.2772282
- [20] D. Bohm Chap. 3 in book *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields* A. Guthrie, R.K. Wakerling (Eds.), (McGraw-Hill, 1949)