

Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd
Katedra fyziky

Bakalářská práce

**Počítačová simulace procesů na terči
během reaktivního magnetronového
naprašování**

Vedoucí práce:
Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

Vypracovala:
Martina Benešová

Plzeň, 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité prameny a literaturu, ze kterých jsem čerpala.

V Plzni dne 25. 5. 2016

.....

podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu práce Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D. za vstřícné vedení a cenné rady při vypracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům za veškerou podporu a zázemí a v neposlední řadě i svému příteli Radimovi a kamarádům, kteří mě nejen během studia podporovali.

Abstrakt

Tato práce se zabývá zkoumáním procesů na terči během reaktivního magnetronového naprašování. V práci je shrnuta teorie reaktivního magnetronového naprašování a metodika simulace procesů na terči na atomární úrovni a popsán program SDTrimSP. Byly provedeny simulace přímé implantace a „knock-on“ implantace kyslíku do terče v závislosti na energii dopadajících atomů a složení terče. Simulace těchto procesů probíhaly v dynamickém a statickém režimu. Dále je zkoumána závislost relativní koncentrace kyslíku na hloubce v terči pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku a pro terč složený ze zirkonia nebo hliníku, případně tenké vrstvy ZrO₂ na povrchu. Na závěr je prostudován průběh odprašování zoxidovaného zirkoniového terče v závislosti na počtu dopadlých atomů argonu na jednotku plochy.

Klíčová slova: reaktivní magnetronové naprašování, metoda BCA Monte Carlo, program SDTrimSP, implantace kyslíku, knock-on implantace kyslíku

Abstract

This thesis studies processes on a target during reactive magnetron sputtering. The theory of reactive magnetron sputtering and the methodology of simulations of atomic scale processes on the target are summarized and also SDTrimSP program is described in the first part of the thesis. Simulations of direct implantation and „knock-on“ implantation of oxygen into the target for various energy of incident atoms and composition of the target were done. Simulations of these processes were conducted in a dynamic and a static mode. The depth profile of the relative concentration of oxygen in the target for various ratios of incident argon and oxygen atoms is studied for the target composed of zirconium or aluminum, and also for a zirconium target with a thin ZrO₂ layer on the surface. Finally, the sputtering of an oxidized zirconium target as function of the fluence of incident argon atoms is studied.

Key words: reactive magnetron sputtering, BCA Monte Carlo method, program SDTrimSP, implantation of oxygen, knock-on implantation of oxygen

Obsah

1. Úvod	6
2. Současný stav problematiky	7
2.1. Magnetronové naprašování	7
2.1.1. Reaktivní magnetronové naprašování	8
2.1.1.1. Hysterezní efekt.....	9
2.1.1.2. Vznik mikrooblouků.....	10
2.1.1.3. Mizení anody	10
2.2. Metody simulace procesů na terči na atomární úrovni	11
2.2.1. Molekulární dynamika (MD)	11
2.2.1.1. Interakční potenciály	12
2.2.1.2. Využití MD	13
2.2.2. Metoda aproximace binární kolizí (BCA).....	13
2.2.2.1. Interakční potenciály pro BCA	15
2.2.2.2. Nepružné energetické ztráty a povrchová vazebná energie	16
2.2.2.3. Výhody a nevýhody BCA.....	16
2.2.2.4. Dynamické programy Monte Carlo	17
2.2.3. Program SDTrimSP	17
2.2.3.1. Fyzikální princip	17
2.2.3.2. Struktura kódu.....	18
3. Cíle bakalářské práce	20
4. Metody zpracování	21
4.1. Definice úlohy	21
4.2. Parametry výpočtu	21
4.2.1. Předpoklady modelu	21
4.2.2. Simulační parametry	22
4.2.3. Materiálové parametry	23
4.3. Definice statistických rozdělení použitých při zpracování výsledků	24
5. Výsledky a diskuze	27
5.1. Statické výpočty	27
5.1.1. Implantace atomů kyslíku do terče ze Zr a Al	27
5.1.2. „Knock-on“ implantace kyslíku do Zr	29
5.2. Dynamické výpočty	31
5.2.1. Chemisorpce a „knock-on“ implantace.....	31
5.2.2. Implantace kyslíku	33
5.2.3. Odprašování terče.....	36
6. Závěr	39
7. Seznam literatury	40

1. Úvod

Tenkové vrstvy se používají k povrchovým úpravám materiálů za účelem zlepšení jejich vlastností. Magnetronové naprašování patří mezi jednu z mnoha metod příprav tenkých vrstev pro průmyslové využití. Mezi takové vrstvy patří například materiály tvrdé, odolné proti opotřebení, se speciálními elektrickými či optickými vlastnostmi. Tato technologie se často využívá, protože umožňuje udržet výboj při nižším tlaku i napětí, a tím pádem lze nanášet i takové vrstvy, které jinými metodami nanášet nelze. Nižší tlak a napětí při výboji se pozitivně projevuje i ve větší čistotě tvořených vrstev. Mezi výhody magnetronového naprašování patří vysoká depoziční rychlost, nízký pracovní tlak při výboji a relativně vysoká hustota plazmatu v porovnání s ostatními PVD (fyzikálními) metodami. Také probíhá za poměrně nízkých teplot (150 – 500 °C). Při magnetronovém naprašování můžeme relativně snadno řídit složení vrstvy, neboť rostoucí povlak si zachovává přesný poměr složek terče, ze kterého je rozprašován. Pomocí předpětí na substrátu lze také řídit energii dodanou do vrstvy. Výhodou pro průmyslové využití je i možnost povlakovat větší plochy.

Základní naprašovací proces byl znám již od druhé poloviny 19. století, ale magnetronové naprašování zažívá rozmach až spolu s objevem nevyváženého magnetronu (UM) v pozdních 80. letech 20. století. Velká pozornost byla věnována reaktivnímu magnetronovému naprašování, kdy je terč magnetronu rozprašován ve směsi argonu a reaktivního plynu. Tato metoda umožňuje jednoduše vytvářet tenké vrstvy ze sloučenin, například nitridů, oxidů nebo karbidů.

Tato práce se zabývá simulací atomárních procesů na terči, zejména simulací implantace a „knock-on“ implantace kyslíku pod povrch terče v závislosti na složení terče, poměru a energii dopadajících atomů. Díky simulaci takových procesů můžeme odhalit a pochopit závislosti mezi parametry výboje, použitými materiály terče a vznikající vrstvou a navrhnout vhodný postup pro přípravu vrstvy s požadovanými vlastnostmi.

Existují dvě hlavní metody modelování pohybu a interakcí atomů v pevné látce. První je molekulární dynamika, která využívá zákony klasické mechaniky. Časový vývoj pohybu atomů je vyjádřen integrací pohybových rovnic atomů. Tato metoda se kromě simulací atomárních procesů hojně využívá i ve fyzice kapalin nebo při popisu biologických systémů.

Metoda Monte Carlo je druhou možností popisu atomárních procesů na terči. Jedná se o numerickou metodu, jejíž historie sahá až do druhé poloviny 19. století, ale rozmach zažila od 60. let 20. století. K simulaci atomárních procesů využívá metodu aproximace binárními kolizemi (BCA), kde jsou dráhy a srážky atomů aproximovány souborem po sobě jdoucích binárních srážek s atomy terče a vzniká srážková kaskáda. Tuto metodu využívá i program SDTrimSP, který jsme využili pro modelování procesů na terči. Výhodou BCA programů je jejich rychlost a možnost získání velkého spektra informací o dopadajících i odražených atomech, například podíly implantovaných a odražených atomů, hloubky vniku atomů do terče, energetické ztráty či rozprašovací výnosy.

2. Současný stav problematiky

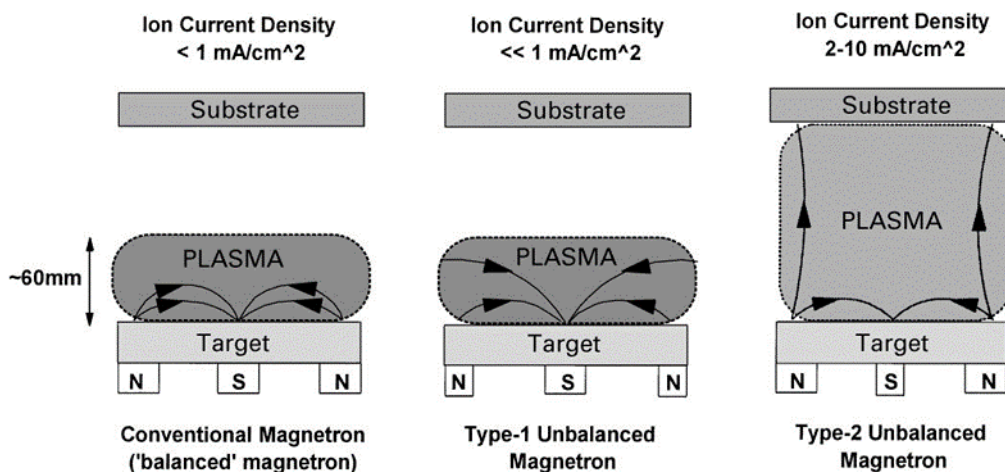
2.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování se řadí mezi PVD (fyzikální) metody, při kterých se pevný nebo kapalný materiál přeměňuje na plyn, který kondenzuje na substrátu a tvoří požadovanou vrstvu. Při samotném naprašování je komora zaplněna pracovním plynem. Před rozprašovaným terčem se vytvoří plazma. Na terči je záporné napětí, a proto jsou kladné ionty pracovního plynu urychlovány elektrickým polem a dopadají na terč, odkud vyrážejí atomy z terče. Ty pak projdou výbojem a dopadnou na substrát, kde tvoří tenkou vrstvu.

Při magnetronovém naprašování je navíc před rozprašovaným pevným terčem vytvořeno magnetické pole pomocí elektromagnetu nebo permanentních magnetů. Elektrony jsou vlivem magnetického pole zachyceny a pohybují se po šroubovicích podél siločar v blízkosti katody. Tím se prodlužuje dráha letu elektronů u terče a doba jejich setrvání v oblasti výboje. Díky tomu se zvyšuje pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu elektrony. Výhodou magnetronového naprašování je vysoká depoziční rychlost, nízký pracovní tlak při výboji a relativně vysoká hustota plazmatu (tedy snížení napětí, zvýšení intenzity rozprašování) [1].

Základní dělení magnetronů je na vyvážený (CM) a nevyvážený magnetron (UM). Jejich stavba je velmi podobná, ale rozdíl ve výkonnosti je značný. Vhodně navrženým magnetickým polem můžeme dosáhnout vyváženosti nebo nevyváženosti. Magnet umístěný uprostřed terče tvoří jeden pól magnetického pole a druhý pól tvoří kruhový magnet kolem vnější hrany terče. O vyvážený magnetron se jedná, pokud vnitřní i vnější magnety tvoří stejně silné magnetické pole. Díky tomu je v oblasti kolem terče husté plazma, ale u substrátu je hustota plazmatu nízká, a proto se mohou vrstvy vytvářet i na substrátech citlivých na teplotu. U nevyváženého magnetronu je vždy jeden magnet silnější než druhý. Nejčastěji se využívá varianta, kdy je vnější magnet silnější než vnitřní. Díky tomu plazma dosahuje až k substrátu, což může vést k vyššímu iontovému toku na substrát nebo k větší tepelné zátěži substrátu, než u vyváženého magnetronu [2]. Schématické znázornění těchto magnetronů je na obr. 2.1.

Hlavním úkolem při naprašování tenkých vrstev je vytvářet vrstvy s předepsanými fyzikálními a funkčními vlastnostmi. Proto potřebujeme mít možnost volby fyzikálních parametrů zdroje plazmatu a celého procesu, mezi které patří například napětí, proud, teplota substrátu, depoziční rychlost, hustota plazmatu, tok a energie iontů na terč a substrát [2].



Obr. 2.1: Schématické znázornění vyváženého a nevyváženého magnetronu (se slabším a silnějším vnějším magnetem). Převzato z [1].

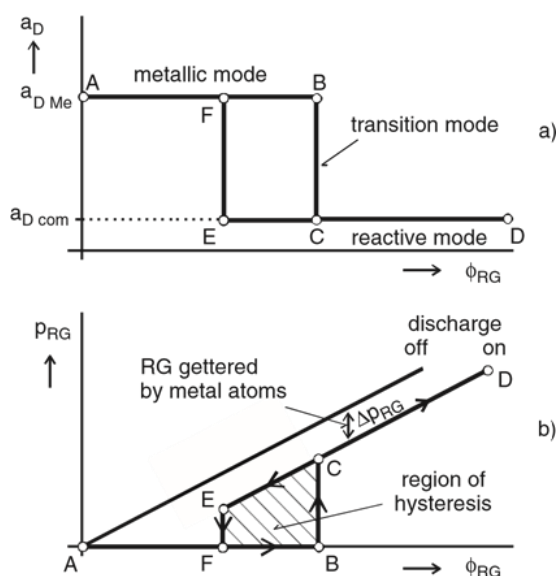
2.1.1. Reaktivní magnetronové naprašování

O reaktivním magnetronovém naprašování mluvíme v případě, že je kovový terč magnetronu rozprašován směsí argonu a reaktivního plynu (RG). Potom můžeme jednoduše vytvářet sloučeniny z atomů naprašovaného terče a atomů reaktivního plynu, mezi které patří například nitridy, oxidy, či karbidy. V závislosti na množství reaktivního plynu ve vakuové komoře probíhá reaktivní magnetronové naprašování v kovovém, přechodovém nebo reaktivním módu. Typickou vlastností reaktivního magnetronového naprašování je nízká depoziční rychlost sloučeniny a_{Dcom} vzniklé na povrchu terče při naprašování v reaktivním módu v porovnání s depoziční rychlostí čistě kovových nebo legovaných vrstev a_{Dme} (v kovovém módu). Rozdíl je znázorněn na obr. 2.2a. Poměr těchto rychlostí a_{Dme}/a_{Dcom} je relativně malý pro nitridy, asi 3 - 4, ale dosahuje vysokých hodnot pro oxidy, asi 10 – 15 [2,3].

Pokles depoziční rychlosti a_D v reaktivním módu je důsledkem působení reaktivního plynu na povrch terče, kde chemickou reakcí vzniká sloučenina. Příkladem může být reakce Ti na TiN nebo TiO_2 při použití dusíku nebo kyslíku jako reaktivního plynu. Tento jev vede k poklesu výtěžku naprašování, který je definován jako počet odprašených (vyražených) atomů z materiálu jednou dopadající částicí (iontem), protože naprašovací výtěžek kovových vrstev je vždy větší než sloučenin. S poklesem depoziční rychlosti při odprašování sloučeniny také souvisí nežádoucí hysterezní efekt. Pokles depoziční rychlosti závisí na materiálu terče a druhu reaktivního plynu. Pokud je navíc vznikající sloučenina elektrický izolátor, projevují se další problematické jevy. Neodprašované plochy terče jsou pokryty nabitou dielektrickou vrstvou. Pokud její nabití dosáhne určité prahové hodnoty, může dojít k elektrickému výboji na povrchu této vrstvy. Tyto dielektrické vrstvy mohou také způsobit zničení anody magnetronu [2,3].

2.1.1.1. Hysterezní efekt

Při přípravě vrstev během reaktivního magnetronového naprašování vzniká mnoho problémů právě kvůli hystereznímu efektu, který je způsoben uvedenou změnou v rozprašovací rychlosti kovu a sloučeniny a souvisejícím pokrýváním stěn komory kovem nebo sloučeninou. Hysterezní efekt nastává pouze za přítomnosti výboje.



Obr. 2.2: Schématické znázornění a) depoziční rychlosti a_D v závislosti na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} a b) tlaku reaktivního plynu p_{RG} v závislosti na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} za přítomnosti výboje a bez něj. Převzato z [2].

Při nízkých hodnotách průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} (interval AB na obr. 2.2b) zůstává tlak p_{RG} konstantní, protože je reaktivní plyn odčerpán (chemisorbován) díky reakci s rozprašeným materiálem terče. Depoziční rychlost a_D na tomto intervalu nabývá konstantní hodnoty $a_{D Me}$ (viz obr. 2.2a), vznikající vrstva je kovová a hovoříme o naprašování v kovovém módu. V bodě B je průtok ϕ_{RG} roven rychlosti čerpání reaktivního plynu rozprašovaným kovem. Jakékoliv malé zvýšení průtoku ϕ_{RG} způsobí náhlé zvýšení tlaku reaktivního plynu p_{RG} a pokles depoziční rychlosti a_D . Tvořící se vrstva již není kovová, ale vzniká sloučenina. Nacházíme se v přechodovém módu. Další zvýšení průtoku ϕ_{RG} (interval CD) způsobí lineární růst tlaku p_{RG} a konstantní depoziční rychlost a_D , která je typická pro reaktivní mód. Terč i stěny komory jsou pokryty sloučeninou. Tomuto jevu se říká otrávení terče. Pokud dojde k úplnému otrávení terče, depoziční rychlost má konstantní hodnotu $a_{D com}$. Pokud začneme snižovat průtok ϕ_{RG} (interval DE), snižuje se i tlak p_{RG} . Dochází k očišťování terče, kdy se nevodivá vrstva odprašuje z terče. Návrat do kovového módu je ale zpožděn, protože tlak zůstává vysoký, dokud se terč úplně neočistí a nevzroste rozprašovací rychlost kovu z terče, který pokryje stěny komory a efektivně váže reaktivní plyn. Poté dojde k výraznému poklesu tlaku p_{RG} (interval EF) a dostáváme se opět do bodu A, hysterezní smyčka je uzavřena.

Hystereze je nežádoucí jev, protože zabraňuje tvorbě sloučenin se stechiometrií odpovídající tlaku p_{RG} na intervalu BC a způsobuje nestabilitu systému při kritických průtocích

ϕ_{RG} na intervalu BC. Proto se hysterezi snažíme eliminovat. Jde to několika způsoby. Můžeme například mezi terč a substrát vložit přepážku s přívodem argonu. Na stranu se substrátem zavedeme přívod s reaktivním plynem. Tento způsob má i nevýhody, mezi které patří časté čištění mřížky přepážky nebo omezení průtoku kovu skrz mřížku.

Pro průmyslovou výrobu je třeba systém bez přepážek a mřížek. Tento požadavek například splňují systémy, kde je čerpací rychlost S_{RG} větší než kritická čerpací rychlost S_C , systémy řízeny pulzujícím napouštěním plynu nebo duální magnetrony. V případě odstranění hystereze zvýšením čerpací rychlosti systému, můžeme vyjít ze vztahu:

$$\phi_{RG} = p_{RG}S_{RG} + \phi_{RG}^S \quad (2.1)$$

kde S_{RG} je čerpací rychlost reaktivního plynu do systému a ϕ_{RG}^S je průtok reaktivního plynu vázaného rozprašovaným kovem. Tato rovnice je stabilní a hysterezní efekt nevznikne, pokud platí:

$$S_{RG} > S_C = \left(-\frac{\partial \phi_{RG}^S}{\partial p_{RG}} \right)_{max} \quad (2.2)$$

kde S_{RG} je čerpací rychlost a S_C je kritická čerpací rychlost čerpacího systému. Nevýhodou tohoto způsobu eliminace hysterezního efektu je vysoká výrobní cena celého systému [2,3].

2.1.1.2. Vznik mikrooblouků

Jak jsme rozebírali již dříve (viz. kapitola 2.1.1.1.), na povrchu terče vznikne při zvyšování tlaku reaktivního plynu p_{RG} nevodivá vrstva. Při naprašování ionty reaktivního plynu bombardují terč, tedy i tyto nevodivé části terče, kde se ionty hromadí a přitahují elektrony z povrchu terče. Vznikne kondenzátor, který se nabíjí, dokud probíhá výboj. Výboj vyhasne, pokud je potenciál nevodivé vrstvy stejný jako potenciál plazmatu. Kondenzátor se začne vybíjet v případě, kdy potenciál nevodivé vrstvy bude vyšší než hodnota průrazu dielektrika, potom vzniká mikrooblouk. Kvůli mikrooblouku mohou vzniknout poruchy na tvořící se vrstvě, protože se při něm z terče uvolňují velké shluky atomů.

Problém vzniku nevodivé vrstvy a mikrooblouků se vyskytuje hlavně u planárních magnetronů. Mikrooblouky můžeme eliminovat pohybem magnetů pod planárním terčem tak, aby byl terč rovnoměrně rozprašován po celém povrchu, nebo použitím otočného válcového terče. Díky tomu tok iontů na terč dostatečně očišťuje celý povrch terče a zabraňuje tak vzniku nevodivé vrstvy. V současnosti se tomuto nežádoucímu jevu dá vyhnout i použitím stejnosměrného pulzního duálního magnetronu nebo použitím substechiometrického, vodivého, keramického terče, například TiO_{2-x} . Oxidy titanu jsou dnes intenzivně zkoumány kvůli jejich samočisticím a fotokatalickým vlastnostem [2,3].

2.1.1.3. Mizení anody

Při reaktivním magnetronovém naprašování jsou anodou kromě podstavce se substrátem i stěny komory. Během depozice nevodivých sloučenin dochází k pokrytí povrchu komory

dielektrickou vrstvou, a proto anoda mizí. Mizení anody je nežádoucí, protože způsobuje změny výbojových podmínek (např. zvýšení napětí). Eliminovat ho můžeme použitím duálního magnetronu, kde se střídají oba magnetrony (jako katoda i anoda) a náboj hromadící se na povrchu magnetronů je kompenzován tokem elektronů, když je magnetron anodou. Další možností eliminace tohoto jevu je přidání dvou elektrod do komory k magnetronu. Ty budou oscilovat mezi katodou a anodou. Katoda se bude chovat jako terč a bude odprašována a na anodě bude probíhat depozice. Po otočení polarity katod se bude katoda čistit od naprášeného materiálu [2,3].

2.2. Metody simulace procesů na terči na atomární úrovni

Naprašování se používá k vytváření tenkých vrstev s mnoha různými vlastnostmi. Někdy při něm vznikají nežádoucí jevy, které omezují vznik vrstvy, narušují ji nebo způsobují nevhodné vlastnosti. Proto je třeba mít kvantitativní znalost celého naprašovacího procesu. K objasnění naprašovacích procesů se s úspěchem využívají počítačové simulace na atomární úrovni. Díky tomu můžeme najít souvislost mezi podmínkami přípravy a vlastnostmi materiálů dané jejich složením a strukturou. Můžeme pak navrhnout postup přípravy materiálu s požadovanými vlastnostmi. V různých softwarových balících existují různé simulační algoritmy a různé úrovně popisů interakcí mezi atomy.

Podle toho, jak jsou modelovány srážky mezi atomy systému, můžeme metody rozdělit podle dvou základní přístupů. První je metoda aproximace binárními kolizemi (BCA – Binary collision approximation), která k modelování procesů používá metodu Monte Carlo (MC). Druhou metodou je molekulární dynamika (MD), která využívá znalosti interakčních sil mezi částicemi během srážek atomů v systému a započítává kontinuální působení sil od několika atomů. Využití metody Monte Carlo je vhodnější pro větší systémy a delší časový úsek, zatímco metoda molekulární dynamiky je vhodná pro nízké srážkové energie atomů, kde aproximace binární kolizí selhává. BCA metodu využívá program SDTrimSP, o kterém budeme podrobněji mluvit v kapitole 2.2.3. [4].

2.2.1. Molekulární dynamika (MD)

Klasická metoda molekulární dynamiky využívá zákony klasické mechaniky, hlavně druhý Newtonův zákon. Časový vývoj systému navzájem se ovlivňujících atomů je popsán integrací jejich pohybových rovnic. Tato metoda je deterministická, takže prvky modelu a vztahy mezi nimi jsou pevně dány a chování modelu za určitých podmínek je dáno těmito podmínkami. Počáteční podmínky zcela určují následný časový vývoj. MD se začala hojně využívat spolu s rozvojem počítačů a jejich schopností řešit fyzikální problémy. Prvním článkem o MD-simulaci byl článek zkoumající fázový diagram systému tuhých koulí, který v roce 1957 napsali Alder a Wainwright. První příklad výpočtu MD byl zmíněn v článku Dynamics of Radiation Damage. Tato metoda je často využívána i v dalších oblastech fyziky, například ve fyzice materiálů, kapalin nebo biomolekul [6].

2.2.1.1. Interakční potenciály

Abychom mohli řešit Newtonovy pohybové rovnice, potřebujeme znát síly působící na částice. Při naprašovacích procesech musíme pro řešení pomocí MD znát meziatomové síly mezi dopadajícími atomy či ionty (projektily) a atomy v terči a síly mezi jednotlivými atomy na terči. Tyto síly jsou dány meziatomovými (interakčními) potenciály. Při srážkách atomů se atomy vychýlí silně ze své rovnováhy, a proto potřebujeme znát interakční potenciály daleko od rovnovážných stavů atomů. Vzhledem k rychle se vyvíjející srážkové kaskádě by bylo vhodné provádět výpočet potenciálů v každém časovém kroku simulace. To je výpočetně velmi složité, proto se používají přibližné parametrizace potenciálů [5].

Musíme zvolit potenciál $V(r_1, \dots, r_N)$, který je funkcí poloh atomů. Potom síly působící na atomy lze vyjádřit vztahem:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(r_1, \dots, r_N), \quad (2.3)$$

tedy jako gradienty potenciálu vzhledem k výchylkám atomů z rovnovážných poloh. Potenciál V můžeme nejjednodušeji vypočítat jako součet:

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.4)$$

kde ϕ je interakce mezi párem atomů. Každý pár atomů se uvažuje pouze jednou. To je ve vztahu (2.4) vyjádřeno v podmínce $j > i$ ve druhém sumačním znaku. V současnosti se při simulacích interakcí mezi částicemi používají různé druhy víceatomových potenciálů.

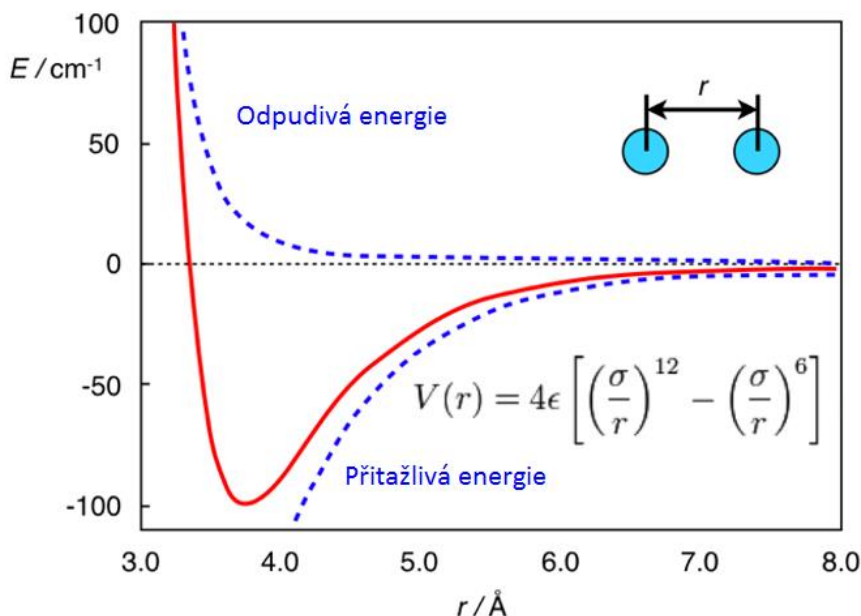
Například pro vzácné plyny, kde jsou atomy navzájem přitahovány pouze slabými Van der Waalsovými silami, je vhodné použít binární Lennard-Jonesův potenciál. Ten můžeme popsat vztahem pro interakci mezi párem atomů:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$

kde σ a ε jsou parametry závislé na použitém materiálu a r je vzdálenost mezi atomy materiálu. Tento tvar Lennard-Jonesova potenciálu se používá nejčastěji a nazývá se (12,6) – potenciál. Celkový potenciál systému, který obsahuje mnoho atomů je pak dán vztahem (2.4). Lennard-Jonesův potenciál je znázorněn na obr. 2.3, ze kterého je zřejmé, že pro velké vzdálenosti je potenciál přitažlivý a pro malé r je silně odpuzující. Člen $1/r^{12}$ převažuje pro krátké vzdálenosti a modeluje odpuzování mezi atomy. Člen $1/r^6$ převažuje naopak pro velké vzdálenosti a modeluje přitahování mezi atomy [6].

Lennard-Jonesův potenciál uvažuje párové interakce, což je například pro kovy velmi nevhodná aproximace. Pro ně je nezbytné použití víceatomových potenciálů, které často využívají metodu embedded atom (EAM). Pro správné popsání kovalentních vazeb je třeba použít tříatomový potenciál, který závisí na poloze tří atomů najednou. U iontových pevných

látek, které jsou složeny z opačně nabitých iontů, musíme uvažovat dalekodosahové Coulombovské síly mezi kationty a anionty. Obvykle se interval interakčních energií mezi nízkými a vysokými energiemi (mezi 1 eV a 100 eV) interpoluje. Správná interpolace v tomto intervalu se zahrnutím fyzikálních znalostí v této oblasti je na realizaci velmi složitá [5].



Obr. 2.3: Lennardův-Jonesův potenciál (12,6) mezi dvěma atomy, tedy závislost celkové energie interakce mezi dvěma atomy na vzdálenosti jejich středů. Červená křivka znázorňuje celkovou energii. Převzato z [9].

2.2.1.2. Využití MD

Molekulární dynamiku lze použít pro zkoumání mnoha jevů. Můžeme zkoumat transportní jevy tekutin či jejich tepelné toky nebo defekty v krystalech. Postupně se dosahuje reálnějšího modelu díky lepším potenciálům. Hojně využívá MD ve fyzice povrchů, kde se využívá k pochopení jevů jako například povrchové tavení, rekonstrukce povrchu nebo zdrsňování. Takové simulace často potřebují rozsáhlé vzorky a dlouhé simulační časy. Díky MD můžeme studovat dynamiku makromolekul a biologických systémů, například proteiny, DNA, RNA nebo membrány. Závěrem můžeme zmínit využití MD pro studium vlastností materiálů a jejich dynamiky [5,6].

2.2.2. Metoda aproximace binární kolizí (BCA)

K simulaci procesů na terči můžeme za určitých předpokladů využít metodu aproximace binární kolizí (BCA), která pro popis interakcí dvojice atomů využívá metody Monte Carlo (MC). Tyto programy byly poprvé použity v 60. letech 20. století. Metoda MC je numerická metoda, která řeší úlohy pomocí modelování náhodných veličin a statistického odhadu jejich charakteristik. Patří mezi stochastické metody, tedy prvky nebo vztahy mezi nimi mají charakter náhodných jevů, veličin nebo procesů. V metodě MC hledáme pomocí počítačového modelu střední hodnotu veličiny, která je výsledkem náhodného děje. Typickým využitím

metody MC je výpočet vícerozměrných integrálů, simulace experimentů nebo řešení diferenciálních rovnic. Historie této metody sahá do roku 1873, kdy A. Hall napsal článek o Buffonově úloze o jehle, ve které určoval číslo pomocí náhodného házení jehly na rovinu pokrytou rovnoběžkami. Větší rozvoj této metody nastal spolu s rozšířením počítačů [7]. Dále se budeme zabývat metodou BCA.

Metoda BCA se využívá pro popis průniku atomů do pevné látky. Průnik atomů a jejich cesta v látce jsou aproximovány souborem po sobě jdoucích nezávislých binárních srážek s atomy vzorku. Mezi srážkami se uvažuje, že atom letí po přímce a je zpomalován působením elektronů. Srážka letícího atomu s atomem v terči je řešena pomocí rozptylového integrálu mezi dvěma interagujícími částicemi. Z řešení tohoto integrálu dostaneme úhel rozptylu pohyblivého iontu a úhel zpětného rázu atomu v terči. Úhel rozptylu ϑ mezi dvěma srážejícími se atomy je dán vztahem:

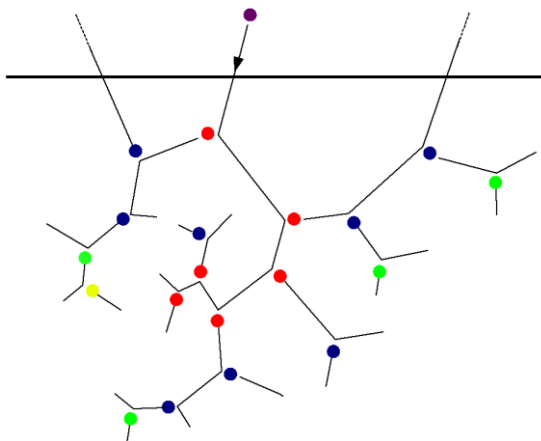
$$\vartheta = \pi - 2p \int_R^{\infty} \left(\frac{r^2}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{p^2}{r^2}}} \right) dr, \quad (2.6)$$

kde p je srážkový parametr, $V(r)$ je interakční potenciál, r je vzdálenost mezi srážejícími se atomy a R je nejmenší vzdálenost atomů během srážky. V BCA metodě jsou trajektorie atomů aproximovány svými asymptotami. Vše uvedené výše bylo uvažováno v případě jednoho pohybujícího se atomu a druhého v klidu. Popis srážek mezi dvěma atomy v pohybu by byl také možný, ale ve většině programů se nepoužívá, protože k jejich popisu je třeba složitější matematické formulace a výsledky nejsou tak přesné.

Doposud jsme uvažovali pouze jednu srážku dvou atomů. Výsledkem dopadu iontu do materiálu je posloupnost srážek mezi atomy, srážková kaskáda. Jednoduchá lineární srážková kaskáda je znázorněna na obr. 2.4. Srážková kaskáda zahrnuje jak primární srážky nalétávajícího atomu s atomy terče, tak i následné srážky odražených terčových atomů. Terč je rozprašován, pokud normálová energie atomu na terči je větší než povrchová vazebná energie a pokud je jeho vzdálenost od povrchu tak velká, že už nemůže interagovat s ostatními atomy na terči. Struktura krystalických, polykrystalických a amorfních látek je důležitá pro rozvoj kaskády. Podle struktury dělíme programy na amorfní BCA a krystalické BCA kódy. Programy používající amorfní terč jsou často nazývané Monte Carlo BCA programy, nebo jen Monte Carlo. V těchto kódech je vzdálenost a srážkový parametr další srážky vybírán náhodně pro rozdělení pravděpodobnosti, které závisí pouze na atomové hustotě materiálu. Simuluje se průchod atomu plně amorfní látkou. Krystalické programy jsou náročnější na realizaci. V těchto programech má pohybující se atom definovanou pozici v krystalu a vzdálenost a srážkový parametr další srážky jsou určeny tak, aby odpovídaly atomu v krystalu [5].

Uvedme několik programů, které využívají BCA metody. Mezi nejznámější programy využívající krystalický terč patří MARLOWE. Tento program byl vytvořen pro zkoumání energetických atomů v pevných látkách, což vedlo k objevení procesu kanálování

v monokrystalech a díky tomu se stal tento přístup více využívaný. TRIM.SP je asi nejnámější program pracující s amorfním terčem, tedy Monte Carlo program. Byl vymyšlen za stejným účelem jako MARLOWE a díky němu se rozšířil výzkum naprašování. Dále můžeme uvést například TRIDYN a jeho novější verzi SDTrimSP, které jsou schopné simulovat i dynamické změny složení terče. Dalšími BCA programy jsou například DART nebo ACAT [4,5].



Obr. 2.4: Schématické znázornění lineární srážkové kaskády. Černá tučná čára představuje povrch terče. Fialově je znázorněn nalétávající atom. Červeně, modře, zeleně a žlutě jsou postupně primární až kvaternární srážky. Mezi srážkami se atom pohybuje po přímce (tenká černá čára). Převzato z [8].

2.2.2.1. Interakční potenciály pro BCA

Stěžejním bodem metody BCA je použití vhodného interakčního potenciálu, který slouží k určení elektrického náboje a jeho rozložení v prostoru srážky. Obecně se potenciály používané pro metodu BCA nazývají stíněné Coulombovské potenciály nebo potenciály Yukawova typu, kde při přiblížení dvou atomů odpovídá závislost odpudivých sil Coulombovu zákonu, ale při větších vzdálenostech se projevuje stínění kladného elektrického náboje jader záporně nabitým elektronovým obalem atomu. Výhodou těchto potenciálů je závislost jen na meziatomárních vzdálenostech. Na druhou stranu výpočet úhlu rozptylu je počítán numerickou integrací, takže tato část trvá nejdéle z celého průběhu programu [5].

Nejčastěji používané potenciály jsou Molierův potenciál, WHB (Wilson-Haggmark-Biersack), neboli KrC potenciál a ZBL potenciál (podle Zierglera, Biersacka a Littmarka). Všechny tři se dají obecně zapsat vztahem:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (2.7)$$

kde $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$ je stínící funkce, která vyjadřuje vliv elektronového obalu, Z_1, Z_2 jsou atomová čísla projektilu a rozptylového atomu, r je vzdálenost hmotných středů obou částic a parametr a určuje stínící délku představující velikost elektronového oblaku [10].

Stínící funkce má různá vyjádření, obvykle je to součet exponenciálních funkcí. Závisí také na stínící délce. Pro Molierův a KrC potenciál se pro stínící délku používá aproximace podle

Firsova. Stínící funkce pro Molierův potenciál je založena na Thomasově – Fermiho modelu atomu. KrC potenciál byl navržen pro interakci mezi atomy Kr a C, ale můžeme ho použít pro popis srážek mnoha různých atomů. Pro ZBL potenciál používáme ZBL stínící délku, označovanou také jako univerzální stínící délku a ZBL stínící funkci, která byla určena fitováním interakčních potenciálů asi pěti set kombinací projektilů a atomů v terči pomocí metody Hartree-Fock-Slater (HFS) [5,11].

Použití stíněného Coulombovského potenciálu je výhodné, protože ho můžeme použít na všechny druhy atomů. Na druhou stranu ale neobsahuje informace o struktuře elektronového obalu atomů.

2.2.2.2. Nepružné energetické ztráty a povrchová vazebná energie

Energie, které předají pohybující se atomy při srážkách s atomy terče elektronům, mohou být označeny jako energetické ztráty při nepružných srážkách. Tyto ztráty přidáme k energetickým ztrátám atomů při pružných srážkách, kdy se část energie předá stojícím terčovým atomům. Při nízkých energiích nejsou ztráty při nepružných srážkách tak velké v porovnání s těmi pružnými, ale při velkých energiích se jejich efekt projevuje výrazněji. Tyto ztráty sice snižují energii pohybujících se atomů, ale nemění jejich dráhu pohybu.

Při nízkých energiích se používají dva teoretické modely. Prvním je Lindhard-Scharffův model, model tření, který je postaven na myšlence Fermiho a Tellera. V tomto modelu závisí energetické ztráty na rychlosti atomů a ztráty probíhají kontinuálně mezi srážkami. Druhým teoretickým modelem je Oen-Robinsonův model, který byl navrhnout Firsovem. Tento model závisí na rychlosti atomů a na srážkovém parametru při kolizi dvou atomů. Pro nízké energie v řádech keV a menších jsou Oen-Robinsonovy energetické ztráty menší než v Lindhard-Scharffově modelu, ale pro vyšší energie je přednastaven Lindhard-Scharffův model. Pro vysoké energie, kde jsou nepružné energetické ztráty maximální, je vhodné použít data z tabulek vytvořených Andersenem a Zieglerem [5].

Hodnota povrchové vazebné energie U zásadně ovlivňuje rozprašovací výtěžek (tj. průměrný počet atomů rozprášených jedním dopadajícím iontem), který je úměrný převrácené hodnotě povrchové vazebné energie. Tato energie vyjadřuje vazebné síly mezi atomy na povrchu terče. Pro jednoprvkové materiály se nejčastěji jako povrchová vazebná energie používá sublimační teplo, jehož hodnoty jsou od 0.72 eV pro cesium až po 8.68 eV pro wolfram. Tato volba je výhodná, protože sublimační tepla jsou určena experimentálně i pro špatně definovatelné povrchy. Může totiž dojít k tomu, že se projektily navážou na povrchu, například vodík na uhlík. Povrchová vazebná energie závisí na struktuře povrchu. Pro složené terče obvykle není známa, takže se interpoluje podle složení terče [5].

2.2.2.3. Výhody a nevýhody BCA

BCA programy umožňují velmi rychle kromě naprašování získat například i podíl zpětně odražených atomů, hloubku vniku atomu, rozprašovací výnosy, závislost uvedených veličin na energii narážejícího atomu a úhlu jeho dopadu na terč pro spoustu různých variant

(například pro jiné složení, energie, úhly). Můžeme je také použít pro odhad poškození materiálů, pokud odražený atom, který má energii větší než je prahová energie pro změnu polohy v materiálu, bude vytvářet stálé poškození. Musíme ale uvést, že pro většinu materiálů prahovou energii pro změnu polohy neznáme přesně. Velkou výhodou BCA simulací je jejich rychlost, která je mnohem větší než u programů využívající metodu molekulární dynamiky.

BCA programy musíme využívat s velkou opatrností, protože jsou založeny na některých velmi přísných podmínkách. Také neuvažují tepelné jevy probíhající v materiálech. Pro předpověď porušení krystalové mřížky berou v úvahu jen Frenkelovy poruchy, při kterých je částice „navíc“ v krystalické mřížce na místě, kde by žádná částice být neměla. Většinou jde o částici, která se uvolnila ze své původní polohy v mřížce. Ve skutečnosti ale existuje mnoho dalších druhů poruch a srážkové kaskády vytváří dokonce shluky poruch. Pro nízké energie nalétávajících atomů je velkým problémem předpoklad binárních srážek. Při nízkých energiích působí interakční síly na částici po delší dobu a projevují se výrazněji interakce na větší vzdálenost, tedy od více atomů současně. Tím pádem nejsou splněny předpoklady metody BCA a proto lze očekávat, že se snižováním energie budou výsledky méně přesné [5].

2.2.2.4. Dynamické programy Monte Carlo

V mnoha případech vede implantování atomu do terče ke změně složení terče s hloubkou a mění se s počtem částic procházejících materiálem. Implantované atomy způsobí změnu vývoje srážkové kaskády a tím pádem i změnu rozprašování a odražení atomů. Podobný efekt nastává při bombardování vícesložkových terčů. Tento problém můžeme vyřešit pomocí dynamických programů, které jsou schopné aktualizovat složení terče po každém kroku. Bombardování potom pokračuje, dokud nedojde k odprášení určitého počtu atomů nebo dokud není dosaženo rovnováhy. Příkladem dynamického programu je TRIDYN a jeho novější verze SDTrimSP [5].

2.2.3. Program SDTrimSP

Od druhé poloviny 20. století bylo vytvořeno mnoho programů pro simulaci interakcí mezi pohybujícími se atomy a terči. Většina z těchto programů využívá metodu BCA s krystalickými i amorfními terči. Mezi programy využívající amorfní terč patří statický Monte-Carlo program TRIM a jeho dynamická verze TRIDYN. Tyto dva programy jsou zkombinovány v programu SDTrimSP, kde Trim znamená přesun iontů hmotou (transport of ions in matter), S je statický a D dynamický. SP značí možnost zvolení sekvenčního nebo paralelního módu programu. SDTrimSP umožňuje vypočítat koeficienty odrazu, rozprašovací výtěžky, hloubkové rozdělení implantovaných atomů, rozdělení energií zpětně odražených a naprášených atomů a další detailní informace o procesu rozprašování [12].

2.2.3.1. Fyzikální princip

SDTrimSP je Monte Carlo program, který používá amorfní terč s nulovou teplotou a nekonečnou plošnou velikostí. Metoda BCA se zde používá pro výpočet srážek atomů, takže

změny dráhy atomů způsobené jejich srážkami jsou dány asymptotami jejich skutečné dráhy. K určení úhlu rozptylu a odrazového úhlu pohybujících se atomů byl vybrán interakční potenciál, který je obvykle odpuzivý a závisí jen na vzdálenosti mezi srážejícími se atomy. Potom můžeme určit energetické ztráty pohybujících se atomů a energetický přírůstek odražených atomů. Kromě toho pohybující se atomy ještě předávají energii elektronům v terči (nep pružné energetické ztráty). Program potom sleduje projektily a atomy vyražené z terče ve 3D, dokud jejich energie není nižší než prahová hodnota nebo dokud neopustí terč.

Většina dat potřebných pro výpočty, například atomová čísla, hustoty, povrchové vazebné energie nebo konstanty pro energetické ztráty, je uvedena v databázi programu v podobě tabulek. Je možné vybrat z více interakčních potenciálů, například KrC, ZBL nebo Molierova, stejně tak z různých integračních metod, mezi které patří Gauss-Mehlerova nebo Gauss-Legendrova integrační metoda [12].

2.2.3.2. Struktura kódu

SDTrimSP řeší interakce projektilů v terčích různého složení. Druhy projektilů ani atomy v terči nejsou nijak omezeny. Kromě terčů s homogenním složením, můžeme rovněž stanovit různé složení terče v závislosti na hloubce nebo měnit jeho složení během výpočtu. Jsou dvě základní varianty výpočtu. Ve statickém případě je složení terče neměnné během celé simulace. V dynamickém případě se složení terče mění vlivem dopadajících atomů v pravidelných intervalech.

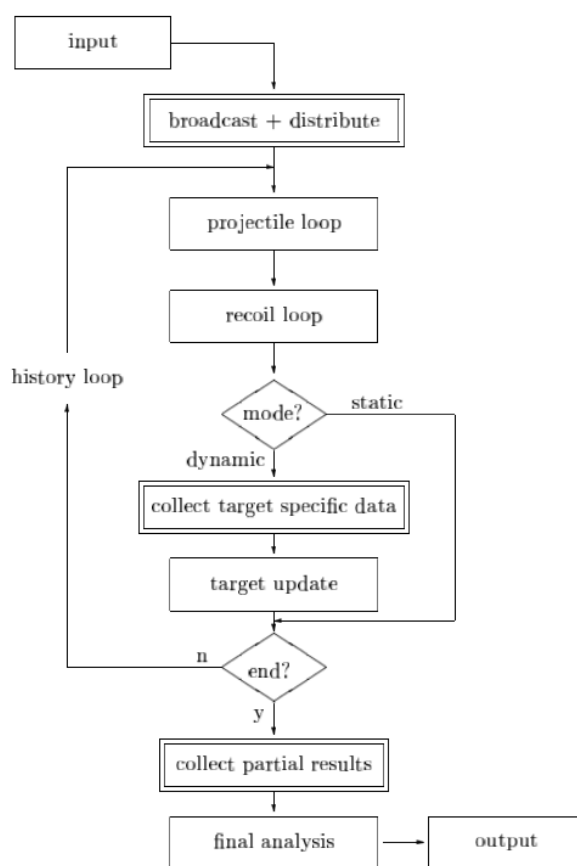
Atomy jsou rozdělené na dopadající atomy (*projectiles*) a odražené atomy (*recoils*). Důležité fyzikální vlastnosti každé částice, například energie nebo prostorové souřadnice, jsou zaznamenávány během jejich pohybu. U projektilů se navíc ukládá délka jejich dráhy a počet srážek. U odražených atomů se ukládá číslo kolize, ve které byly vygenerovány. Kromě informací o každém projektilu zvláště se do paměti ukládají některé hodnoty integrované přes všechny atomy, například energetické ztráty během nep pružných a pružných srážek. V případě potřeby lze uložit i další hodnoty odvozené z těchto základních.

Průběh programu je znázorněn na obr. 2.5. V uzlu „projectile loop“ je simulován pohyb a srážky *NR* projektilů. Během jejich kolizí dojde k vytvoření odražených atomů (*recoils*), které jsou zaznamenávány a jejich pohyb a interakce jsou poté simulovány v uzlu „recoil loop“. V případě dynamického výpočtu je po skončení této fáze aktualizována struktura terče. Ve statickém výpočtu žádná aktualizace není třeba a pokračuje se s další skupinou projektilů, dokud se nedosáhne zadaného celkového počtu projektilů v simulaci *NH*. Na závěr se vygeneruje výstup programu (*output*).

Ve vstupním souboru (*input*) jsou specifikovány parametry dopadajících částic a terče a parametry interakce mezi atomy, zejména interakční potenciál. Kromě složení toku dopadajících částic a složení terče musíme stanovit hlavně energii projektilů a úhel dopadu. Tyto parametry lze nastavit na konkrétní hodnotu nebo jsou určeny za běhu programu

na základě zvolené pravděpodobnostní funkce. V případě dynamického výpočtu musíme zadat celkový počet projektilů na jednotku plochy (*fluence*), který se uvádí v jednotkách \AA^{-2} .

Výstupní soubor (*output*) se mění spolu s požadavky na výstupní hodnoty. Je možné omezit výstup za účelem ušetření paměti nebo zkrácení výpočetního času. Ve výstupu najdeme koeficienty odrazu a rozprašovací výtěžky či atomové hustoty a relativní koncentrace částic terče v závislosti na hloubce. V dynamickém případě jsou atomové hustoty, podíly a změny tloušťky terče závislé na počtu dopadlých projektilů na jednotku plochy. Minimální velikost výstupního souboru je v řádech kilobytů, ale může dosáhnout řádů stovek megabytů hlavně kvůli hodnotám popisující dráhu částic a jejich vlastnosti [12].



Obr. 2.5: Schéma běhu programu SDTrimSP. Bloky zvýrazněné dvojitou čarou jsou nezbytné při paralelním běhu programu, zatímco při sekvenčním běhu je lze vynechat. Převzato z [12].

3. Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současnou literaturu týkající se reaktivního magnetronového naprašování, se zaměřením na procesy probíhající na terči a jejich modelování.
2. Seznámit se s programem SDTrimSP pro simulaci atomárních procesů na terči metodou BCA.
3. Provést simulace implantace a „knock-on“ implantace kyslíku pod povrch terče v závislosti na energii dopadajících iontů a na složení terče. Prozkoumat získané závislosti a navrhnout jejich vhodný (analytický) popis použitelný v reaktivních modelech.

4. Metody zpracování

4.1. Definice úlohy

V této práci je zkoumána simulace procesů na terči při reaktivním magnetronovém naprašování. Pracovním plynem je argon a reaktivním plynem je kyslík. Molekuly, případně atomy, kyslíku dopadají na povrch terče (chemisorbují) a vytvářejí tak vrstvu sloučeniny na povrchu terče. Atomy kyslíku mohou být také implantovány pod povrch terče, a to buď přímou implantací nebo tzv. „knock-on“ implantací. Při přímé implantaci dopadají na terč energetické ionty kyslíku z plazmatu a jsou implantovány jako atomy pod povrch terče díky své vysoké energii. Při „knock-on“ implantaci jsou atomy kyslíku na povrchu nebo těsně pod povrchem terče implantovány hlouběji do terče energetickými ionty z plazmatu, nejčastěji ionty argonu, které jsou většinou v toku iontů na terč nejvíce zastoupeny. Poměr dopadajících atomů nebo iontů kyslíku a argonu závisí na složení výbojové směsi a dodaném výkonu.

Cílem práce je pomocí počítačové simulace prozkoumat procesy přímé implantace a „knock-on“ implantace kyslíku do terče v závislosti na energii a poměru dopadajících atomů a na složení terče, prozkoumat vypočtené závislosti a navrhnout jejich vhodný popis, který bude možné použít v reaktivních modelech. Pro simulaci byl použit program SDTrimSP představený v kapitole 2.2.3. Byly využity statické i dynamické varianty simulace. Pomocí statických simulací je zkoumán hloubkový profil implantovaných atomů kyslíku v závislosti na jejich počáteční energii pro dva druhy terče. U „knock-on“ implantace se zkoumá hloubkový profil atomů implantovaných z tenké vrstvy ZrO_2 na povrchu terče o různé tloušťce. Pomocí dynamických výpočtů je prozkoumána současná chemisorpce a „knock-on“ implantace kyslíku při bombardování terče energetickými atomy argonu a termalizovanými atomy kyslíku pro různé poměry toků těchto atomů. Podobně je zkoumán dynamický proces implantace kyslíku při současném bombardování terče energetickými atomy argonu a kyslíku pro různé poměry toků těchto atomů. Posledním bodem je prozkoumání časového vývoje odprašování tenké vrstvy ZrO_2 na povrchu terče v závislosti na počtu dopadlých atomů argonu na jednotku plochy.

4.2. Parametry výpočtu

4.2.1. Předpoklady modelu

Pro modelování srážek mezi atomy v terči používáme metodu aproximace binárními kolizemi (BCA). Potom lze k modelování těchto srážek využít metodu Monte Carlo. Musíme tedy uvažovat předpoklady pro tuto metodu uvedené v kapitole 2.2.2. Mezi podmínky BCA metody patří například předpoklad, že mezi srážkami atom letí po přímce a je zpomalován působením elektronů.

Tloušťka terče (parametr *ttarget*) by měla být dostatečně malá, aby sledované změny byly rozloženy pokud možno po celém intervalu tloušťky, a zároveň musí být dostatečně velká, aby mohla obsáhnout trajektorie všech simulovaných částic. Ve většině statických případů byla zvolena tloušťka terče 200 Å a v případě dynamických výpočtů tloušťka 400 Å. Potom bylo zaručeno, že atomy neproniknou skrz celý terč až za něj. Terč je rozdělený do 100 nebo 200 intervalů, kde každý interval má šířku 2 Å. Potom jsou výsledky dostatečně podrobné, ale zároveň výpočet netrvá příliš dlouhou dobu. Pro všechny prvky musí být zadána maximální možná koncentrace v terči (parametr *qumax*). V případě sloučeniny kovu a plynu je pro atomy plynu tento parametr určen stechiometrií sloučeniny – předpokládáme, že kyslík nemůže být v terči volně, aniž by byl vázán na kov. Pro atomy kovu není žádné omezení. Pro simulace s terčem ze zirkonia bereme v potaz sloučeninu ZrO_2 , tedy $qumax_{Zr} = 1$ a $qumax_O = 0,6667$. Pro simulace s terčem z hliníky bereme v potaz sloučeninu Al_2O_3 . Interakční potenciál byl zvolen typu KrC kvůli jeho univerzálnímu využití. Dále předpokládáme, že projektily dopadají na terč kolmo, tedy úhel dopadu projektilů je nulový vzhledem k normále povrchu.

4.2.2. Simulační parametry

Neměnné simulační parametry [12]:

- $nh = 10^6$ – počet projektilů
- $nr_pproj = 10$ – počet projektilů mezi dvěma aktualizacemi terče (pouze pro dynamické výpočty)
- $number_calc = 1$ – počet výpočtů, pokud se realizuje série výpočtů
- $ipot = 1$ – interakční potenciál typu KrC
- $alpha0 = 0$ – hodnota úhlu dopadu projektilu 0° vzhledem k normále povrchu
- $case_alpha = 0$ – konstantní úhel dopadu projektilu pro všechny výpočty v sérii
- $case_e0 = 0$ – konstantní energie projektilů pro všechny výpočty v sérii
- $lmatrices = true$ – rozšířený výstup simulace je ve formě matic
- $nqx = 100$ – počet hloubkových intervalů v terči (pro dynamické případy je $nqx = 200$)
- $ttarget = 200$ – celková tloušťka terče v Å (pro dynamické výpočty byla tato hodnota zvolena 400 Å z důvodu možného odprášení většiny terče, potom byl zvolen parametr $nqx = 200$, aby byl zachována stejná šířka jednoho hloubkového intervalu)

Parametry, které se pro výpočty v této práci liší [12]:

- $e0$ – energie projektilů v eV
- flc – celkový počet projektilů na plochu v jednotkách počet atomů/Å²
- $idrel$ – mód simulace (pro $idrel = 1$ – statický výpočet, pro $idrel = 0$ – dynamický výpočet)
- $idout$ – počet projektilů, po kterých se provede uložení výstupu
- npc – celkový počet druhů částic

4.2.3. Materiálové parametry

Materiálové parametry se v jednotlivých výpočtech liší, protože se mění jak složení terče, tak i počet a druh projektilů. Použité materiálové parametry jsou [12]:

- dns0 – atomová hustota prvků v terči (počet atomů/Å³)
- isbv – povrchový vazebný model, určuje povrchovou vazebnou energii terče v závislosti na povrchové vazebné energii jednotlivých prvků terče
- i_two_comp – varianta metody určení atomové hustoty terče složeného z více prvků
- iq0 – složení terče (pro iq0 = 0 – homogenní složení terče, iq0 = -1 – nehomogenní složení terče načteno ze souboru layer.inp)
- qu – relativní koncentrace prvků v terči (pro případ homogenního terče)
- qubeam – relativní koncentrace projektilů
- qumax – maximální relativní koncentrace prvků v terči
- symbol – chemické značky prvků použitých ve výpočtu
- two_comp – chemická značka sloučeniny, pokud je terč složen z více než jednoho prvku
- two_comp_x – stechiometrie x sloučeniny AB_x

Jedním z nejdůležitějších parametrů pro simulaci procesů na terči je atomová hustota terče. Ta se v programu počítá z relativní koncentrace atomů v terči. Pro materiály složené jen z jednoho prvku se používají hodnoty atomových hustot prvků z tabulek v databázi programu. V případě sloučenin se celková atomová hustota DNS počítá vztahem:

$$\frac{1}{\text{DNS}} = \sum_{j=1}^{\text{NCP}} \frac{q_{uj}}{\text{DNS0}_j}, \quad (4.1)$$

kde DNS0_j představuje atomovou hustotu jednotlivých prvků ve sloučenině a q_{uj} je koncentrace jednotlivých prvků. Součet všech povrchových koncentrací prvků musí dát dohromady jedničku. Následující postup výpočtu hustoty může být použit pro určení atomových hustot jednotlivých prvků sloučeniny ve tvaru A_nB_m nebo AB_x , kde $n + m$ je celkový počet atomů v molekule a do programu ho zadáváme parametrem nm . Parametr $x = m/n$ značí stechiometrii sloučeniny. Vycházíme z hustoty ρ_A prvku A a hustoty sloučeniny ρ_{AnBm} . Potom odpovídající atomové hustoty jsou:

$$\text{DNS0}_A = \frac{\rho_A N_A}{M_A} \quad (4.2)$$

$$\text{DNS}_{AnBm} = (n + m) \frac{\rho_{AnBm} N_A}{nM_A + mM_B}, \quad (4.3)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta a M je relativní atomová hmotnost. Potom dostaneme atomovou hustotu druhého prvku B pomocí vztahu (4.1) jako:

$$\text{DNSO}_B = \left(\frac{n+m}{m} \frac{1}{\text{DNS}_{AnBm}} - \frac{n}{m} \frac{1}{\text{DNSO}_A} \right)^{-1}. \quad (4.4)$$

Druhým stěžejním parametrem je povrchová vazebná energie SBE, jejíž převrácená hodnota je přímo úměrná rozprašovacímu výtěžku. Povrchovou vazebnou energii i -tého atomu na povrchu terče dostaneme ze vztahu:

$$\text{SBE}_i = \sum_{j=1}^{NCP} \text{SBV}_{ij} \cdot q_{uj}, \quad (4.5)$$

kde SBV_{ij} je matice povrchových vazebných energií a q_{uj} značí povrchovou koncentraci j -tého prvku. Pro různé hodnoty parametru $isbv$ v programu se matice povrchové vazebné energie SBV_{ij} počítá různými způsoby. V našem případě jsme využili volbu $isbv = 6$ popisující sloučeninu kovu a reaktivního plynu, kdy se matice SBV_{ij} spočítá následovně:

$$\text{SBV}_{AA} = \text{SBE}_A \quad (4.6)$$

$$\text{SBV}_{BB} = 0 \quad (4.7)$$

$$\text{SBV}_{AB} = \text{SBV}_{BA} = \frac{1}{2} \text{SBE}_A + \frac{\Delta H^f}{2 \cdot nm \cdot q_{uA} \cdot q_{uB}} + \frac{\Delta H^{diss}}{4 \cdot q_{uA}}, \quad (4.8)$$

kde ΔH^f je formovací energie sloučeniny a ΔH^{diss} je disociační energie reaktivní molekuly [13]. V některých případech byla využita možnost zadání matice povrchových vazebných energií ručně přímo do vstupního souboru. Hodnoty matice povrchových vazebných energií odpovídající vazbě Ar a jiného prvku jsou nulové, neboť předpokládáme, že inertní Ar nevytváří v terči žádné vazby. Použité matice povrchových vazebných energií jsou uvedeny v tab. 4.1. Parametry, které nejsou uvedeny v odstavcích výše a tedy ani ve vstupním souboru programu, jsou buď již přednastaveny nebo brány z tabulek v databázi programu SDTrimSP.

	Prvky Ar, O, Zr	Prvky Ar, O, Al
Matice SBV_{ij}	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 15.5174 \\ 0 & 15.5174 & 6.3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 12.1283 \\ 0 & 12.1283 & 3.39 \end{bmatrix}$

Tab. 4.1: Matice SBV_{ij} použitých povrchových vazebných energií pro terč složený z kyslíku a zirkonia nebo z kyslíku a hliníku.

4.3. Definice statistických rozdělání použitých při zpracování výsledků

Při zpracovávání výsledků implantace atomů kyslíku ve statickém případě byly výsledky aproximovány Gaussovým a Pearsonovým rozdělením. Gaussovo (normální) rozdělení pravděpodobnosti patří mezi nejdůležitější rozdělení pravděpodobnosti spojité náhodné veličiny, protože náhodné děje, které se vyskytují v přírodě, nebo ve společnosti lze dobře

popsat tímto rozdělením. Toto rozdělení definujeme pomocí hustoty pravděpodobnosti ve tvaru:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \mu \in \mathbf{R}, \sigma > 0, \quad (4.9)$$

kde σ je standardní směrodatná odchylka, x jsou naměřené hodnoty a μ je střední hodnota. Gaussovo rozdělení je definováno na celé reálné ose, ale v našem případě bylo využito jen od nuly do kladných hodnot. Proto potřebujeme Gaussovo rozdělení znormalizovat jen pro interval kladných hodnot. K této korekci Gaussova rozdělení byla využita distribuční funkce tohoto rozdělení, která udává pravděpodobnost, že hodnota náhodné proměnné je menší než zadaná hodnota x , ve tvaru:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right], \quad (4.10)$$

kde erf představuje chybovou funkci [14].

Pro přesnější aproximaci vypočteného profilu implantace bylo využito Pearsonových funkcí hustoty pravděpodobnosti. Existuje dvanáct typů Pearsonova rozdělení, ze kterých vybíráme podle daných podmínek na první čtyři momenty rozdělení. Mezi tyto momenty patří střední hodnota R_p , směrodatná odchylka σ_p , šikmost γ a špičatost β . Při výpočtu hloubkového profilu implantace atomů program počítá právě tyto čtyři momenty vypočteného rozdělení pravděpodobnosti. Z podmínek pro jednotlivé typy Pearsonových rozdělení bylo zjištěno, že pro hodnoty vypočtené v námi studovaných případech nejlépe vyhovuje Pearsonovo rozdělení typu I. Tento typ je vymezen podmínkami:

$$\gamma \neq 0, (\gamma^2 + 1) \leq \beta < \left(3 + \frac{3}{2}\gamma^2 \right), \lambda \neq 0, C \neq \infty, \quad (4.11)$$

kde γ je šikmost, β je špičatost a parametry λ a C jsou dány vztahy:

$$\lambda = \gamma^2(\beta + 3)^2(8\beta - 9\gamma^2 - 12) - 4(4\beta - 3\gamma^2)(5\beta - 6\gamma^2 - 9)^2 \quad (4.12)$$

$$C = \frac{1}{2(5\beta - 6\gamma^2 - 9)}. \quad (4.13)$$

Potom funkce hustoty pravděpodobnosti pro Pearsonovo rozdělení typu I je dána vztahem:

$$f(x) = K(x - R_p + A_1)^{m_1}(A_2 + R_p - x)^{m_2}, \quad (4.14)$$

kde K je normalizační konstanta, x jsou naměřené hodnoty a R_p je střední hodnota. Parametry m_1 a m_2 dostaneme ze vztahů:

$$m_1 = \frac{A_1 + b_1}{b_2(A_1 + A_2)} \quad (4.15)$$

$$m_2 = \frac{A_2 - b_1}{b_2(A_1 + A_2)}, \quad (4.16)$$

kde parametry A_1 a A_2 jsou dány vztahy:

$$A_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{b_1}{b_2} + \left[\left(\frac{b_1}{b_2} \right)^2 - \frac{4b_0}{b_2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.17)$$

$$A_2 = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{b_1}{b_2} - \left[\left(\frac{b_1}{b_2} \right)^2 - \frac{4b_0}{b_2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (4.18)$$

Pro tyto vztahy musí platit, že $A_1 > 0$ a $A_2 > 0$, což v našem případě platí. Pokud by tyto parametry vycházely záporně, pak jsou například v [15] uvedeny další vztahy pro výpočet těchto parametrů tak, aby vycházely kladné. Hodnoty b_0 , b_1 a b_2 dostaneme ze vztahů:

$$b_0 = -\sigma_p^2(4\beta - 3\gamma^2)C \quad (4.19)$$

$$b_1 = -\gamma\sigma_p(\beta + 3)C \quad (4.20)$$

$$b_2 = -(2\beta - 3\gamma^2 - 6)C, \quad (4.21)$$

kde σ_p je směrodatná odchylka, β je špičatost, γ je šikmost a parametr C je dán vztahem (4.13). Podmínky, které musí parametry m_1 , m_2 , A_1 a A_2 splňovat, abychom je mohli dosadit do vztahu pro výpočet funkce hustoty pravděpodobnosti (4.14) jsou:

$$(m_1 + 1)A_2 = (m_2 + 1)A_1 \quad (4.22)$$

$$A_2 \geq (x - R_p) \geq -A_1. \quad (4.23)$$

Informace pro tento odstavec byly převzaty z [15].

5. Výsledky a diskuze

5.1. Statické výpočty

Pro výpočty ve statickém módu se složení terče během celé simulace nemění. Nejprve byla simulována implantace atomů kyslíku do terče ze zirkonia a hliníku pro různé energie atomů kyslíku. Druhou variantou řešenou ve statickém módu byla simulace „knock-on“ implantace kyslíku, tedy situace, kdy atomy argonu bombardují terč s tenkou vrstvou ZrO_2 na povrchu, přičemž zbytek terče je ze zirkonia. Byl zjišťován hloubkový profil atomů kyslíku implantovaných do terče z povrchové vrstvy ZrO_2 v závislosti na její tloušťce.

5.1.1. Implantace atomů kyslíku do terče ze Zr a Al

Simulace byly provedeny pro dva různé materiály terče, zirkonium a hliník. Všechny ostatní parametry zůstaly stejné, viz kapitola 4.2.2. Ze simulace byl získán počet atomů kyslíku implantovaných do jednotlivých vrstev terče o tloušťce 2 Å, neboli hloubkové rozdělení implantovaných atomů v terči pro tři různé hodnoty energie dopadajících atomů kyslíku. První čtyři statistické momenty tohoto rozdělení jsou uvedeny v tab. 5.1. Z těchto hodnot již bylo možné vypočítat parametry pro Gaussovo a Pearsonovo rozdělení uvedené v kapitole 4.3. Vypočtená hloubková rozdělení implantace atomů kyslíku a porovnání s příslušným Gaussovým a Pearsonovým rozdělením jsou na obr. 5.1 (pro energii 300 eV) a obr. 5.2 (pro energii 700 eV).

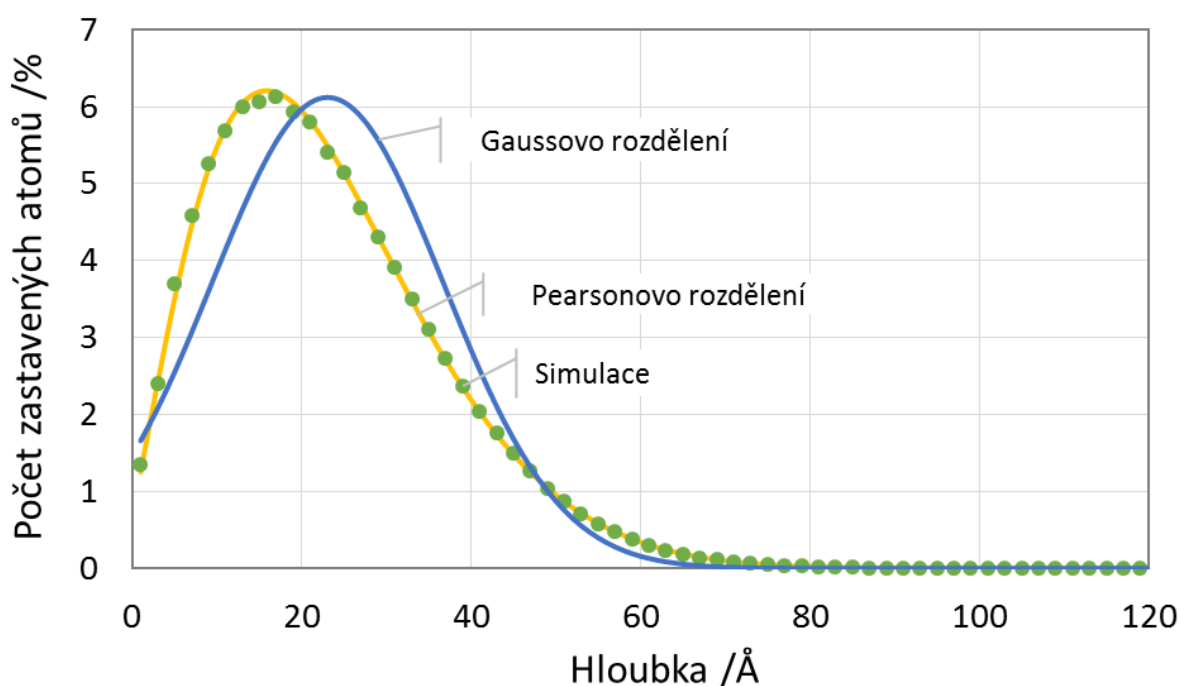
Parametry profilu implantace O do Zr			
Energie [eV]	300	500	700
Střední hloubka implantace R_p [Å]	23,1	30,8	37,3
Standardní směrodatná odchylka σ_p [Å]	13,7	18,3	22,2
Šikmost γ	0,81	0,81	0,81
Špičatost β	3,60	3,58	3,59
Parametry profilu implantace O do Al			
Energie [eV]	300	500	700
Střední hloubka implantace R_p [Å]	17,3	24,2	30,3
Standardní směrodatná odchylka σ_p [Å]	10,0	13,9	17,4
Šikmost γ	0,65	0,65	0,65
Špičatost β	3,19	3,20	3,20

Tab. 5.1: Vypočtené hodnoty střední hloubky implantace R_p , standardní směrodatné odchylky σ_p , šikmosti γ a špičatosti β při implantaci kyslíku o různých energiích do terče složeného ze zirkonia a hliníku.

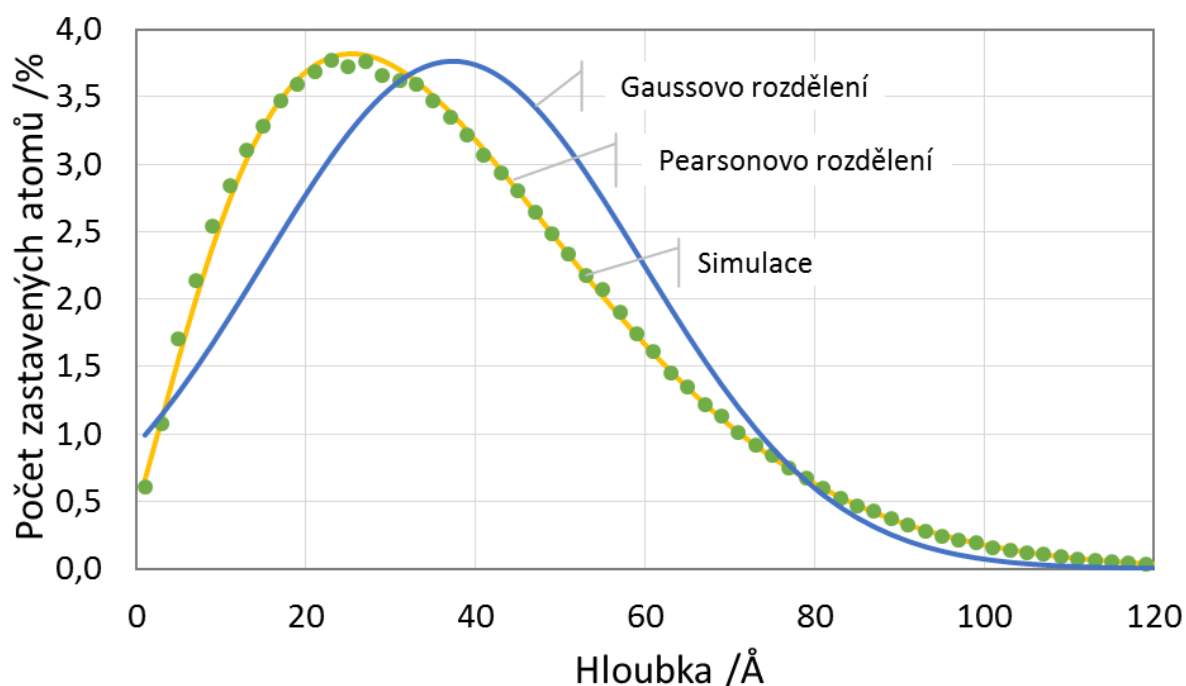
Z obr. 5.1 a obr. 5.2 vidíme, že nejvíce atomů kyslíku se zastavilo v hloubce 17 Å pro energii 300 eV a v hloubce 23 Å pro energii 700 eV. Maximální hodnota pro energii 300 eV

je 41 299 částic z celkového počtu 672 632 částic (tedy 6,14 %) a pro energii 700 eV je 26 608 částic ze 705 713 částic (tedy 3,77 %). Rozložení hodnot pro vyšší energie je tedy plošší, ale částice se dostanou hlouběji do terče. Při rozdílu energie 400 eV se částice dostanou o přibližně 70 Å hlouběji do terče. Pokud porovnáme implantace kyslíku do zirkonia a hliníku pro stejnou energii, tak pro zirkonium se částice dostanou hlouběji do terče než u hliníku, protože hustota hliníku je větší než zirkonia.

Na obr. 5.1 a obr. 5.2 je dále znázorněno proložení vypočtených hodnot Gaussovým a Pearsonovým rozdělením. Gaussovo rozdělení příliš nekopíruje vypočtené hodnoty pro žádné energie, i když se snižující se energií se více blíží vypočteným hodnotám. Gaussovo rozdělení tedy není vhodná aproximace profilu implantovaných atomů. Naproti tomu Pearsonovo rozdělení velmi přesně kopíruje průběh vypočtených hodnot pro všechny energie, i pro oba zkoumané materiály terče (výpočty pro hliník nejsou zobrazeny graficky). Můžeme tedy říci, že pro aproximaci vypočtených profilů implantace kyslíku do terče je vhodné použít Pearsonovo rozdělení typu I určené čtyřmi parametry (prvními čtyřmi momenty rozdělení hloubky implantace).



Obr. 5.1: Simulace implantace atomů kyslíku do terče ze zirkonia. Na obrázku je znázorněna závislost počtu zastavených atomů kyslíku na hloubce v terči a proložení této závislosti Gaussovým a Pearsonovým rozdělením. Energie atomů kyslíku je 300 eV.



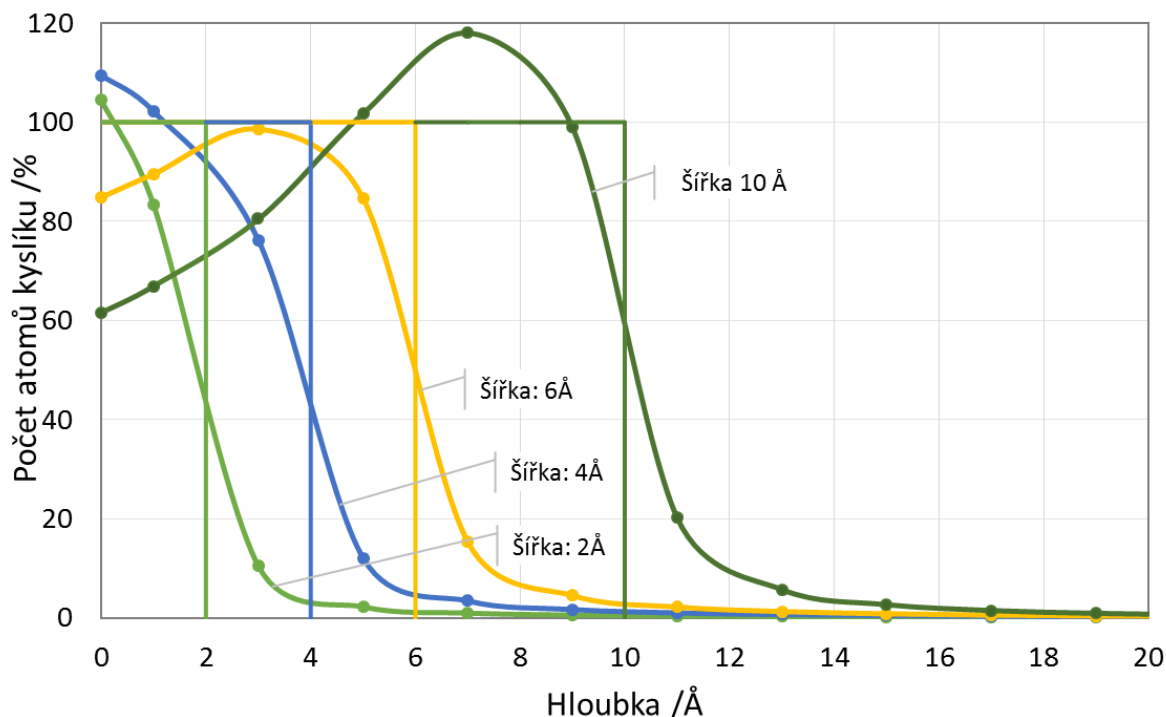
Obr. 5.2: Simulace implantace atomů kyslíku do terče ze zirkonia. Na obrázku je znázorněna závislost počtu zastavených atomů kyslíku na hloubce v terči a proložení této závislosti Gaussovým a Pearsonovým rozdělením. Energie atomů kyslíku je 700 eV.

5.1.2. „Knock-on“ implantace kyslíku do Zr

Byly provedeny čtyři simulace, kdy atomy argonu o energii 500 eV bombardují terč složený z 2 Å, 4 Å, 6 Å a 10 Å silné vrstvy ZrO_2 a zbytek 200 Å tlustého terče byl složený ze zirkonia. Vrstvy ZrO_2 pod povrchem terče jsou na obr. 5.3 znázorněny barevnými obdélníky. Zajímala nás „knock-on“ implantace kyslíku, konkrétně hloubkové rozdělení atomů kyslíku vyražených ze svých původních pozic ve vrstvě ZrO_2 . V tomto případě jsme opět použili statický mód výpočtu. Nejedná se tedy o ustálené rozložení kyslíku ve vrstvě po nějaké době, ale o statistiku rozptýlených atomů kyslíku při bombardování vrstvy atomy argonu. Získané závislosti pro všechny tloušťky vrstvy ZrO_2 jsou znázorněny na obr. 5.3. Křivky jsou normovány tak, že plocha pod křivkou je rovna ploše pod příslušným obdélníkem (stejně barvy). Pro lepší porovnání normalizovaných profilů mají všechny obdélníky stejnou výšku (100 % na ose y). Celkové počty rozptýlených atomů kyslíku na jeden dopadající atom argonu jsou uvedeny v tab. 5.2.

Počet rozptýlených atomů kyslíku na 1 atom argonu				
Tloušťka vrstvy ZrO_2 [Å]	2	4	6	10
Počet	3,64	9,90	17,73	34,52

Tab. 5.2: Celkový počet rozptýlených atomů kyslíku na jeden dopadající atom argonu pro různé tloušťky vrstvy ZrO_2 . Energie atomů argonu je 500 eV.



Obr. 5.3: „Knock-on“ implantace kyslíku. Na obrázku je znázorněn hloubkový profil atomů kyslíku vyražených z tenké povrchové vrstvy ZrO_2 (o různé tloušťce) pomocí atomů argonu. Zbytek terče je složený ze zirkonia. Tenké vrstvy ZrO_2 jsou znázorněny barevnými obdélníky. Energie atomů argonu je 500 eV.

Na obr. 5.3 je vidět vývoj „knock-on“ implantace kyslíku se zvětšující se tloušťkou vrstvy ZrO_2 . Pro tloušťku této vrstvy 2 a 4 Å dosahuje počet rozptýlených atomů kyslíku maximální hodnoty na povrchu. Pro tloušťku vrstvy ZrO_2 6 Å je maximální počet rozptýlených atomů kyslíku v hloubce 3 Å a pro tloušťku vrstvy ZrO_2 10 Å toto maximum nastává v hloubce 7 Å, tedy za polovinou vrstvy ZrO_2 . Maximum se posunuje směrem do vrstvy zirkonia v terči se zvětšující se tloušťkou vrstvy ZrO_2 . Poměr počtu atomů kyslíku vyražených z tenké vrstvy do oblasti z čistého zirkonia k celkovému počtu dopadajících atomů argonu můžeme získat ze vztahu:

$$K = \frac{\text{počet atomů kyslíku ve vrstvě Zr}}{\text{počet dopadlých atomů Ar}} \quad (5.1)$$

Vypočtené hodnoty pro různé tloušťky vrstvy ZrO_2 jsou uvedeny v tab. 5.3. Koeficient K roste téměř přímo úměrně se zvyšující se tloušťkou vrstvy ZrO_2 . Při dopadu stejného počtu atomů argonu se víceméně přímo úměrně s tloušťkou vrstvy ZrO_2 zvětšuje počet atomů kyslíku implantovaných z povrchové vrstvy ZrO_2 do vrstvy ze zirkonia.

Koeficient „knock-on“ implantace pro ZrO ₂				
Tloušťka vrstvy ZrO ₂ [Å]	2	4	6	10
Koeficient K	0,61	1,07	1,60	2,34

Tab. 5.3: Koeficient „knock-on“ implantace kyslíku při bombardování terče argonem vypočtený ze vztahu (5.1) pro různé tloušťky vrstvy ZrO₂. Energie atomů argonu je 500 eV.

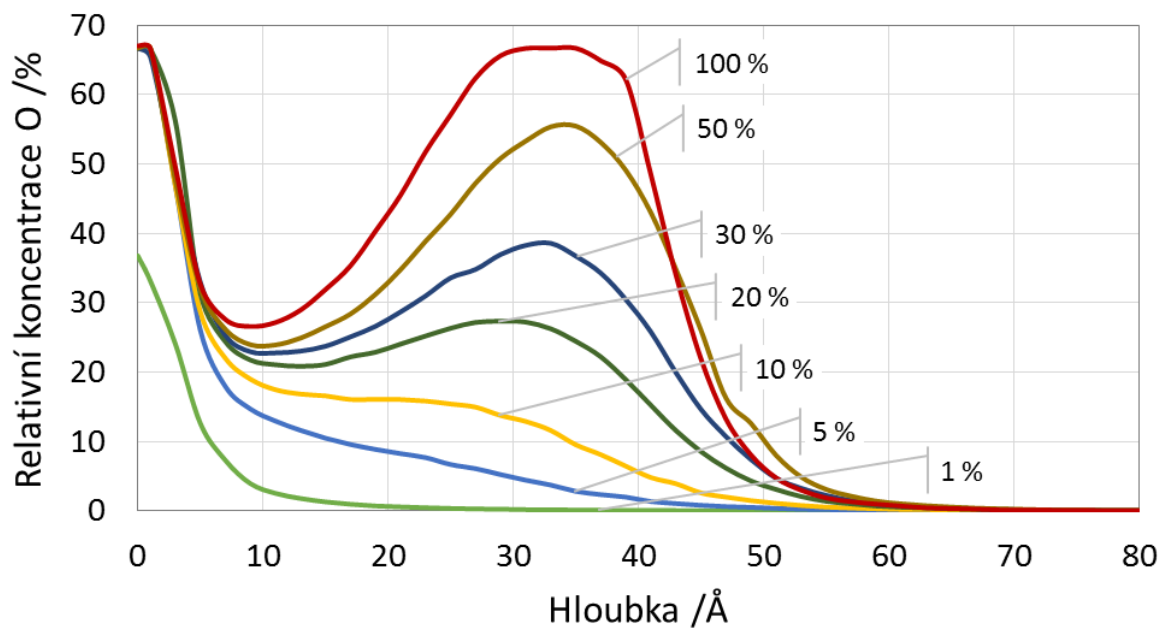
5.2. Dynamické výpočty

V dynamickém módu programu se složení terče mění vlivem dopadajících atomů a je aktualizováno v pravidelných intervalech během simulace. V této kapitole je nejdříve zkoumána současná chemisorpce a „knock-on“ implantace atomů kyslíku v závislosti na poměru dopadajících energetických atomů argonu a chemisorbovaných atomů kyslíku. Simulace byla provedena jak pro terč složený ze zirkonia, tak pro terč složený z hliníku. Dále byla řešena situace, kdy je terč ze zirkonia nebo hliníku bombardován energetickými atomy argonu a kyslíku, opět pro různé vzájemné poměry. Při této simulaci také dochází v určité míře k „knock-on“ implantaci kyslíku, jakmile se atomy kyslíku během odprašování terče dostanou na jeho povrch. Pak mohou být atomy kyslíku opět zaraženy atomy argonu do terče. Poslední kapitola pojednává o odprašování vrstvy ZrO₂ z terče při bombardování pouze atomy argonu.

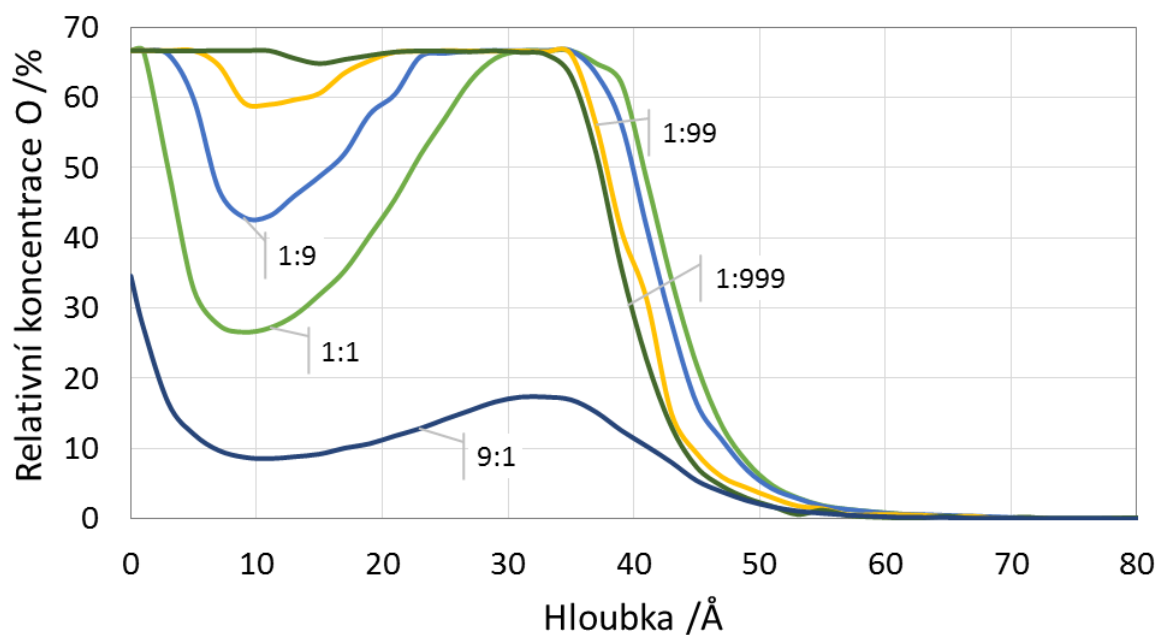
5.2.1. Chemisorpce a „knock-on“ implantace

Simulace „knock-on“ implantace chemisorbovaných atomů kyslíku atomy argonu byla provedena pro různé poměry toků energetických atomů argonu a chemisorbovaných atomů kyslíku. Celkový počet částic na jednotku plochy byl přitom volen tak, aby se počet atomů argonu na jednotku plochy rovnal 10 Å⁻². Energie argonu byla při všech výpočtech 500 eV a energie kyslíku byla zvolena 1 eV. Ověřili jsme, že při této energii všechny atomy kyslíku zůstávají zachyceny na povrchu terče (energie je menší než povrchová vazebná energie). V simulaci je tedy tok atomů kyslíku roven toku skutečně chemisorbovaných atomů. Ve skutečnosti je koeficient ulpění (zejména pro molekuly kyslíku) výrazně menší než 1. Na počátku simulace byl terč tvořen čistým zirkoniem nebo hliníkem. Tloušťka terče pro následující výpočty byla volena 400 Å, aby nedošlo k odprašení celého terče před dosažením stacionárního stavu. Terč byl tedy rozdělený do 200 intervalů o tloušťce 2 Å.

Na obr. 5.4 je znázorněn časový vývoj relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči pro terč složený ze zirkonia. V grafu jsou vykresleny křivky pro okamžiky, kdy na terč dopadla určitá procentuální část z celkového počtu dopadajících atomů argonu. Křivka relativní koncentrace kyslíku se postupně mění, až dosáhne ustáleného stavu, ve kterém je maximální koncentrace kyslíku na povrchu terče a v hloubce 35 Å. Mezi těmito hodnotami je výrazný propad relativní koncentrace kyslíku, který dosahuje svého minima v hloubce 10 Å, kde je hodnota relativní koncentrace kyslíku přibližně 27 %. Propad vzniká pravděpodobně proto, že atomy kyslíku jsou průběžně zaraženy atomy argonu do hloubky přibližně 30 Å. Zároveň jsou atomy kyslíku na povrchu doplňovány chemisorpcí.



Obr. 5.4: Časový vývoj relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při chemisorpci kyslíku a současné „knock-on“ implantaci atomy argonu do terče složeného ze zirkonia. Poměr toku atomů argonu a kyslíku je 1:1. Energie atomů argonu je 500 eV a energie atomů kyslíku je 1 eV. V grafu jsou znázorněny okamžiky, kdy na terč dopadla uvedená procentuální část z celkového počtu 10 Å^{-2} dopadlých atomů argonu.



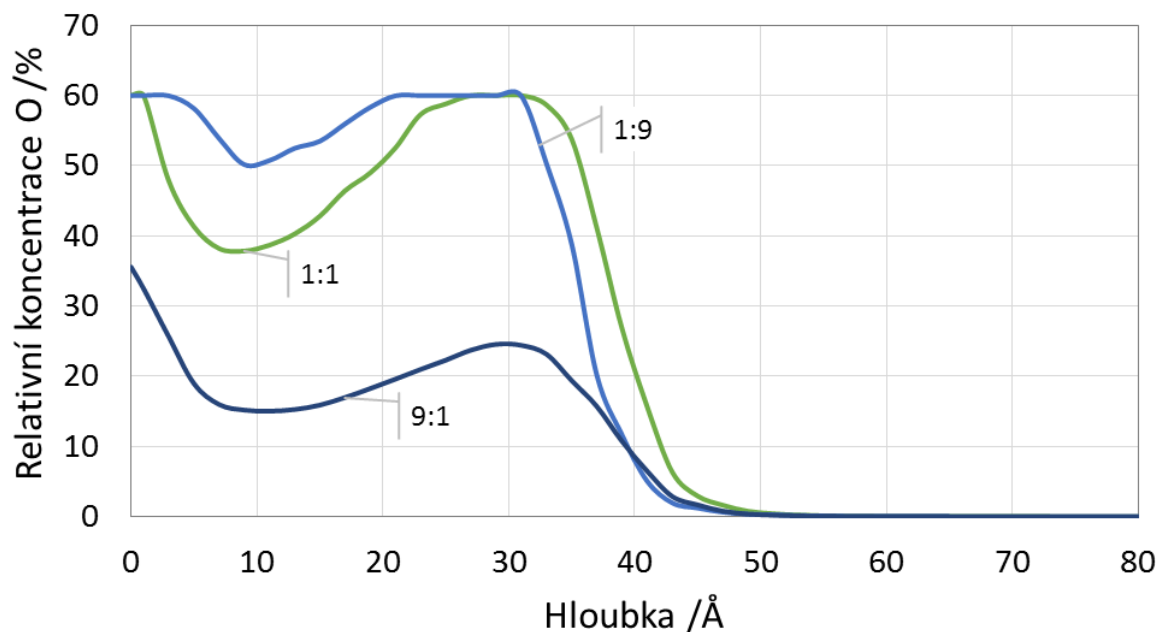
Obr. 5.5: Ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při chemisorpci kyslíku a současné „knock-on“ implantaci atomy argonu do terče ze zirkonia pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku. První hodnota v poměru je pro argon a druhá pro kyslík. Energie atomů argonu je 500 eV a energie atomů kyslíku je 1 eV.

Ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči ze zirkonia při implantaci argonu a „knock-on“ implantaci kyslíku pro jejich různé poměry jsou znázorněny na obr. 5.5. Se zvětšujícím se podílem kyslíku v poměru k argonu se propad pro ustálený stav, který je dobře viditelný v poměru 1:1, začne vyhlazovat a při poměru 1:999 pozorujeme maximální relativní koncentraci kyslíku na intervalu od povrchu terče až do hloubky přibližně 32 Å. Tok chemisorbovaných atomů kyslíku je tak velký, že výrazně převyšuje rychlost odprašování atomy argonu. Výsledkem je kompletně zoxidovaných terč až do hloubky, do které jsou schopny atomy argonu o dané energii implantovat atomy kyslíku. Při opačném poměru, tedy když je tok atomů argonu větší než tok chemisorbovaných atomů kyslíku, se celková koncentrace kyslíku v terči snižuje a i propad mezi maximy v hloubce a na povrchu je méně výrazný. Rozdíly v koncentraci kyslíku v závislosti na hloubce v terči už nejsou tak odlišné. Relativní koncentraci kyslíku nižší než 1 % pozorujeme pro všechny poměry přibližně od 55 Å dále. Ukazuje se tedy, že poměr toku argonu a kyslíku na terč určuje celkové množství kyslíku v terči, ale v důsledku „knock-on“ implantace atomy argonu je hloubka implantace chemisorbovaného kyslíku vždy prakticky stejná, řádově desítky Å.

Na obr. 5.6 je znázorněno totéž, co na obr. 5.5, tedy ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při chemisorpci a současně „knock-on“ implantaci atomů kyslíku atomy argonu pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku, tentokrát ale při implantaci do terče z hliníku. Průběh koncentrace v závislosti na hloubce je velmi podobný jako v případě terče ze zirkonia. Opět se se zvyšující se koncentrací kyslíku vyhlazuje propad v koncentraci kyslíku a při větším podílu argonu se celková koncentrace kyslíku snižuje a její rozložení v hloubce se vyrovná. Propad mezi maximálními hodnotami je zde ale menší, k vyhlazení dojde dříve a celková relativní koncentrace kyslíku je zde větší než u terče ze zirkonia. To lze v prvním přiblížení vysvětlit tím, že rozprašovací výtěžek atomů kyslíku ze ZrO_2 je větší (0,50) než v případě Al_2O_3 (0,36). Od hloubky přibližně 52 Å je pro všechny poměry relativní koncentrace kyslíku menší než 1 %.

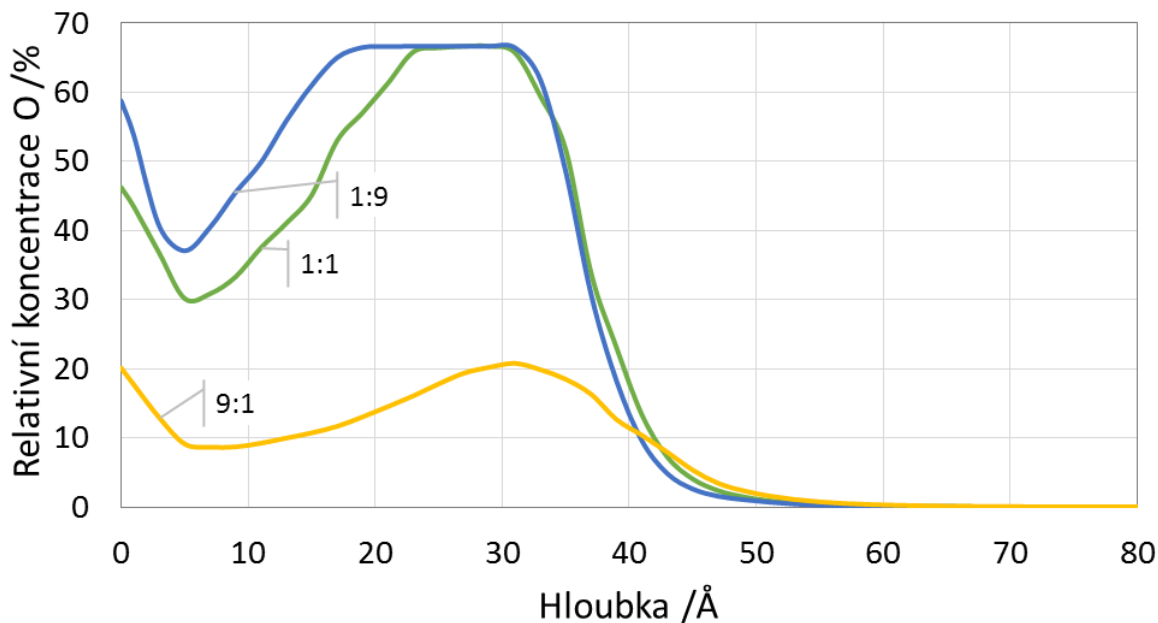
5.2.2. Implantace kyslíku

Při simulaci implantace kyslíku do terče byl terč současně bombardován energetickými atomy argonu a kyslíku. Výpočty byly provedeny pro různé poměry dopadajících atomů argonu a kyslíku, kde celkový počet dopadlých atomů argonu na jednotku plochy byl ve všech výpočtech zachován stejný 10 Å^{-2} . Energie atomů argonu byla pro všechny výpočty 500 eV. To odpovídá přibližně situaci, kdy je na terči napětí 500 V. Energie atomů kyslíku byla zvolena poloviční, tedy 250 eV, neboť bylo předpokládáno, že atomy kyslíku vznikají disociací při dopadu iontu O_2^+ na terč. Bylo uvažováno, že každý z atomů kyslíku při disociaci získá polovinu původní energie (energie potřebná na disociaci byla zanedbána, protože je řádově menší než kinetická energie iontu).

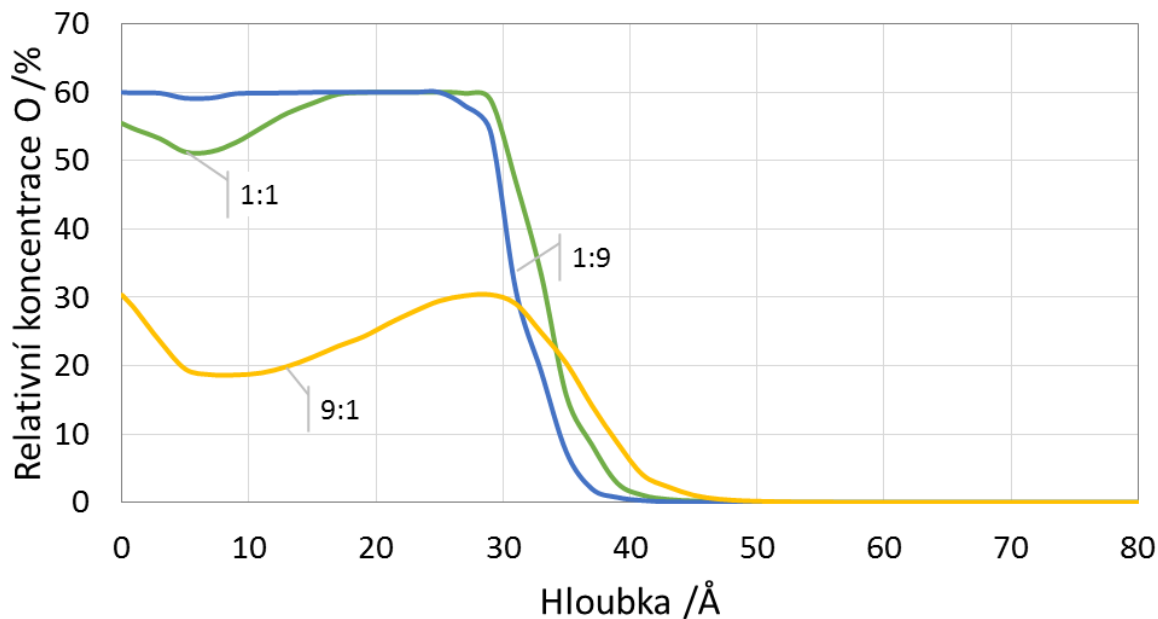


Obr. 5.6: Ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při chemisorpci kyslíku a současné „knock-on“ implantaci atomů argonu do terče z hliníku pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku. První hodnota v poměru je pro argon a druhá pro kyslík. Energie atomů argonu je 500 eV a energie atomů kyslíku je 1 eV.

Na obr. 5.7 a 5.8 jsou znázorněny ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči pro různé poměry toku atomů argonu a atomů kyslíku na terč. V případě obr 5.7 je terč složený ze zirkonia a na obr. 5.8 je složený z hliníku. Se zvyšujícím se podílem kyslíku se relativní koncentrace kyslíku opět zvyšuje. Maxima dosahuje pro zirkoniový terč v hloubce 30 Å a pro hliníkový terč v hloubce 28 Å. V případě terče z hliníku je relativní koncentrace kyslíku v terči větší než u zirkonia. To lze vysvětlit jednak nižším rozprašovacím výtěžkem kyslíku z Al_2O_3 než ze ZrO_2 a jednak větší pravděpodobností odrazu dopadajících energetických atomů kyslíku od zirkonia, které má větší atomovou hmotnost a hustotu, a tedy nižší pravděpodobnost implantace kyslíku. Opět zde vzniká propad mezi maximy stejně jako u „knock-on“ implantace, který ale není tak výrazný. Rozdíl mezi maximem na povrchu a minimem je menší, protože zde nedochází k průběžné chemisorpci, takže kyslík není na povrchu doplňován. Ukazuje se, že „knock-on“ implantace je nejefektivnější v hloubce 5 – 10 Å, protože k ní zřejmě přispívají kromě atomů argonu i rozptýlené atomy kyslíku a zirkonia. Od hloubky 34 Å v zirkoniovém terči začne koncentrace kyslíku prudce klesat a v hloubce 52 Å už je jeho koncentrace menší než 1 %. Pro hliníkový terč koncentrace kyslíku prudce klesá od hloubky asi 31 Å a koncentrace nižší než 1 % nastává od hloubky 48 Å. Průběhy koncentrací kyslíku u hliníkového a zirkoniového terče jsou velmi podobné, jen pro terč z hliníku dosahují vyšších hodnot z výše uvedených důvodů.



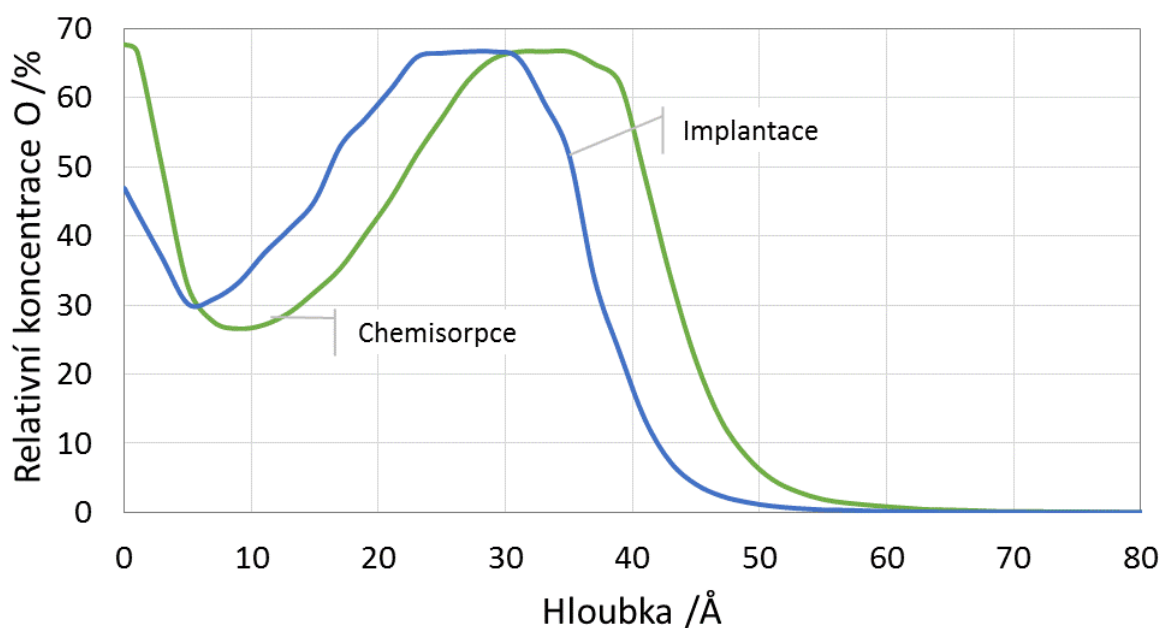
Obr. 5.7: Ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při implantaci atomů argonu a atomů kyslíku do terče ze zirkonia pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku. První hodnota v poměru udává argon a druhá kyslík. Energie atomů argonu je 500 eV a energie atomů kyslíku je 250 eV.



Obr. 5.8: Ustálené stavy relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při implantaci atomů argonu a atomů kyslíku do terče z hliníku pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku. První hodnota v poměru udává argon a druhá kyslík. Energie atomů argonu je 500 eV a energie atomů kyslíku je 250 eV.

Na obr. 5.9 je srovnána relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči pro obě simulované situace, tedy pro přímou implantaci kyslíku a pro „knock-on“ implantaci argonem po chemisorpci kyslíku na povrchu. V obou případech je znázorněn poměr dopadlých atomů

argonu a kyslíku 1:1 a energie argonu je 500 eV. Při chemisorpci a následné „knock-on“ implantaci mají atomy kyslíku energii 1 eV a při implantaci 250 eV. Vidíme, že průběh křivek je velmi podobný. Při přímé implantaci je maximum relativní koncentrace i maximální hloubka implantace menší než v situaci pouze s „knock-on“ implantací. Při přímé implantaci pronikají atomy kyslíku okamžitě do hloubky terče a na povrchu jich zůstává velmi málo. Na povrch se dostanou až v průběhu simulace následkem odprašování terče. To vysvětluje, že při chemisorpci a následné „knock-on“ implantaci pozorujeme vyšší relativní koncentrace kyslíku na povrchu terče. Při chemisorpci a „knock-on“ implantaci pronikají atomy kyslíku hlouběji do terče než při přímé implantaci.



Obr. 5.9: Porovnání ustálených stavů relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči při přímé implantaci kyslíku a při chemisorpci kyslíku na povrchu terče. V obou případech je poměr toků Ar:O = 1:1. Energie argonu je 500 eV a energie kyslíku je 250 eV pro implantaci a 1 eV pro chemisorpci.

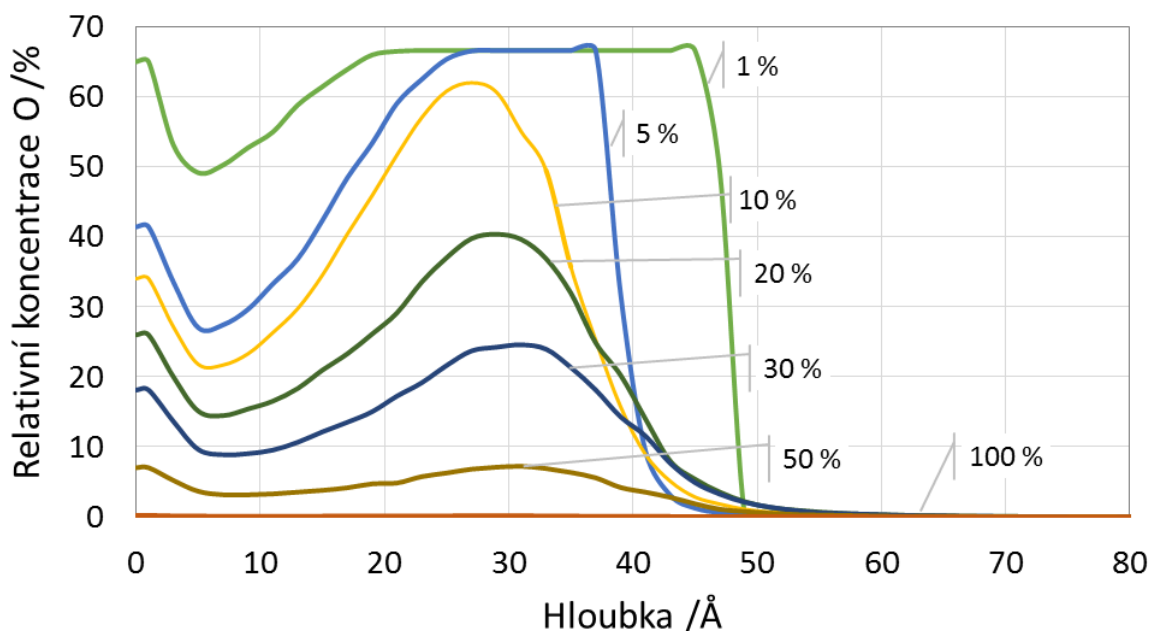
5.2.3. Odprašování terče

Simulace odprašování povrchové vrstvy oxidu z kovového terče byla provedena pro terč ze zirkonia o celkové tloušťce 400 Å, který měl na povrchu 50 Å tlustou vrstvu ZrO₂. Terč byl bombardován atomy argonu o energii 500 eV. Počet dopadlých atomů argonu na jednotku plochy byl volen v intervalu od 1 do 30 Å⁻². Sledovali jsme, jak se terč postupně odprašuje a jak se vyvíjí relativní koncentrace kyslíku v terči v závislosti na počtu dopadajících atomů argonu.

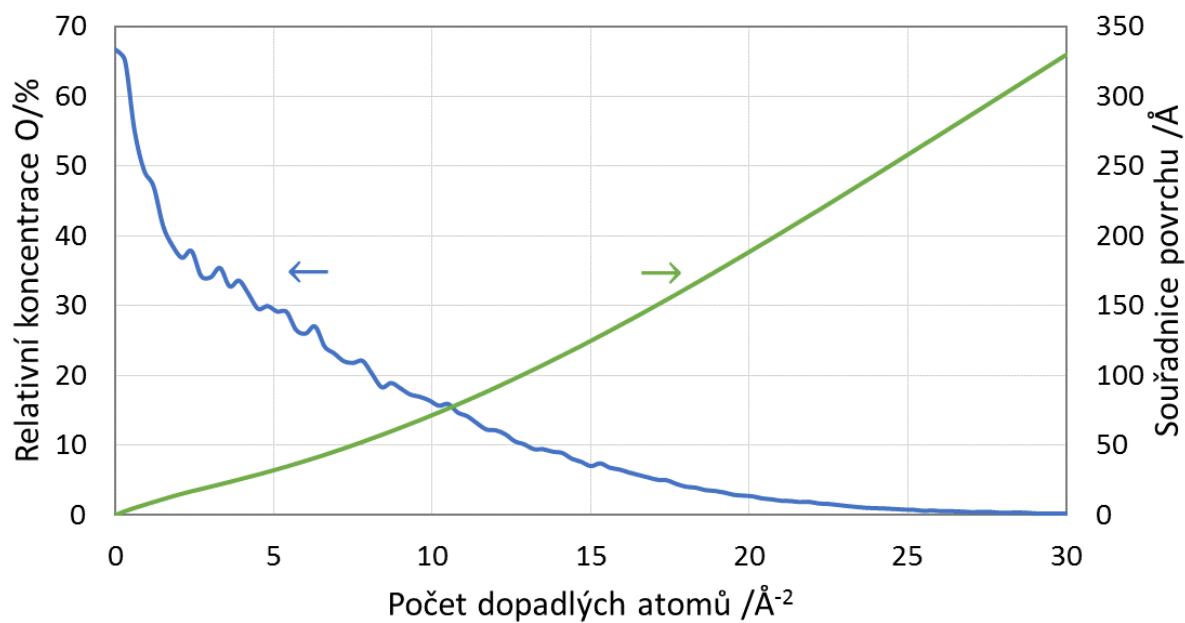
Časový vývoj relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči je znázorněn na obr. 5.10. V grafu jsou znázorněny křivky pro různá procenta dopadlých atomů argonu z celkového počtu 30 Å⁻². Vidíme, že kyslík se nejprve odprašuje z povrchu a těsně pod povrchem terče a ve větší hloubce kolem 30 Å se relativní koncentrace kyslíku snižuje

až ve chvíli, kdy je koncentrace kyslíku na povrchu výrazně nižší než na počátku simulace. Pokud dopadne 100 % atomů argonu, pak už se v terči téměř žádné atomy kyslíku nevyskytují. Dobře viditelná svislá čára v hloubce kolem 50 Å při naprášení 1 % ze všech atomů argonu představuje předěl mezi vrstvou ZrO_2 a Zr v terči. Tento předěl se postupně s časem simulace přibližuje k povrchu terče spolu s tím, jak je terč odprašován. Zároveň atomy argonu „promíchávají“ rozložení atomů kyslíku v terči. To se projevuje postupným vyhlazením původně ostrého rozhraní mezi vrstvou ZrO_2 a Zr. „Knock-on“ implantace kyslíku také způsobuje, že atomy kyslíku se vyskytují po celou dobu simulace až do hloubky cca 50 Å, pouze jejich koncentrace v hloubce se s odprašováním terče zmenšuje.

Vývoj souřadnice povrchu v závislosti na počtu dopadlých atomů argonu na jednotku plochy je znázorněn na obr. 5.11 spolu s relativní koncentrací kyslíku na povrchu terče během této simulace. Souřadnice povrchu znázorněná zelenou křivkou se mění s počtem dopadlých atomů argonu prakticky lineárně. Ze 400 Å tlustého terče se dostaneme na konečnou hodnotu asi 70 Å, kdy už se v terči nevyskytují téměř žádné atomy kyslíku. Vývoj koncentrace kyslíku na povrchu terče je znázorněn modrou křivkou v tomto grafu. Koncentrace kyslíku na povrchu na začátku simulace velmi rychle poklesla, s postupem času se rychlost dalšího poklesu snižuje, až se koncentrace kyslíku v terči dostane na nulovou hodnotu. Rychlost odprašování terče (derivace souřadnice povrchu) se s časem mírně zvyšuje. To lze vysvětlit postupným očištěním povrchu terče od oxidu, který má nižší rozprašovací výtěžek než čistý kov. Polovina počáteční koncentrace kyslíku na povrchu terče se odpráší během dopadu prvních 5 % atomů argonu z celkového počtu 30 Å^{-2} .



Obr. 5.10: Graf časového vývoje relativní koncentrace kyslíku v závislosti na hloubce v terči až do úplného odprášení kyslíku atomy argonu v terči složeného z vrstvy ZrO_2 široké 50 Å a zbylé části složené ze zirkonia. Energie atomů argonu je 500 eV. V grafu jsou znázorněny okamžiky, kdy na terč dopadla uvedená procentuální část z celkového počtu 30 Å^{-2} dopadlých atomů argonu.



Obr. 5.11: Simulace odprašování vrstvy ZrO_2 široké 50 \AA na povrchu zirkoniového terče dopadem energetických atomů argonu. Energie atomů argonu je 500 eV . V grafu je znázorněna závislost souřadnice povrchu (zelená křivka) a koncentrace kyslíku v terči (modrá křivka) na počtu dopadajících atomů argonu na jednotku plochy.

6. Závěr

Prvním cílem této práce bylo prostudovat současnou literaturu zabývající se reaktivním magnetronovým naprašováním, zejména se zaměřením na procesy probíhající na terči a jejich modelování. Poznatky o současném stavu této problematiky jsou shrnuty v kapitole 2. Seznámení s programem SDTrimSP, který se využívá pro simulaci atomárních procesů na terči metodou BCA Monte Carlo, probíhalo jak prostudováním odborné literatury, tak cvičnými simulacemi v tomto programu, kdy jsem se seznamovala s jeho možnostmi.

Stěžejním úkolem bakalářské práce bylo provést simulace implantace a „knock-on“ implantace kyslíku pod povrch terče v závislosti na energii dopadajících atomů a složení terče a poté prozkoumat získané vypočtené hodnoty a závislosti. Simulace byly provedeny ve dvou módech, statickém a dynamickém. Ve statickém případě byla nejprve provedena simulace implantace kyslíku o různé energii do terče složeného buď ze zirkonia, nebo z hliníku. Naměřené závislosti byly prozkoumány a aproximovány Gaussovým a Pearsonovým rozdělením. Bylo zjištěno, že Pearsonovo rozdělení typu I velmi dobře odpovídá vypočteným hodnotám a je vhodné pro aproximaci implantace atomů ve statickém módu. V tomto módu ještě proběhla simulace „knock-on“ implantace kyslíku při bombardování atomy argonu. Byl zkoumán profil rozptýlených atomů kyslíku v závislosti na hloubce v terči pro různě tlusté vrstvy ZrO_2 na povrchu terče. Koeficient poměru počtu atomů kyslíku ve vrstvě ze zirkonia a celkového počtu implantovaných atomů argonu se téměř přímo úměrně zvětšuje se zvyšující se tloušťkou vrstvy ZrO_2 na povrchu terče.

V dynamickém případě byla simulována přímá implantace a chemisorpce s následnou „knock-on“ implantací kyslíku pro různé poměry toku atomů argonu a kyslíku pro terč složený ze zirkonia nebo hliníku. Bylo zjištěno, že ustálené hloubkové profily koncentrace kyslíku jsou pro terč ze zirkonia a hliníku velmi podobné, jen v případě hliníku dostáváme větší celkovou relativní koncentraci kyslíku v terči a maximální hodnoty relativní koncentrace kyslíku se dosáhne na větším intervalu v terči než u zirkoniového terče. Při porovnání přímé implantace a „knock-on“ implantace kyslíku bylo zjištěno, že průběh ustálené relativní koncentrace kyslíku je velmi podobný. V případě „knock-on“ implantace se více atomů udrží na povrchu terče a rovněž se jich více implantuje do větší hloubky v terči než u přímé implantace. Poměr toku atomů argonu a kyslíku na terč určuje celkové množství kyslíku v terči, ale v důsledku „knock-on“ implantace kyslíku atomy argonu je hloubka implantace chemisorbovaných atomů kyslíku vždy víceméně stejná v řádech desítek Å.

Posledním bodem dynamické simulace bylo pozorování odprašování terče při implantaci atomů argonu do terče, který měl na povrchu 50 Å silnou vrstvu ZrO_2 . Vývoj souřadnice povrchu terče byl téměř lineární v závislosti na počtu dopadlých atomů argonu na jednotku plochy. Rychlost odprašování terče se s časem mírně zvyšuje kvůli postupnému očištění povrchu terče od oxidu, který má nižší rozprašovací výtěžek než čistý kov. Odprašování kyslíku z terče probíhalo ze začátku simulace velmi rychle a postupně se jeho rychlost snižovala, až došlo k odprašení všech atomů kyslíku v terči.

7. Seznam literatury

- [1] KELLY, P. J. a R. D ARNELL, 2000. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum [online]. 3., roč. 56, č. 3, s. 159–172. ISSN 0042-207X.
- [2] MUSIL, J., J. VLČEK A P. BAROCH, 2006. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing. In: PAULEAU, Yves. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-0-08-045896-0.
- [3] MUSIL, J., P. BAROCH, J. VLČEK, K.H. NAM a J.G.HAN, 2005. *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends*, Thin Solid Films, 475, 208-218.
- [4] DEPLA, D. a S. MAHIEU, 2008. *Reactive Sputter Deposition*. B.m.: Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-540-76664-3.
- [5] BEHRISCH, R. a W. ECKSTEIN, 2007. *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*. B.m.: Springer Science & Business Media. ISBN 978-3-540-44500-5.
- [6] HORA, P. *Molekulární dynamika v materiálovém výzkumu* [online]. Plzeň, 2006 [23.2.2016]. Disertační práce. Západočeská univerzita, Plzeň.
- [7] DŘÍMAL, J., D. TRUNEC a A. BRABLEC. *Úvod do metody Monte Carlo*. Brno: Masarykova univerzita, přírodovědecká fakulta, duben 2006.
- [8] ANON., nedatováno. *Linearcollisioncascade.png (954×760)* [online] [vid. 2016-05-20]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0e/Linearcollisioncascade.png> [18. 1. 2016].
- [9] DVOŘÁK, M. *Depozice Ga a GaN ultratenkých vrstev na grafenový substrát* [online], Brno, 2013 [18.3.2016]. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Brno.
- [10] DUDA, R. *Analýza nanostruktur metodou TOF-LEIS* [online], Brno, 2015 [7.4.2016]. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Brno.
- [11] ECKSTEIN, W., S. HACKEL, D. HEINEMANN a B. FRICKE, 1992. *Influence of the interaction potential on simulated sputtering and reflection data*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters [online]. 6., roč. 24, č. 2, s. 171–176. ISSN 0178-7683, 1431-5866.
- [12] ECKSTEIN, W., R. DOHMEN, A. MUTZKE a R. SCHNEIDER, 2007. *SDTrimSP: Ein Monte-Carlo Code zur Berechnung von Stossereignissen in ungeordneten Targets* \textequals *SDTrimSP: A Monte-Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets*. IPP 12/3. Garching: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik.
- [13] MÖLLER, W. a M. POSSELT, 2010. *TRIDYN_FZR User Manual* [online]. 31. 3. [vid. 2016-05-20]. Dostupné z: http://www.qucosa.de/recherche/frontdoor/?tx_slubopus4frontend%5bid%5d=urn:nbn:de:bsz:d120-qucosa-29742.

[14] REIF, J., 2000. *Metody matematické statistiky*. Západočeská univerzita, Plzeň, 286 s., ISBN 80-7082-593-6.

[15] ASHWORTH, D. G., R. OVEN a B. MUNDIN, 1990. *Representation of ion implantation profiles by Pearson frequency distribution curves*. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. roč. 23, č. 7, s. 870. ISSN 0022-3727.