

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Parametrické modelování pulzního
vysokovýkonového magnetronového výboje
pro depozici vrstev

PROHLÁŠENÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni dne 1.8.2017

.....
Tereza Lerchová

Poděkování

Chtěla bych poděkovat především své vedoucí bakalářské práce Mgr. Andree Dagmar Pajdarové, Ph.D za cenné rady a pomoc.

Anotace:

Předkládaná bakalářská práce se v úvodu věnuje problematice plazmatu a plazmových technologií. V další kapitole popisuje současný stav problematiky na poli modelování výbojů plazmatu během depozice tenkých vrstev. Tato kapitola také obsahuje stručný popis dvou výchozích modelů pro tvorbu rozšířeného parametrického modelu. Dále se práce věnuje metodám zpracování, kde jsou uvedeny odvození rovnic použitých v rozšířeném modelu a volba parametrů. Je zde také uvedeno, jak byly předcházející modely doplněny. V poslední kapitole jsou ukázány výsledky rozšířeného modelu pro dva výbojové režimy a tyto výsledky jsou zde také diskutovány. Diskuse se opírá o experimentální data naměřená u nás na katedře, nebo převzatá z odborné literatury.

Klíčová slova:

Plazma, HiPIMS, vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování, depozice tenkých vrstev, modelování, simulace, rozprašování kovů, parametrický model

Abstract:

At the beginning, the presented bachelor's thesis is focused on the plasma medium and plasma technologies. Next, it describes the current state in the field of modelling of plasma discharges during the deposition of thin films. This chapter also contains a brief description of two models used for the creation of an extended parametric model. Furthermore, the work deals with the used methodology, which presents the derivation of the equations used in the extended model, and parameter selection. There is also referred, how the previous models were extended. In the last chapter, there are shown and discussed results of the extended model for two discharge regimes. The discussion is based on the experimental data measured at our department, or taken from the literature.

Key words:

Plasma, HiPIMS, high power impulse magnetron sputtering, deposition of thin films, modelling, simulation, sputtering of metals, parametric model

Obsah

Obsah	6
1. Úvod.....	8
1.1 Co je to plazma?	8
1.2 Přirozený výskyt plazmatu v přírodě	8
1.3 Plazmové technologie	9
2. Současný stav problematiky a seznam literatury	10
2.1 Magnetronové naprašování.....	10
2.1.1 Naprašování vrstev	10
2.1.2 HiPIMS	12
2.2 Modelování a simulace magnetronových výbojů	14
2.2.1 Fluidní modely	14
2.2.2 Částečné modely.....	14
2.2.3 Hybridní modely	15
2.2.4 Nestacionární model	15
2.3 Parametrické modely magnetronových výbojů	16
2.3.1 Model D.J.Christieho	16
2.3.2 Model J. Vlčka a K. Burcalové.....	17
3. Cíle bakalářské práce	21

4. Metody zpracování	22
4.1 Popis modelu.....	22
4.1.1 Seznam proměnných a parametrů.....	23
4.2 Odvození rovnic.....	25
4.2.1 Zákon zachování počtu částic	25
4.2.2 Rovnice kontinuity.....	26
4.2.3 Zákon zachování energie	26
4.3 Algoritmus řešení.....	27
4.4 Odhady parametrů.....	28
4.4.1 Odhady veličin	28
4.4.2 Pomocné výpočty veličin.....	29
5. Výsledky a diskuse	31
5.1 Vstupní parametry pro výpočet.....	31
5.2 Výstupní data	33
6. Závěr	42
7. Použitá literatura	43

1. Úvod

Tato práce se věnuje modelování chování výbojového plazmatu ve vysokovýkonovém magnetronovém výboji pro depozici vrstev. Depozicí vrstev se rozumí odprašování materiálu terče po atomech v důsledku dopadu iontů s dostatečnou energií k uvolnění těchto atomů z objemového materiálu, z něhož je terč vyroben. Tyto rozprášené atomy poté ulpívají na substrátu, kde formují tenký film.

1.1 Co je to plazma?

Přesná definice plazmatu [1]: "Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování."

Kvazineutralitou (předpona *kvazi* znamená téměř, skoro) se rozumí fakt, že se plazma chová navenek elektricky neutrálně, přestože obsahuje elektricky nabitě částice. Toho lze docílit, pokud bude v plazmatu přibližně stejná velikost náboje kladného (kladně nabitě ionty) a náboje záporného (volné elektrony a záporně nabitě ionty). Pojem kolektivní chování zase poukazuje na skutečnost, že pohyby v plazmatu nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale taky na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech [1].

O plazmatu se často hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty. A je to oprávněné, protože vlastnosti plazmatu jsou velmi odlišné od vlastností plynů a kapalin. Především zde hraje roli přítomnost volných nosičů náboje, které mohou reagovat na elektrická a magnetická pole, a vzájemná interakce těchto nosičů náboje vede ke vzniku globálních kolektivních polí. Chování plazmatu je tak především ovlivněno elektrickými a magnetickými poli [2].

1.2 Přirozený výskyt plazmatu v přírodě

Asi 99 % hmoty ve vesmíru je v plazmatickém stavu. Naše planeta patří do toho zbývajících procenta, kde se plazma přirozeně nevyskytuje. Zemské plazma nalezneme třeba v blesku, tvoří svítící plyn v zářivkách a neonech nebo polární záře. Když se vzdálíme pouhých 60 km od Země, atmosféra se tam už začíná chovat mírně plazmaticky. Mezihvězdný prostor, hvězdy i mlhoviny jsou plazma [3].

1.3 Plazmové technologie

Výskyt uměle vytvořeného plazmatu na Zemi je spojen s celou řadou technických aplikací. Typické příklady využití plazmatu nalezneme v elektrotechnice, chemii, ve zdravotnictví i ve strojírenství. Plazma se vyskytuje ve výbojkách, elektrickém oblouku, plazmových televizích, plyných laserech. Používá se u povrchových úprav nástrojů, plastů, polymerů a jiných povrchů, nitridace, karbonizace, aj. Ve strojírenství se jedná především o plazmové řezání, obrábění keramických a skleněných materiálů, svařování a v neposlední řadě o plazmové motory. Ve výzkumu nových technologiích se jedná především o Tokamak a depozici tenkých vrstev.

Nás bude především zajímat poslední aplikace, tj. depozice tenkých vrstev. Deponují se kovové nebo keramické vrstvičky o tloušťce řádově nanometrů, které mají specifické vlastnosti. Například se nanášejí povlaky, které jsou odolné korozi, tepelné bariéry anebo vrstvičky s elektrickými nebo magnetickými vlastnostmi [4].

2. Současný stav problematiky a seznam literatury

2.1 Magnetronové naprašování

2.1.1 Naprašování vrstev

Během základního procesu naprašování dochází k bombardování terče na záporném elektrickém potenciálu (tzv. katody) kladně nabitými částicemi. Tyto částice jsou generovány doutnavým výbojem plazmatu, které se nachází před terčem. Nabitými částicemi v tomto případě rozumíme ionty pracovního plynu a ionty materiálu terče. Proces bombardování terče ionty způsobí vyražení atomů terče, které se mohou přichytávat na substrát v podobě tenké vrstvy. Sekundární elektrony jsou emitovány z povrchu terče jako důsledek bombardování terče ionty. Tyto elektrony hrají klíčovou roli při udržování plazmatu, protože do výboje přinášejí energii získanou v potenciálovém spádu u terče.

Základní způsob naprašování je znám již řadu let a mnoho materiálů bylo úspěšně deponováno použitím této technologie. Nicméně tento proces je omezen nízkou efektivitou depozice (část atomů odletí jiným směrem než k substrátu, tím dochází ke ztrátám), nízkou efektivitou ionizace plazmatu a efekty spojené s přehřátím materiálu substrátu. Tato omezení byla překonána objevem magnetronového naprašování a zefektivněna objevem magnetronového naprašování s nevyváženým magnetronem.

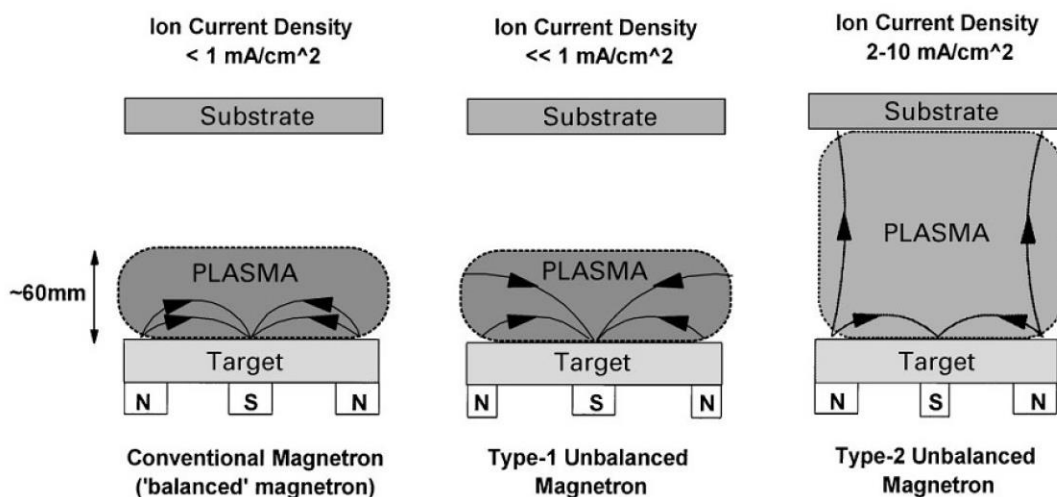
2.1.1.1 Magnetronové depozice vrstev

Magnetrony jsou specifické tím, že vytvářejí magnetické pole, které udržuje sekundární elektrony déle u terče. Uspořádání magnetů pro magnetron je následující: jeden pól je umístěn na ose terče a druhý je tvořen prstencem magnetů na vnějším okraji terče. Zachycení elektronů v tomto směru (od terče k substrátu) podstatně zvyšuje pravděpodobnost výskytu srážky elektronů s atomy terče a pracovního plynu.

Windows a Savvides [5] zavádějí rozdělení magnetronů na tři typy:

- Vyvážený (konvenční) magnetron
- Nevyvážený magnetron typu 1
- Nevyvážený magnetron typu 2

Rozdíly mezi nimi jsou jak v konfiguraci magnetického pole, tak i v proudové hustotě iontů tekoucích na substrát, viz *Obr.1*. Nejvíce je vidět rozdíl mezi těmito typy magnetronů v konstrukci, a to především v poměru velikostí jižního a severního pólu magnetu. Vyvážený magnetron má stejné rozměry severního i jižního pólu, tedy ani jeden z nich není dominantní. Nevyvážený magnetron typu 1 má dominantní severní pól. Tento typ se využívá nejméně, protože magnetické siločáry tohoto pole jsou ze všech tří typů nejméně uzavřené. Nevyvážený magnetron typu 2 má dominantní jižní pól. Na rozdíl od typu 1 má tento magnetron oblast plazmatu rozšířenou až k substrátu, a proto i největší proudovou hustotu iontů na substrát. Tento typ magnetronu se využívá nejčastěji pro svou vysokou efektivitu [5].



Obr. 1 Schématické znázornění vyváženého a nevyváženého magnetronu typu 1 a 2. Veličina "ion current density" udává hustotu proudu iontů na substrát. Převzato z [5].

2.1.2 HiPIMS

Další přístup pro vylepšení těchto metod byl vyvinut v roce 1999 ve Švédsku a prvně představen Dr. Vladimírem Kouznetsovem [6]. Aby se zvýšil podíl ionizovaných částic ve výboji, byla zavedena metoda známá jako HPPMS (zkratka z angl. High-Power Pulsed Magnetron Sputtering, později přejmenovaná na HiPIMS z angl. High-Power Impulse Magnetron Sputtering). Tato metoda využívá pulzu vysokého napětí s relativně nízkou opakovací frekvencí (řádově desítky hertzů až jednotky kHz). Tento proces nám zajistí generování velké hustoty elektronů, a tím pádem i zvýšenou ionizaci rozprašovaného materiálu terče.

2.1.2.1 Princip metody

HiPIMS, v češtině známá jako vysokovýkonová pulzní magnetronová depozice vrstev, využívá vysokého stejnosměrného pulzního výkonu, který je dodáván na terč. Maximum výkonu je obvykle několik kWcm^{-2} . Podíl iontů rozprašeného materiálu terče pak činí od 4.5 % pro uhlík až po 70 % pro měď a 90 % pro titan [6]. Tím zapříčiní vysokou hustotu elektronů v blízkém okolí terče (až $6 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$). Tyto hustoty jsou až o tři řády vyšší než u konvenčních depozičních technik, jako je dcMS (Direct Current Magnetron Sputtering), a vede na velký podíl ionizovaných částic rozprašeného materiálu terče v toku na substrát. Při použití záporného předpětí substrátu je možné řídit tok iontů tak, abychom získali správné intenzitu bombardování ionty pro růst vrstvy a přizpůsobili tak vlastnosti tenké vrstvy.

2.1.2.2 Ionizace v HiPIMS

Přes vysokou efektivitu této metody bylo naměřeno, že pro prvky s malým účinným průřezem (σ_i) a vysokou ionizační energií (E_i), jako je například uhlík, je ionizace nízká (4.5 %), na rozdíl od prvků s velkým σ_i a nízkou E_i (Cu - 70 %, Ti - 90 %), jak bylo již řečeno výše. Dále bylo naměřeno, že zvýšení maximálního napětí terče vede ke zvýšení ionizace. Lze tedy předpokládat, že ionizace je funkcí materiálu terče a maximálního napětí dodaného na terč.

2.1.2.3 Zředování pracovního plynu

Maximum napětí terče má vliv na rozložení výboje v okolí terče. Ukázalo se, že rozložení plazmatu je ovlivněno zahřátím pracovního plynu v průběhu pulzu napětí. Tento jev byl popsán dvojicí Rossnagel a Kaufman [6] a označen jako tzv. zředování pracovního plynu (z angl. rarefaction effect). Částice rozprašeného materiálu předávají část své kinetické energie atomům pracovního plynu při vzájemných srážkách. Tato energie se poté projeví zvýšením lokální teploty plynu, což vede k expanzi pracovního plynu a snížení jeho koncentrace v okolí terče. Pokles koncentrace iontů pracovního plynu v okolí terče vede ke snížení hustoty plazmatu, poklesu depoziční rychlosti a někdy i k poklesu proudu v pulzu.

2.1.2.4 Tvorba požadované fáze materiálu

Požadovanou fázi materiálu (z *angl.* Phase tailoring) můžeme získat již během její depozice. Například tantal tvoří BCC (tj. krychlovou prostorově centrovanou) strukturu, ale při vytváření tenkých vrstev roste v β struktuře (tetragonální struktura). Abychom při naprašování dosáhli BCC-Ta, tak je nutné velmi precizně vyčistit povrch substrátu, na kterém tato vrstva poroste, a použít vysokou teplotu tohoto substrátu během depozice. Tyto předpoklady jsou v laboratořích reálné, pro průmysl naopak neekonomické.

Pro výboje v HiPIMS je možné vytvořit vhodné podmínky pro růst jak β -Ta, tak i BCC-Ta. Je tedy možné vytvořit tyto struktury vhodnou konfigurací výboje.

2.1.2.5 Depozice složitě tvarovaných substrátů

Pro technickou praxi je důležité, abychom byli schopni deponovat i pod jiným úhlem než 0° (tedy přímo), protože ne vždy je deponovaný povrch rovný. Pro zlepšení mechanických vlastností řezných břitů anebo vrtáků lze potáhnout jejich povrch tenkou vrstvou například korozi odolnou nebo s vyšší tvrdostí, než má materiál břítu.

Alami et. al. [6] ukázal, že je možné naprašovat tantal pod úhlem 90° a přitom nepřijít o důležitá specifika procesu, jako je rychlost depozice vrstvy a kvalita této vrstvy (rovnoměrnost nanášené vrstvy aj.). Dokonce ukázal, že rychlost depozice této vrstvy je vyšší než u vrstvy otočené povrchem přímo proti terči.

2.2 Modelování a simulace magnetronových výbojů

Navzdory velkému technickému pokroku na poli informačních technologií a výpočetního výkonu počítačů, zahrnutí a propočet všech aspektů plazmatu do jednoho detailního modelu může vyústit v neřešitelný problém. Z toho důvodu se používají jednodušší modely s vhodnými předpoklady. Tyto modely jsou i přesto schopny věrně předpovídat a reprodukovat experimentální výsledky.

Následující modely jsou numerické modely výbojů za nízkých teplot. Nutno dodat, že věrnost takových modelů je limitována nejen vnitřními předpoklady modelu, ale i nejistotou vstupních parametrů.

2.2.1 Fluidní modely

Fluidní modely zpravidla popisují plazma pomocí hustoty plazmatu, střední rychlosti a energie jednotlivých typů částic. Tyto hodnoty získáme řešením rovnic popisující zákony zachování počtu částic, jejich hybnosti a energie. U iontů se u těchto modelů často předpokládá stejná teplota jako u atomů pracovního plynu.

Hlavní výhodou fluidního modelu je výpočtová rychlost. Model je nejvhodnější pro plazmové výboje ve vyšších tlacích, kde lze zanedbat nelokální efekty vzhledem k častým srážkám částic.

2.2.2 Částicové modely

Jeden z typů částicových modelů je PIC (Particle-In-Cell) model. V tomto modelu jsou částice plazmatu seskupeny do tzv. superčástic. Každá taková superčástice zastupuje zhruba 10^5 až 10^7 skutečných částic. K výpočtu pohybu těchto superčástic se užívají Newton-Lorentzovy rovnice a Maxwellovy rovnice. Pro tento model je typické, že se nesimulují neutrální atomy (atomy pracovního plynu), ale pouze nabitě částice (elektrony a ionty). U atomů pracovního plynu se často předpokládá rovnoměrné rozložení ve všech částech pracovní komory.

Hlavní výhodou PIC modelu je možnost detailního popisu chování plazmatu, bohužel za cenu delšího výpočetního času. Čas výpočtu je přímo úměrný počtu superčástic.

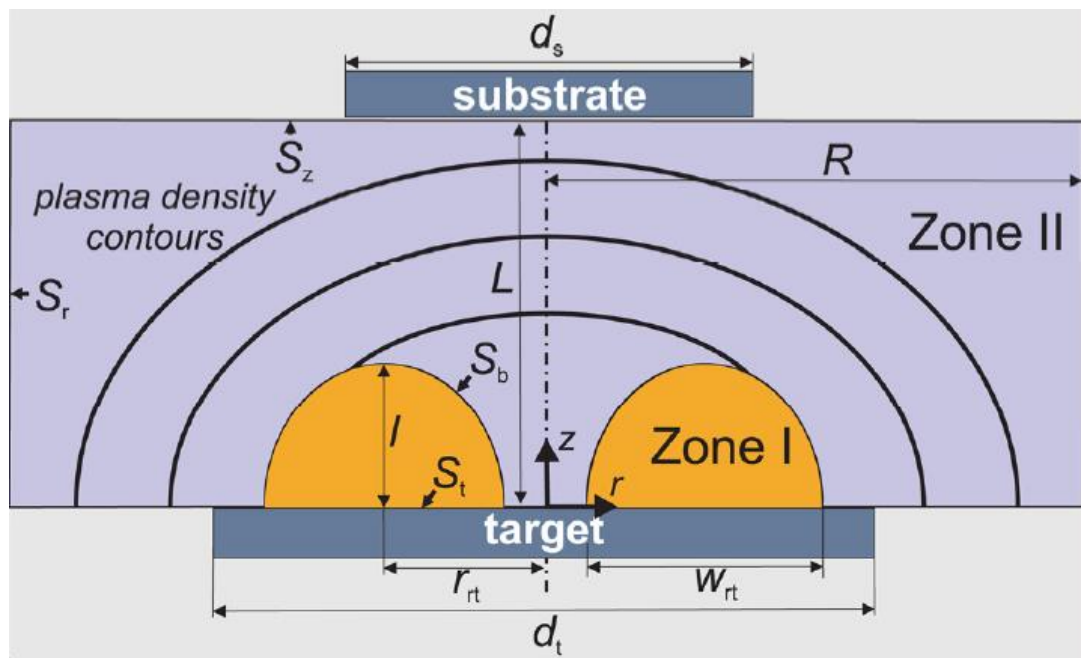
2.2.3 Hybridní modely

Hybridní modely jsou kombinací obou modelů popsaných výše, tedy fluidního a částicového modelu. Jedná se o kompromis mezi výpočtovou rychlostí a přesností popisu výboje.

V tomto modelu se zpravidla ionty modelují jako tekutina (fluidní model) a elektrony jako částice (částicový model). Částice lze modelovat i obráceně, pokud se elektrony chovají podle Maxwellovy rozdělovací funkce. Časový krok jednotlivých částí modelu se liší [7].

2.2.4 Nestacionární model

V roce 2011 byl publikován nestacionární model plazmatu, který vytvořili na naší katedře T. Kozák a A. D. Pajdarová [8]. Tento model rozděluje plazma na dvě zóny označené Zóna I a Zóna II. První zóna popisuje plazma s vysokou hustotou, které je udržováno magnetickým polem v blízkosti terče. Druhá zóna popisuje plazma, které je dále od terče a v níž dominuje transport rozprášených částic k substrátu, viz *Obr. 2*.



Obr. 2: Schématické znázornění zón nestacionárního modelu a jejich geometrie. Žlutá zóna je Zóna I, modrá zóna je Zóna II. Plochy S_t , S_b , S_r , S_z jsou styčné plochy mezi: S_t = terč-Zóna I, S_b = Zóna I-Zóna II, S_r = Zóna II-stěna depoziční komory a S_z = Zóna II-substrát. Konstanta R je polovina šířky pracovní komory, L je vzdálenost substrátu od terče, d_t je šířka terče, d_s je šířka substrátu, w_{rt} je šířka poloeliptické plochy Zóny I, r_{rt} je vzdálenost středu Zóny I od středu terče a l je vzdálenost, do které Zóna I zasahuje od terče. Převzato z [8].

Tento model prokazuje výsledky v dobré shodě s podobnými modely [9, 10] a reálnými experimenty. Z tohoto modelu je pro tuto práci nejdůležitější geometrie rozložení hustoty plazmatu v Zóně I.

2.3 Parametrické modely magnetronových výbojů

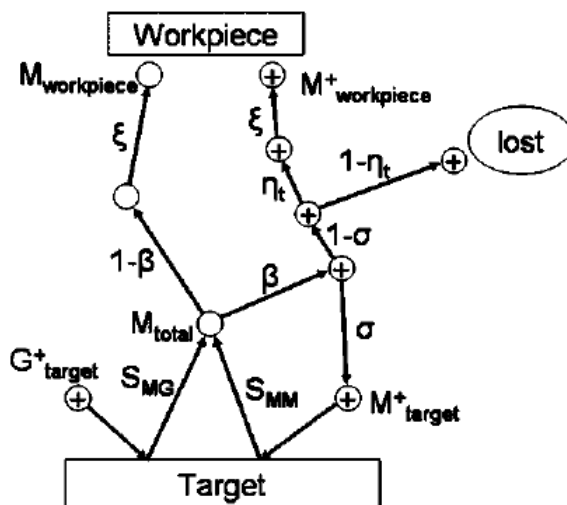
Parametrických modelů magnetronových výbojů je celá řada, ovšem nejvýznamnější jsou modely:

- Model cest materiálu terče v HiPIMS (z angl. „Target material pathway model for HiPIMS“, dále jen model D. J. Christieho [11])
- Fenomenologický model rovnovážných stavů aplikovaný na HiPIMS (z angl. „A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering“, dále jen model J. Vlčka a K. Burcalové [12])

Z historického hlediska byl model D. J. Christieho vůbec první model, který se snažil prozkoumat a pochopit alespoň základní procesy během HiPIMS naprašování. Tento model byl ovšem příliš jednoduchý pro vysvětlení komplexnějších procesů ve výboji, a proto vznikl model J. Vlčka a K. Burcalové, který popisuje dané procesy mnohem přesněji a detailněji.

2.3.1 Model D.J.Christieho

Jak již bylo řečeno výše, model D. J. Christieho byl prvním, a proto ukáží myšlenky, ze kterých vycházel. Schématické znázornění tzv. Modelu cest částic materiálu terče pro HiPIMS je ukázáno na Obr. 3.



Obr. 3: Model cest částic materiálu terče pro HiPIMS. Označením „Workpiece“ rozumíme substrát, na kterém se tvoří vrstvička materiálu terče. Obrázek převzat z [11].

Ve své podstatě model využívá zákona zachování počtu částic zjednodušeného do podoby grafu signálových toků. Model sleduje i základní fyzikální procesy podílející se na vzniku

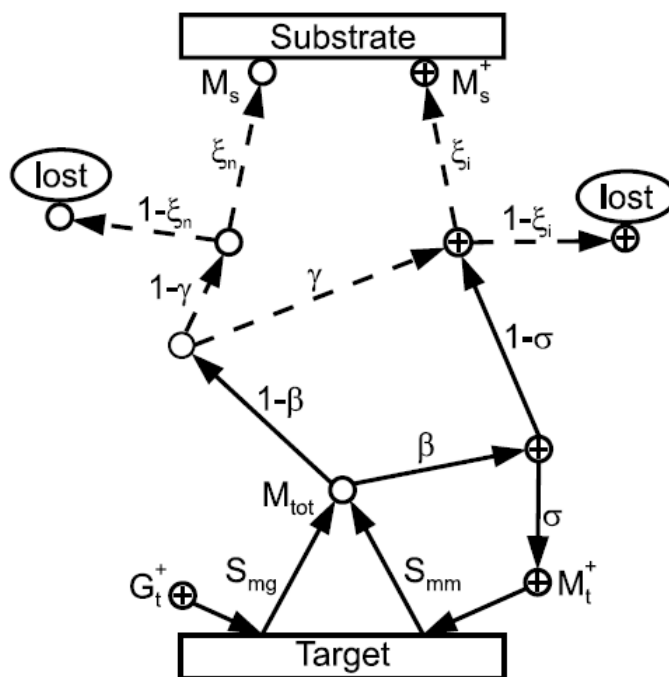
částic, jejich přeměně a zániku. Mezi tyto procesy patří především rozprašování kovu z terče ionty pracovního plynu a samotnými ionty rozprašeného kovu, ionizace rozprašeného kovu ve výboji, návrat iontů kovu k terči a transport atomů a iontů kovu k substrátu, kde tvoří deponovanou vrstvu. Složitý fyzikální popis některých procesů je nahrazen parametry, které vyjadřují pravděpodobnost daného procesu. Na základě změn těchto parametrů v rámci oboru jejich platnosti pak testuje charakteristiky depozičního procesu jako je normalizovaná depoziční rychlost a frakce iontů kovu v celkovém toku kovu na substrát.

2.3.2 Model J. Vlčka a K. Burcalové

Tento model vznikl u nás na Západočeské univerzitě na katedře Fyziky a jeho tvůrci jsou J. Vlček a K. Burcalová.

2.3.2.1 Popis modelu

Schématické znázornění tohoto modelu je zobrazeno na *Obr.4*. Jak je již vidět z obrázku, tento model používá poznatky modelu D. J. Christieho a zároveň jej výrazně rozšiřuje. Hlavní rozšíření spočívá v přidání vlivu sekundárních elektronů, dodatečné ionizace v objemu plazmatu a snížení počtu volitelných parametrů.



Obr.4: Schématické znázornění Fenomenologického modelu. Tento model na rozdíl od modelu D. J. Christieho zahrnuje ztrátu nejen částic M , ale i M^+ . Dále jsou zde směrové vektory chápány jako toky částic. Obrázek převzat z [12].

Tento model předpokládá, že vliv dvakrát ionizovaných částic rozprašeného kovu a pracovního plynu je malá, a tudíž je zanedbávána. Za tohoto předpokladu je celkový tok atomů terče rozprašených v pracovní komoře roven:

$$M_{\text{tot}} = S_{\text{mg}}G_{\text{t}}^+ + S_{\text{mm}}M_{\text{t}}^+, \text{ kde} \quad (2.1)$$

- G_{t}^+ je celkový tok iontů pracovního plynu dopadajících na terč,
- M_{t}^+ je celkový tok iontů rozprášeného kovu dopadajících na terč,
- S_{mg} je výtěžek ze srážek iontu plynu s materiálem terče,
- S_{mm} je výtěžek způsoben tzv. samo-rozprašováním (*z angl. Self-sputtering*, tj. rozprašování atomů terče ionty materiálu terče).

Nutno dodat, že výtěžky S_{mg} a S_{mm} mohou obsahovat vlastní malé příspěvky dvakrát ionizovaných částic. Model zavádí veličinu m_{t} , která je definována následovně:

$$m_{\text{t}} = \frac{M_{\text{t}}^+}{G_{\text{t}}^+ + M_{\text{t}}^+}, \quad (2.2)$$

kde veličina m_{t} nabývá hodnot $0 \leq m_{\text{t}} \leq 1$ a reprezentuje podíl toku iontů kovu na terč ku celkovému množství iontů dopadlých na terč. Po úpravě má rovnice (2.1) tvar:

$$M_{\text{tot}} = [S_{\text{mg}}(1 - m_{\text{t}}) + S_{\text{mm}}m_{\text{t}}](G_{\text{t}}^+ + M_{\text{t}}^+) \quad (2.3)$$

Dále víme, že: $M_{\text{t}}^+ = M_{\text{tot}}\beta\sigma$, kde (2.4)

- β je frakce rozprášených atomů terče, které jsou ionizovány. Jedná se o procentuální vyjádření, a tak nabývá hodnot $0 \leq \beta \leq 1$,
- σ je zlomek částic, které se vracejí zpět a dopadají na terč, a nabývá také hodnot $0 \leq \sigma \leq 1$.

Vyjádříme si β z rovnice (2.4) a pomocí rovnic (2.2) a (2.3) převedeme na tvar:

$$\beta = \frac{m_{\text{t}}}{\sigma} \frac{1}{S_{\text{mg}} + m_{\text{t}}(S_{\text{mm}} - S_{\text{mg}})}. \quad (2.5)$$

Tímto jsme získali rovnici pro jednu ze dvou hledaných hodnot. Pro odvození rovnic pro σ budeme potřebovat rovnice bilance energie a rovnici pro sekundární elektrony.

$$\gamma_{\text{ef}}(1 - d_{\text{e}})\sigma \frac{eU_{\text{d}}}{E_{\text{ef}}} = 1, \quad (2.6)$$

kde e je elementární náboj, γ_{ef} je koeficient efektivní sekundární emise elektronů materiálu terče a E_{ef} je ztráta energie při vytváření elektron-ion páru a d_{e} je část sekundárních elektronů ztracená během difúzního transportu k substrátu nebo ke stěnám pracovní komory dříve, než vytvoří elektron-iont pár. Koeficient γ_{ef} je dán vztahem:

$$\gamma_{\text{ef}} = (1 - r)[\gamma_{\text{mg}}(1 - m_{\text{t}}) + \gamma_{\text{mm}}m_{\text{t}}], \quad (2.7)$$

kde γ_{mg} a γ_{mm} jsou koeficienty sekundární emise elektronů materiálu terče po dopadu iontů plynu nebo kovu na terč a r je pravděpodobnost znovu zachycení sekundárních elektronů na terči.

Efektivní energie E_{ef} je dána vztahem:

$$E_{ef} = k_g E_{ig}(1 - m_t) + k_m E_{im} m_t. \quad (2.8)$$

Zde veličiny E_{ig} a E_{im} jsou ionizační energie pracovního plynu a materiálu terče v daném pořadí. Koeficienty k_g a k_m jsou koeficienty ztrátovosti energie při vytvoření elektron-iontového páru. Z rovnic (2.6), (2.7) a (2.8) získáme vztah pro σ v následujícím tvaru:

$$\sigma = \frac{k_g E_{ig}(1 - m_t) + k_m E_{im} m_t}{e U_d (1 - d_e)(1 - r) [\gamma_{mg}(1 - m_t) + \gamma_{mm} m_t]} \quad (2.9)$$

Koeficienty sekundární emise elektronů γ_{mg} a γ_{mm} jsou odhadnuty následovně:

$$\gamma_{mg} = 0.016(E_{ig} - 2E_{wm}), \quad (2.10)$$

$$\gamma_{mm} = s \gamma_{mg}, \quad (2.11)$$

kde E_{wm} je výstupní práce materiálu terče a s je parametr určující kolikrát více sekundárních elektronů bylo vyraženo ionty kovu vůči iontům pracovnímu plynu. Tento parametr je variován mezi 0.2 a 1.0.

2.3.2.2 Vybrané výsledky modelu

Depoziční rychlost na jednotku hustoty energie terče, a_D/S_d , je důležitou charakteristikou efektivity magnetronového naprašování a transportu rozprášených částic na substrát. Je jedním z výsledků tohoto modelu. Přibližně se dá určit pomocí relace: $\alpha \propto a_D/S_d$, kde

$$\alpha(U_d) = \frac{S_{mg} + m_t(S_{mm} - S_{mg})}{S_{mg}} \times \left[(1 - \beta) \left(1 - \gamma + \gamma \frac{\xi_i}{\xi_n} \right) \right], \quad (2.12)$$

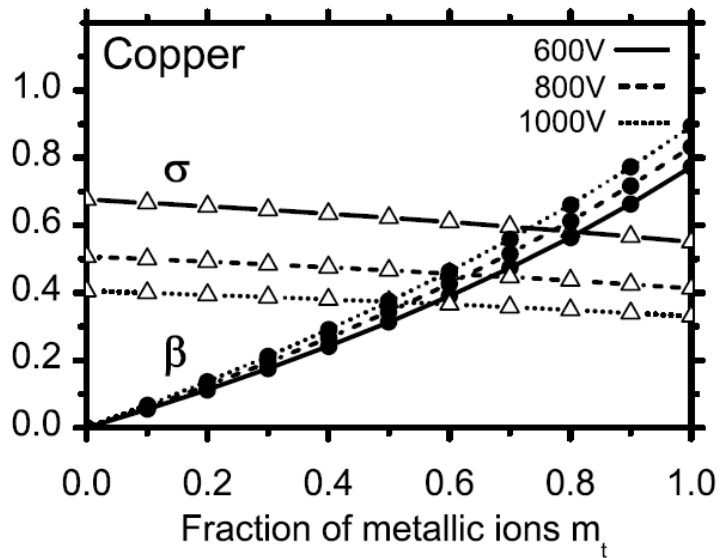
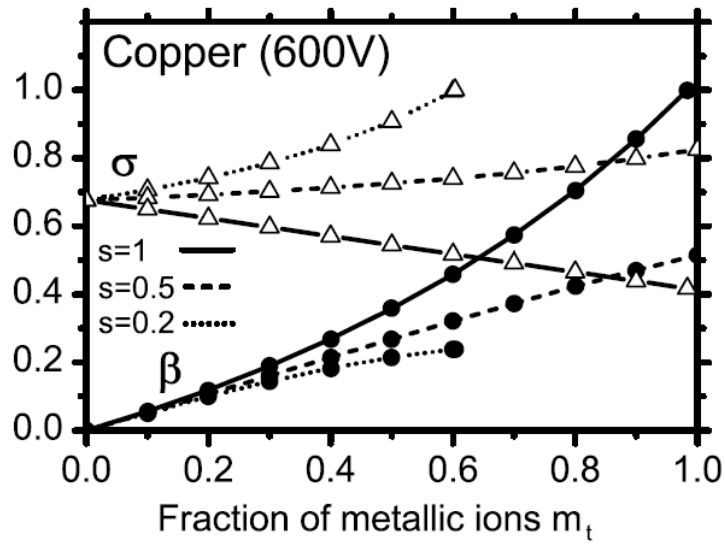
kde ξ_n a ξ_i jsou parametry transportu (viz [12]). Lze odvodit, že

$$\frac{a_D}{S_d} \propto \alpha(U_d) \frac{U_d^{-0.5}}{1 + \gamma_{ef}(m_t)}. \quad (2.13)$$

Část iontů rozprášeného kovu směřující na substrát, Θ , je definována následovně:

$$\Theta = \frac{M_s^+}{M_s + M_s^+}. \quad (2.14)$$

Dalšími výsledky modelu [12] jsou σ a β spočtené z rovnic (2.9) a (2.5). Zde jsou uvedeny výsledky pro měď (Obr.5).



Obr.5: Průběh závislosti hodnot σ a β na zvoleném m_t a proměnném s (nahore) a výbojovém napětí (dole). Adaptováno z [12].

3. Cíle bakalářské práce

1. Studium literatury o magnetronovém naprašování a parametrických modelech vysokovýkonových magnetronových výbojů.
2. Doplnit stávající parametrický model vysokovýkonového magnetronového výboje o popis chování pracovního plynu a dvakrát ionizovaných kovů.
3. Implementovat tento model ve vhodném programovacím prostředí. Pomocí takto upraveného parametrického modelu provést výpočty výbojových charakteristik pro vybrané režimy pulzního vysokovýkonového magnetronového výboje.
4. Provést kvalitativní diskusi výsledků výpočtů získaných upraveným parametrickým modelem.

4. Metody zpracování

V následující kapitole se budu věnovat rozšíření parametrického modelu J. Vlčka a K. Burcalové popsaného výše. Následující model by měl napovědět více o dění v blízkosti terče (řečí nestacionárního modelu v Zóně I). Tato oblast je řádově kolem 1 cm v okolí terče. Plazma je tady velmi husté a veškeré fyzikálně zajímavé děje ovlivňující depoziční proces se převážně odehrávají zde.

4.1 Popis modelu

Jak již bylo řečeno výše, tento model se zabývá rozšířením pouze části původního modelu, nikoliv celého. Na druhou stranu se model věnuje zejména oblasti nejvíce ovlivněné napětím a proudem v plazmatu. Předchozí modely (model D. J. Christieho i model J. Vlčka a K. Burcalové [11, 12]) sledovaly převážně tok jednou ionizovaného kovu a plynu a jejich interakce s ostatními částicemi plazmatu. Ukázalo se, že jedenkrát ionizovaný kov je opravdu stěžejní pro udržování plazmatu a interakci s ostatními částicemi, ale ne dostačující. Z toho důvodu se začalo uvažovat o vlivu dvakrát ionizovaného kovu a jeho vliv se ukázal nezanedbatelný. Rozšíření modelu vytvářeného v této práci spočívá především v přidání následujících transferů částic, viz. *Obr.6 (str.24)*:

- Dvakrát ionizovaný kov a jeho transfer,
- Celý transfer pracovního plynu (dříve zjednodušeno),

Oblasti plazmatu, které se objevují na *Obr.6* jsou:

- Oblast Zóny I – naše zkoumaná oblast, kde jsou rozkresleny jednotlivé transfery a koncentrace částic
- Oblast Zóny II – oblast objemového plazmatu, kde už se koncentrace částic moc nezmění (označena „Plasma Bulk“ z *angl.* spojení používaného v člancích s danou problematikou)

Pro rozšířený model je stěžejní oblast Zóny I. V této zóně probíhají veškeré výpočty počtů částí na rozdíl od Zóny II, která zde vůbec není počítána. Nástin rozložení Zón I a II je uveden v kap. 2.2.4 *Nestacionární model*.

4.1.1 Seznam proměnných a parametrů

Transfery částic mezi jejich koncentracemi značenými kroužky jsou znázorněny orientovanými šipkami na *Obr.6 (str. 24)*. Označení částic je následující:

- M je celkový počet částic neutrálních atomů kovu (*z angl. „metal“*), který je uvolněn do objemového plazmatu,
- M^+ je celkový počet částic jednou ionizovaného rozprašovaného kovu, který je uvolněn do objemového plazmatu,

$$M^+ = \beta M,$$

- M_t^+ je celkový počet částic M^+ , které se vrací zpět na terč,

$$M_t^+ = \sigma \beta M,$$

- M^{2+} je celkový počet částic dvakrát ionizovaného rozprášeného kovu, který je uvolněn do objemového plazmatu,

$$M^{2+} = R_D \beta^2 M,$$

- M_t^{2+} je celkový počet částic M^{2+} , které se vrací zpět na terč,

$$M_t^{2+} = R_D \sigma \beta^2 M,$$

- M_{tot} je celkový počet částic kovu v blízkosti terče,

$$M_{\text{tot}} = M + M^+ + M_t^+ + M^{2+} + M_t^{2+},$$

- G je celkový počet částic neutrálních atomů pracovního plynu (*z angl. „gas“*),
- G^+ je celkový počet jednou ionizovaných částic pracovního plynu, který je uvolněn do objemového plazmatu,

$$G^+ = \beta R_G G,$$

- G_t^+ je celkový počet částic G^+ , které dopadají na terč,

$$G_t^+ = \sigma \beta R_G G,$$

- M_{sput} je celkový počet částic kovu vyražených při interakci G_t^+, M_t^+, M_t^{2+} s terčem,

$$M_{\text{sput}} = S_{\text{mg}} G_t^+ + S_{\text{mm}} M_t^+ + S_{\text{md}} M_t^{2+},$$

kde $\beta \in (0, \infty)$ je poměr počtu jednou ionizovaných iontů kovu uvolněných do objemového plazmatu k neutrálním atomům kovu uvolněným do objemového plazmatu a $\sigma \in (0, \infty)$ je část ionizovaných částic, které dopadají na terč. Model zjednodušeně předpokládá, že tento poměr je stejný pro všechny druhy iontů.

Veličiny β a σ jsou neznámé parametry, které jsou hlavním výstupem modelu. Z důvodu zjednodušení rovnic zavádím ještě parametr χ definicí

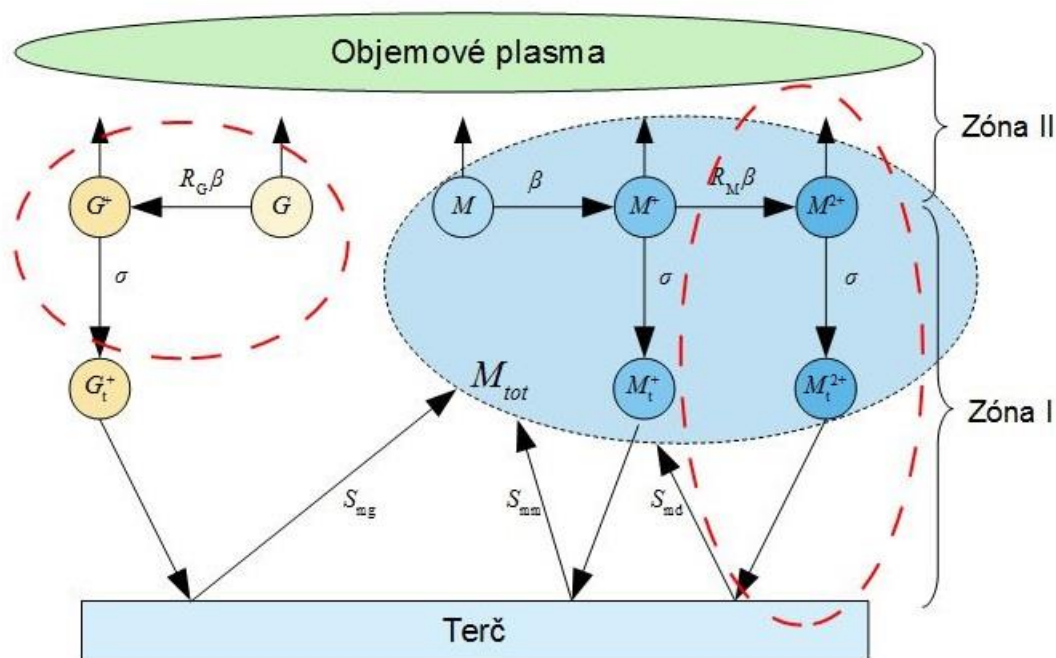
$$\chi := \beta\sigma.$$

Veličiny S_{mm}, S_{md} jsou rozprašovací výtěžky způsobené tzv. samo-rozprašováním (z *angl.* Self-sputtering = interakce atomu kovu v terči a iontu kovu letícího na terč) po dopadu jednou a dvakrát ionizovaného atomu kovu na terč. Veličina S_{mg} je výtěžek ze srážek iontu plynu s materiálem terče. Označení S_{mm}, S_{mg} je převzato z [12].

Veličiny R_D, R_G jsou koeficienty relativní ionizace a jsou vztaženy k ionizaci kovu z M na M^+ .

Veličiny $\gamma_G, \gamma_M, \gamma_D$ jsou koeficienty sekundární emise elektronů materiálu terče v důsledku dopadu iontů plynu nebo jednou či dvakrát ionizovaného kovu.

Veličina d_e nám udává, jak velká část sekundárních elektronů se ztratí během difúzního transportu k substrátu nebo ke stěnám pracovní komory dříve, než vytvoří elektron-iontový pár.



Obr.6: Schéma modelované oblasti se znázorněnými transfery částic mezi terčem a oblastí objemového plazmatu (z *angl.* „Plasma Bulk“). Jsou zde znázorněny Zóny I a II. Červeně je označeno rozšíření modelu v podobě transferů G a M^{2+} . Modře jsou podbarveny částice M_{tot} (veškeré částice rozprášeného kovu). Podrobnější popis veličin viz Kap. 4.1.1 Seznam proměnných a parametrů.

4.2 Odvození rovnic

Pro tento model jsou stěžejní tři výchozí zákony. Jedná se o zákon zachování počtu částic, rovnici kontinuity elektrického proudu a zákon zachování energie. Z těchto rovnic si vyjádřím β a χ a dopočtu σ :

$$\sigma = \frac{\chi}{\beta}. \quad (4.1)$$

4.2.1 Zákon zachování počtu částic

Ze zákona zachování počtu částic platí:

$$M_{\text{tot}} = M_{\text{sput}}, \quad (4.2)$$

tedy

$$M + M^+ + M_t^+ + M^{2+} + M_t^{2+} = S_{\text{mg}}G_t^+ + S_{\text{mm}}M_t^+ + S_{\text{md}}M_t^{2+}, \quad (4.3)$$

Po dosazení z *kap. 4.1.1 Seznam proměnných a parametrů*, dostanu rovnici ve tvaru:

$$M + \beta M + \sigma\beta M + R_D\beta^2 M + R_D\sigma\beta^2 M = S_{\text{mg}}R_G\sigma\beta G + S_{\text{mm}}\sigma\beta M + S_{\text{md}}R_D\sigma\beta^2 M$$

Celou rovnici vydělím M ($M \neq 0$) a po úpravě získám vztah mezi M a G ve tvaru:

$$M = \frac{\chi S_{\text{mg}} R_G}{1 + \beta(1 + R_D\beta) - \chi[(S_{\text{mm}} - 1) + R_D\beta(S_{\text{md}} - 1)]} G, \quad (4.5)$$

tuto rovnici zjednoduším zavedením druhé substituce:

$$D(\beta, \chi) := 1 + \beta(1 + R_D\beta) - \chi[(S_{\text{mm}} - 1) + R_D\beta(S_{\text{md}} - 1)] \quad (4.6)$$

na výsledný tvar:

$$M = \frac{\chi S_{\text{mg}} R_G}{D(\beta, \chi)} G. \quad (4.7)$$

Pro implementaci počátečních hodnot zavedu substituci z rovnice (4.5):

$$\frac{G}{M} = \frac{1 + \beta(1 + R_D\beta) - \chi[(S_{\text{mm}} - 1) + R_D\beta(S_{\text{md}} - 1)]}{\chi S_{\text{mg}} R_G}, \quad (4.8)$$

tím získám počáteční hodnotu χ_0 , která je dána počátečním poměrem koncentrací G a M .

$$\chi_0 = \frac{1 + \beta(1 + R_D\beta)}{(S_{\text{mm}} - 1) + R_D\beta(S_{\text{md}} - 1) + S_{\text{mg}}R_G \frac{G}{M}}. \quad (4.9)$$

4.2.2 Rovnice kontinuity

Z rovnice kontinuity platí:

$$N_e = \sum_{X=G,M,D} (N_i + N_{se})_X, \quad (4.10)$$

kde $N_e = I_d \Delta t / e$ je celkový počet elektronů, které se z terče uvolní (neutralizace iontů a emise sekundárních elektronů) za čas Δt , během kterého je určována hodnota výbojového proudu I_d . Veličina e je velikost elementárního elektrického náboje. Dále $(N_i)_X = R_X \sigma \beta X$ je celkový počet jednou ionizovaných iontů dopadlých na terč, kde $X = G, M$. Veličina $(N_{se})_X = \gamma_X R_X \sigma \beta X$ je celkový počet sekundárních elektronů vyražených z terče. Pro dvakrát ionizované ionty kovu je pravá strana rovnice následující:

$$(N_i + N_{se})_D = (2 + \gamma_D) R_D \sigma \beta^2 M.$$

Dosadím za N_e , N_i a N_{se} do rovnice (4.10):

$$N_e = (N_i + N_{se})_G + (N_i + N_{se})_M + (N_i + N_{se})_D \quad (4.11)$$

$$\frac{\Delta t}{e} |I_d| = (1 + \gamma_G) R_G \sigma \beta G + (1 + \gamma_M) \sigma \beta M + (2 + \gamma_D) R_D \sigma \beta^2 M, \quad (4.12)$$

Zavedu substituci (4.6), a získám:

$$\frac{\Delta t}{e} |I_d| D(\beta, \chi) = \chi R_G G \{ (1 + \gamma_G) D(\beta, \chi) + S_{mg} \chi [(1 + \gamma_M) + (2 + \gamma_D) R_D \beta] \} \quad (4.13)$$

4.2.3 Zákon zachování energie

Ze zákona zachování energie platí

$$E_{se} = E_i + E_{loss}, \quad (4.14)$$

kde $(E_{se})_X = e |U_d| \gamma_X R_X \sigma \beta X$ je celková energie dodaná sekundárním elektronům, které se uvolní z terče při výbojovém napětí U_d . Dále $(E_{loss})_X = -d_e e |U_d| \gamma_X R_X \sigma \beta X$ je energie ztracená difúzí elektronů a veličina d_e udává množství elektronů ztracené difúzí ke stěnám depoziční komory nebo na substrát. Energie využitá na tvorbu elektron-iontového páru se spočte jako $(E_i)_X = E_X (X^+ + X_t^+) = (1 + \sigma) E_X R_X \beta X$, kde $X = G, M$. Pro dvakrát ionizované ionty kovu jsou rovnice následující:

$$(E_{se} + E_{loss})_D = e(1 - d_e) |U_d| \gamma_D R_D \sigma \beta^2 M \quad \text{a} \quad (E_i)_D = (E_M + E_D) (R_D \beta^2 M + R_D \sigma \beta^2 M)$$

Dosadím za E_{se} , E_i a E_{loss} do rovnice (4.14)

$$\begin{aligned} e(1 - d_e) |U_d| (\gamma_G R_G \sigma \beta G + \gamma_M \sigma \beta M + \gamma_D R_D \sigma \beta^2 M) \\ = \beta(1 + \sigma) [E_G R_G G + E_M M + (E_M + E_D) R_D \beta M]. \end{aligned}$$

Zavedu opět substituci (4.6), a získám:

$$\begin{aligned} e(1 - d_e) |U_d| \chi \beta (\gamma_G D(\beta, \chi) + S_{mg} \chi (\gamma_M + \gamma_D R_D \beta)) \\ = \beta(\beta + \chi) \{ E_G D(\beta, \chi) + S_{mg} \chi [E_M + (E_M + E_D) R_D \beta] \} \quad (4.15) \end{aligned}$$

4.3 Algoritmus řešení

Implementaci modelu jsem provedla v systému MATLAB. Jedná se o software umožňující považovat proměnné jako vektory a provést výpočet pro všechny časové okamžiky současně (v mém případě se jednalo o prvních 200 μ s výboje).

Z rovnic (4.13) a (4.15) je patrné, že není možné exaktně si vyjádřit χ a β . Řešení rovnic jsem provedla implementací metody postupné iterace. K tomu si potřebuji vyjádřit

$$\chi^{i+1} = \chi(\beta^i, \chi^i), \quad \beta^{i+1} = \beta(\beta^i, \chi^i),$$

kde i označuje iterační krok.

Hodnotu parametru χ^{i+1} si vyjádřím z rovnice (4.13)

$$\chi^{i+1} = \frac{\frac{\Delta t}{e} |I_d| D(\beta^i, \chi^i)}{R_G G \{ (1 + \gamma_G) D(\beta^i, \chi^i) + S_{mg} \chi^i [(1 + \gamma_M) + (2 + \gamma_D) R_D \beta^i] \}}$$

a β^{i+1} si vyjádřím z rovnice (4.15)

$$\beta^{i+1} = \frac{e(1 - d_e) |U_d| \chi^i \beta^i (\gamma_G D(\beta^i, \chi^i) + S_{mg} \chi^i (\gamma_M + \gamma_D R_D \beta^i))}{(\beta + \chi^i) \{ E_G D(\beta^i, \chi^i) + S_{mg} \chi^i [E_M + (E_M + E_D) R_D \beta^i] \}}.$$

Jako startovací podmínku algoritmu jsem dosadila do rovnice (4.9) pro χ^0 zvolený poměr

$$\frac{G}{M} = 100$$

a dále volím β^0

$$\beta^0 = 0.01.$$

4.4 Odhady parametrů

Vzhledem k existenci jak diagnostických [13, 14], tak i simulačních či modelových [8, 12] dat z měření vysokorychlostní HiPIMS depozice mědi jsem se rozhodla provést srovnání výstupu rozšířeného modelu pro dva režimy těchto výbojů. V této kapitole proto popíši volbu parametrů rozšířeného modelu pro rozprašování mědi. Parametry zde rozumím veškeré neznámé vyskytující se v rovnicích pro výpočet β a χ (rovnice 4.13 a 4.15). Na vstupu algoritmu znám pouze I_d a U_d , zbylé veličiny dopočtu anebo odhadnu.

4.4.1 Odhady veličin

Následující veličiny jsou parametry modelu: γ_G , γ_M , γ_D , E_G , E_M , E_D , S_{mg} , S_{mm} , S_{md} , d_e .

Koeficienty sekundární emise elektronů (γ_G , γ_M , γ_D) jsou odhadnuty následovně [12,13]:

$$\gamma_G = (1 - r) \cdot 0.016 \cdot (15.76 - 2 \cdot \Phi_{Cu}),$$

$$\gamma_M = (1 - r) \cdot s \cdot \gamma_G,$$

$$\gamma_D = (1 - r) \cdot 0.016 \cdot (20.29 - 2 \cdot \Phi_{Cu}),$$

kde Φ_{Cu} je výstupní práce pro měď. Hodnota $\Phi_{Cu} = 4.55$ eV byla převzata z [13] s uvažováním, že se zvyšující se hrubostí povrchu výstupní práce pro měď klesá [14]. Konstanta s udává, kolikrát méně sekundárních elektronů vytvoří jednou ionizované ionty mědi oproti iontům argonu. Používáme hodnotu $s = 0.5$. Doporučená hodnota bez započtení dvakrát ionizovaného kovu je $s = 0.6$ [8]. Koeficient r (z *angl.* *recapture*) udává kolik sekundárních elektronů se znovu zachytí na terči, aniž by podstoupily ionizační srážku. Hodnota $r = 0.35$ byla převzata z [8]. Konstanta 15.76 eV je ionizační energie argonu a 20.29 eV je ionizační energie potřebná k ionizaci jednou ionizovaného atomu mědi na dvakrát ionizovaný (z M^+ na M^{2+}).

Energie potřebné k tvorbě elektron-iontového páru (E_G, E_M, E_D) jsou rovny k -násobku ionizační energie, kde číselné hodnoty konstant $k_g = 1.1$, $k_m = k_d = 1.4$ jsou převzaty z [12]. Pak

$$E_G = k_g \cdot 15.76,$$

$$E_M = k_m \cdot 7.73,$$

$$E_D = k_d \cdot 20.29.$$

Část sekundárních elektronů (d_e) ztracená během difúzního transportu k substrátu nebo ke stěnám pracovní komory dříve, než vytvoří pár elektron-iont, je odhadnuta jako 15 %, tedy $d_e = 0.15$ [12].

Rozprašovací výtěžky (S_{mg} , S_{mm} , S_{md}) ze srážek iontu pracovního plynu s materiálem terče a způsobené samo-rozprašováním jsou dány vztahy [8]:

$$S_{mg} = 0.056 \cdot (U_d)^{0.608},$$

$$S_{mm} = 0.023 \cdot (U_d)^{0.724},$$

$$S_{md} = 0.023 \cdot (2 \cdot U_d)^{0.724},$$

kde konstanta 2 nám říká, že dvakrát ionizované ionty mědi získají v přielektrodové oblasti terče dvojnásobnou energii.

4.4.2 Pomocné výpočty veličin

Následující veličiny počítám pomocí vzorců: G , R_D , R_G

Výchozí počet neutrálních atomů argonu v Zóně I je dán rovnicí:

$$G_0 = n \cdot V = \frac{p}{k \cdot T} \cdot \pi^2 r^2 R$$

kde n je koncentrace argonu a V je objem zkoumané oblasti. Ta má tvar poloviny torusu o poloměrech $r = 0.025\text{m}$ (vnitřní) a $R = 0.025\text{m}$ (vnější). Jelikož hustota atomů argonu během pulzu napětí klesá v důsledku ionizace a zředění ve srážkách s rozprašenými atomy kovu [15], je počet jeho atomů v Zóně I dán výrazem

$$G = G_0 \cdot \frac{n(t)}{n_0},$$

kde $n(t)$ je časový vývoj koncentrace argonu získaný řešením nestacionárního modelu [8] pro stejná vstupní data, jaká jsem použila při řešení rozšířeného modelu, a n_0 je počáteční koncentrace argonu daná počátečním tlakem $p = 1\text{ Pa}$ a teplotou $T = 300\text{ K}$.

Koeficienty relativní ionizace (R_D a R_G) udávají, kolikrát méně se ionizují neutrální atomy argonu (R_G) nebo jednou ionizované ionty mědi (R_D) vůči neutrálním atomům mědi.

Hodnoty účinného průřezu $\sigma(E, x)$ pro argon a měď jsem převzala z [16] a z nich spočítala střední hodnoty rychlostních konstant C_{Ar} a C_{Cu} a C_{Cu^+} podle integrálu

$$C_x = \frac{K}{T_{E_{\max}} - T_{E_{\min}}} \iint_{T_{E_{\min}}}^{T_{E_{\max}}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sigma(E, x) \left(\frac{E}{T_E}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{T_E}} dE dT_E, \quad x = \text{Ar, Cu, Cu}^+$$

mezi teplotami elektronů $T_{E_{\min}} = 0.5\text{ eV}$ a $T_{E_{\max}} = 3\text{ eV}$, což je rozsah teplot elektronů obvykle se vyskytující v HiPIMS výbojích. Hodnota minimální energie elektronů E_{\min} byla rovna ionizační mezi částice a maximální energii elektronů jsem zvolila $E_{\max} = 1500\text{ eV}$, tedy energii, která má velmi malou pravděpodobnost výskytu ve výboji. Veličina K je Boltzmannův faktor, který však pro další výpočty není podstatný a lze položit $K = 1$.

Hodnoty R_D a R_G jsem pak určila z poměrů

$$R_x = \frac{C_x}{C_{Cu}}, \quad \text{kde } x = Ar, Cu^+.$$

Jako další výstupy modelu definujeme stupeň ionizace částic uvolněných do objemového plazmatu jako poměr počtu iontů daného prvku (např. mědi) $M_i = M^+ + M^{2+}$ ku celkovému počtu částic (iontů i atomů mědi) rozprášených v pracovní komoře $M_{\text{celk}} = M + M^+ + M^{2+}$. Pro měď má stupeň ionizace tvar:

$$\alpha_M = \frac{M_i}{M_{\text{celk}}} = \frac{M^+ + M^{2+}}{M + M^+ + M^{2+}} = \frac{M\beta + M\beta^2 R_D}{M + M\beta + M\beta^2 R_D},$$

vydělím M a dostanu:

$$\alpha_M = \frac{\beta(1 + R_D\beta)}{1 + \beta(1 + R_D\beta)}.$$

Pro argon analogicky dostanu:

$$\alpha_G = \frac{R_G\beta}{1 + R_G\beta}.$$

Dále zavádím celkové stupně ionizace pro kov a pracovní plyn v oblasti u terče rovnostmi

$$\alpha_{MT} = \frac{M_T^+ + M_T^{2+}}{M + M_T^+ + M_T^{2+}} \quad \text{a} \quad \alpha_{GT} = \frac{G_T^+}{G + G_T^+},$$

kde $M_T^+ = M^+ + M_t^+$ je celkový počet jednou ionizovaných iontů kovu v blízkosti terče, $M_T^{2+} = M^{2+} + M_t^{2+}$ je celkový počet dvakrát ionizovaných iontů kovu v blízkosti terče a $G_T^+ = G^+ + G_t^+$ je celkový počet iontů pracovního plynu v blízkosti terče.

Z důvodu porovnatelnosti výsledků rozšířeného modelu s modelem Vlčka a Burcalové [12] jsem odvodila parametry $\beta_{VB} = \beta_{VB}(\beta, \chi)$ a $\sigma_{VB} = \sigma_{VB}(\sigma)$, které odpovídají parametrům β a σ výše zmíněného modelu. V modelu [12] je definováno β jako poměr počtu iontů částic kovu k počtu všech částic kovu v blízkosti terče, tj. zde

$$\begin{aligned} \beta_{VB} &= \frac{M^+ + M_t^+ + M^{2+} + M_t^{2+}}{M + M^+ + M_t^+ + M^{2+} + M_t^{2+}} = \frac{\beta + \sigma\beta + R_D\beta^2 + R_D\sigma\beta^2}{1 + \beta + \sigma\beta + R_D\beta^2 + R_D\sigma\beta^2} = \\ &= \frac{\beta + \chi + R_D\beta^2 + R_D\chi\beta}{1 + \beta + \chi + R_D\beta^2 + R_D\chi\beta} = \frac{(\beta + \chi)(1 + R_D\beta)}{1 + (\beta + \chi)(1 + R_D\beta)}. \end{aligned}$$

Parametr σ_{VB} je definován jako poměr jednou ionizovaných iontů vracejících se zpět na terč k počtu všech jednou ionizovaných iontů (parametr σ v modelu [12]), tj.

$$\sigma_{VB} = \frac{M_t^+}{M^+ + M_t^+} = \frac{\beta\sigma M}{\beta M + \beta\sigma M} = \frac{\sigma}{1 + \sigma}.$$

5. Výsledky a diskuse

V této kapitole se budu podrobně věnovat výsledkům, které rozšířený model přinesl a jejich diskusi. Jak již bylo řečeno výše, výpočet jsem provedla pro dva různé režimy magnetronového výboje, pro které existují diagnostická či modelová data, a proto budu v následujících podkapitolách tyto režimy porovnávat. Jedná se o vysokovýkonový režim (dále VVR) s průměrným proudem v pulzu $I_{da} = 50A$ a průměrným výkonem v pulzu $S_{da} = 500 \text{ Wcm}^{-2}$ a o nízkovýkonový režim (dále NVR) s $I_{da} = 5A$ a $S_{da} = 35 \text{ Wcm}^{-2}$. Veličiny I_{da} a S_{da} jsou definovány takto:

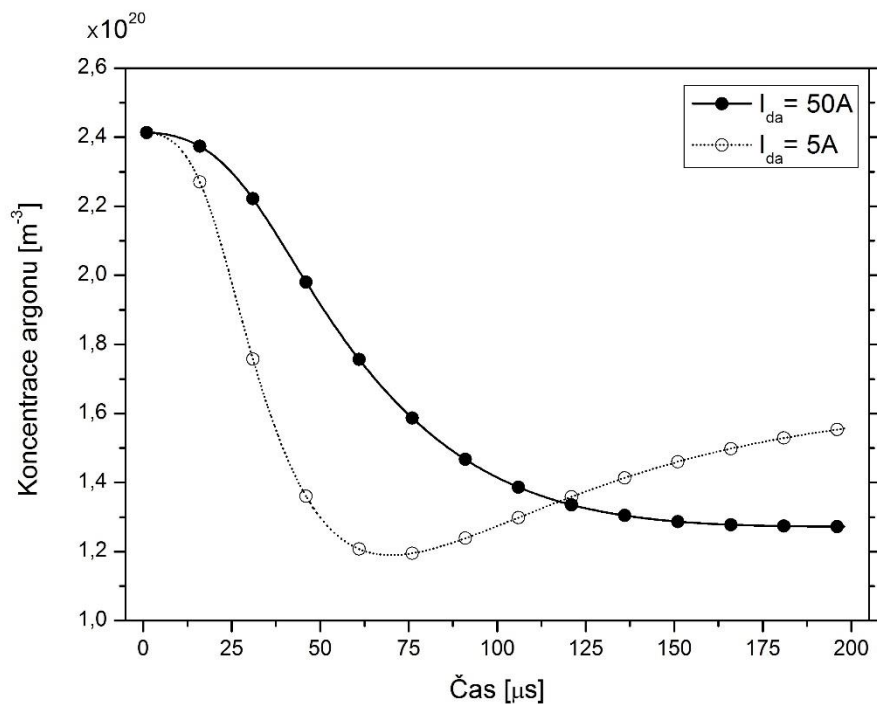
$$I_{da} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} I_d(t) dt, \quad \text{kde } t_1 \text{ je délka pulzu (200}\mu\text{s)}.$$

Analogicky zavedeme průměrný výkon dodaný během pulzu napětí S_{da} , daný jako:

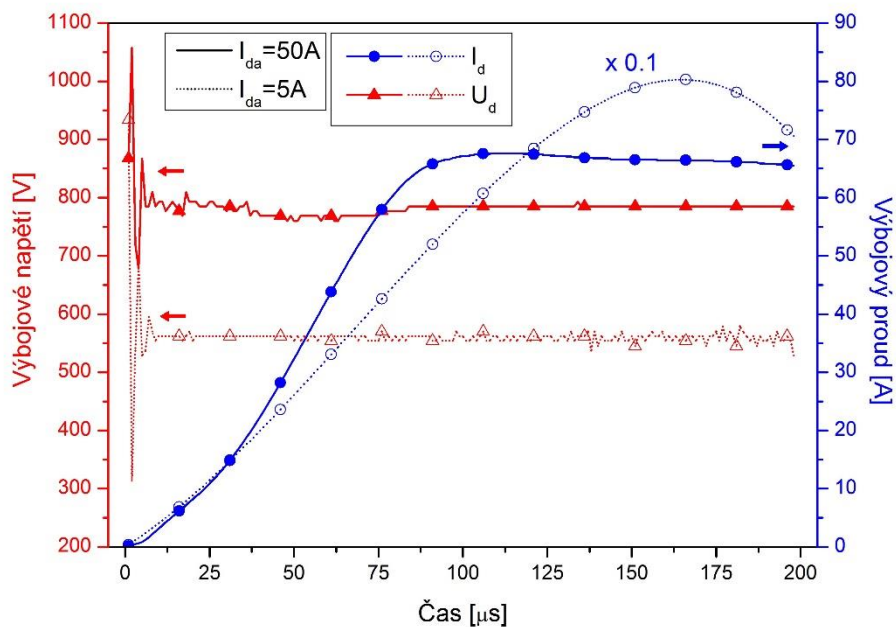
$$S_{da} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} U_d(t) I_d(t) dt, \quad \text{kde } t_1 \text{ je délka pulzu (200}\mu\text{s)}.$$

5.1 Vstupní parametry pro výpočet

Na vstupu model očekává soubor s daty pro zředování pracovního plynu (průběh $G(t)$), viz *Obr.7* a soubor s daty průběhů výbojového napětí (U_d) a výbojového proudu (I_d), viz *Obr.8*. Tato data jsem převzala z experimentů, abychom měli rozumné porovnání výstupních hodnot modelu.



Obr.7: Zředování pracovního plynu. Na tomto grafu jsou zobrazeny průběhy zředování argonu. Plnou čarou je vždy označen VVR ($U_d \approx 800V, I_{da} = 50A$) a tečkovanou čarou NVR ($U_d \approx 600V, I_{da} = 5A$).

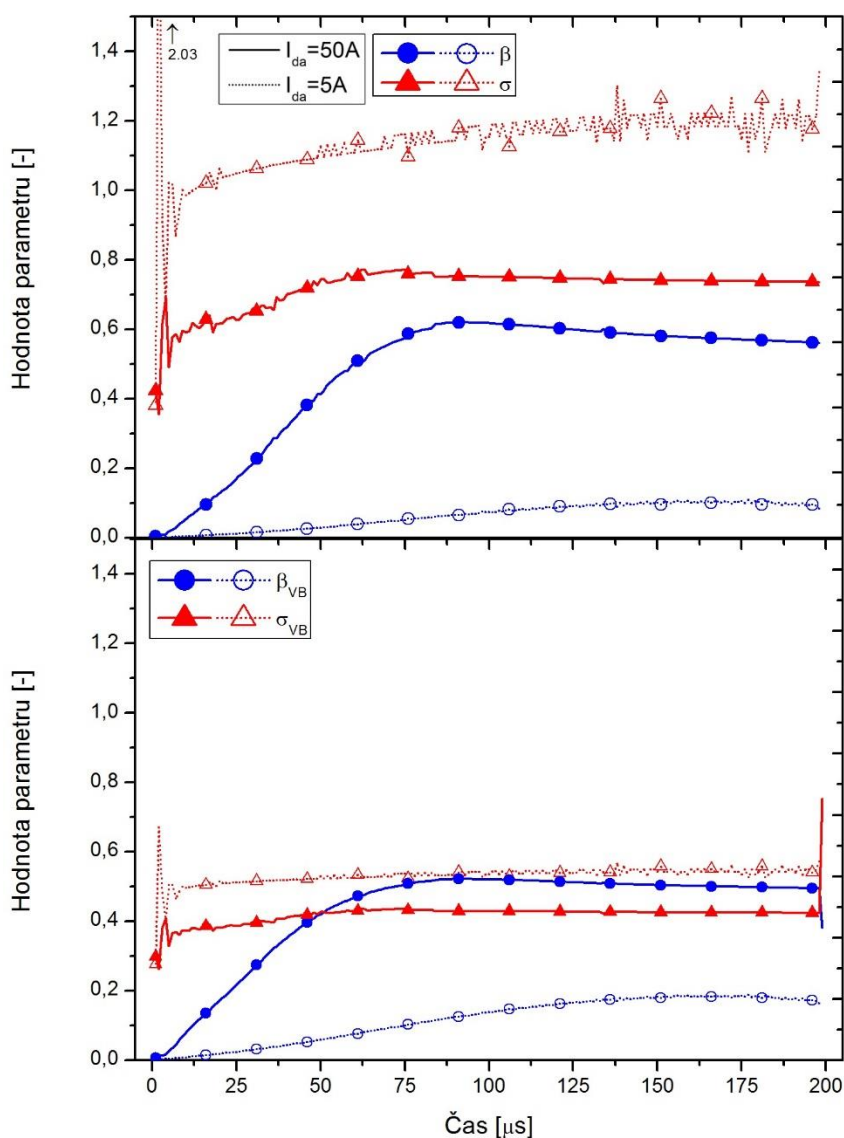


Obr.8: Vstupní hodnoty výbojového napětí U_d a výbojového proudu I_d pro VVR (plné čáry) a NVR (tečkované čáry) v čase $t = 0 \div 200 \mu s$. Hodnoty jmenovitého proudu pro NVR jsou přenásobeny konstantou 0.1, ve skutečnosti jsou tedy 10×menší.

5.2 Výstupní data

Hodnoty parametrů β a σ

Stěžejní bylo spočítat β a σ – výstupní parametry tohoto modelu. Z těchto dvou parametrů jsem schopna dopočítat i další veličiny dle vzorců popsaných v kapitole 4.4.2 *Pomocné výpočty veličin.*



Obr.9: Spočítané hodnoty průběhu β a σ (nahore) a β_{VB} a σ_{VB} [12] (dole) pro VVR (plné čáry) a pro NVR (tečkované čáry) v čase $t = 0 \div 200 \mu s$.

Z Obr.9 plyne, že pro NVR režim je $\beta < \beta_{VB}$ během celého pulzu napětí, kdežto pro vysokovýkonový režim (VVR) $\beta > \beta_{VB}$ od $50\mu s$ až do konce pulzu napětí. Toto chování souvisí s definicí koeficientu β , který sleduje poměr počtu iontů mědi k atomům mědi uvolněných do objemového plazmatu.

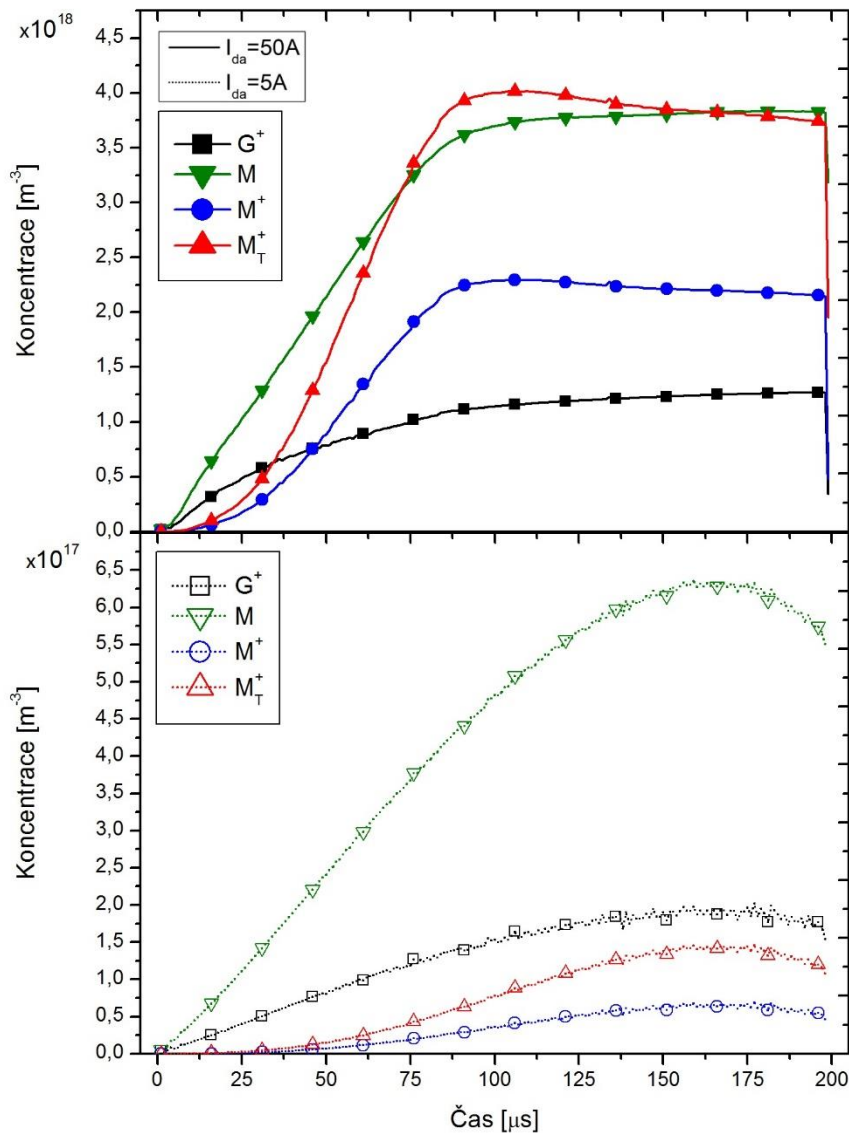
Dále nárůst průměrného výkonu dodaného během pulzu napětí z $S_{da} = 35 \text{ Wcm}^{-2}$ (NVR) na 500 Wcm^{-2} (VVR) vede k výraznému vzrůstu koeficientu β udávající poměr iontů a atomů mědi, které se uvolní do objemového plazmatu. Toto je důsledkem jednak zvýšení energie sekundárních elektronů, kterou získají v přielektrodové oblasti u terče v důsledku většího potenciálového spádu (vyšší výbojové napětí), jednak i vyšším počtem těchto sekundárních elektronů (větší výbojový proud). Velký výbojový proud navíc značí výrazně větší koncentraci všech elektronů ve výboji, čímž značně vzrůstá pravděpodobnost ionizačních srážek.

Nárůst hodnoty koeficientu σ nad 1.0 pro nízkovýkonový režim (NVR) ukazuje na to, že počet iontů mědi urychlených zpět na terč je vyšší než počet iontů mědi, které jsou uvolněny do objemového plazmatu.

Pokles koeficientů σ a σ_{VB} s růstem výbojového napětí je očekávaný, jelikož při větším výkonu není potřeba směřovat tak velkou část iontů zpět k terči. O tom svědčí i hodnota koeficientu σ menší než 1.0 ukazující, že při vysokém výkonu je více iontů mědi uvolněno do objemového plazmatu, než kolik je jich směřováno zpět na terč. Pokles relativního počtu iontů mědi směřujících k terči s růstem výbojového napětí byl též zaznamenán v [12], viz *Obr.5*

Koncentrace iontů mědi, atomů mědi a iontů argonu

Jako další výstup modelu lze dopočítat koncentrace atomů mědi, iontů mědi a iontů argonu (*Obr.10*) pro VVR a NVR. Tyto hodnoty můžeme porovnat s [10], kde byly tyto hodnoty měřeny sondou během VVR a NVR provedených na Katedře fyziky na Západočeské univerzitě v Plzni. Viz *Obr.11*, který nalezneme na *straně 38*.



Obr.10: Spočítané hodnoty koncentrací v m^{-3} neutrálních atomů mědi (M), jednu ionizovaných iontů mědi (M^+) a argonu (G^+) uvolněných do objemového plazmatu pro VVR (nahore – plné čáry) a pro NVR (dole – tečkované čáry) v čase $t = 0 \div 200 \mu\text{s}$. Vynesena je i celková koncentrace jednou ionizovaných iontů kovu (M_T^+) v oblasti u terče. Z důvodu zobrazení detailů časového vývoje koncentrací jsou použity odlišné škály vertikálních os.

Na začátku napěťového pulzu dochází k lineárnímu nárůstu koncentrace atomů mědi uvolňovaných do objemového plazmatu zhruba do $75\mu\text{s}$ pro VVR a do $100\mu\text{s}$ pro NVR. Rychlost nárůstu koncentrace je však téměř 10-krát větší u VVR oproti NVR. Zatímco u VVR tento nárůst koncentrace atomů mědi pokračuje až do konce pulzu, byť s výrazně nižší rychlostí, u NVR po dosažení maximální hodnoty okolo $160\mu\text{s}$ tato koncentrace posléze klesá.

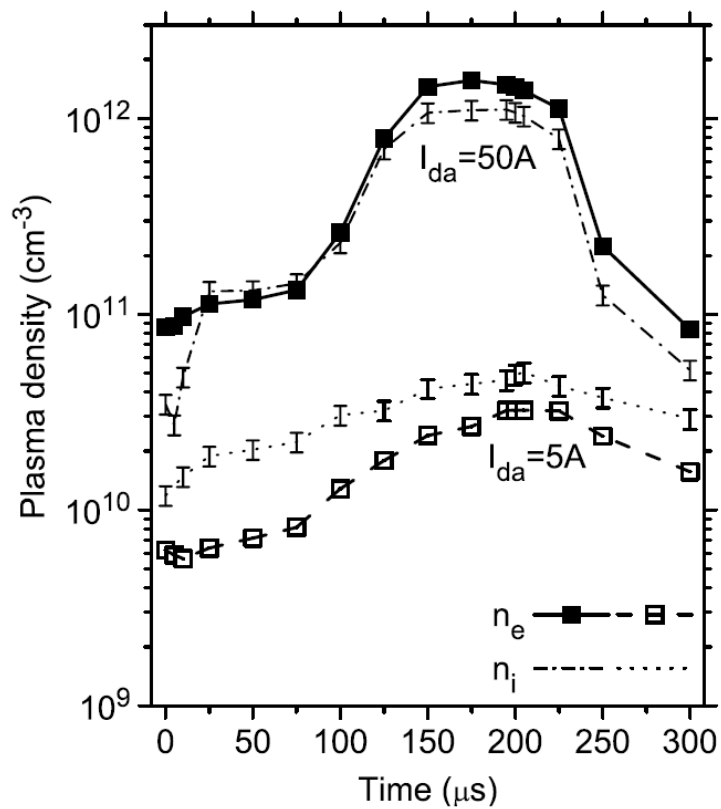
Hodnoty koncentrací ve stacionárním stavu (průměr mezi $100\mu\text{s}$ – $200\mu\text{s}$) u VVR je $M = 3.7 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$, $M^+ = 2 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$, $G^+ = 1.2 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ a $M_T^+ = 3.7 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ a maxima u NVR je $M = 6.5 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$, $M^+ = 0.5 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$, $G^+ = 1.8 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$ a $M_T^+ = 1.5 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$.

Začátek nárůstu celkové koncentrace iontů mědi (M_T^+) (tj. iontů vracejících se k terči a iontů uvolněných do objemového plazmatu) je opožděn oproti nárůstu koncentrace atomů mědi (M) zhruba o $13\mu\text{s}$ pro VVR. Po $25\mu\text{s}$ dochází u VVR k zhruba lineárnímu nárůstu celkové koncentrace iontů, který je prudší než nárůst koncentrace atomů mědi. To později vede k dominanci iontů mědi nad atomy mědi mezi cca $75\mu\text{s}$ a $175\mu\text{s}$, kdy celková koncentrace iontů mědi dosahuje hodnoty až $M_T^+ = 4 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$. Koncentrace iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu (M^+) při VVR je však pouze zhruba poloviční. Hodnota této koncentrace se po $75\mu\text{s}$ pohybuje v rozmezí od $1.9 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ do $2.3 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$.

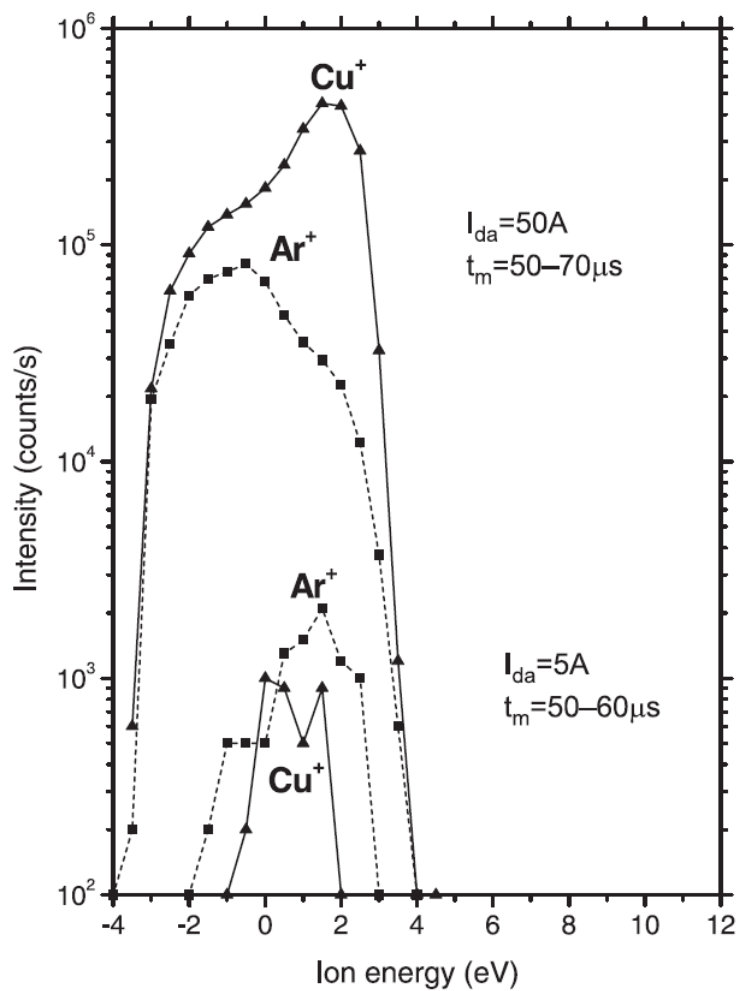
Koncentrace iontů argonu (G^+) uvolněných do objemového plazmatu pro VVR narůstá během celého pulzu napětí až na hodnotu $1.3 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ na jeho konci, a to i přes výraznou redukci koncentrace atomů argonu během pulzu napětí, viz *Obr.7*. V průměru je však zhruba 1.5 krát nižší než průměrná koncentrace iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu.

Výsledky koncentrací ukazují, že pro VVR lze od $45\mu\text{s}$, kdy koncentrace iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu překoná koncentraci iontů argonu, hovořit o kovovém plazmatu, tj. plazmatu, v němž dominují ionty kovu nad ionty pracovního plynu. K této dominanci u NVR nedochází, jelikož koncentrace iontů mědi je během celého pulzu napětí minimálně 3 krát nižší než koncentrace iontů argonu.

Celková koncentrace iontů uvolněných do objemového plazmatu (tj. ionty argonu a jednou i dvakrát ionizované ionty mědi) je od $100\mu\text{s}$ téměř konstantní a dosahuje hodnot až $3 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$. Tato hodnota je blízká maximální koncentraci iontů $2 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ (viz *Obr. 11*), která byla naměřena pro stejné výbojové podmínky sondovou diagnostikou ve vzdálenosti 100mm od terče [10]. Zde je nutné podotknout, že některé ionty se vlivem difuze do stran mohou během letu do vzdálenosti 100mm od terče ztratit z objemového plazmatu. Výsledek získaný z rozšířeného modelu je proto v dobré shodě s experimentem. Ve shodě s měřením hmotnostní spektroskopii [15] je i dominance iontů mědi pro VVR již po $50\mu\text{s}$ od začátku pulzu, viz *Obr.12* [15].

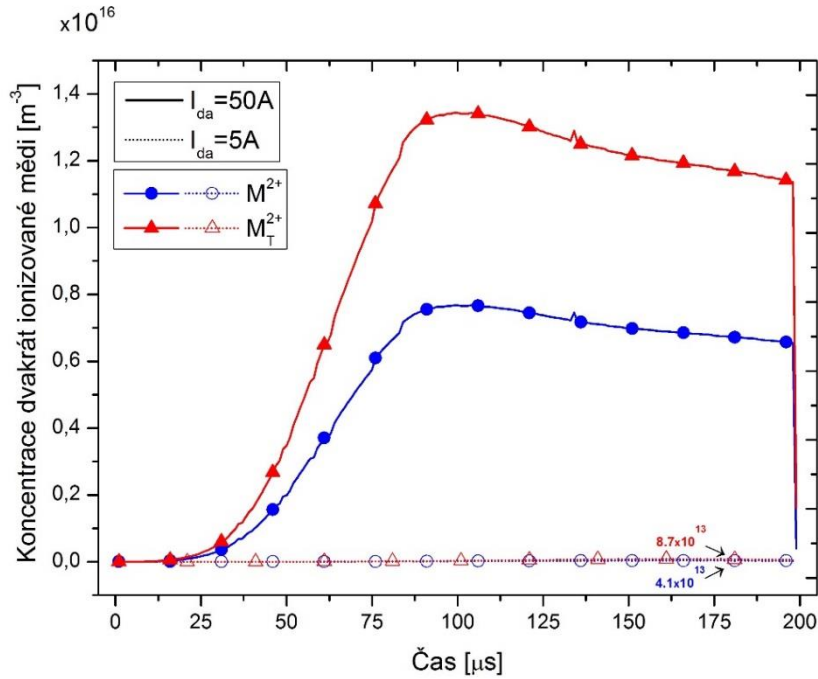


Obr.11: Hodnoty koncentrací elektronů a iontů v cm^{-3} naměřené Langmuirovo sondou ve vzdálenosti 100 mm od terče pro oba zkoumané režimy výboje. Převzato z [10].



Obr.12: Rozdělení iontů Cu^+ a Ar^+ podle jejich energie naměřené kolmo na osu výboje ve vzdálenosti 100 mm od terče pro oba zkoumané výbojové režimy v časových intervalech $t_m = 50 - 70\mu s$ a $t_m = 50 - 60\mu s$ od začátku pulzu napětí. Převzato z [15].

Koncentrace dvakrát ionizovaných iontů mědi



Obr.13: Spočítané hodnoty koncentrace dvakrát ionizovaných iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu (M^{2+}) a jejich celkové koncentrace v oblasti u terče (M_T^{2+}) v m^{-3} pro VVR (plné čáry) a pro NVR (tečkované čáry) v čase $t = 0 \div 200 \mu\text{s}$

Z Obr.13 lze vyčíst, že koncentrace dvakrát ionizovaných iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu (M^{2+}) dosahuje maximálně hodnoty $7.5 \times 10^{15} \text{m}^{-3}$ pro VVR, což je cca 300 krát menší koncentrace než u jednou ionizovaných iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu (M^+).

Těž rychlost nárůstu koncentrace dvakrát ionizovaných iontů uvolněných do objemového plazmatu:

$$\frac{dM^{2+}}{dt} \approx 1.6 \cdot 10^{14} \text{m}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$$

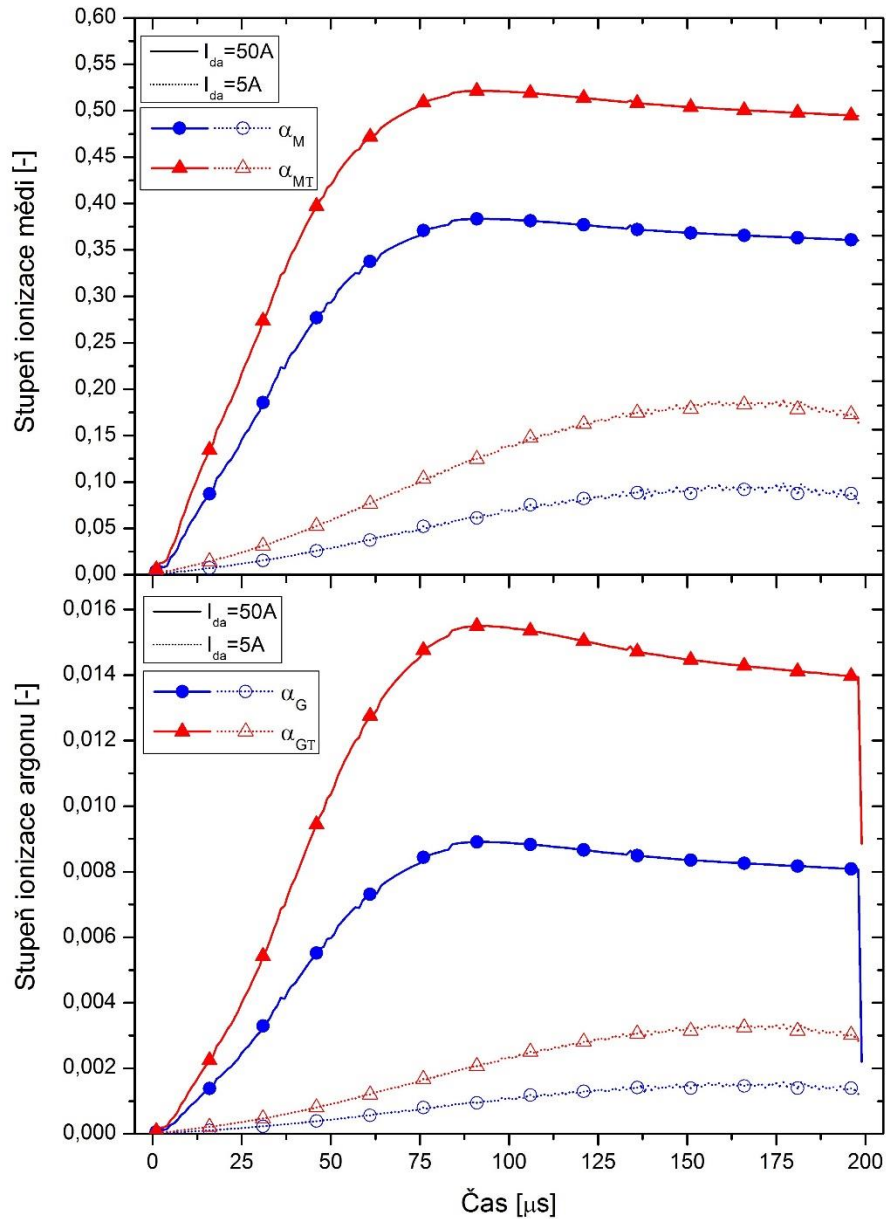
je u VVR více než 220 krát nižší než rychlost jednou ionizovaných iontů:

$$\frac{dM^{2+}}{dt} \approx 3.6 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3} \mu\text{s}^{-1}$$

Pro NVR je maximální koncentrace dvakrát ionizovaných iontů mědi uvolněných do objemového plazmatu pouze $4.1 \cdot 10^{13} \text{m}^{-3}$. To zhruba činí pouhou 1/3500 koncentrace iontů jednou ionizovaných, a tudíž lze koncentraci dvakrát ionizovaných iontů mědi považovat u NVR za zanedbatelnou.

Stupeň ionizace mědi a argonu

Stupeň ionizace udává, jak moc je daná částice ionizována v plazmatu pro dané výbojové podmínky.



Obr.12: Spočítané hodnoty celkového stupně ionizace mědi v oblasti u terče (α_{MT}) a stupně ionizace mědi uvolněné do objemového plazmatu (α_M) (nahore) a spočítané hodnoty celkového stupně ionizace argonu v oblasti u terče (α_{GT}) a stupně ionizace argonu uvolněného do objemového plazmatu (α_G)(dole) pro VVR (plné čáry) a pro NVR (tečkované čáry) v čase $t = 0 \div 200 \mu s$. Z důvodu zobrazení detailů časového vývoje stupňů ionizace jsou použity odlišné škály vertikálních os.

Při VVR celkový stupeň ionizace mědi v oblasti u terčedosaahuje po 75 μ s stacionárních hodnot mezi 49 – 53 %, přičemž stupeň ionizace mědi uvolněné do objemového plazmatu (α_M) je maximálně v rozsahu 36 – 38 %. U NVR je stupeň ionizace mědi v oblasti u terče nejvýše 18 % s tím, že stupeň ionizace pro měď uvolněnou do objemového plazmatu klesá k maximální hodnotě 8 %.

Pokles stupně ionizace pro argon je důsledkem jednak podstatně vyšší energie nutné k ionizaci atomů argonu (15.76 eV) oproti energii nutné k ionizaci mědi (7.73 eV), jednak i poklesem energie elektronů ve výboji v důsledku četných excitačních a ionizačních srážek s rozprášenými atomy mědi [10, 15]. Výše zmíněné procesy pak vedou k maximálním hodnotám stupně ionizace argonu v oblasti u terče jen 1.5 % pro VVR a 0.3 % pro NVR.

6. Závěr

Prostudovala jsem literaturu o magnetronovém naprašování a parametrických modelech vysokovýkonových magnetronových výbojů. Seznámila jsem se s fluidními modely, založenými na globálních zákonech zachování, a také s částicovými modely, jenž popisují plazma pomocí tzv. Superčástic. Veškerá nastudovaná literatura je uvedena v kapitole 7. Použitá literatura.

Prostudovala jsem stávající parametrický model vysokovýkonového magnetronového výboje a doplnila jej o popis chování pracovního plynu a také o chování dvakrát ionizovaného kovu ve velmi blízkém okolí terče.

Tento rozšířený model jsem implementovala v prostředí MATLAB. Pomocí takto upraveného parametrického modelu jsem provedla výpočty výbojových charakteristik pro dva vybrané režimy pulzního vysokovýkonového magnetronového výboje, a to vysokovýkonový režim ($U \approx 800\text{V}, I_{\text{da}} = 50\text{A}$) a nízkovýkonový režim ($U \approx 600\text{V}, I_{\text{da}} = 5\text{A}$). Dále jsem provedla kvalitativní diskusi výsledků výpočtů získaných upraveným parametrickým modelem pro tyto dva režimy.

Vzhledem k výše uvedenému můžu konstatovat, že všechny cíle této bakalářské práce byly splněny.

7. Použitá literatura

- [1] [Online]. Available: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [2] P. Kulhánek, „Teorie Plazmatu,” [Online].
Available: <http://www.aldebaran.cz/studium/fpla.pdf>
- [3] R. Z. Horová. [Online]. Available: http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf
- [4] [Online]. Available: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_5.pdf
- [5] P. J. Kelly a R. D. Arnell, „Magnetron sputtering: a review of a recent developments and applications,” *Vacuum*, 56, 159-172, (2000)
- [6] J. Alami, S. Bolz a K. Sarakinos, „High power pulsed magnetron sputtering: Fundamentals and applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 530-534, (2009)
- [7] H. C. Kim a e. al, „Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects,” *Journal of Physics*, 38, 283-301, (2005)
- [8] T. Kozák a A. D. Pajdarová, „A non-stationary model for HiPIMS discharges,” *Journal of Applied Physics*, 103303, 110, (2011)
- [9] J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin a U. Helmersson, „J. Appl. Phys.,” 123302, 105, (2009)
- [10] A. D. Pajdarová, J. Vlček, P. Kudláček a J. Lukáš, „Electron energy distributions and plasma parameters in high-power pulsed magnetron sputtering discharges,” *Plasma Sources Science and Technology*, 025008, 18, (2009)

- [11] D. J. Christie, „Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering,“ *J. Vac. Scien. Technol. A*, 23, 330-335, (2005)
- [12] J. Vlček a K. Burcalová, „A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering,“ *Plasma Sources Science and Technology*, 065010, 19, (2010)
- [13] O. Renault, R. Brochier, A. Roule, P. -H. Haumesser, B. Krömker a D. Funnemann, „Work-function imaging of oriented copper grains by photoemission,“ *Surface and Interface Analysis*, 38, 375-377, (2006)
- [14] W. Li a D. Y. Li, „On the correlation between surface roughness and work function in copper,“ *The Journal of Chemical Physics*, 064708, 122, (2005)
- [15] J. Vlček, A. D. Pajdarová a J. Musil, „Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering,“ *Contrib. Plasma Physics*, 200410083, 426-436, (2004)
- [16] P. L. Bartlett a A. T. Stelbovics, „Electron-impact ionization cross section for elements $Z=1$ to $Z=54$,“ *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 86, 235-265, (2004)
- [17] A. D. Pajdarová, J. Vlček, P. Kudláček a J. Lukáš, „Plasma Sources Sci. Technol.,“ 025008, 18, (2009)
- [18] M. A. Lieberman a A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd, New Jersey: A John Wiley and Sons, Inc Publication, (2005)