

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Jan Klusoň

Impulsní plazmatické systémy

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: doc. Mgr. Pavel Kudrna, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí

Praha 2013

Chtěl bych vyjádřit poděkování všem, kdo svojí pomocí přispěli k této disertační práci. Poděkování patří na prvním místě školiteli doc. Mgr. Pavlu Kudrnovi, Dr., který moji práci po celou dobu doktorského studia z odborného hlediska vedl. Vážím si jeho ochoty a přátelského přístupu, s nimiž se vždy věnoval aktuálně řešeným otázkám. Velkou zásluhu na předkládané práci má také prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc. Jako konzultantovi mu vděčím především za dlouhé diskuze nad dosaženými výsledky. Osobně velmi oceňuji jeho zájem o studovanou problematiku, který byl i pro mě v práci motivací. Zvláštní dík patří Mgr. Zdeňku Hubičkovi, Ph.D., vedoucímu oddělení nízkoteplotního plazmatu na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i., za poskytnutí návrhu k sestavení pulzního zdroje a další důležitou spolupráci. Z ostatních kolegů z fyzikálního ústavu, kteří se na moji práci podíleli, bych chtěl jmenovat alespoň Mgr. Petra Virostka, Ph.D. Poděkování bych chtěl vyjádřit také prof. Romanu Schrittwieserovi z Universität Innsbruck za pozvání na svoje pracoviště a umožnění provedení měření na tamějším experimentálním zařízení. Nechtěl bych zapomenout na přátelské prostředí v laboratoři a kamarádskou spolupráci při řešení všech běžných úkolů po celou dobu studia. Nakonec bych chtěl poděkovat těm, kteří mě v práci podporovali mimo její odbornou stránku.

Práce byla součástí několika grantových projektů. Byla podporována výzkumným záměrem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR MSM0021620834, granty 202/08/H057, 202/09/0800, P205/11/0386 Grantové agentury ČR, granty 143307, 135207, 120510 a 604612 Grantové agentury UK a programem CEEPUS II AT-0063.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 2.4.2013

Jan Klusoň

Název práce: Impulsní plazmatické systémy

Autor: Mgr. Jan Klusoň

Katedra / Ústav: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: doc. Mgr. Pavel Kudrna, Dr.

Abstrakt: Disertační práce se zabývá experimentálním studiem nízkoteplotního plazmatu určeného k přípravě tenkých vrstev metodou fyzikálního naprašování. Popisuje měření, která byla realizována na dvou typech zařízení – na systému nízkotlaké plazmové trysky a na rovinném magnetronu. Hlavní téma práce představuje diagnostika plazmatu při pulzním režimu buzení výboje. Výboj nízkotlaké plazmové trysky byl studován prostřednictvím elektrostatické Langmuirovy sondy, v případě planárního magnetronu byla provedena hmotnostní spektroskopie s energetickým i časovým rozlišením. K porozumění výsledkům dosaženým v pulzně generovaném plazmatu je nezbytná dobrá znalost základního režimu výboje, jímž je kontinuální stejnosměrný režim. Významná část práce je proto věnována právě kontinuálnímu stejnosměrnému režimu výboje. V případě nízkotlaké plazmové trysky je pozornost zaměřena i na charakteristickou vlastnost daného plazmového zdroje, kterou je proudění z trysky.

Klíčová slova: plazmová tryska, magnetron, pulzní režim, Langmuirova sonda

Title: Pulsed plasma systems

Author: Mgr. Jan Klusoň

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: doc. Mgr. Pavel Kudrna, Dr.

Abstract: The doctoral thesis deals with the experimental study of the low-temperature plasma designated for the preparation of thin films using the method of physical sputtering. It describes measurements which were realized on two types of devices – on the low-pressure plasma jet sputtering system and on the planar magnetron. The plasma diagnostics in the discharge excited in the pulse regime represent the main theme of the thesis. The discharge in the low-pressure plasma jet was studied by means of an electrostatic Langmuir probe, in the case of the planar magnetron, mass spectroscopy with energetic as well as time resolution was used. To understand the results achieved in the pulse generated plasma good knowledge of the basic continuous DC regime of the discharge excitation is essential. Therefore a considerable part of the thesis deals purely with the continuous DC discharge. In the case of the low-pressure plasma jet, the attention was focused also on the characteristic property of this plasma source, which is the flow from the jet.

Keywords: plasma jet, magnetron, pulse regime, Langmuir probe

Obsah

Obsah	1
1. Motivace a cíle práce	3
2. Teoretický úvod	7
2.1. Výboje v plynech.....	7
2.2. Výboj v duté katodě	11
2.3. Magnetron	13
2.4. Diagnostika plazmatu elektrostatickou Langmuirovou sondou	16
2.5. Hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením.....	22
3. Experimentální systém	25
3.1. Systém nízkotlaké plazmové trysky	25
3.2. Generování vysokonapět'ových pulzů.....	27
3.3. Měření s elektrostatickou Langmuirovou sondou	30
3.4. Plazma monitor.....	33
4. Měření rychlosti proudění plazmatu a neutrálního plynu v systému nízkotlaké plazmové trysky	35
4.1. Měření iontového toku na sondu v pulzním režimu.....	37
4.2. Měření rychlosti proudění neutrálního plynu Pitotovou trubicí.....	42
4.3. Srovnání výsledků dvou experimentálních metod	47
5. Sondová diagnostika tryskového výboje v kontinuálním stejnosměrném režimu	50
5.1. Průběh parametrů plazmatu v prostoru	52
5.2. Vliv tlaku na parametry plazmatu	60
6. Sondová diagnostika tryskového výboje v pulzním stejnosměrném režimu	64
6.1. Potenciál plazmatu	67
6.2. EEPF.....	69

6.3.	Elektronová koncentrace	72
6.4.	Elektronová teplota.....	77
7.	Studium magnetronového výboje hmotnostní spektroskopií s energetickým rozlišením	79
7.1.	Magnetronový výboj v kontinuálním režimu buzení	82
7.2.	Magnetronový výboj v pulzním režimu buzení	87
8.	Závěr	94
	Literatura	98
	Publikace autora disertační práce	105
	Seznam použitých symbolů	108
	Přiložené publikace	111

1. Motivace a cíle práce

Nízkoteplotní plazma nachází významné uplatnění v mnoha různých oblastech. Jednu takovou oblast představují plazmové technologie jako prostředek pro úpravu a přípravu materiálů. Dosud byla vyvinuta široká řada technologických procesů založených na využití nízkoteplotního plazmatu, z nichž velká část již tvoří standardní průmyslové metody. V některých případech jde o řešení, která svojí kvalitou, efektivitou nebo určitým speciálním aspektem překonávají konvenční technologie, v jiných případech dokonce přinášejí zcela nové možnosti. Mezi nejvýznamnější plazmové technologie patří depozice tenkých vrstev a povlakování materiálů, planární technologie výroby integrovaných obvodů v mikroelektronice, modifikace povrchových vlastností materiálů, plazmové leptání, iontová implantace nebo dekontaminace a sterilizace povrchů pomocí plazmatu.

Na prvním místě zmíněná depozice tenkých vrstev zahrnuje velké množství procesů vedoucích k přípravě vrstev materiálů s nejrůznějšími vlastnostmi. Nejvíce rozšířené je povlakování nástrojů tvrdými ochrannými vrstvami, které zvyšují jejich odolnost a životnost, případně zamezují korozi atp. Typickými zástupci těchto materiálů jsou kovy na bázi wolframu a jeho karbidů, keramické materiály nebo nitridy. Velmi důležitá je ale také příprava mnoha jiných materiálů vyznačujících se specifickými, např. elektrickými nebo optickými vlastnostmi. V případě depozice ochranných vrstev jsou často plazmové metody alternativou k ekologicky problematickým metodám elektrolytickým. V elektrolytických procesech je totiž nezbytná přítomnost těžkých kovů, které kontaminují vedlejší produkty a následná dekontaminace je komplikovaná a nákladná. Jinou skupinou konvenčních depozičních metod jsou metody napařování označované jako CVD (Chemical Vapour Deposition) a PVD (Physical Vapour Deposition). V obou případech je materiál deponován z plynné fáze, k čemuž je typicky nutné dodat značné množství energie tepelným ohřevem. V případě CVD probíhá buď v objemu nebo na povrchu substrátu chemická reakce, u PVD dochází pouze ke kondenzaci materiálu na povrch substrátu. Tyto metody nemohou být použity pro přípravu tenkých vrstev na teplotně citlivé substráty a rovněž jsou omezeny na materiály, které lze odpařovat. Naopak u plazmatických depozičních metod může zůstat teplota substrátu zachována na

hodnotě okolního prostředí. Elektrické pole, které je zdrojem energie potřebné k průběhu depozičního procesu, působí pouze na nabitě částice. Pokud není plazma v termodynamické rovnováze, pracovní plyn se výrazněji neohřívá.

Jako základní metody přípravy tenkých vrstev založené na využití nízkoteplotního plazmatu lze označit depozici obloukovým výbojem, naprašování v doutnavém výboji a iontové leptání. Obloukový výboj představuje pro mnoho aplikací velmi efektivní způsob vytváření tenkých vrstev. V důsledku vysokého výbojového proudu je z horké katodové skvrny mohutně emitován materiál, což vede k vysoké depoziční rychlosti. Nicméně touto technikou můžeme docílit jen omezené kvality vrstev. V přípravě vysoce kvalitních tenkých vrstev o přesně stanovených parametrech, kdy musí být v průběhu depozičního procesu zajištěny definované podmínky, se uplatňují zejména techniky naprašování v doutnavém výboji. Principem těchto metod je odprašování materiálu z katody dopadem energetických iontů generovaných v doutnavém výboji. Katoda je označována jako terč (target). Rozlišují se dva režimy naprašování, a sice reaktivní a nereaktivní. V nereaktivním režimu vzniká na substrátu tenká vrstva přímo kondenzací materiálu z terče, pracovní plyn chemicky nereaguje s rozprašovanou látkou. V případě reaktivního naprašování je nanášeným materiálem produkt chemické reakce mezi pracovním plynem a částicemi odprašenými z terče. Iontové bombardování katody způsobuje také emisi sekundárních elektronů. Právě tyto elektrony mohou být využity k udržení plazmatu a výraznému zvýšení míry ionizace, což přináší zásadní zdokonalení depozičních procesů. To je případ dvou velmi rozšířených zařízení pro přípravu tenkých vrstev, magnetronu a plazmové trysky. V magnetronu jsou sekundární elektrony vázány v okolí terče prostřednictvím společného silového působení elektrického a magnetického pole, u plazmové trysky je toho dosaženo průběhem elektrostatického potenciálu uvnitř duté katody. Magnetron již představuje standardní průmyslovou technologii, jeho využití je velmi široké [Ellmer, 2007, Kelly, 2000]. Plazmová tryska je dosud spíše laboratorním zařízením, které nachází uplatnění ve specifických aplikacích. Nicméně již byla úspěšně použita k přípravě tenkých vrstev s mnoha různými vlastnostmi. Jako hlavní příklady lze uvést tribologické vrstvy TiN [Baránková, 1995], funkční vrstvy TiO_x s řadou aplikací v polovodičových technologiích [Virostko, 2008], Cu₃N vrstvy k výrobě optických médií [Soukup, 1999], vrstvy ZnO s piezoelektrickými vlastnostmi [Čada, 2003], DLC vrstvy

[Bárdoš, 1993] nebo keramické vrstvy STO a BSTO s feroelektrickými vlastnostmi [Hubička, 2007b].

Průběh depozičního procesu u zařízení jako magnetron nebo plazmová tryska podstatně závisí na způsobu buzení výboje. Základním režimem buzení výboje je kontinuální stejnosměrný nebo vysokofrekvenční režim. Pro některé aplikace je ovšem zvláště vhodný pulzní režim [Bradley, 2009]. Zásadní přínos má pulzní režim pro naprašování elektricky nevodivých materiálů, neboť při něm nedochází k nabíjení vznikajících tenkých vrstev. To je totiž doprovázeno následným uvolňováním náboje prostřednictvím mikro-obloukových výbojů, které ve vrstvě způsobují defekty [Sellers, 1998]. Při použití pulzního režimu buzení se dále výrazně snižuje tepelné zatížení substrátu [Čada, 2009]. V průběhu aktivní části periody může hustota plazmatu nabývat značně vyšších hodnot než v kontinuálním stejnosměrném režimu při stejné střední hodnotě dodávaného výkonu. Výsledkem může být zformování tenkých vrstev s kompaktnější a stabilnější strukturou [Čada, 2006]. Nejčastěji se pulzní buzení realizuje na frekvencích v hodnotách od jednotek do stovek kHz. Používají se ale i jiné frekvence, významným takovým příkladem je režim Hipims (high power impulse sputtering), kdy je zvolena velmi nízká frekvence a velmi malá délka napěťových pulzů [Kouznetsov, 1999, Alami, 2009, Vlček, 2007]. V tomto režimu může být oproti režimu stejnosměrnému dosažena řádově vyšší míra ionizace plazmatu. Substrát je potom vystaven vysokým iontovým tokům, které lze prostřednictvím předpětí na substrátu řídit. Struktura, hustota a hrubost deponovaných tenkých vrstev je do velké míry určena právě tokem iontů na substrát.

K porozumění procesům odehrávajícím se během depozice je nezbytná diagnostika plazmatu. Klíčový význam má znalost vztahů mezi nastavovanými vstupními parametry výboje (dodávaný výkon, pracovní plyn, jeho tlak a průtok) a vnitřními mikroparametry plazmatu (složení plazmatu, stupeň ionizace, koncentrace a energie jednotlivých složek, průběh elektrického potenciálu). Zjištění těchto vztahů je motivováno nejen základním výzkumem chování plazmatu, ale jeho cílem je zejména dosažení kontroly a dobré reprodukovatelnosti u prováděných depozičních procesů. Diagnostika plazmatu je velmi široký obor, který zahrnuje mnoho různých metod studia plazmatu. Význačné postavení mezi těmito metodami zaujímá sondová diagnostika. Ačkoli její realizace je relativně jednoduchá, poskytuje poměrně komplexní informaci o plazmatu.

Tato práce se zabývá diagnostikou plazmatu pro depozici tenkých vrstev. Pozornost byla zaměřena na výboj generovaný nízkotlakou plazmovou tryskou a z menší části na výboj planárního magnetronu. Cílem práce bylo studium plazmatu v pulzně buzeném výboji. V případě plazmové trysky bylo ovšem třeba nejprve získat dostatečně dobrou představu o chování systému v základních podmínkách a o základních vlastnostech systému vůbec. Vzhledem k řadě různých konstrukcí plazmové trysky není totiž k dispozici ucelený popis tryskového výboje a na daném zařízení šlo o první měření svého druhu. Za tímto účelem byla navržena měření rychlosti proudění neutrálního plynu i plazmatu z trysky. Rovněž bylo třeba provést systematické studium tryskového výboje v kontinuálním stejnosměrném režimu buzení. Jako hlavní diagnostická metoda byla zvolena metoda elektrostatické Langmuirovy sondy. Sondová elektronika musela být navržena a zkonstruována takovým způsobem, aby u měření bylo možné dosáhnout velmi dobrého časového rozlišení. Prostřednictvím časově rozlišených sondových měření mohl být následně studován pulzní režim tryskového výboje.

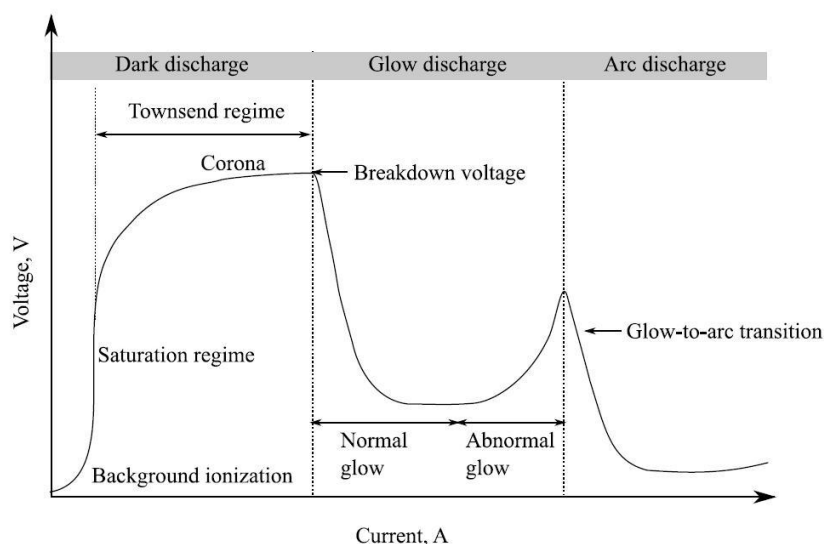
Experimentální systém byl později vybaven zcela novou diagnostikou, a sice hmotnostním spektrometrem s energetickým rozlišením. Hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením umožňuje zjišťovat energetická rozdělení jednotlivých druhů iontů obsažených v plazmatu, což je velmi důležitý parametr, který se přímo promítá do vlastností vznikajících vrstev při procesu depozice. Spektrometrická měření byla určena ke studiu tryskového a především magnetronového výboje ve stejnosměrném i pulzním režimu buzení.

2. Teoretický úvod

2.1. Výboje v plynech

Plazma obvykle vzniká ionizací neutrálního plynu. Energie potřebná pro ionizaci může být principiálně dodávána v různých formách. V praktických aplikacích ovšem rozlišujeme dva způsoby generování plazmatu, a sice termickým ohřevem nebo prostřednictvím výboje v elektrickém nebo elektromagnetickém poli. Zatímco po dodání tepelné energie vniká plazma v termodynamické rovnováze, elektrické výboje jsou typicky zdrojem nerovnovážného plazmatu. Právě nerovnovážné výbojové plazma nachází významné uplatnění v plazmových technologiích.

V nejjednodušším uspořádání probíhá výboj mezi dvěma rovinnými elektrodami s rozdílným potenciálem konstantním v čase, elektroda s vyšší hodnotou potenciálu je označována jako anoda, její protějšek jako katoda. Základní chování výboje popisuje závislost napětí na výbojovém proudu. Její přesná podoba závisí na řadě parametrů (tlak, druh pracovního plynu, geometrie elektrod), ovšem kvalitativně odpovídá grafu na obr. 2.1. Zde jsou vymezeny v prvním přiblížení tři oblasti: *Townsendův* (nesamostatný, temný) *výboj*, *doutnavý výboj* a *obloukový výboj*.



Obr. 2.1. Vývoj stejnosměrného elektrického výboje s rostoucím proudem. V obrázku jsou rozlišeny tři základní oblasti. Převzato z [Roth, 2000].

Při postupném zvyšování napětí z nulové hodnoty probíhá nejprve *Townsendův výboj*, rovněž označovaný jako nesamostatný. Pro existenci výboje v této fázi je nezbytná přítomnost elektronů vznikajících na výboji nezávisle. Jejich zdrojem může být např. kosmické záření nebo laboratorní UV lampa. Tyto elektrony jsou urychlovány v elektrickém poli, přičemž část z nich dosáhne energií dostatečných k ionizaci molekul neutrálního plynu. Při srážce pak vznikají další elektrony a celkový počet elektronů směrem k anodě lavinovitě roste. Kladné ionty směřující ke katodě nemají dostatek energie, aby způsobovaly při srážkách ionizaci, k hoření výboje ale přispívají prostřednictvím *potenciálové emise* na katodě. Potenciálová (Augerova) emise je jev, kdy po přiblížení kladného iontu do těsné blízkosti povrchu kovu překoná elektron kovu potenciálovou bariéru a přejde na volnou pozici v iontu. energii získanou přechodem odevzdá jinému elektronu v kovu, přičemž její hodnota je dostatečná k tomu, aby i tento druhý elektron kov opustil. Účinnost potenciálové emise nezávisí na kinetické energii dopadajících iontů. K popisu uvedených jevů se zavádí *první a druhý Townsendův koeficient*. První Townsendův koeficient α vyjadřuje ionizaci probíhající v objemu, udává počet ionizací způsobených jedním elektronem na jednotkové dráze ve směru elektrického pole:

$$\frac{dj_-}{dx} = \frac{dj_+}{dx} = \alpha j_- \quad (2.1)$$

j_+ a j_- je hustota toku kladných iontů, resp. elektronů, a osa x je určena spojnici katody a anody a má počátek na katodě. Druhý Townsendův koeficient γ popisuje povrchové ionizační procesy, tj. výtěžek elektronů z katody. K němu přispívají kromě dopadajících kladných iontů také rychlé neutrály, metastabilní částice a fotony. Nicméně v prvním přiblížení lze uvažovat pouze kladné ionty:

$$j_-(0) = j_0 - \gamma j_+(0) \quad (2.2)$$

kde j_0 je hustota toku primárních elektronů. Přestože j_+ a j_- se podél výbojky mění, celková hustota elektrického proudu i zůstává konstantní. Platí:

$$i = \frac{e \cdot j_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1)} \quad (2.3)$$

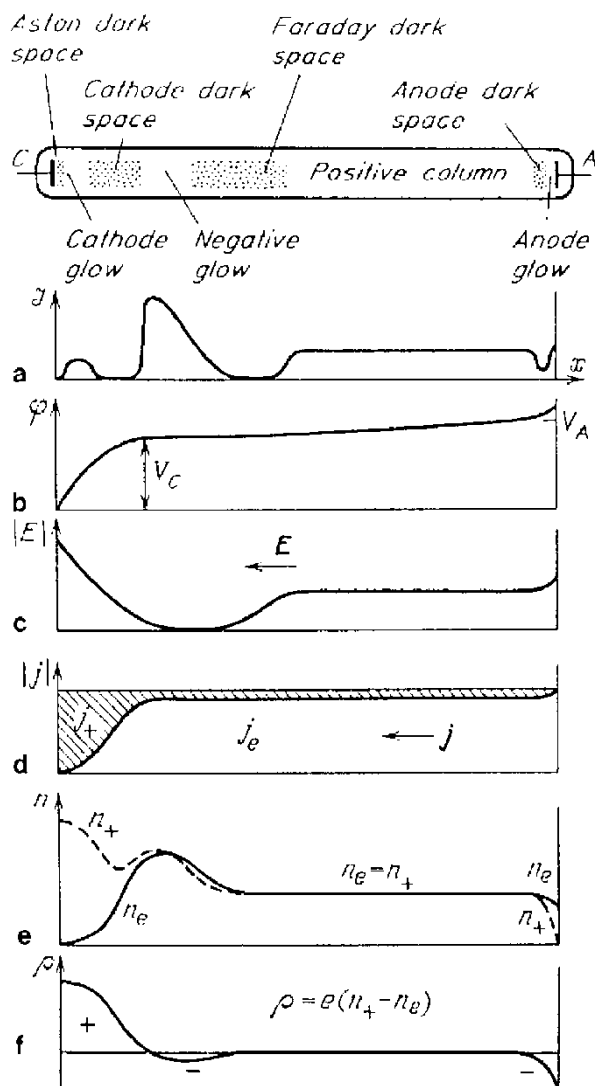
kde e je elementární náboj a d vzdálenost mezi elektrodami. Ze vztahu (2.3) je zřejmé, že při nulovém toku primárních elektronů je i výbojový proud nulový, lavinová ionizace se tedy samostatně neudrží, a Townsendův výboj se proto někdy

označuje jako předprůrazové stádium. K ustavení samostatného výboje dojde, jestliže dosáhne jmenovatel ve vztahu (2.3) hodnoty 0. Potom prudce naroste koncentrace nabitých částic a začne se uplatňovat význam prostorového náboje, který ve (2.3) není zohledněn. Zápalné napětí U_Z pro přechod výboje z nesamostatného do samostatného je určeno *Paschenovým zákonem* jako funkce součinu tlaku p a vzdálenosti elektrod d :

$$U_Z = \frac{Apd}{\ln(Bpd / \ln(1 + (1/\gamma)))} \quad (2.4)$$

A a B jsou konstanty odpovídající daným experimentálním podmínkám [Kracík, 1964].

V rozmezí proudů od setin do stovek mA typicky probíhá *doutnavý výboj*. Podmínkou je, aby teplota katody nepřekročila hranici pro termoemisi, což je snáze splněno při nízkých tlacích (Pa až kPa). Doutnavý výboj se vyznačuje poměrně komplikovanou strukturou, sestává z několika oblastí, které lze rozlišit i opticky. Jednotlivé části společně s průběhy základních parametrů výboje jsou vyznačeny na obr. 2.2. Elektronů vystupujících z katody s nízkými energiemi, nemohou způsobit ionizaci ani excitaci. Oblast nejbližší od katody nazývaná *Astonův temný prostor* proto nevyzařuje. V okolí katody ovšem dochází k prudkému potenciálovému spádu, existuje zde tedy silné elektrické pole, ve kterém jsou elektrony urychlovány. V oblasti *katodového světla* už probíhá excitace atomů při srážkách s elektrony. Elektrony jsou dále urychlovány na energie, při kterých jsou excitační procesy vystřídány ionizací. V této oblasti označované jako *temný katodový prostor* se vytváří silná vrstva prostorového náboje stínící vysoké napětí na katodě. Elektrické pole pronikající dále směrem k anodě nabývá již jen velmi nízkou víceméně konstantní hodnotu. Sekundární elektrony, jejichž počet v katodovém prostoru lavinovitě stoupá, jsou opět zdrojem excitace neutrálních atomů v oblasti označované jako *záporné světlo*. Po srážkách však elektrony nabývají energii zpět jen pomalu, což je příčinou další tmavé oblasti nazývané *Faradayův temný prostor*. Následuje *pozitivní sloupec*, který představuje charakteristickou vyzařující oblast doutnavého výboje. Na rozdíl od okrajových částí zde platí podmínka kvazineutality. Pozitivní sloupec slouží jako typický zdroj laboratorního plazmatu. Mírné zesílení elektrického pole nastává těsně před anodou.



Obr. 2.2. Struktura stejnosměrného doutnavého výboje s průběhy: (a) intenzity světla, (b) elektrického potenciálu, (c) elektrického pole v podélném směru, (d) hustoty elektronového a iontového proudu, (e) elektronové a iontové koncentrace a (f) prostorového náboje. Převzato z [Raizer, 1991].

Při výbojových proudech $I > 1$ A přechází doutnavý výboj do formy výboje *obloukového*. V důsledku vysokého toku iontů se katoda ohřívá, až dosáhne teploty, při níž se uplatňuje termoemise. Z hlediska produkce sekundárních elektronů je termoemise řádově efektivnější proces než emise potenciálová. Tato skutečnost způsobuje výrazný pokles výbojového napětí. Velikost napětí na katodovém spádu dosahuje hodnoty jen několika desítek V. Nicméně vzdálenost od katody, kam katodový spád zasahuje, činí řádově pouze stovky nm, a tedy intenzita elektrického pole je zde velmi vysoká. Struktura výboje je ve srovnání s doutnavým výbojem jednoduchá, většinu prostoru zaujímá pozitivní sloupec, který je od elektrod oddělen

katodovým a anodovým spádem. Důležitou vlastností obloukového výboje je, že při vyšších tlacích se plazma blíží stavu termodynamické rovnováhy.

Výboje v plynech mají velký praktický význam. Primárně jsou využívány jako zdroje světla. Plazmové zdroje světla založené na nízkotlakém i vysokotlakém oblouku, jako jsou zářivky a výbojky v široké škále různých provedení, vykazují výrazně vyšší světelnou účinnost než klasické světelné zdroje. Kladný sloupec doutnavého výboje emituje čárové spektrum odpovídající danému plynu a využívá se proto jako zdroj monochromatického světla. Nicméně využití výbojů je výrazně širší, přehled aplikací lze najít např. v [Kickuth, 2001, Martišoviš, 2006]. Pro tuto práci je důležitá aplikace výbojů jako zdrojů pro depozici tenkých vrstev, zejména doutnavého výboje.

2.2. Výboj v duté katodě

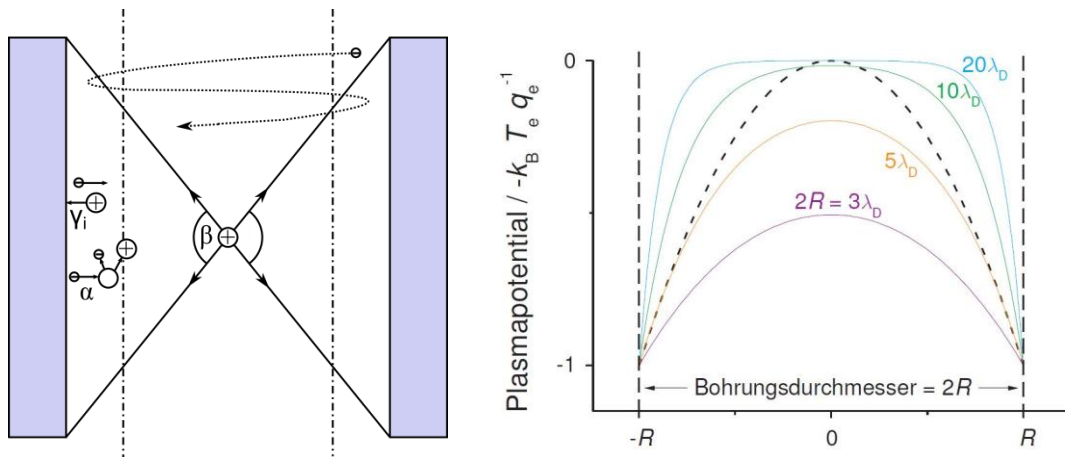
K výboji v duté katodě vede v podstatě jen drobná modifikace v uspořádání klasické výbojky se dvěma rovinnými elektrodami. Nicméně elegantním způsobem je tak možné dosáhnout výrazného zvýšení koncentrace plazmatu, a zejména potom efektivity při depozici tenkých vrstev. Efekt duté katody byl poprvé pozorován v experimentech, kde byly dvě rovinné elektrody orientované proti sobě připojeny společně na záporný potenciál vůči jedné anodě [Little, 1954]. Jestliže je nejprve vzdálenost mezi dvěma katodami dostatečně velká, dojde v tomto uspořádání za vhodných podmínek k zapálení dvou doutnavých výbojů mezi oběma dvojicemi katoda-anoda. Oba výboje hoří v podstatě nezávisle. Pokud budeme ale postupně katody k sobě přibližovat až dojde k překrytí oblastí záporného světla, zaznamenáme prudký nárůst proudové hustoty. Dvě rovinné elektrody jsou přiblížením vedoucím ke geometrii jedné válcové elektrody.

Příčinou narůstající proudové hustoty je několik jevů, které se společně označují jako *efekt duté katody*. Efekt duté katody je ilustrován na obr. 2.3 vlevo. Ionty, neutrální atomy pracovního plynu, metastabilní částice nebo fotony procházející katodovou oblastí se pohybují v těsné blízkosti katody, a existuje tedy vysoká pravděpodobnost srážky s jejím povrchem. To přináší výrazné zvýšení sekundární emise elektronů. Pravděpodobnost dopadu přitom ovlivňuje poměr délky a vnitřního průměru katody charakterizovaný úhlem β a tlak. Zvláště výhodné je

v tomto ohledu proto uspořádání, kdy dutá katoda zároveň slouží jako vstup pracovního plynu, což je případ plazmové trysky. Průběh elektrostatického potenciálu φ uvnitř duté katody lze získat řešením Poissonovy rovnice v jedné dimenzi:

$$\nabla^2 \varphi(r) = [n - n_e(r)] \frac{e}{\varepsilon_0} = \frac{ne}{\varepsilon_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{k_B T_e}\right) \right] \quad (2.5)$$

kde n je koncentrace objemového (kvazineutrálního) plazmatu, n_e elektronová koncentrace a T_e elektronová teplota. Řešení pro různé poloměry válce vzhledem k Debyově délce je zobrazeno na obr. 2.3 vpravo. Z obrázku je patrné, že vrstva prostorového náboje u povrchu katody, na níž je vytvořen napěťový spád, zformuje pro záporně nabitě elektrony potenciálovou nádobu. Pohyb elektronů je směrem ke stěnám bržděn a směrem k ose urychlován. Tato skutečnost umožňuje vznik tzv. *kyvadlových elektronů* (pendulum electrons), které oscilují ve vnitřním prostoru katody ve směru kolmém k její ose. Právě kyvadlové elektrony jsou hlavním důvodem vysoké míry ionizace plazmatu. Ve srovnání s klasickým výbojem s rovinnými elektrodami jsou ve výboji s efektem duté katody zastoupeny také elektrony s podstatně vyššími energiemi. To následně přináší zvýšený výskyt excitovaných metastabilních částic, které dále přispívají k ionizaci plazmatu prostřednictvím Penningovy ionizace.



Obr. 2.3. Schematické znázornění procesů v duté katodě vlevo a řešení jednodimenzionální Poissonovy rovnice pro válcovou geometrii duté katody vpravo, převzato z [Hubička, 2007] a [Niedrist, 2011].

Na principu výboje v duté katodě je založena technika naprašování tenkých vrstev pomocí plazmové trysky. V plazmové trysce dutá katoda zároveň zastává úlohu odprašovaného terče. Částice s vysokou energií, které dopadají na povrch

katody, z něj do plazmatu uvolňují neutrální atomy a ionty. Odprášený materiál z katody potom difunduje směrem k substrátu a na jeho povrchu kondenzuje, čímž dochází k růstu tenké vrstvy. Vzhledem k válcové geometrii vystupuje plazma z trysky v definovaném směru, je zformován tzv. *plazmový kanál*. Díky této vlastnosti je plazmová tryska zvláště vhodná k nanášení tenkých vrstev do přesně stanovených míst na substrátu, zejména u substrátů se složitým tvarem. Důležité uplatnění nachází plazmová tryska také při depozici magnetických materiálů, protože na rozdíl od magnetronu proces depozice není ovlivněn lokálním magnetickým polem. Bylo vyvinuto několik různých konstrukčních variant plazmové trysky [Bárdoš, 1997, 2001, Araújo, 2006]. Kromě nejčastějšího případu, kdy dutá katoda slouží jako vstup pracovního plynu, například existují také konstrukce, u kterých se efekt duté katody uplatňuje v malé dutině uvnitř trysky [Kazemeini, 2000, Vojvodic, 2007, Schrittwieser, 2010]. Základní uspořádání systému s jednou tryskou může být pro potřeby depozice kompozitních materiálů rozšířeno na vícetryskové systémy [Novák, 1997, Hubička, 2008]. Jinou speciální aplikací plazmové trysky je její použití v podmínkách atmosférického tlaku [Chichina, 2005]. Podrobný popis systému nízkotlaké plazmové trysky použité v této práci je uveden v kapitole 3.

2.3. Magnetron

Nejvýznamější techniku iontového naprašování představuje naprašování pomocí magnetronu. Princip magnetronu byl poprvé popsán Penningem [Penning, 1940], ovšem k rozvoji technologie s praktickým dopadem došlo až výrazně později [McLeod, 1977, Waits, 1978]. Magnetronové naprašování přineslo zásadní zdokonalení základního naprašovacího procesu v doutnavém výboji (tzv. diodové naprašování). Schematický řez klasickým planárním magnetronem je zobrazen na obr. 2.4. Katoda, která zároveň plní roli odprašovaného terče, má kruhový tvar. Na její spodní straně jsou rozmístěny permanentní magnety takovým způsobem, že nad povrchem katody vzniká radiální magnetické pole, jehož siločáry procházejí z okraje kruhu do středu. Jako anoda slouží uzemněný kryt magnetronu obklopující katodu ze stran. V oblasti těsně nad terčem, mezi středem a obvodem kruhu, je tedy magnetické pole přibližně rovnoběžné s povrchem katody a elektrické pole je k němu kolmé. Sekundární elektrony vstupující do zkříženého elektrického a magnetického pole

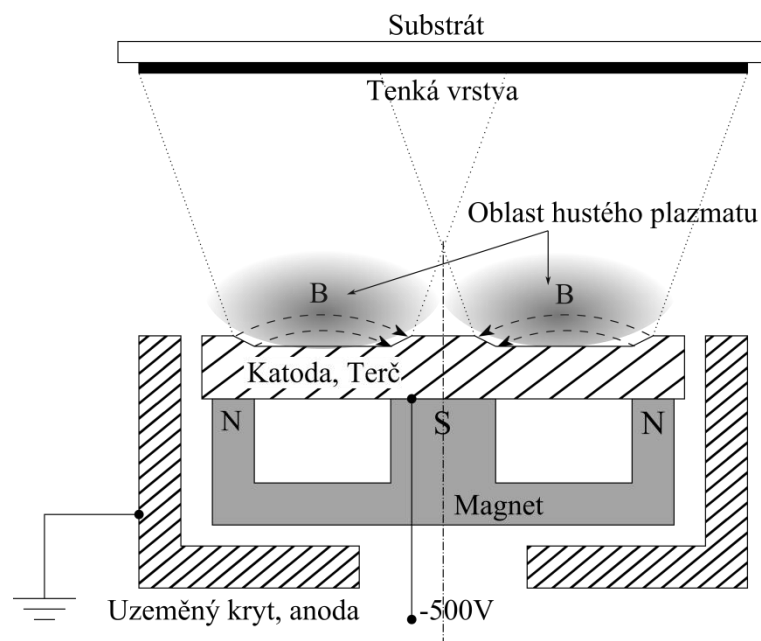
potom vykonávají $E \times B$ drift, tj. ve směru kolmém k oběma polím krouží nad katodou po trajektoriích ve tvaru stočené šroubovice. Tento pohyb je popsán cyklotronní frekvencí ω_c , Larmorovým poloměrem r_L a driftovou rychlostí gyračního středu v_D :

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{|q|B} \quad (2.6)$$

$$\omega_c = \frac{|q|B}{m} \quad (2.7)$$

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (2.8)$$

E označuje intenzitu elektrického pole, B magnetickou indukci a v_{\perp} složku rychlosti částice kolmou k driftové rychlosti. Napětí na katodě u magnetronu typicky dosahuje velikosti okolo $U = 500$ V a magnetické pole má hodnotu v řádu desítek mT. V takových podmínkách činí gyrační poloměr u elektronů několik mm, zatímco pro ionty se pohybuje v řádu metrů. Pohyb iontů tedy magnetické pole v podstatě neovlivňuje. Elektrony vázané nad povrchem katody zásadním způsobem zvyšují pravděpodobnost ionizace při srážce s elektronem. Zvýšená hustota plazmatu v oblasti nad katodou vede ke zvýšení počtu na ni dopadajících iontů, což přináší vyšší rychlost odprašování a s ní spojenou vyšší depoziční rychlost. Navíc vysoká míra ionizace umožňuje hoření magnetronového výboje za nižších tlaků a nižších napětí na katodě.



Obr. 2.4. Princip magnetronu: schematické znázornění řezu planárním magnetronem s permanentním magnetem.

Voltampérová charakteristika magnetronového výboje odpovídá vztahu:

$$I = kU^n \quad (2.9)$$

kde k je konstanta úměrnosti, do jejíž hodnoty se promítá materiál katody, druh a tlak pracovního plynu i geometrie výboje – viz. [Rossnagel, 1987, Ellmer, 2007]. Exponent n vyjadřuje míru zachycení plazmatu nad katodou, nabývá hodnot z intervalu 0 až 10. Při vysokých hodnotách n pracuje magnetron při téměř konstantním napětí a chová se tedy jako zdroj proudu.

Parametrem, který má výrazný vliv na strukturu a vlastnosti rostoucích tenkých vrstev, je tok nabitých částic, zejména kladných iontů na substrát. Přímou cestou ke zvýšení iontového toku je přiložení určitého předpětí na substrát. Toto řešení ale v mnoha případech není vhodné, protože dopadající ionty získávají příliš vysoké energie a ve struktuře vrstvy se objevují defekty. Dosáhnout značných hodnot koncentrace relativně nízkenergetických iontů v místě substrátu lze prostřednictvím modifikace magnetického pole v tzv. nevyvážených (unbalanced) magnetronech [Window, 1986, Savvides, 1986]. Změnou v uspořádání magnetů se některé magnetické siločivky neuzavírají mezi středem a okrajem terče, ale vedou až k substrátu. Podél nich pak pronikají nabitě částice.

V běžných uspořádáních výrazně převažují ionty inertního pracovního plynu nad ionty atomů odprášených z terče. Přitom někdy je třeba dosáhnout ionizace u co největší části materiálu z terče. Primárním důvodem je skutečnost, že tok nabitých částic lze na rozdíl od neutrální snadno kontrolovat. Toho lze využít k řízení depozice do přesně definovaných pozic nebo k usměrnění energie dopadajících částic. Za účelem generování plazmatu s vysokým podílem ionizované složky deponovaného materiálu bylo vyvinuto několik speciálních metod. Jedna skupina těchto metod je založena na přítomnosti sekundárního výboje, který zvyšuje hustotu plazmatu v prostoru mezi terčem a substrátem. Sekundární výboj představuje například induktivně vázaný výboj generovaný cívkou umístěnou u katody [Rossnagel, 1993] nebo mikrovlnný výboj založený na elektron cyklotronové rezonanci [Straňák, 2012]. Jiným způsobem je zvýšení ionizace zvláštní geometrií katody, která vede k dokonalejšímu zachycení elektronů než u klasického magnetronu. Příkladem takové varianty je magnetronový výboj v duté katodě [Klawuhn, 2000]. Zvýšení míry ionizace lze dosáhnout také aplikováním vyšších výkonů, což je případ již zmíněné obzvlášť významné techniky Hipims (High

Impulse Magnetron Sputtering). Zde se jedná o magnetronový výboj probíhající v pulzním režimu o nízké frekvenci a nízké střídě, ovšem při vysokém výkonu dodávaném v průběhu aktivní části periody.

Podrobný popis problematiky magnetronového naprašování lze najít např. v [Kelly, 2000, Ellmer, 2000, 2007], práce [Musil, 2005, Bradley, 2009] se věnují magnetronovému naprašování v pulzním režimu, v [Helmersson, 2006] je podán přehled metod s vysokou mírou ionizace deponovaného materiálu (IPVD).

2.4. Diagnostika plazmatu elektrostatickou Langmuirovou sondou

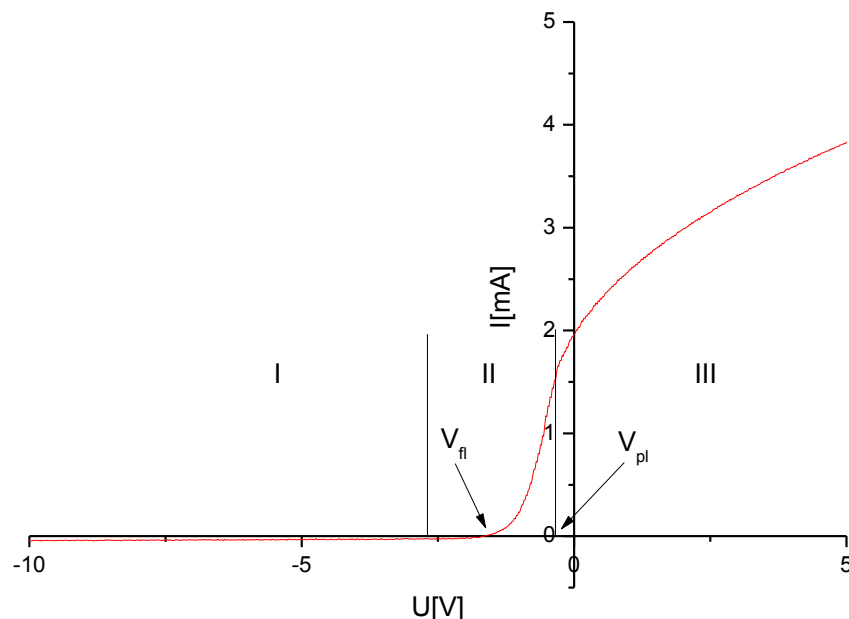
Sondová měření představují základní metodu diagnostiky plazmatu. Ačkoli se vyznačují poměrně nízkou náročností na provedení, lze jejich užitím stanovit hned několik důležitých parametrů plazmatu. Princip metody popsal už ve 20. letech 20. století I. Langmuir [Langmuir, 1926]. Postupně byla metoda výrazně rozvinuta, byla vypracována obsáhlá teorie, která se zabývá interpretací sondových měření v řadě různých podmínek [Pfau, 2007, Chen, 2003, Schrittwieser, 2004]. Rovněž bylo vyvinuto mnoho variant sondy odlišujících se svojí konstrukcí. V některých případech se jedná o sondy, které vycházejí ze základního principu, ale uplatňují se u nich zároveň i další fyzikální efekty – např. emisní sonda nebo Katsumatova sonda. Ve výsledku lze pomocí sondové diagnostiky studovat různé typy plazmatu, včetně velmi specifických, jako je plazma v tokamaku. Níže je stručně uvedena teorie elektrostatické Langmuirovy sondy, která byla použita pro vyhodnocení výsledků měření provedených v rámci této práce, tj. v situaci nízkoteplotního elektropozitivního plazmatu při nízkých tlacích (do velikosti $p = 100$ Pa) a bez přítomnosti magnetického pole.

Diagnostika plazmatu prostřednictvím Langmuirovy sondy spočívá ve vyhodnocení voltampérové charakteristiky obvodu tvořeného dvěma elektrodami umístěným přímo do plazmatu. Jestliže se jedná o dvě samostatné elektrody, jejichž plocha je přibližně stejná, řádově menší než plocha stěn ohraničujících plazma, jde o tzv. dvojsondovou metodu. Častější je ovšem jednosondová metoda, kdy roli jedné elektrody sondového obvodu zastává elektroda výbojky, typicky anoda. V základním provedení může mít sonda tvar kulový, válcový nebo rovinný. Snahou je co nejméně narušit studované plazma samotnou přítomností sondy, proto musí být velikost sondy

co nejmenší. Zmenšením rozměru sondy lze navíc dosáhnout lepšího prostorového rozlišení, pokud daný rozměr není menší než Debyeova délka. Časové rozlišení τ_r je určeno dobou průchodu iontů přes nábojovou vrstvu okolo sondy. Její velikost lze odhadnout podílem Debyeovy délky a rychlosti iontů při vstupu do vrstvy dané Bohmovým kritériem:

$$\tau_r = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 m_i}{n_e e^2}} \quad (2.10)$$

Zmíněné narušení plazmatu představuje hlavní nevýhodu sondových měření. Sonda ze svého okolí odvádí nabitě částice, může se stát i zdrojem nehomogenit v plazmatu. Zkreslení výsledků sondových měření způsobuje sekundární emise a fotoemise elektronů z povrchu sondy. K minimalizování těchto efektů je třeba zvolit vhodný materiál pro výrobu sondy. V případě studia depozičních procesů je komplikací skutečnost, že dochází k růstu tenké vrstvy také na samotné sondě včetně nevodivého zakrytí její neaktivní části. Tím se zvětšuje efektivní plocha sondy a zároveň mění její elektrické vlastnosti. Sondy je proto nezbytné průběžně čistit.



Obr. 2.5. Voltampérová charakteristika válcové sondy. Naměřeno v magnetronovém výboji při tlaku $p = 10$ Pa a výbojovém proudu $I = 100$ mA. Délka sondy $l_p = 3$ mm, průměr $d_p = 45$ μ m.

Ukázka naměřené voltampérové charakteristiky válcové sondy je uvedena na obr. 2.5. Pro voltampérovou charakteristiku se běžně používá označení sondová charakteristika, iontový proud se vynáší jako záporný, elektronový jako kladný. V charakteristice se nacházejí dva význačné body, a sice *plovoucí* (floating)

potenciál V_{fl} a potenciál plazmatu V_{pl} . Plovoucího potenciálu nabývá izolované vodivé těleso umístěné do plazmatu. Elektronový a iontový proud tekoucí na těleso se vyrovnává, v sondové charakteristice je to tedy bod nulového proudu. V charakteristice se potom rozlišují tři oblasti: oblast nasyceného iontového proudu $U_p \ll V_{fl}$, oblast nasyceného elektronového proudu $U_p > V_{pl}$ a přechodová oblast ležící uprostřed. V oblasti nasyceného iontového proudu je potenciál sondy vzhledem k potenciálu plazmatu výrazně záporný, okolo sondy je vytvořena vrstva kladného náboje. Na sondu dopadá pouze iontový proud I_{pi} , elektronový proud I_{pe} je zanedbatelný. Je-li pohyb iontů stínící vrstvou bezsrážkový, iontový proud je dán tokem iontů na hranici vrstvy:

$$I_{pi} = j_{pi} A_s = \frac{1}{4} n_i e \bar{v}_i A_s \quad (2.11)$$

n_i je koncentrace iontů v nenarušeném plazmatu, \bar{v}_i střední hodnota iontové rychlosti a A_s plocha ohraničující vrstvu prostorového náboje. Pro malou tloušťku vrstvy se A_s aproximuje plochou sondy A_p . V přechodové oblasti se se zvyšujícím potenciálem sondy postupně zmenšuje tloušťka stínící vrstvy a tím i bariéra bránící elektronům proniknout na sondu. Část elektronů s dostatečnou energií vytváří elektronový proud na sondu [Kudrna, 1997]:

$$I_{pe}(U_p) = \frac{en_e A_p}{4} \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_{eU_p}^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} (\varepsilon - eU_p) d\varepsilon \quad (2.12)$$

kde $\varepsilon = m_e v_e^2 / 2$ je energie elektronu a $f(\varepsilon)$ elektronová energetická rozdělovací funkce (EEDF) normovaná na jedničku. V elektronovém proudu v přechodové oblasti je tak uložena informace o energetickém rozdělení elektronů. EEDF lze určit pomocí Druyvesteynovy formule [Druyvesteyn, 1930]:

$$f(\varepsilon) = \frac{4}{e^3 n_e A_p} \sqrt{\frac{m_e}{2}} \sqrt{\varepsilon} \frac{d^2 I_{pe}}{dU_p^2} \quad (2.13)$$

Tímto způsobem je možné vyhodnotit EEDF z naměřené charakteristiky numerickým výpočtem druhé derivace. Pro případ maxwellovského rozdělení ze vztahu (2.12) vychází, že druhá derivace elektronového proudu v přechodové oblasti závisí na sondovém napětí exponenciálně, závislost neobsahuje člen $\sqrt{\varepsilon}$. V semilogaritmickém měřítku pak sklon přímky udává elektronovou teplotu T_e . Proto se zavádí elektronová energetická pravděpodobnostní funkce (EPPF) $F(\varepsilon)$

[Godyak, 1992], která lépe vystihuje, do jaké míry se získané rozdělení blíží maxwellovskému:

$$F(\varepsilon) = \frac{f(\varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (2.14)$$

V obecném případě se z rozdělovací funkce vyhodnocuje efektivní elektronová teplota $T_{e,eff}$:

$$T_{e,eff} = \frac{2\langle\varepsilon\rangle}{3k_B} = \frac{2}{3k_B} \frac{\int f(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{\int f(\varepsilon)d\varepsilon} \quad (2.15)$$

Z Druyvesteynovy formule dále přímo vyplývá vztah pro stanovení elektronové koncentrace:

$$n_e = \frac{4}{e^3 A_p} \sqrt{\frac{m_e}{2}} \int \left| \frac{d^2 I_{pe}}{dV_p^2} \right| \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.16)$$

Ve výše uvedených vztazích se počítá s elektronovým proudem na sondu v přechodové oblasti. Ten je třeba získat z celkového proudu v sondové charakteristice odečtením jeho iontové části. Iontový proud lze extrapolovat až do potenciálu plazmatu podle vztahu:

$$I_{pi} = I_{pi0} \left(1 + \left| \frac{e(U_p - V_{pl})}{k_B T_e} \right| \right)^\kappa \quad (2.17)$$

Parametry I_{pi0} a κ se určí z proložení závislosti oblastí nasyceného iontového proudu.

Jakmile překročí potenciál na sondě hodnotu potenciálu plazmatu, mění se silové působení na elektrony z odpudivého na přitažlivé. Pro válcovou sondu je průběh elektronového proudu ve zpomalujícím poli v dobrém přiblížení exponenciální, zatímco v urychlujícím odmocninový (viz. níže pro maxwellovské rozdělení). To znamená, že potenciál plazmatu lze v sondové charakteristice určit jako místo, kde její druhá derivace nabývá nulové hodnoty. Je-li potenciál sondy roven přesně potenciálu plazmatu, stínící nábojová vrstva vymizí. Sondový proud je dán tokem elektronů a iontů v nenarušeném plazmatu:

$$I_p(V_{pl}) = \frac{1}{4} n e A_p (\bar{v}_i - \bar{v}_e) = n e A_p \sqrt{\frac{k_B}{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{T_i}{m_i}} - \sqrt{\frac{T_e}{m_e}} \right) \quad (2.18)$$

Druhá rovnost ve vztahu (2.18) odpovídá případu maxwellovského rozdělení elektronů. Iontový proud v potenciálu plazmatu je kvůli výrazně nižší rychlosti iontů oproti elektronovému proudu zanedbatelný. Vztah (2.18) vede při znalosti

elektronové teploty u maxwellovského plazmatu ke stanovení koncentrace plazmatu. Elektronovou teplotu T_e přitom udává směrnice elektronového proudu v brzděném potenciálu:

$$T_e = \frac{e}{k_B} \left[\frac{d(\ln I_{pe})}{dU_p} \right]^{-1} \quad (2.19)$$

Bližší vztahy pro elektronovou a iontovou složku sondového proudu lze odvodit po zavedení dodatečných předpokladů, které platí pouze v určitých podmínkách. Pro plazma studované v rámci této práce je dobrým přiblížením teorie bezsrážkové tlusté nábojové vrstvy označovaná jako OML (orbital motion limit). Teorie je formulovaná pro podmínky, v nichž je splněna nerovnost $l \gg \lambda_D \gg r_p$, kde l je střední volná dráha, λ_D Debyeova délka a r_p charakteristický rozměr sondy. Dále je předpokládáno maxwellovské rozdělení rychlostí částic. Na základě zákona zachování energie a momentu hybnosti nabitě částice vstupující do oblasti prostorového náboje jsou pro iontový a elektronový proud na válcovou sondu odvozeny následující vztahy. Pro jednoduchost se zavádí bezrozměrný potenciál

$$\eta = \frac{e(U_p - V_{pl})}{k_B T_e}, \text{ rozlišena je situace pro } \eta < 0 \text{ a pro } \eta > 0:$$

$$\eta < 0: \quad I_{pe} = -\frac{1}{4} neA_p \bar{v}_e \exp(-|\eta|) \quad (2.20)$$

$$I_{pi} = \frac{1}{4} neA_p \bar{v}_i \left[\frac{r_s}{r_p} \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{r_p^2 \tau |\eta|}{r_s^2 - r_p^2}} \right) + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{r_s^2 \tau |\eta|}{r_s^2 - r_p^2}} \right] \quad (2.21)$$

$$\eta > 0: \quad I_{pe} = -\frac{1}{4} neA_p \bar{v}_e \left[\frac{r_s}{r_p} \left(1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{r_p^2 \eta}{r_s^2 - r_p^2}} \right) + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{r_s^2 \eta}{r_s^2 - r_p^2}} \right] \quad (2.22)$$

$$I_{pi} = \frac{1}{4} neA_p \bar{v}_i \exp(-\tau \eta) \quad (2.23)$$

r_p vyjadřuje poloměr sondy, r_s poloměr stínící vrstvy a $\tau = T_e/T_i$ je anizotermický parametr plazmatu. Chybová funkce $\operatorname{erf}(x)$ je zde definována vztahem:

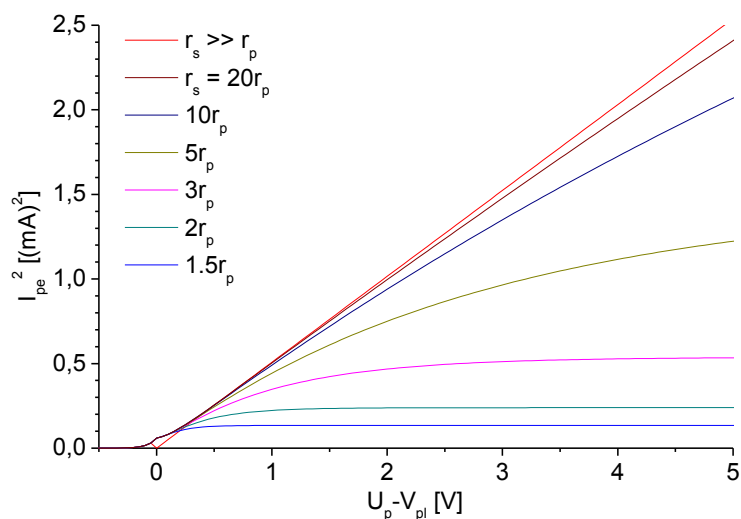
$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (2.24)$$

V brzděném potenciálu má proud příslušné složky exponenciální průběh a není závislý na tloušťce vrstvy. Průběh v urychlujícím potenciálu je popsán komplikovanější závislostí. Při nižších hodnotách potenciálu proud narůstá přibližně

s odmocninou potenciálu, nárůst se ale zpomaluje a proud na sondu se asymptoticky blíží k celkové hodnotě proudu vstupujícího do vrstvy. Při větší tloušťce vrstvy je tato hodnota větší a odmocninová závislost platí v širším intervalu sondových napětí. Pro libovolnou hodnotu potenciálu platí odmocninová závislost v limitě nekonečně tlusté vrstvy. Vztah (2.22) potom přechází do tvaru:

$$I_{pe} = -\frac{1}{4} neA_p \bar{v}_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\eta} \quad (2.25)$$

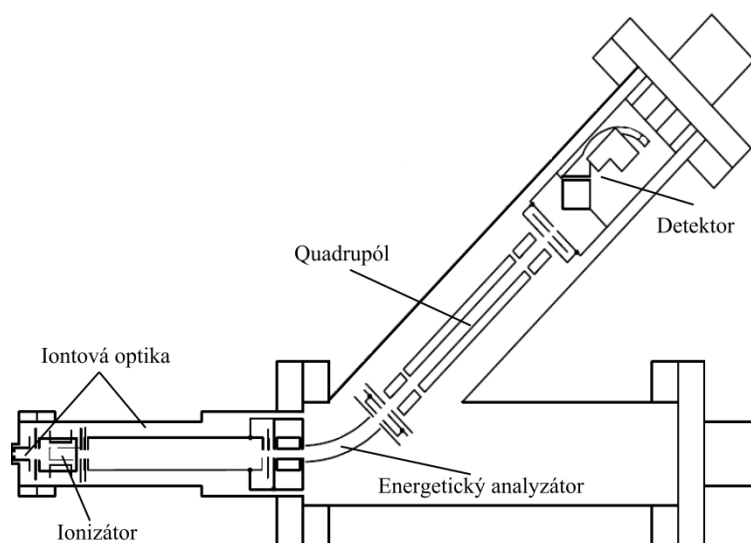
Tento vztah může být v intervalu malých napětí vzhledem k potenciálu plazmatu s výhodou využít k určení elektronové koncentrace. Vyjadřuje totiž přímou úměrnost mezi druhou mocninou elektronového proudu a napětím na sondě. Elektronovou koncentraci lze zjistit po proložení přímky danou závislostí z jejího sklonu. Předností této metody např. oproti metodě podle (2.18) je fakt, že využívá většího počtu bodů v charakteristice a nevyžaduje znalost elektronové teploty. Průběhy I_{pe}^2 podle vztahu (2.22) pro různé tloušťky vrstvy včetně limitního případu (2.25) jsou zakresleny na obr. 2.6.



Obr. 2.6. Průběhy druhé mocniny elektronového proudu na sondu podle přiblížení OML pro různé tloušťky nábojové vrstvy včetně limitního případu nekonečně tlusté vrstvy. Vypočteno pro parametry: $n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 0,15 \text{ eV}$, $r_p = 25 \text{ } \mu\text{m}$, $l_p = 3 \text{ mm}$.

2.5. Hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením

Jedním ze základních parametrů plazmatu je energetické rozdělení iontů. Jeho znalost je v depozičních procesech zvláště důležitá, neboť může mít významný dopad na vlastnosti vznikajících vrstev. Optimální energie pro konkrétní aplikace se značně liší. Vysoké energie jsou v některých případech žádoucí pro vytvoření pevných vazeb, jindy jsou naopak příčinou defektů v krystalické struktuře a cílem je generování plazmatu s nízkoenergetickými ionty. K měření energetického rozdělení iontů existuje více různých metod. Jako nejčastější lze uvést použití analyzátoru s brzdícím polem (*retarding field analyser*), spektrometrii s vyhodnocením doby letu (*time of flight spectrometry*) a spektroskopii s kombinovaným energetickým a hmotnostním analyzátozem. Posledně jmenovaný způsob v podstatě představuje použití hmotnostního spektrometru (typicky kvadrupólu) s předřazeným energetickým filtrem. To umožňuje získat přímou cestou energetické rozdělení na všech hmotách zastoupených v plazmatu. Poprvé byla metoda hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením publikována v [Coburn, 1970].



Obr. 2.7. Schematické znázornění vnitřního uspořádání hmotnostního spektrometru s energetickým rozlišením Hiden EQP 500. Převzato z dokumentace k přístroji.

Hmotnostní spektrometr s energetickým rozlišením se běžně označuje jako plazma monitor. Schematické znázornění vnitřního uspořádání takového zařízení je uvedeno na obr. 2.7. Nákres odpovídá konstrukci přístroje Hiden EQP 500, na kterém byla provedena měření v rámci této práce popsána v kapitole 7. Plazma monitor principiálně sestává z pěti funkčních částí vyznačených na obrázku. Částice, jež projde vstupní aperturou, je fokusována prostřednictvím iontové optiky do

energetického filtru, za ním následuje hmotnostní analyzátor a detektor. Bezprostředně za vstupem je umístěn ionizátor, který představuje žhavené vlákno emitující elektrony o zvolené energii. Plazma monitor proto umožňuje studium nejen kladných a záporných iontů, ale i neutrálů.

Na daném zařízení je energetická filtrace prováděna tzv. válcovým zrcadlovým analyzátozem. Nabité částice zde jsou vedeny prostorem mezi dvěma koaxiálními válcovými plochami, každé na definovaném potenciálu. Elektrické pole způsobuje zakřivení trajektorií částic, výstupem analyzátoru projdou částice, jejichž kinetická energie E_k splňuje podmínku:

$$E_k = E_t = \frac{R}{d} q \Delta V_{EA} \quad (2.26)$$

kde R je poloměr zakřivení uprostřed analyzátoru, d vzdálenost mezi elektrodami, ΔV_{EA} potenciálový rozdíl mezi nimi a q náboj iontu. E_t se označuje jako transmisní energie pro průchod analyzátozem. Standardně zůstává E_t při měření fixní. Mění se hodnota elektrostatického potenciálu na vstupu analyzátoru, kterým jsou přicházející ionty urychleny nebo zpomaleny. Výhodou této varianty je, že propustnost analyzátoru daná transmisní funkcí $T(E_t, E_k)$ je pro všechny detekované energie stejná.

Iontový proud I_D měřený detektorem lze vyjádřit vztahem [Ellmer, 2003]:

$$I_D = - \frac{2\pi q A \delta^2 (E_t) E_t^2}{m^2 \Gamma} f_v(\mathbf{r}_a, E_t, \pi) \quad (2.27)$$

m označuje hmotnost iontů, A plochu vstupní štěrbině, δ sběrný úhel a $\Gamma = \Delta E_t / E_t$ energetické rozlišení analyzátoru. f_v je rychlostní rozdělovací funkce. Rychlostní rozdělovací funkce podle definice v kinetické teorii určuje hustotu částic v šesti-rozměrném fázovém prostoru. K popisu rychlostní části fázového prostoru lze s výhodou zvolit sférický souřadný systém orientovaný tak, že směr $\theta = 0$ je dán normálou ke vstupní štěrbině ve směru ven z analyzátoru a azimutální úhel φ vyjadřuje rotaci kolem této normály. Protože vzhledem k radiální symetrii nemusí být závislost na φ uvažována, byla f_v v rovnici (2.27) přes tuto souřadnici přeintegrována (odtud faktor 2π). $f_v(\mathbf{r}_a, E_t, \pi)$ v (2.27) představuje hodnotu rychlostní rozdělovací funkce na vstupu do energetického analyzátoru, který se nachází v bodě \mathbf{r}_a na potenciálu V_a , a pro rychlost částic s velikostí odpovídající transmisní energii E_t a směrem $\theta = \pi$. Nicméně cílem je získat rozdělovací funkci ve vnějším prostoru

plazma monitoru. Pokud neuvažujeme srážky, představuje f_v řešení Vlasovovy rovnice. Pro libovolné řešení Vlasovovy rovnice platí, že může být vyjádřeno jako funkce integrálů pohybu. Z této vlastnosti vyplývá, že f_v lze v (2.27) nahradit funkcí f_v' , která explicitně nezávisí na prostorové souřadnici \mathbf{r} , ale na celkové energii iontu:

$$f_v(\mathbf{r}_a, E_t, \pi) = f_v'(E_t + qV_a, \pi) \quad (2.28)$$

Tímto způsobem je určena dopředná rychlostní rozdělovací funkce v každém bodě podél iontové trajektorie jako funkce kinetické energie. Kinetická energie je dána rozdílem celkové a potenciální energie v daném bodě. Výše uvedené prakticky znamená, že iontový proud měřený plazma monitorem odpovídá iontové rychlostní rozdělovací funkci ve směru normály ke vstupní štěrbíně. Přitom tato rozdělovací funkce může být v obecném případě stanovena v místě vstupní štěrbiny spektrometru, kam ionty dopadají. Vstupní štěrbina je typicky připojena na záporný potenciál, v důsledku čehož se v jejím okolí vytváří stínící nábojová vrstva a předvrstva (presheath) oddělující ji od nenarušeného plazmatu. Zejména v předvrstvě dochází k velkému množství srážek, které energetické rozdělení iontů výrazně mění a informaci o rozdělení v nenarušeném plazmatu tak v podstatě nelze získat.

Za předpokladu, že je rozdělení izotropní, je možné zjištěnou rychlostní rozdělovací funkcí popsat celý rychlostní prostor. Jednoduchá transformace (integrace přes úhlové souřadnice a substituce velikosti rychlosti kinetickou energií) potom vede k vyjádření energetické rozdělovací funkce iontů:

$$f_E(\mathbf{r}, E_k) = 4\pi \left(\frac{2E_k}{m^3} \right)^{1/2} f_v \left(\mathbf{r}, \left(\frac{2E_k}{m} \right)^{1/2} \right) \quad (2.29)$$

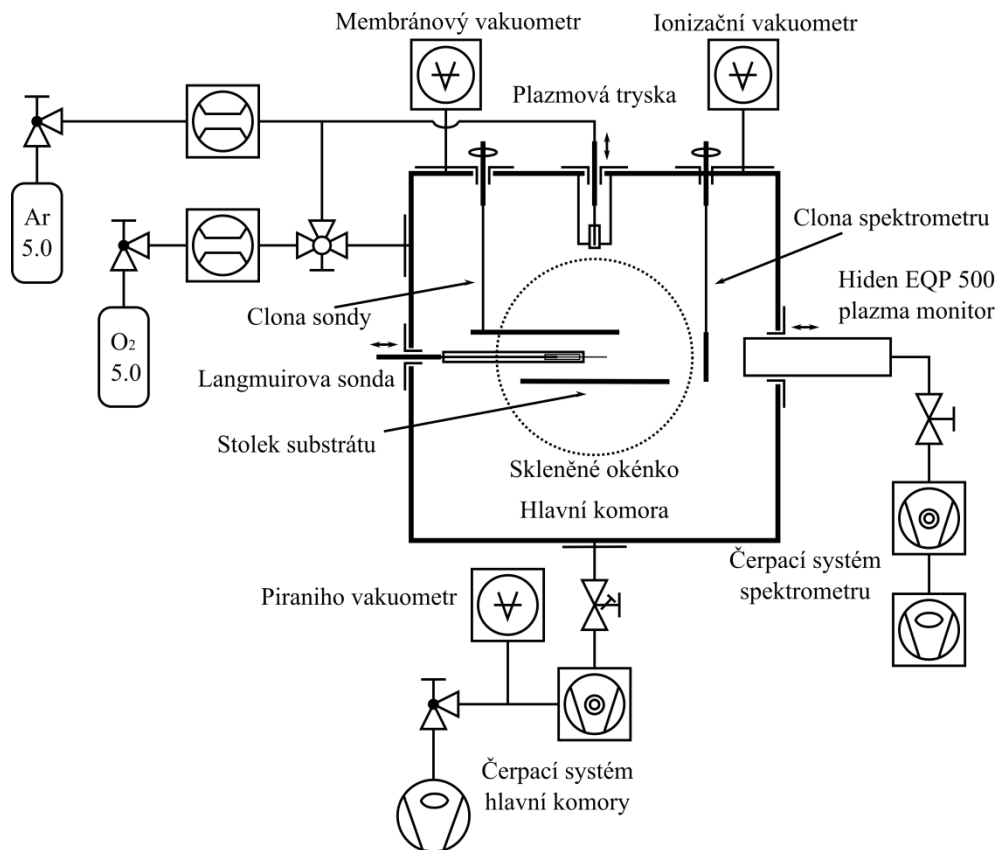
Ačkoli tedy měřený průběh iontového signálu v závislosti na hodnotě vstupního potenciálu energetického filtru V_a nelze přímo ztotožnit s precizně definovanou energetickou rozdělovací funkcí, v literatuře se pro zjednodušení standardně používá označení iontové energetické rozdělení nebo energetický profil. Stejně označení je používáno i v této práci.

3. Experimentální systém

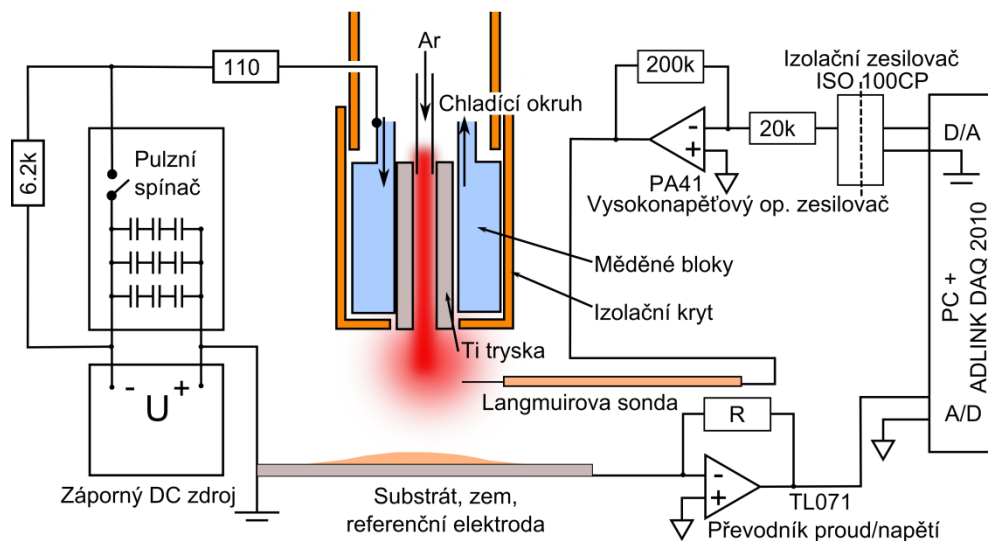
Experimentální měření popisovaná v této práci byla uskutečněna v laboratoři nízkoteplotního plazmatu na Katedře fyziky povrchů a plazmatu, MFF UK v Praze. V této kapitole je uvedena charakteristika systému, na němž měření probíhala. Jedná se o systém nízkotlaké plazmové trysky pro depozici tenkých vrstev, ke kterému byl později připojen rovněž planární magnetron. Diagnostika plazmatu byla realizována prostřednictvím elektrostatické Langmuirovy sondy a hmotového spektrometru s energetickým rozlišením. Je popsáno provedení příslušných měření a jim odpovídající experimentální uspořádání. Důležitým prvkem byl elektronický spínací obvod umožňující pulzní buzení výboje, proto je rovněž podrobněji přiblížena jeho konstrukce. Pro planární magnetron, jehož uspořádání a konstrukce byly standardní, zde bližší popis podán není. Základní údaje týkající se použitého magnetronu jsou uvedeny přímo v kapitole 7 společně s výsledky měření.

3.1. Systém nízkotlaké plazmové trysky

Vakuové schéma experimentálního systému je zachyceno na obr. 3.1. Celý systém byl vyroben z nerezů a zkonstruován pro UHV podmínky. Jeho základem je válcová nádoba hlavní komory o průměru $d = 30$ cm a výšce $h = 30$ cm. Osa válce je orientována ve vertikálním směru. Hlavní komora během experimentální přípravy tenkých vrstev zastávala úlohu plazma-chemického reaktoru, a je proto dále označována také jako reaktor. Čerpání bylo zajišťováno bezolejovým čerpacím systémem složeným z primární pístové vývěvy a turbomolekulární vývěvy. Daná turbomolekulární vývěva dosahovala čerpací rychlosti pro argon $S = 500$ l/s. Mezní tlak systému se pohyboval v řádu 10^{-6} Pa. Aparatura byla opatřena několika vakuometry. Ke sledování tlaku na vstupu primární vývěvy sloužil Piranicho vakuometr. Pracovní tlak v hlavní komoře byl měřen membránovým vakuometrem (Pfeiffer Vacuum CMR 263). Ke hlavní komoře byl rovněž připojen kombinovaný vakuometr (Pfeiffer Vacuum PBR 260) měřící v rozsahu tlaků $p = 10^{-8} - 10^5$ Pa, který sestával z Piranicho vakuometru a ionizačního vakuometru. Tento vakuometr byl primárně určen k měření mezního tlaku.



Obr. 3.1. Vakuové schéma experimentálního systému. V obrázku jsou zakresleny základní funkční součásti systému včetně jejich připojení k aparatuře.



Obr. 3.2. Schematické znázornění plazmové trysky (barevně uprostřed), zapojení elektrického obvodu pro pulzní buzení tryskového výboje (vlevo) a elektronického obvodu pro měření s elektrostatickou Langmuirovou sondou (vpravo).

Svisle shora byla do hlavní komory vedena plazmová tryska. Připojení trysky k vakuové nádobě bylo realizováno přes lineární posuv, což umožňovalo pohyb trysky podél vlastní osy v rámci intervalu o délce $l = 10$ cm. Tryska je schematicky znázorněna a barevně vyznačena na obr. 3.2. V principu je tvořena nerezovou trubičkou o průměru $d = 6$ mm ústící do titanového terče, měděnými bloky zajišťujícími chlazení a keramickým krytem. Titanový terč má rovněž tvar trubičky, její rozměry činí: vnější průměr $d_{OUT} = 8$ mm, vnitřní průměr $d_{IN} = 5$ mm a délka $l = 37$ mm. Čistota titanu použitého na výrobu terče byla 99,995 %. Právě titanový terč zaujímá roli duté katody, ve vnitřním prostoru probíhá výboj v duté katodě a dochází k odprašování materiálu ze stěn, který může být následně deponován na povrch substrátu. Poněvadž prakticky veškerý výkon dodávaný ze zdroje byl disipován uvnitř katody, bylo nezbytné katodu chladit. Z toho důvodu byl titanový terč obklopen měděnými bloky, kterými protékala voda. Mezi bloky a terčem nebyl umístěn žádný izolační prvek, a tedy protékající voda byla na stejném potenciálu jako katoda. Takové řešení bylo možné s ohledem na nízkou vodivost běžné vody z vodovodního potrubí. Vysoké napětí ze zdroje bylo na katodu přiváděno přes stabilizační odpor (o velikosti $R = 25 \Omega$ nebo $R = 110 \Omega$). Použitý stejnosměrný zdroj Advanced Energy MDX 500 s uzemněným kladným pólem poskytoval maximální hodnoty napětí, proudu a výkonu, $U_{max} = 1,2$ kV, $I_{max} = 500$ mA a $P_{max} = 500$ W. Nerezová nádoba reaktorové komory byla uzemněná a zastávala tak funkci anody. Přitom nejbližší s ní vodivě spojený objekt představoval nerezový stolek substrátu. Výška stolku pod osou byla nastavitelná, stolek a ústí trysky se teoreticky mohly dotýkat.

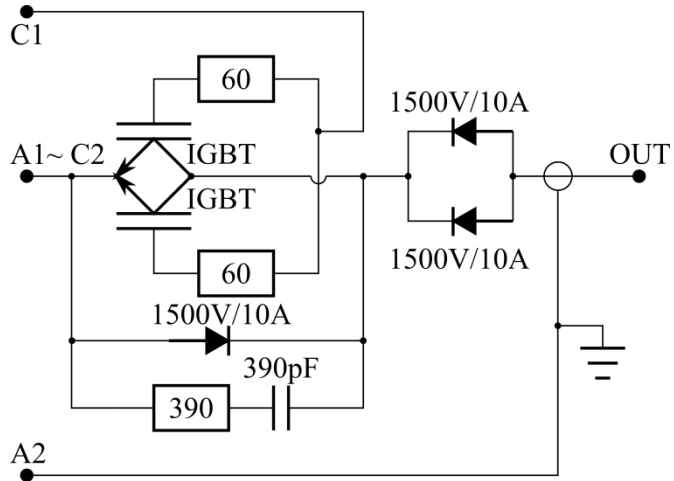
3.2. Generování vysokonapěťových pulzů

Pro dosažení pulzního režimu výboje bylo třeba přivést na katodu vysoké napětí s pulzním průběhem. Mezi katodu a stejnosměrný zdroj vysokého napětí byl proto zapojen spínací obvod napěťových pulzů. Tento obvod byl zkonstruován přímo v laboratoři na základě návrhu Dr. Zdeňka Hubičky z Fyzikálního ústavu AV ČR. Elektronické schéma obvodu je po částech zakresleno na obrázcích obr. 3.3 - obr. 3.6. Prvkem v obvodu, který spíná vysoké napětí, je dvojice paralelně zapojených IGBT tranzistorů BUP 314 – viz. obr. 3.3. Technologie IGBT umožňuje

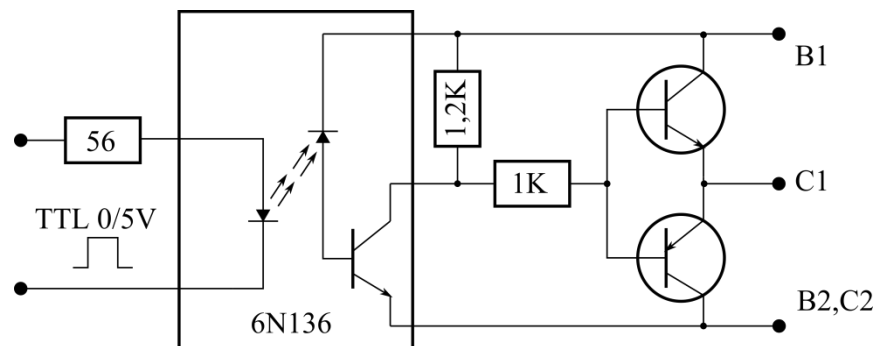
velmi rychlé spínání v širokém rozsahu výkonů. IGBT tranzistory v principu představují bipolární výkonové tranzistory řízené unipolárním hradlem. Hradlo je izolované tenkou oxidovou vrstvou, na kolektorové straně tranzistoru se nachází PN přechod. Použité součástky jsou dimenzovány na maximální hodnoty napětí, proudu a výkonu $U_{max} = 1,2 \text{ kV}$, $I_{max} = 52 \text{ A}$ a $P_{max} = 300 \text{ W}$. Spínací napětí mezi řídicí elektrodou (gate) a emitorem je $U = 15 \text{ V}$. Toto napětí je přiváděno z budicího obvodu zachyceného na obr. 3.4 (v upravené konstrukci spínače byl budicí obvod nahrazen optimalizovaným budičem IGBT tranzistorů IR4427). K budicímu obvodu se připojuje vstupní signál, který řídí pulzování spínače. Tento signál je přiveden z externího funkčního generátoru vytvářejícího impulzní průběh napětí odpovídající úrovní TTL o zvolené frekvenci a střídě. Přitom konstrukce obvodu je taková, že nízká úroveň na vstupu $U = 0 \text{ V}$ způsobí sepnutý stav a vysoká úroveň $U = 5 \text{ V}$ způsobí vypnutý stav. Z důvodu galvanického oddělení vstupního signálu je na vstupu budicího obvodu zařazen optočlen (6N136, průrazné napětí $U_p = 5 \text{ kV}$). Vzhledem k vysokému spínanému napětí musí být napájecí napětí budicího obvodu plovoucí. Proto je součástí spínače zdroj stejnosměrného stabilizovaného napětí $U = 15 \text{ V}$ tvořený transformátorem a stabilizačním obvodem – viz. schéma na obr. 3.5.

Náboj uvolňovaný během pulzů je dodáván z baterie 3×3 vysokonapět'ových elektrolytických kondenzátorů. Jednotlivé kondenzátory mají kapacitu $C = 500 \mu\text{F}$ a mohou být připojeny k napětí do výše $U = 500 \text{ V}$. V daném upořádání, kde jsou zapojeny vždy tři kondenzátory v sérii, tak lze přivést na vstup spínače maximální napětí $U = 1,5 \text{ kV}$. Rovnoměrné rozložení napětí na kondenzátorech zajišťují paralelně připojené rezistory o velikosti $R = 3 \text{ M}\Omega$. Rezistory zároveň slouží k odvedení zbytkového náboje z kondenzátorů po vypnutí přístroje. K nabíjení kondenzátorů byl použit již zmíněný zdroj stejnosměrného napětí Advanced Energy MDX 500. Aby nemohlo dojít k přepólování, jsou do obvodu zařazeny dvě ochranné diody s průrazným napětím $U_p = 1500 \text{ V}$. Baterie kondenzátorů včetně vstupního filtru je zakreslena ve schématu na obr. 3.6.

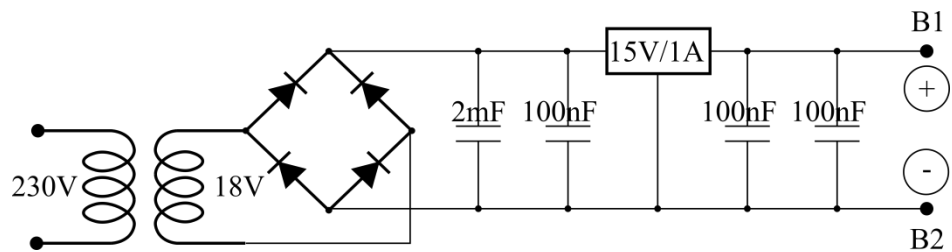
Pomocí výše popsaného spínače byly generovány napět'ové pulzy o velmi dobré kvalitě. Délka náběžné i úběžné hrany dosahovala řádu stovek ns, což bylo s ohledem na používané frekvence zcela postačující. Pulzní průběhy napětí na katodě při probíhající výboji jsou zobrazeny a diskutovány v kapitolách 6 a 7.2.



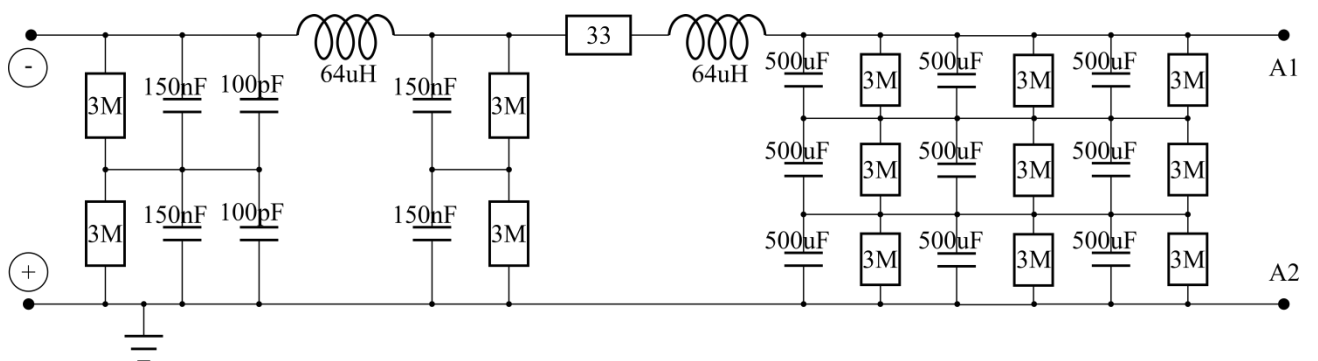
Obr. 3.3. Část obvodu zajišťující spínání vysokonapětových pulzů.



Obr. 3.4. Budicí obvod pro spínací IGBT tranzistory řízený externím TTL signálem.



Obr. 3.5. Zdroj stabilizovaného stejnosměrného napětí 15 V pro spínací IGBT tranzistory.

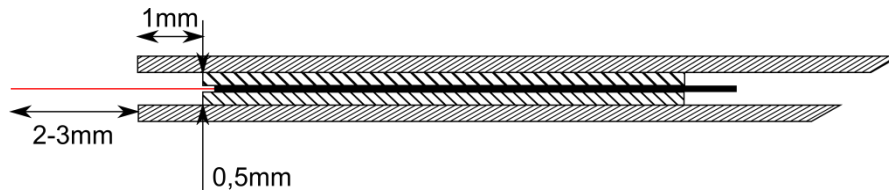


Obr. 3.6. Baterie vysokonapětových kondenzátorů s předřazeným filtrem – vstupní část spínacího obvodu napájená ze zdroje stejnosměrného napětí.

3.3. Měření s elektrostatickou Langmuirovou sondou

Ke studiu parametrů plazmatu generovaného v tryskovém výboji byla použita válcová elektrostatická Langmuirova sonda. Provedení sondy schematicky znázorňuje obr. 3.7. Koncovou část sondy, která byla vystavena do plazmatu a na níž tekli sondový proud, představovalo tenké přímé wolframové vlákno o průměru $d = 45 \mu\text{m}$. Wolfram je vhodný materiál pro výrobu Langmuirovy sondy s ohledem na vysokou teplotu tání, vysokou výstupní práci, odolnost vůči dopadu iontů a poměrně nízkou tendenci k oxidaci při běžných teplotách. Délka koncové části sondy se pohybovala v rozmezí $l = 2\text{-}3 \text{ mm}$. Za touto částí bylo vlákno vyvedeno do dvojice krycích keramických trubiček a napojeno na měděnou trubičku, přes kterou byl dále přenášen signál ze sondy do měřicího obvodu. Vnější průměr keramických trubiček činil $d_1 = 1 \text{ mm}$ a $d_2 = 0,5 \text{ mm}$. Důležitým prvkem v konstrukci sondy bylo vzájemné uspořádání keramických trubiček, kdy vnitřní trubička byla zasunuta do vnější tak, že přesah činil asi 1 mm . Tímto způsobem bylo zamezeno kontaktu vlákna s vnější trubičkou, na které v důsledku probíhajícího naprašování v tryskovém výboji rychle vznikala elektricky vodivá tenká vrstva. Pokud by kontakt mezi vláknem a vnější trubičkou existoval, výrazně by se zvyšovala efektivní plocha sondy, což by znehodnotilo měření. Koncová část sondy byla během měření průběžně čištěna ohřevem elektronovým proudem po připojení ke kladnému potenciálu ($U = 50\text{-}90 \text{ V}$, procházející proud byl zdrojem omezen na hodnotu několika mA, aby nedošlo ke spálení sondy).

Sonda byla připojena k boční stěně válcové nádoby hlavní komory systému uprostřed její výšky. Byla orientována horizontálně, tedy kolmo k ose plazmové trysky. Připojení k aparatuře bylo provedeno prostřednictvím lineární pohyblivé průchodky s posuvem o délce 150 mm . Sonda se proto mohla pohybovat v horizontálním směru od osy trysky až téměř ke stěnám, což dovoľovalo provádět měření radiálních průběhů parametrů plazmatu. Pohyb sondy byl automatizován pomocí krokového motorku připojeného k řídicí jednotce Microcon CD40x s integrovaným mikrokontrolerem a výkonovým zesilovačem s pulzní regulací. Krokový motorek byl ovládán programově z PC přes sériové rozhraní, což umožňovalo pohodlné, přesné a rychlé nastavení polohy sondy.

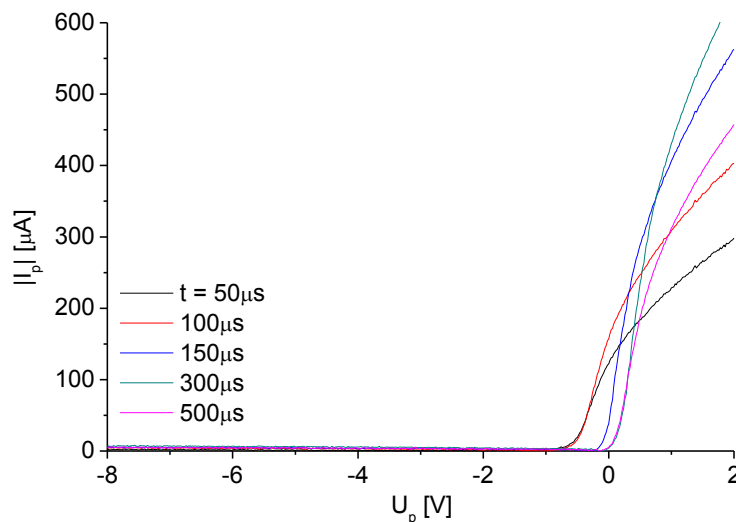


Obr. 3.7. Schematické znázornění konstrukce elektrostatické Langmuirovy sondy. Červeně je vyznačeno wolframové vlákno o průměru $d = 45 \mu\text{m}$.

Elektronický obvod, prostřednictvím něhož byla prováděna sondová měření, je schematicky znázorněn na obr. 3.2 vpravo. Snahou bylo dosáhnout v sondovém signálu co nejmenší míry šumu. Z toho důvodu byla sonda napájena z elektrochemického zdroje napětí. Daný zdroj byl sestaven jako baterie deseti olověných akumulátorů, každý o napětí 12 V a kapacitě 1,3 Ah. Jednalo se tedy o plovoucí zdroj, který poskytoval napětí na sondě v intervalu $U_p = \pm 60 \text{ V}$. Měření byla řízena z PC vybaveného měřicí kartou Adlink DAQ 2010. Na této kartě je integrován D/A převodník s rozlišením 12 bitů a rychlostí 1 MS/s a A/D převodník s rozlišením 14 bitů a rychlostí převodu 2 MS/s. Vstupní napěťový rozsah u A/D převodníku i výstupní u D/A převodníku byl nastaven na hodnotu $\pm 10 \text{ V}$. Napětí generované měřicí kartou bylo zesíleno na hodnotu požadovanou na sondě vysokonapěťovým operačním zesilovačem. K měření sondového proudu sloužil v obvodu převodník proud-napětí tvořený operačním zesilovačem TL071 optimalizovaným pro nízkou úroveň šumu. Přepínačem bylo možné měnit velikost odporu ve zpětné vazbě zesilovače a nastavovat tak pracovní rozsah, tj. proud, při kterém zesilovač dosahoval saturace. Minimální rozsah činil $I_{p,min} = 100 \mu\text{A}$, maximální $I_{p,max} = 20 \text{ mA}$. V daném uspořádání nemohla být země měřicí elektroniky vodivě propojena s uzemněním aparatury, tj. s anodou (oba vstupy převodníku proud-napětí by potom byly na stejném potenciálu). Proto byl výstup D/A převodníku měřicí karty opticky oddělen izolačním zesilovačem. U vstupu A/D převodníku bylo využito skutečnosti, že je diferenciální, tzn. lze na něj přivést napětí vzhledem ke zvolené referenci. (Stejně oddělení izolačním zesilovačem jako u výstupu měřicí karty by zde nebylo možné z důvodu frekvenčního omezení izolačního zesilovače. Toto omezení by nedovolilo dosáhnout dostatečného časového rozlišení u měření v pulzním režimu – viz níže.)

Na daném měřicím systému bylo vhodné provádět měření takovým způsobem, že pro každé napětí, které bylo postupně nastavováno na sondě, byl zaznamenáván časový průběh proudu. Doba, kterou jedno měření proudu v čase

trvalo, byla určena zvoleným počtem bodů a vzorkovací frekvencí. V případě kontinuálního stejnosměrného režimu byl takto vždy opakovaně mnohokrát změřen jeden bod voltampérové charakteristiky a následně vypočtena střední hodnota. Při pulzním režimu byla měření synchronizována se začátkem napěťového pulzu na katodě. V rámci jednoho měření proudu v čase byly získány body odpovídající charakteristikám v různých časech během periody pulzního buzení (měření probíhalo současně pro všechny tyto charakteristiky). Maximální rychlost A/D převodníku 2 MS/s znamenala časové rozlišení 0,5 μ s. Počet bodů byl většinou volen tak, aby měření pokryla celou periodu. Pro potlačení šumu byla jednotlivá měření časových průběhů proudu vždy několikrát opakována. Ukázka časového vývoje sondových charakteristik je uvedena na obr. 3.8.



Obr. 3.8. Příklad vývoje sondové charakteristiky v tryskovém výboji buzeném pulzním napětím o frekvenci $f = 1$ kHz a střídě $S = 10$ % pro několik vybraných časů od začátku pulzu na katodě.

Z výše uvedeného vyplývá, měřeními bylo dosaženo velikého množství sondových charakteristik, a tedy nebylo možné vyhodnocovat samostatně z každé získané charakteristiky jednotlivé parametry plazmatu. K vyhodnocení charakteristik byl proto vytvořen vlastní software, pomocí něhož byly charakteristiky zpracovávány automaticky. Z pulzních měření byly pro jednotlivé veličiny přímo vyhodnocovány jejich časové průběhy. Program určoval parametry plazmatu na základě vztahů uvedených v kapitole 2.4. Správnost vyhodnocení mohla být souběžně s probíhajícím zpracováním kontrolována. V hlavním okně programu byly totiž během zpracování v několika grafech zobrazovány vybrané kroky vyhodnocení, bylo tak možné průběžně

sledovat např. odchylku u provedených proložení v příslušných oblastech sondových charakteristik.

3.4. Plazma monitor

Hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením byla prováděna přístrojem Hiden EQP 500. Tímto zařízením lze studovat kladné a záporné ionty i neutrální částice přítomné v plazmatu až do hmoty 510 atomových hmotnostních jednotek a energie až 100 eV. Princip plazma monitoru byl již popsán v kapitole 2.5 společně s interpretací výsledků měření. Plazma monitor byl připojen k boční stěně válcové nádoby reaktoru, sonda spektrometru (vstupní část umístěná uvnitř reaktoru) byla orientována v horizontálním směru. Připojení bylo provedeno přes lineární posuv, díky čemuž bylo možné měnit polohu sondy v rámci intervalu od středu reaktorové nádoby až k její vnitřní stěně. V daném uspořádání byla sonda spektrometru nasměrována přímo proti magnetronu, tj. ležela na společné ose s kruhovým terčem magnetronu. Osa trysky byla k této ose kolmá, protínala ji ve středu reaktoru.

Čelo spektrometru se vstupní štěrbinou je izolováno a plní zároveň funkci extrakční elektrody. Přivedením napětí na něj jsou nabitě částice v plazmatu v závislosti na polaritě směrem do spektrometru přitahovány nebo odpuzovány, čímž je možné ladit velikost detekovaného signálu. Při studiu depozičních procesů tato možnost odpovídá přivedení předpětí na substrát. Napětí na elektrodách iontové optiky uvnitř spektrometru jsou vztažena ke společné zemi (kterou představovala kostra aparatury), nikoli k potenciálu extrakční elektrody. Potenciálový rozdíl, jímž projde částice před vstupem do energetického filtru, tedy na potenciálu na vstupu spektrometru nezávisí. Platí, že na nulové energii je detekován iont, který vzniká v plazmatu na nulovém potenciálu s nulovou kinetickou energií a neprodělá žádnou srážku. V provedených měřeních bylo extrakční napětí na vstupu spektrometru standardně nastaveno na hodnotu $U_0 = -0,1$ V vůči uzemnění, tedy směrem do spektrometru byly přitahovány kladné ionty. Průměr štěrbiny činil $d = 50$ μm , tato hodnota odpovídala pracovním tlakům v reaktoru v řádu jednotek až desítek Pa.

Šířka intervalu energií částic, které projdou energetickým filtrem, je dána geometrií filtru a v menší míře také nastavením potenciálového rozdílu mezi jeho válcovými elektrodami. Geometrické parametry udávající přesnost určení energie jsou průměr vstupní apertury filtru, délka filtru, poloměr zakřivení elektrod a úhel, jež zaujímají. V případě použitého přístroje z konstrukce vyplývalo energetické rozlišení $\Delta E = 1,2$ eV. S ohledem na velikost energií zjištěných ve studovaných podmínkách jde o poměrně vysokou hodnotu.

Spektroskopická měření bylo možné provádět s časovým rozlišením. Průběh měření je v takovém případě řízen externím TTL signálem. Sběr dat je zahájen s určeným zpožděním od náběžné nebo úběžné hrany řídicího signálu a probíhá po zvolený časový interval. U periodických signálů je měření opakováno, aby byla snížena míra šumu. Volí se celkový čas, po který má být v dané části periody zaznamenáván signál na detektoru. Měření potom probíhá příslušný počet period. V sekvenci lze postupně zvyšovat zpoždění začátku měření a tím získat časový průběh v rámci celé periody. Změřený časový vývoj ovšem odpovídá situaci v místě detektoru. Pro získání časového vývoje na vstupu spektrometru je třeba zohlednit dobu letu částic jeho vnitřním prostorem. Doba letu spektrometrem t_{FS} závisí na hmotnosti iontu, jeho počáteční kinetické energii a průběhu potenciálu určeného iontovou optikou. Lze ji přibližně vyjádřit jako součet časů průchodu jednotlivými funkčními částmi spektrometru (viz. obr. 2.7) pomocí následujícího vztahu:

$$t_{FS} = s_{ext} \sqrt{\frac{2m}{e}} \left(\frac{1}{\sqrt{V_p - V_{ext} - V_0} + \sqrt{V_{ax}}} \right) + s_{en} \sqrt{\frac{m}{2eV_{ax}}} + s_m \sqrt{\frac{m}{2eV_{te}}} + s_d \sqrt{\frac{2m}{V_{dyn}}} \quad (3.1)$$

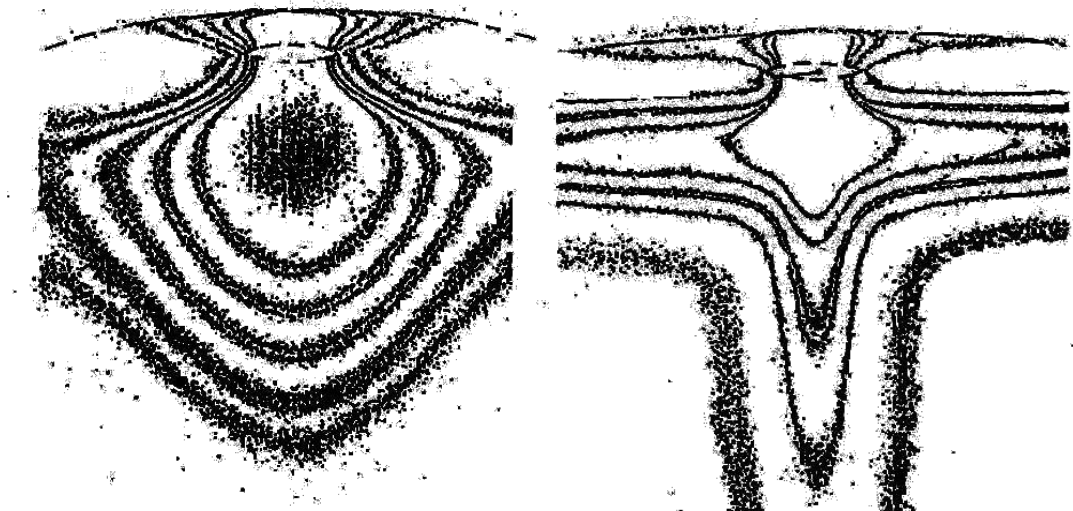
s_{ext} , s_{en} , s_m a s_d označují po řadě délku iontové trajektorie v extraktoru (vstupní driftová trubice s iontovou optikou), energetickém filtru, kvadrupólu a detektoru. V_{ext} , V_{ax} , V_{te} , V_{dyn} a V_0 jsou potenciál extraktoru, potenciál řídicí elektrody v driftové trubici, potenciálový rozdíl napříč kvadrupólem, potenciál na první dynodě detektoru a referenční potenciál (země). Vztah vychází ze zjednodušujícího předpokladu, že iont vzniká na potenciálu V_p s nulovou kinetickou energií.

4. Měření rychlosti proudění plazmatu a neutrálního plynu v systému nízkotlaké plazmové trysky

Hlavní předností systému nízkotlaké plazmové trysky z hlediska přípravy tenkých vrstev je skutečnost, že umožňuje provádět depozici lokálně, do přesně definovaných pozic. Tato vlastnost vychází přímo z geometrie. Plyn vstupuje do systému tryskou, jeho proud je orientován jedním směrem, tedy v podstatě je zformován určitý kanál, který se s ohledem na experimentální podmínky vlivem procesů v plazmachemickém reaktoru postupně rozpadá. Systém nízkotlaké plazmové trysky se proto uplatňuje zejména při nanášení tenkých vrstev na substráty s komplikovanými tvary, např. do vnitřních stěn, dutin, apod. Na druhé straně směrová preference působí potíže se škálovatelností depozičního procesu, tj. v případě deponování větších ploch se typicky nedosahuje ideálně rovnoměrné tloušťky vrstvy (zde se používají vícetryskové systémy, – viz. např. [Chichina, 2005]). Proudění z trysky a jeho závislost na nastavení experimentálních podmínek tedy představuje základní charakteristiku systému, která výrazným způsobem ovlivňuje chování plazmatu generovaného v katodě i celý depoziční proces. Hlavními parametry určujícími proudění z trysky jsou geometrie trysky, tok pracovního plynu a teplota a tlak v trysce i v objemu reaktoru. Z uvedeného vyplývá, že znalost proudění je důležitá také při porovnávání výsledků z různých konstrukčních variant systému plazmové trysky.

V práci [Tichý, 1994] bylo prezentováno měření zabývající se zformováním plazmového kanálu prostřednictvím digitálního zpracování fotografií výboje. Byl popsán vývoj plazmového kanálu vystupujícího z trysky o vnitřním průměru 4 mm v závislosti na průtoku pracovního plynu a tlaku v aparatuře (pouze pro vysoké průtoky v řádu jednotek $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, nebyla rozlišena závislost na průtoku a na tlaku). Obr. 4.1 zachycuje pozorovaný tvar plazmového kanálu ve dvou případech. Bylo ukázáno, že při nižších průtocích pracovního plynu má proudění z trysky difúzní charakter. S narůstajícím průtokem se ale postupně více uplatňuje konvekční proudění, nejprve ve větších vzdálenostech od ústí trysky. Při vysokých průtocích nad $1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ byl již plazmový kanál plně zformován. Přímé měření rychlosti toku neutrálního plynu z trysky bylo provedeno v práci [Bárdoš, 1990]. Měření bylo

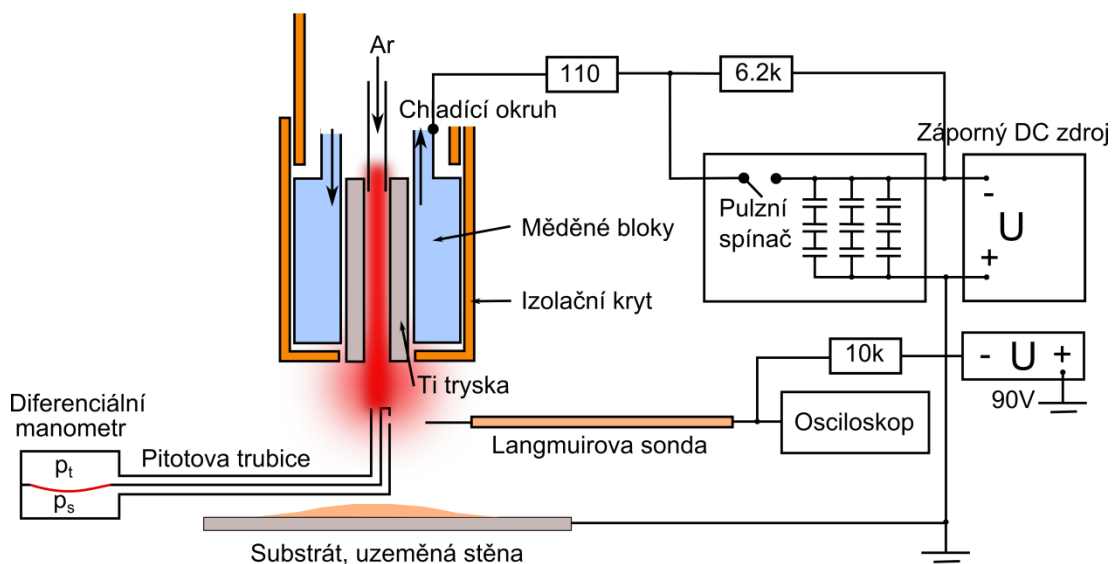
realizováno pomocí statické Pitotovy trubice, tzv. Prandtlovy sondy. Byly získány radiální profily rychlosti v několika vzdálenostech od trysky i pro několik různých průměrů trysky. Tvar profilů odpovídá gaussovskému průběhu, v nejbližším okolí trysky je parabolický. Ve zvolených podmínkách dosahovalo proudění nadzvukových rychlostí blížících se až k hodnotám Machova čísla $M = 2$. Délka oblasti, ve které nabývalo proudění nadzvukového charakteru, několikrát přesahovala teoretickou hodnotu pro laminární režim. Z toho vyplývá, že proudění není čistě laminární. Při proudění z trysek malých průměrů ($d = 2\text{mm}$) se vyskytovaly rázové vlny. Bylo také provedeno porovnání situace, při zapnutém a vypnutém výboji. V probíhající výboji byly naměřeny mírně nižší hodnoty rychlosti proudění, což bylo vysvětleno ohříváním plynu. Obě výše uvedené práce byly uskutečněny v podmínkách vysokých průtoků pracovního plynu v řádu jednotek $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ a relativně vysokých tlaků. Některé další výsledky týkající se proudění v systému plazmové trysky byly dosaženy prostřednictvím počítačových modelů – viz. např. [Selezneva, 2001]. Experimentální studium interakce plazmového kanálu se substrátem u systému nízkotlaké plazmové trysky buzené RF polem bylo publikováno v [Šícha, 1996].



Obr. 4.1. Vývoj plazmového kanálu u ústí trysky při zvyšování průtoku pracovního plynu Φ a tlaku p v aparatuře. Obr. nalevo: $\Phi = 0,3 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, $p = 30 \text{ Pa}$, obr. napravo: $\Phi = 1,2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, $p = 70 \text{ Pa}$. Převzato z [Tichý, 1994].

Cílem zde uvedených měření bylo popsat proudění v daném systému nízkotlaké plazmové trysky jako jeho základní charakteristiku. Snahou bylo rozvést dříve publikované výsledky a zaměřit se zejména na experimentální podmínky nejčastěji používané během přípravy tenkých vrstev. Jedná se o oblast průtoků

menších než $\Phi = 100 \text{ sccm}$ ($0,169 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$) a tlaků v řádu jednotek až desítek Pa. Studium rychlosti proudění z trysky bylo provedeno dvěma nezávislými metodami. První metoda spočívala v měření iontového toku na elektrostatickou Langmuirovu sondu připojenou na záporný potenciál v pulzním režimu buzení tryskového výboje. Šlo tedy o měření rychlosti toku plazmatu v probíhající výboji. Druhou metodu představovalo užití statické Pitotovy trubice. Pitotovou trubicí je z principu určována rychlost proudění neutrálního plynu. Provedená měření byla proto realizována v podmínkách bez výboje. Důvodem k měření při vypnutém výboji byla i skutečnost, že přítomnost uzemněné nerezové trubice v okolí trysky v hořícím výboji by hoření výboje narušila. To je diskutováno ještě níže. V situaci bez výboje také na trubicí nedocházelo k nežádoucí depozici odprášeného materiálu. Schéma uspořádání experimentu s Langmuirovou sondou a Pitotovou trubicí je znázorněno na obr. 4.2.



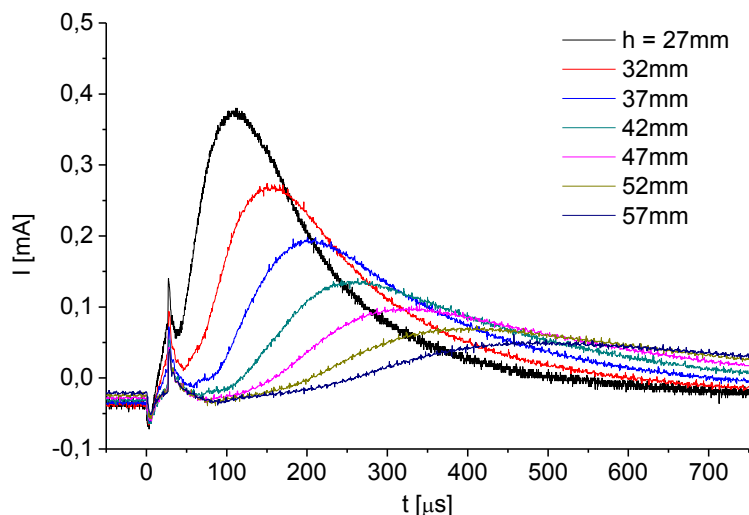
Obr. 4.2. Schéma experimentálního uspořádání pro měření rychlosti proudění plazmatu a neutrálního plynu v systému nízkotlaké plazmové trysky pomocí Langmuirovy sondy a Pitotovy trubice včetně obvodu pro pulzní buzení výboje.

4.1. Měření iontového toku na sondu v pulzním režimu

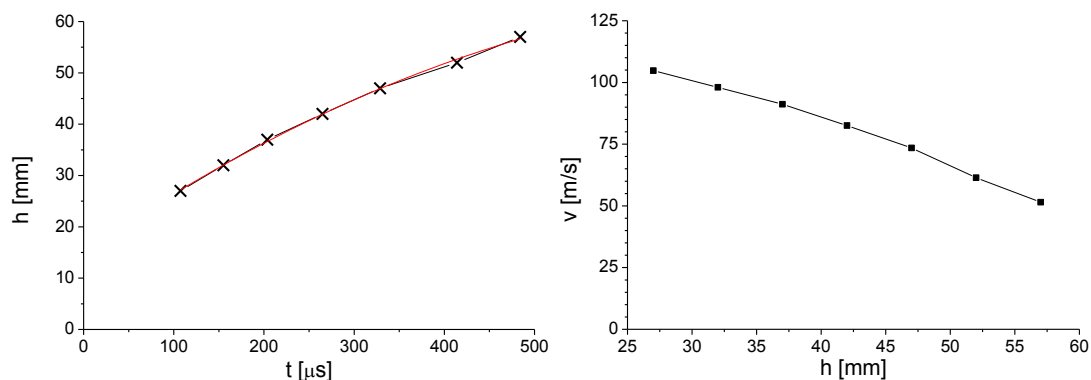
Pulzní režim tryskového výboje může být s výhodou využit k měření rychlosti toku plazmatu uvnitř reaktoru. Měření bylo založeno na následující úvaze. K ionizaci neutrálního plynu dochází téměř výhradně ve vnitřním objemu trysky

během aktivní části periody pulzního buzení výboje. Jestliže vně trysky není přítomno elektrické pole, je pohyb iontů i neutrálů po opuštění trysky ovlivňován pouze vzájemnými srážkami a difúzí. Oba efekty vedou ke zpomalování pohybu částic podél osy trysky. Kladné ionty mohou být detekovány elektrostatickou Lagmuirovou sondou připojenou na záporný potenciál. Každý napěťový pulz na katodě způsobí s určitým zpožděním proudový impuls na sondě. Pokud je měření časového průběhu proudu na sondě synchronizováno s pulzním buzením tryskového výboje, lze čas detekce impulsu na sondě považovat za dobu letu iontů od ústí trysky k sondě. Průběh rychlosti je potom možné získat jako časovou derivaci uražené dráhy po provedení více měření v různých vzdálenostech od trysky.

Uvedený postup je přímočarý v případě, kdy sondou zaznamenáváme dostatečně výrazné a především krátké a ostré pulzy (vzhledem k periodě buzení výboje). Ve skutečnosti však pulzy ideální tvar nemají. Typicky proud na sondě prudce narůstá, dosáhne maxima a pozvolna zaniká. S přibývajícím vzdáleností od ústí trysky je maximum čím dál tím méně zřetelné, což je zřejmě způsobeno srážkami a difúzním rozpadem plazmatu. Do průběhu pulzu se také promítají přechodové jevy související s úběžnou hranou napětí na katodě. Prakticky bylo třeba zvolit co nejnižší opakovací frekvenci a střidu, při níž byl výboj stabilní. Přitom nebylo žádoucí výrazně zvyšovat napětí na katodě, aby byly zachovány podmínky, ve kterých má být výboj studován. S ohledem na tyto skutečnosti byly zvoleny následující parametry výboje: napětí na katodě $U = 500$ V, budicí frekvence $f = 400$ Hz, střida $S = 1$ % (délka aktivní části periody $T_p = 25$ μ s). V měřeních, kdy nebyla explicitně studována závislost na průtoku plynu, byla nastavena hodnota $\Phi_{Ar} = 30$ sccm. Střední hodnota iontového proudu za daných podmínek byla přibližně $I = 75$ mA. Průběh iontového proudu ukazuje obr. 4.3. Jednotlivé křivky v grafu odpovídají různým vzdálenostem sondy od ústí trysky. Polohy maxim v grafu na obr. 4.3 lze považovat za nejpravděpodobnější doby letu iontů od trysky na sondu. Po odečtení těchto hodnot byla zkonstruována závislost dráhy uražené ionty na čase, jejíž derivací je již hledaný rychlostní průběh. Derivace nebyla počítána přímo z naměřených dat, hodnoty byly nejprve proloženy polynomem druhého stupně. Zpracování dat znázorňuje obr. 4.4. Z něj je patrné, že parabolická závislost odpovídající rovnoměrně zpomalenému pohybu je skutečně dobrou aproximací.



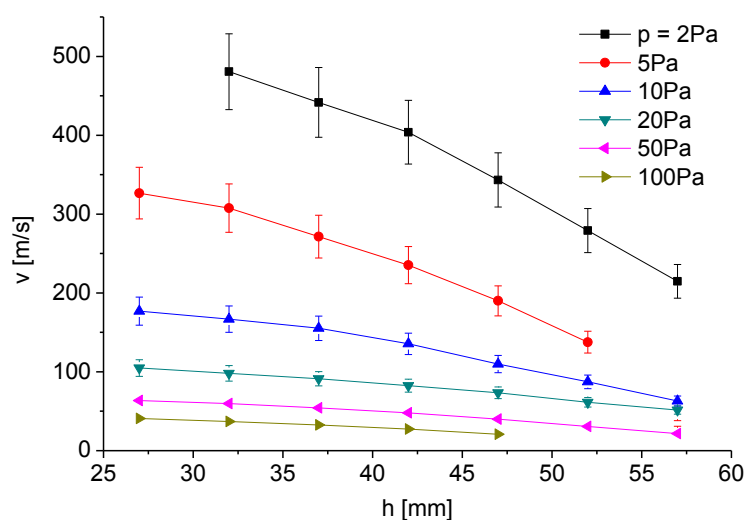
Obr. 4.3. Typický průběh iontového proudu na sondu v čase při postupné změně polohy sondy v ose trysky. Souřadnice h udává svislou vzdálenost od ústí trysky. Parametry výboje: $p = 20$ Pa, $\Phi = 30$ sccm, $U = 500$ V, $f = 400$ Hz, $S = 1$ %.



Obr. 4.4. Zpracování naměřených časových průběhů proudu na sondu z obr. 4.3. Dráha iontů v čase byla proložena parabolou – vlevo, rychlost byla potom spočtena jako časová derivace a vynesena proti výšce sondy pod tryskou - vpravo.

Pro měření byla použita válcová Langmuirova sonda s wolframovým vláknem o tloušťce $50\ \mu\text{m}$ a délce $3\ \text{mm}$. Sonda byla připojena ke zdroji záporného napětí o velikosti $-90\ \text{V}$ přes rezistor s odporem $10\ \text{k}\Omega$. Poloha sondy byla fixována v ose trysky, změny vzájemné vzdálenosti mezi sondou a tryskou bylo dosahováno svislým posuvem trysky (viz. popis aparatury v kapitole 3.3). Z konstrukčních důvodů nebylo možné přiblížit sondu k trysce na méně než $h = 27\ \text{mm}$. Měření bylo prováděno do maximální vzdálenosti $h = 60\ \text{mm}$. Pro větší vzdálenosti už docházelo k příliš velkému rozmazání impulzů detekovaných na sondě a výše popsaná interpretace měření by zde byla problematická.

Získané průběhy rychlostí v ose trysky pro různé tlaky jsou zobrazeny na obr. 4.5. Graf odpovídá průtoku argonu $\Phi_{Ar} = 30$ sccm, při kterém vykazuje tryskový výboj stabilní chování, a v experimentech s plazmovou tryskou byl volen nejčastěji. U jednotlivých bodů je vyznačena chyba odhadnutá ve výši 10 %. Hlavní zdroj chyby představuje provedená aproximace dráhy iontů v čase polynomem druhého stupně. Z grafu je patrné, že rychlost proudění podél osy trysky monotónně klesá a je výrazně ovlivněna tlakem v aparatuře. Zatímco při tlacích v řádu několika desítek Pa nepřesahuje rychlost proudění hodnotu 100 m/s, při tlacích v řádu jednotek Pa nabývá hodnot několikrát vyšších. Nejvyšší rychlosti se vyskytují nejbliže k ústí trysky. Za nízkých tlaků dochází k velké absolutní změně rychlosti v rámci měřeného intervalu vzdáleností od trysky, např. pro $p = 2$ Pa: klesne mezi $h = 32$ mm a $h = 57$ mm o $\Delta v > 250$ m/s. V měřeném oboru tlaků a vzdáleností od trysky má pokles rychlosti se vzdáleností přibližně odmocninový charakter. To odpovídá použitému přiblížení rovnoměrně zpomaleného pohybu.

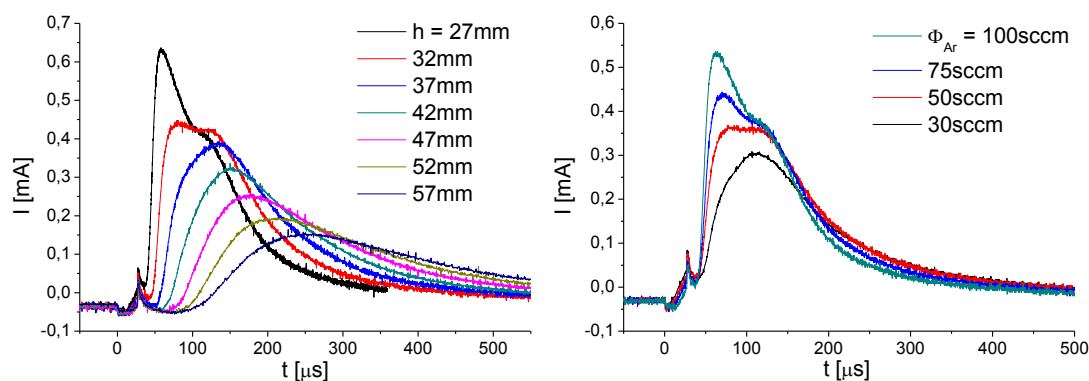


Obr. 4.5. Průběh rychlosti proudění plazmatu v ose trysky pro různé hodnoty tlaku pracovního plynu v aparatuře získaný z měření iontového toku. Parametry výboje: $\Phi_{Ar} = 30$ sccm, $U = 500$ V, $f = 400$ Hz, $S = 1$ %.

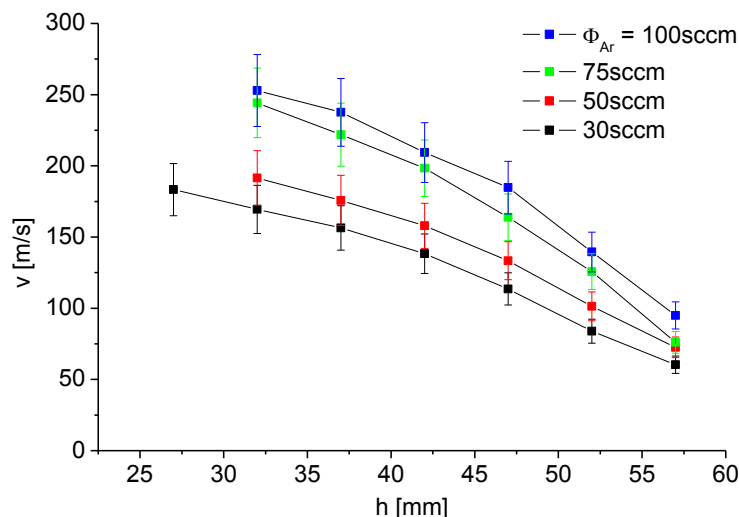
Dále byla studována závislost proudění plazmatu na zvyšujícím se průtoku pracovního plynu. Zde byl pozorován zajímavý efekt v časových průbězích iontového proudu na sondu. Při určitém nastavení parametrů výboje se v malých vzdálenostech od ústí trysky u těchto průběhů vyskytovala dvě maxima, tedy v podstatě docházelo ke dvěma časově posunutým náběhům iontového proudu – viz. obr. 4.6. Přitom relativní intenzita náběhů se výrazně měnila v závislosti na

parametrech výboje. Ve většině případů bylo maximum méně výrazného náběhu skryto uvnitř toho výraznějšího. Náběh, který nastával v čase dříve, se vyskytoval při vyšších průtocích a nízkých tlacích. Popsané chování ukazuje na přítomnost dvou skupin iontů. Při vyšších průtocích a nižších tlacích pravděpodobně existuje v plazmovém kanálu pod tryskou skupina iontů s vyšší rychlostí vykonávající více usměrněný pohyb. Tyto ionty mezi ústím trysky a místem měření neprodělávají srážky, které by jejich pohyb výrazněji ovlivnily. Metoda měření se svou přesností neumožňovala rozlišit obě skupiny iontů a porovnat jejich rychlosti v podmínkách, kdy byl patrný výskyt obou skupin současně. Důvodem byla skutečnost, že interval vzdáleností od trysky, v němž mohla být měření prováděna, byl příliš krátký na to, aby byl dosažen dostatečný počet bodů pro obě skupiny. Měření proto byla vyhodnocována jen v případech, kdy signál od jedné skupiny iontů výrazně převyšoval signál druhé skupiny (ne jako situace na obr. 4.6). Obr. 4.7 zachycuje rychlostní průběhy pro různé průtoky při tlaku $p = 10$ Pa, které odpovídají pouze pomalejší skupině iontů. První náběh v iontovém proudu zde nebyl v žádném ze zobrazených bodů detekován. Naopak na obr. 4.8 je zachycen rychlostní průběh plazmatu v ose trysky pro tlak $p = 3$ Pa a průtok $\Phi_{Ar} = 100$ sccm, kdy došlo k rychlejšímu náběhu ve všech měřených vzdálenostech.

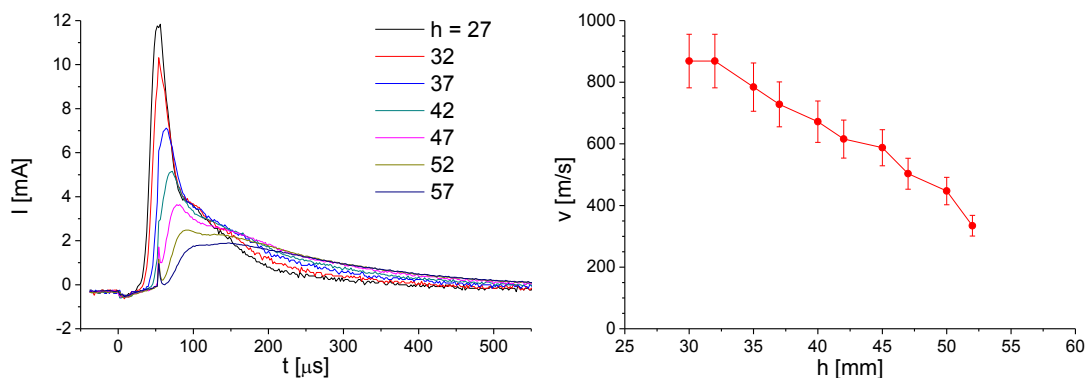
Uvedené výsledky zřejmě prokazují monotónní růst rychlosti iontů s průtokem pracovního plynu. Při konstantním tlaku se ale jedná jen o pozvolný nárůst. Změna pracovního tlaku se na velikosti rychlosti iontů projeví podstatně výrazněji než změna průtoku.



Obr. 4.6. Časový průběh iontového proudu na sondu při vyšších průtocích pracovního plynu. Vlevo situace při $p = 10$ Pa a $\Phi_{Ar} = 100$ sccm pro různé pozice sondy pod tryskou, vpravo vývoj s postupně rostoucím průtokem v nejmenší nastavitelné vzdálenosti od ústí trysky $h = 27$ mm při tlaku $p = 10$ Pa.



Obr. 4.7. Průběh rychlosti toku plazmatu v ose trysky při různých průtocích pracovního plynu. $p = 10$ Pa. Ve všech uvedených bodech byl pozorován pouze pomalejší náběh iontového proudu.



Obr. 4.8. Časové průběhy iontového proudu na sondu v ose trysky při $p = 3$ Pa a $\Phi_{Ar} = 100$ sccm (vlevo) s vyhodnocením rychlosti proudění plazmatu v ose (vpravo). Za těchto podmínek byl ve všech místech měření pozorován rychlejší náběh iontového proudu – viz. text.

4.2. Měření rychlosti proudění neutrálního plynu Pitotovou trubicí

Statická Pitotova trubice (nazývaná rovněž Prandtlova sonda) představuje standardní nástroj pro měření rychlosti proudění plynu [Zhang, 2006]. Jestliže umístíme proti proudu plynu trubicí, která je na opačném konci uzavřená, proudění plynu je uvnitř trubice přerušeno a tlak uvnitř je dán součtem tlaku v okolí trubice a tlaku způsobeného dynamickou silou plynu. Tlak plynu v okolí trubice je označován jako statický tlak p_S , tlak vyvolaný proudem plynu jako dynamický tlak p_D a jejich součet jako celkový tlak p_T . Proudění je popsáno Bernoulliho rovnicí. V případě laminárního režimu proudění a nízkých rychlostí může být celkový tlak vyjádřen jednoduchým vztahem:

$$p_T = p_S + \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (4.1)$$

kde ρ je hustota plynu a v jeho rychlost. Pro stanovení rychlosti proudění tak stačí znát rozdíl mezi celkovým a statickým tlakem. Při měření větších rychlostí, dosahujících hodnot okolo rychlosti zvuku, je třeba použít přiblížení pro adiabatické, izoentropické proudění ideálního plynu. V tomto přiblížení lze vyjádřit celkový tlak následovně:

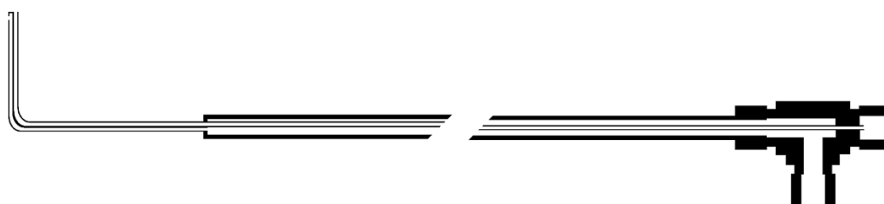
$$p_T = p_S \left(1 + \frac{(\kappa - 1)v^2 \rho}{2\kappa p_S} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} = p_S \left(1 + \frac{(\kappa - 1)}{2} M^2 \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (4.2)$$

kde $\kappa = c_p/c_v$ je poměr specifických tepel daného plynu označovaný jako adiabatický exponent. Pro argon je při teplotě $T = 300$ K $\kappa = 1,67$. Ve vztahu (4.2) je zavedeno Machovo číslo $M = v/v_a$, jenž udává rychlost v v násobcích rychlosti zvuku v_a . Pro rychlost zvuku platí:

$$v_a = \sqrt{\frac{\kappa p_S}{\rho}} = \sqrt{\kappa R T} \quad (4.3)$$

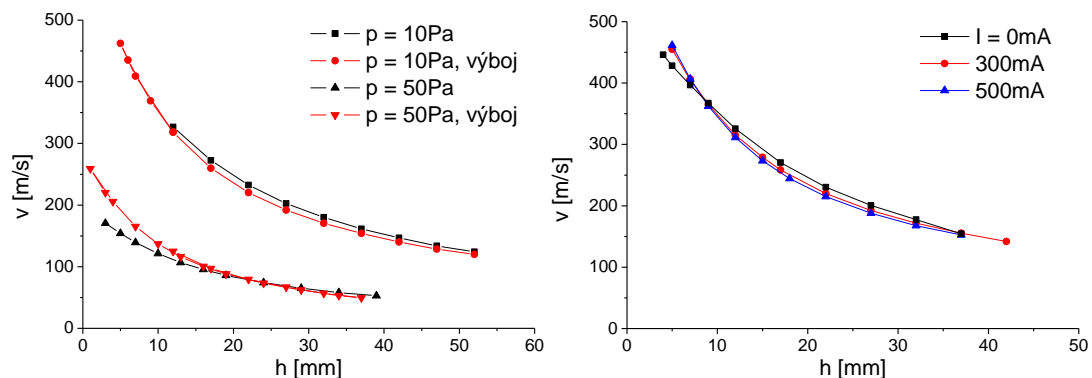
Statická Pitotova trubice je obvykle konstruována jako dvě koaxiálně vedené trubice s mírně odlišným průměrem. Vnitřní trubice je na konci orientovaném proti směru toku plynu otevřená a na opačném konci uzavřená, vnější trubice je naopak na straně vstupujícího plynu uzavřená, ale v boční stěně má otvory. Ve vnitřní trubici je tak možné měřit celkový tlak a ve vnější statický tlak, případně prostřednictvím diferenciálního manometru přímo rozdíl obou tlaků. Detailnější popis provedení Pitotovy trubice lze najít např. v [Klopfenstein, 1998]. Pro níže uvedené měření rychlosti proudění z plazmové trysky byla vyrobena Pitotova trubice podle vlastního návrhu tak, aby co nejlépe vyhovovala použití v aparatuře. Nákres trubice je znázorněn na obr. 4.9. Pitotova trubice byla realizována dvojicí nerezových trubiček vedených vedle sebe. Vzhledem ke vnějšímu průměru trubiček 1,2 mm bylo zajištěno plně postačující prostorové rozlišení. Tyto dvě trubičky byly zavedeny do 6 mm široké nerezové trubičky, přičemž jedna z nich procházela skrz a na opačném konci opět vystupovala ven a druhá byla na vnější trubičku napojena. Vstupní část Pitotovy trubice o délce 35 mm byla zahnuta kolmo ke zbytku trubice, jehož délka činila 450 mm. Vnější nerezová trubička byla přešetěna a prostřednictvím šroubení Swagelok® s teflonovým těsněním připojena k přírubě aparatury. Toto provedení umožňovalo pohyb trubice při udržení vakua v aparatuře v řádu 10^{-4} Pa. Tělo trubice

bylo připojeno k aparatuře v horizontálním směru, v rovině symetrie válcové nádoby, vstup trubice byl orientován svisle, stejně jako plazmová tryska. Vertikální vzdálenost mezi ústím trysky a vstupem trubice mohla být plynule nastavována pohybem trysky. Prakticky mohla být proměřena oblast pod tryskou, od ústí trysky v radiálním i axiálním směru. K měření rozdílu tlaků v trubičkách byl použit diferenciální manometr s přesností 0,13 Pa (0,5 % rozsahu 0,2 Torr). Statický tlak byl měřen kapacitním manometrem pro sledování tlaku v hlavní komoře aparatury. Chyba určení rychlosti při měření s Pitotovou trubicí nepřesáhla 1 %, v grafech níže je její velikost srovnatelná s velikostí použitých symbolů, a není proto explicitně vyznačena.



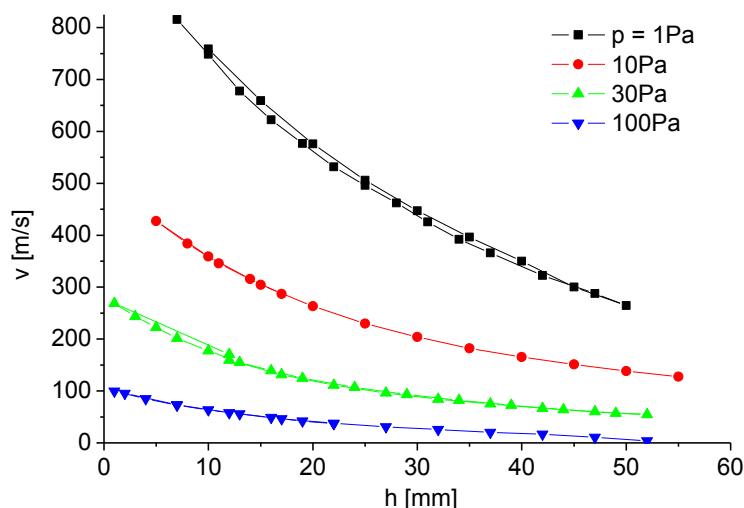
Obr. 4.9. Nákres konstrukce Pitotovy trubice.

Již bylo uvedeno, že studium proudění z trysky pomocí Pitotovy trubice bylo provedeno v podmínkách bez výboje. Nicméně předem bylo uskutečněno i několik měření v hořícím výboji, která ukazují, jakým způsobem se přítomnost výboje do hledané rychlosti neutrálního plynu promítá. Srovnání dosažených rychlostí při vypnutém a zapnutém kontinuálním stejnosměrném výboji je zachyceno na obr. 4.10. V levé části obrázku jsou porovnány hodnoty rychlostí při dvou různých tlacích, napravo je zobrazen výsledek měření v podmínkách bez výboje společně s výsledky z měření ve výboji o dvou zvolených výbojových proudech. Určité rozdíly v rychlostech byly zjištěny pouze v blízkém okolí ústí trysky za vyšších tlaků, což je situace, kdy se přítomnost Pitotovy trubice na chování výboje nejvíce projeví. Při zapnutém výboji totiž trubice, jako nejbližší vodivé těleso v okolí trysky, částečně zastávala roli anody a odváděla výbojový proud. To vede ke zvýšení teploty v blízkosti ústí trysky. V takové situaci již dostatečně dobře neplatí vztah (4.2) a získané hodnoty rychlosti jsou zkresleny. Z praktického hlediska měla navíc význam skutečnost, že provedením měření při vypnutém výboji nebyla Pitotova trubice vystavena naprašování materiálu z trysky. S ohledem na malý průměr použitých trubiček by v opačném případě docházelo ke snižování jejich vakuové vodivosti a bylo by problematické měřit na výstupu tlak.

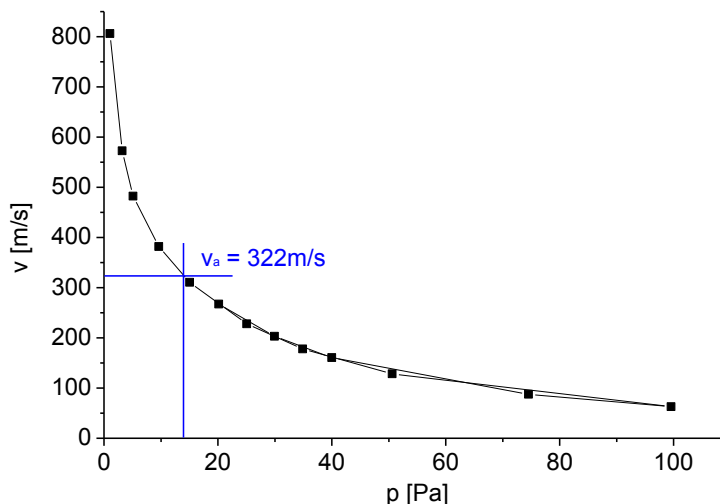


Obr. 4.10. Srovnání výsledků měření s Pitotovou trubicí při vypnutém a zapnutém výboji. Vlevo situace pro dva různé tlaky a výbojový proud $I = 300$ mA, vpravo porovnání situace bez výboje s výbojem o dvou různých proudech při tlaku $p = 10$ Pa. $\Phi_{Ar} = 30$ sccm.

Pozornost byla zaměřena především na rychlostní průběhy v ose trysky. Obr. 4.11 zachycuje výsledky měření pro čtyři vybrané pracovní tlaky, které zhruba pokrývají celou oblast typicky používaných tlaků v systému nízkotlaké plazmové trysky. Graf ukazuje monotónní pokles rychlosti proudění podél osy směrem od trysky. Čím dále od ústí, tím je pokles rychlosti mírnější. Přiblížení rovnoměrně zpomaleného pohybu, které bylo provedeno u měření iontového proudu na sondu ve vzdálenostech od trysky větších než $h = 27$ mm, pro blízké okolí trysky neplatí. Toto pozorování lze vysvětlit opět skutečností, že proudění je v blízkém okolí trysky více usměrněné. Pravděpodobnost srážky částic, vedoucí ke snížení rychlosti, je zde menší.



Obr. 4.11. Průběh rychlosti proudění neutrálního plynu v ose trysky určený Pitotovou trubicí pro čtyři vybrané tlaky. $\Phi_{Ar} = 30$ sccm.



Obr. 4.12. Závislost rychlosti proudění plynu z trysky na tlaku v bodě umístěném 7 mm od ústí trysky v její ose. $\Phi_{Ar} = 30$ sccm. V grafu je vyznačen tlak, při kterém dochází k přechodu mezi podzvukovým a nadzvukovým režimem proudění.

Pro nízké tlaky v řádu jednotek Pa byly zjištěny vysoké rychlosti proudění přesahující hodnotu rychlosti zvuku. Ta činí pro argon za pokojové teploty 322 m/s. Při tlaku $p = 1$ Pa vykazovalo proudění nadzvukový charakter až do vzdálenosti $h = 40$ mm, naopak při tlaku vyšším než $p = 20$ Pa již bylo proudění i těsně za ústím podzvukové. Závislost rychlosti proudění na tlaku v bodě situovaném na ose trysky 7 mm od ústí je zachycena na obr. 4.12. V obrázku je vyznačeno dosažení rychlosti zvuku při tlaku přibližně $p = 13$ Pa.

Podle [Jousten, 2008] může být rychlost proudění nadzvuková, jestliže se velikost tlaku v reaktoru pohybuje pod kritickou hodnotou p_c danou vztahem:

$$p_c = p_{IN} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (4.4)$$

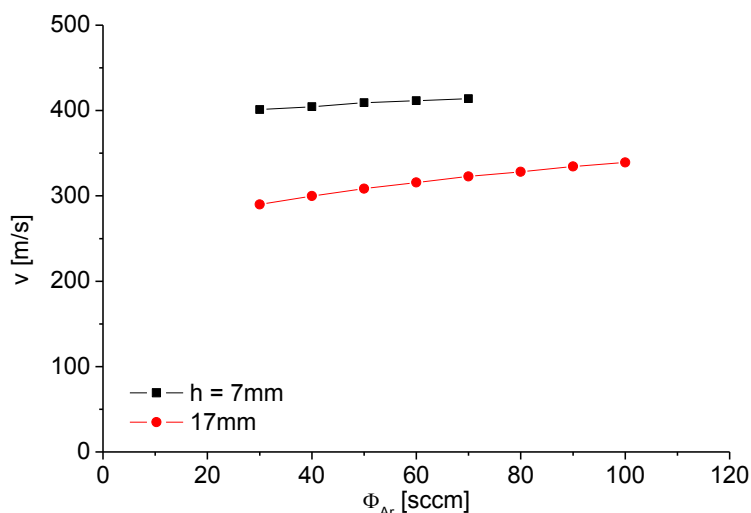
kde p_{IN} je tlak uvnitř trysky. Pro případ argonu a dalších monoatomárních plynů je $p_c \sim p_{IN}/2$. Tlak uvnitř trysky může být v aproximaci ideálního plynu se třením a tepelnou absorpcí vyjádřen jako [Hubička, 2007]:

$$p_{IN} = \frac{\phi \sqrt{T_N}}{T_{300} A_N \sqrt{\kappa R_M}} \quad (4.5)$$

kde T_N je termodynamická teplota neutrálního plynu na výstupu z trysky, T_{300} teplota plynu před vstupem do trysky, A_N průřez trysky a R_M univerzální plynová konstanta vztažená k molární hmotnosti pracovního plynu. Jestliže budeme uvažovat nulový ohřev plynu, tj. všechno teplo dodané do trysky ze zdroje je odvedeno chladícím

okruhem, získáme přibližnou hodnotu tlaku v trysce $p_{IN} \sim 20$ Pa. Potom by mělo dojít k ustavení nadzvukového proudění při tlacích v aparatuře nižších než $p = 10$ Pa. Reálně však k určitému ohřevu plynu při průchodu tryskou dochází, a proto je kritická hodnota tlaku pro přechod do nadzvukového režimu vyšší. Přestože hodnota kritického tlaku získaná z uvedeného teoretického modelu na základě neúplné znalosti parametrů výboje může být brána víceméně jen jako odhad, je ve velmi dobré shodě s výsledkem měření na obr. 4.12.

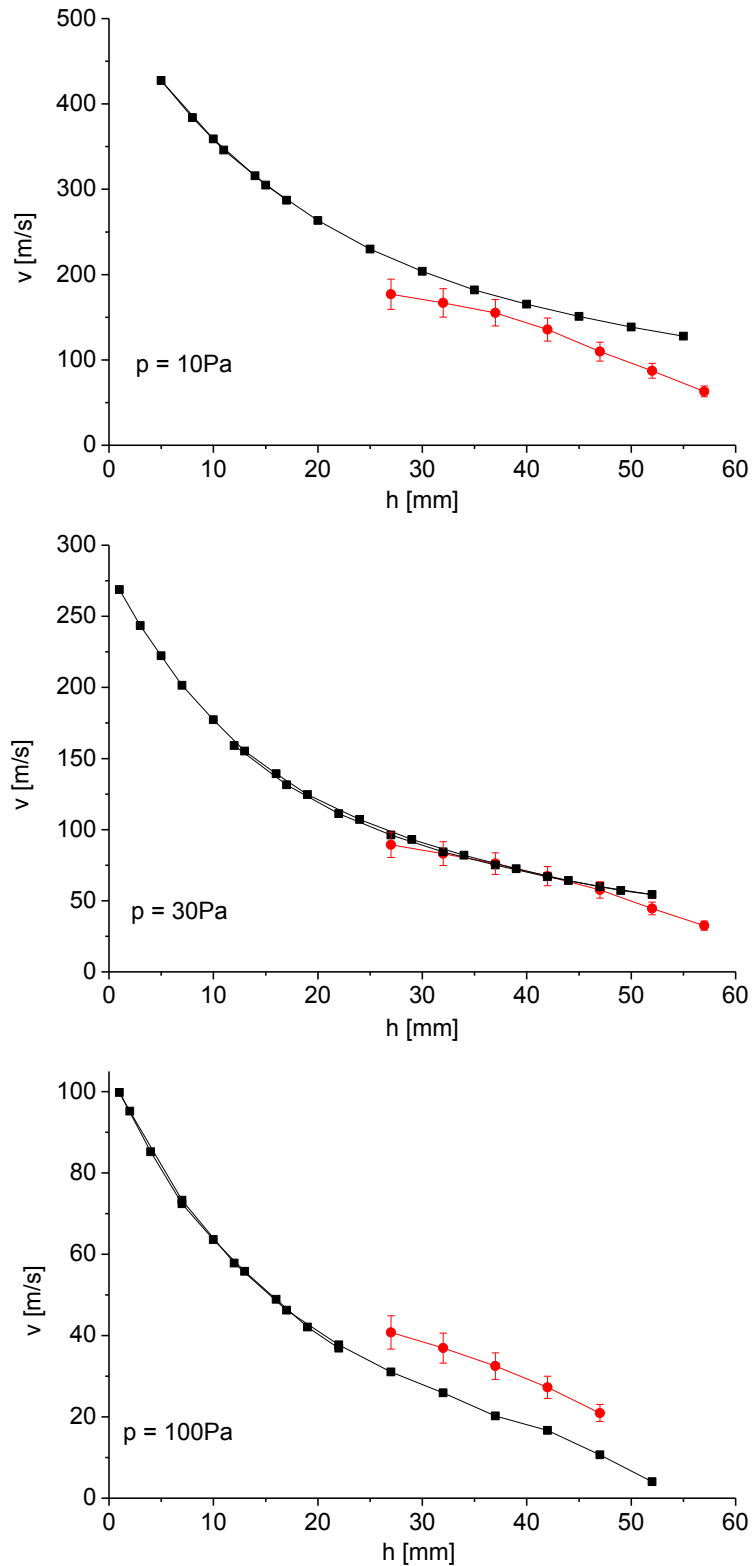
Graf na obr. 4.13 znázorňuje růst rychlosti proudění se zvyšujícím se průtokem pracovního plynu. Závislost byla studována do maximálního průtoku $\Phi_{Ar} = 100$ sccm, vyšší průtoky se běžně u systému nízkotlaké plazmové trysky nepoužívají. Ve srovnání s výše uvedenou tlakovou závislostí je zjištěný nárůst rychlosti s průtokem jen mírný. Pomalý růst rychlosti s průtokem při konstantním tlaku znamená, že se relativně rychle zvětšuje plocha příčná k ose trysky, kterou plyn prochází, tedy nastává rozšiřování kanálu proudění.



Obr. 4.13. Závislost rychlosti proudění plynu z trysky na průtoku pracovního plynu ve dvou vzdálenostech pod tryskou v její ose. $p = 10$ Pa.

4.3. Srovnání výsledků dvou experimentálních metod

Porovnání výsledků dosažených měření iontového proudu na sondu a měření Pitotovou trubicí je zachyceno ve třech grafech na obr. 4.14. Vykresleny jsou rychlostní průběhy podél osy trysky při tlacích 10, 30 a 100 Pa.



Obr. 4.14. Srovnání výsledků rychlosti proudění dosažených měření Langmuirovou sondou (červeně) a Pitotovou trubicí (černě). Grafy odpovídají třem vybraným tlakům, postupně seshora $p = 10\text{ Pa}$, $p = 30\text{ Pa}$ a $p = 100\text{ Pa}$, $\Phi_{Ar} = 30\text{ sccm}$.

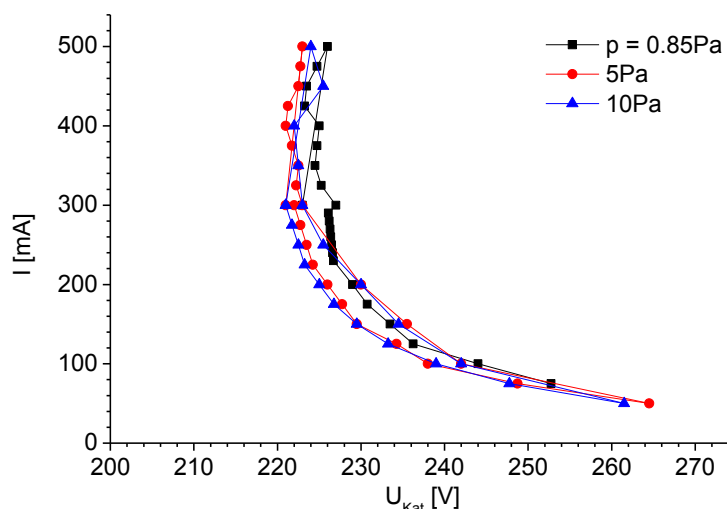
Při tlaku $p = 30$ Pa jsou výsledky obou metod ve velmi dobré shodě plně v rámci stanovené chyby, při tlacích $p = 10$ Pa a $p = 100$ Pa dochází k jistým odchylkám. Největší rozdíl je pozorován pro malý tlak $p = 10$ Pa. Se snižujícím se tlakem narůstá střední volná dráha mezi srážkami iontů s neutrály, což znamená méně efektivní přenos hybnosti mezi těmito částicemi. Sondová měření proto udávají nižší hodnotu rychlosti proudění než měření s Pitotovou trubicí. Naopak při vysokém tlaku $p = 100$ Pa byla získána mírně nižší hodnota rychlosti pro neutrální plyn. Zde vysvětlení souvisí s efektem kontrakce plazmového kanálu, tj. pomyslné trubice, jíž protéká většina výbojového proudu, do osy trysky se zvyšujícím se tlakem v reaktoru. Jedná se o známý efekt, který byl pro výbojové trubice popsán a vysvětlen např. v [Massey, 1965, Petrov, 1999]. Následkem kontrakce plazmového kanálu Langmuirova sonda při vyšších tlacích měří rychlost iontů pohybujících se velmi blízko k ose trysky, a tedy s rychlostí blížící se maximu radiálního rychlostního profilu neutrálního plynu. Naproti tomu rychlost určená Pitotovou trubicí odpovídá středování přes širší radiální interval a její velikost je tak nižší.

5. Sondová diagnostika tryskového výboje v kontinuálním stejnosměrném režimu

Kontinuální stejnosměrný režim představuje primární režim buzení tryskového výboje. Studium tryskového výboje v tomto režimu lze získat základní informace o vlastnostech a chování výboje. Kontinuální stejnosměrný režim ale slouží také jako reference, vůči které se provádí srovnání výsledků dosažených při jiných, složitějších nebo speciálnějších, režimech buzení. Těmi jsou zejména radiofrekvenční režim a stejnosměrný pulzní režim, ale dále i řada variant spočívajících v modulaci nebo kombinaci napěťových průběhů přiváděných na katodu. Cílem níže popsaných měření bylo provést systematické studium kontinuálního stejnosměrného tryskového výboje prostřednictvím elektrostatické Langmuirovy sondy. Pozornost byla zaměřena zejména na sledování průběhů základních parametrů plazmatu v rámci objemu plazma-chemického reaktoru, tj. na provádění prostorově rozlišených měření, a také na sledování tlakových závislostí. V případě tlakových závislostí bylo předmětem zájmu proměření oblasti tlaků v řádu jednotek Pa, tedy z hlediska systému nízkotlaké plazmové trysky oblasti nízkých tlaků. Pro přípravu tenkých vrstev má toto tlakové pásmo velký význam, neboť v něm lze typicky připravovat vysoce krystalické vrstvy. Měření v oblasti vyšších tlaků v řádu desítek Pa již na daném systému plazmové trysky byla provedena a publikována v [Tichý, 2009, Leshkov, 2010].

Experimentální uspořádání odpovídalo popisu aparatury a měřicího systému uvedenému v kapitole 3.3. Napětí bylo přiváděno na katodu ze zdroje stejnosměrného napětí, který při buzení kontinuálního stejnosměrného výboje pracoval v režimu konstantního proudu. Použitý zdroj umožňoval dosáhnout maximálních hodnot napětí a proudu $U_{max} = 1,2 \text{ kV}$ a $I_{max} = 500 \text{ mA}$. Do série se zdrojem byl zapojen rezistor o odporu $R = 110 \text{ } \Omega$, jenž stabilizoval výbojový proud, zejména během zapalování. Voltampérová charakteristika výboje je znázorněna na obr. 5.1. Tři barevně odlišené křivky v grafu odpovídají tlakům v reaktoru $p = 1 \text{ Pa}$, $p = 5 \text{ Pa}$ a $p = 10 \text{ Pa}$. V tomto rozmezí tlaků se voltampérová charakteristika mění jen minimálně. K vysvětlení vede následující úvaha. Výbojový proud je výsledkem ionizačních procesů, ke kterým dochází ve vnitřním prostoru trysky. Ty jsou

ovlivněny tlakem v trysce. Z termodynamického popisu plyne, že tlak v trysce je úměrný průtoku plynu a odmocnině z teploty uvnitř trysky - viz. (4.5), na tlaku v reaktoru v podstatě nezávisí. Pracovní tlak se tedy do voltampérové charakteristiky příliš nepromítá. Na tomto místě je ovšem třeba poznamenat, že jiná situace nastává při zapalování výboje. Tehdy nejsou uvnitř trysky přítomny vysokoenergetické elektrony, jako hlavní zdroj ionizace, a k zapálení výboje musí být v souladu s Paschenovým zákonem zvýšen tlak v aparatuře.



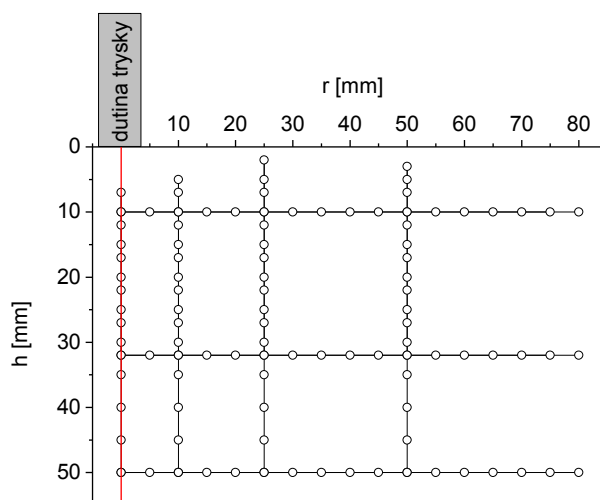
Obr. 5.1. Voltampérová charakteristika stejnosměrného kontinuálního tryskového výboje pro tři vybrané tlaky. $\Phi_{Ar} = 30$ sccm.

Vyměníme-li osy v grafu na obr. 5.1, abychom získali průběh napětí na katodě v závislosti na rostoucím výbojovém proudu, zjistíme (při porovnání s obr. 2.1), že proměřená oblast dobře odpovídá režimu normálního doutnavého výboje. Při postupně se zvyšujícím proudu napětí nejprve poměrně rychle klesá a od jistého bodu velmi pozvolna znovu roste. Pro daný systém se bod obrátu nachází na hodnotě přibližně $I = 300$ mA. Podle teorie (viz. kapitola 2.1) by při dalším zvyšování proudu výboj nejprve přešel do abnormálního doutnavého režimu, kdy napětí relativně rychle narůstá, a následně pak do formy nízkotlakého oblouku, doprovázeného naopak prudkým poklesem napětí. Nejlepší stabilitu tedy výboj vykazoval při hodnotě výbojového proudu okolo $I = 300$ mA, právě tato hodnota byla proto nejčastěji volena v provedených měřeních. Napětí na katodě potom nabývalo hodnoty přibližně $U_{Kat} = 220$ V, výkon dodávaný do výboje tak činil asi $P \sim 65$ W. Za těchto podmínek chladicí okruh spolehlivě odváděl teplo disipované v trysce. Jako pracovní plyn byl použit argon, průtok byl nastavován na velikost

$\Phi = 30$ sccm nebo $\Phi = 50$ sccm. Měření byla uskutečněna válcovou Langmuirovou sondou vyrobenou z wolframového vlákna o průměru $d = 50 \mu\text{m}$ a délce $l = 2,5$ mm.

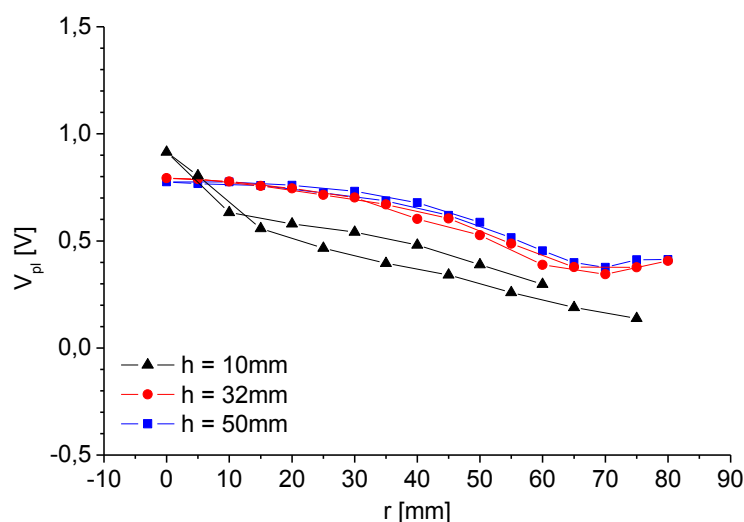
5.1. Průběh parametrů plazmatu v prostoru

Uspořádání experimentu umožnilo realizovat sondová měření s prostorovým rozlišením, která pokrývala v podstatě celou oblast pod tryskou, kam výboj zasahoval. Měření probíhala v rovině symetrie válcové nádoby reaktoru dané osou trysky a přímkou Langmuirovy sondy. Langmuirova sonda byla orientována horizontálně a byla pohyblivá v horizontálním směru. Krajní poloha sondy zasahovala až do vzdálenosti několika mm za osu. Přesnost nastavení pozice sondy krokovým motorkem výrazně přesahovala prostorové rozlišení dané rozměrem sondy. Vertikální posuv byl zajištěn posuvem trysky. Zde je nicméně třeba upozornit na skutečnost, že pohybem trysky byla postupně měněna vzájemná vzdálenost mezi tryskou a sondou, ovšem vzdálenost sondy od anody reprezentované nerezovým stolcem pro umístění substrátu byla fixní. Měření tedy nezachycují chování parametrů plazmatu v blízkosti anody. Obr. 5.2 pro názornost ukazuje rovinu měření se zakreslenými body, ve kterých byla provedena níže diskutovaná měření. U sondových měření se standardně velikost chyby odhaduje ve výši 20 %. Tento odhad platí i pro všechny dále uvedené výsledky sondových měření. V grafech chyba měření explicitně vyznačena není.

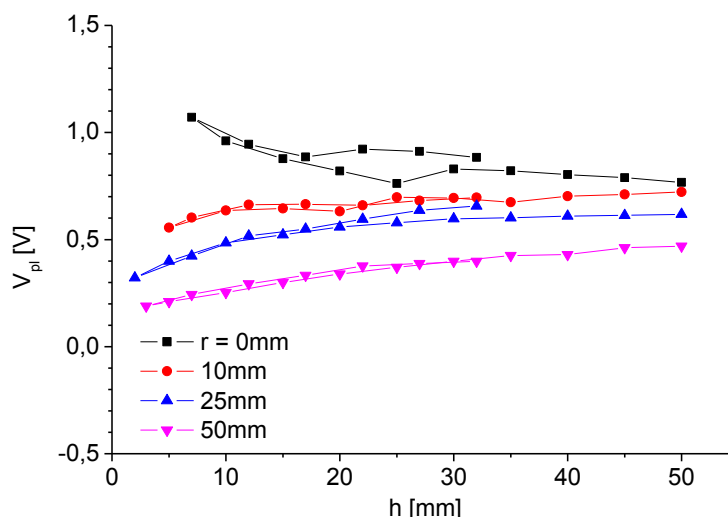


Obr. 5.2. Znázornění bodů v prostoru pod tryskou, kde byla uskutečněna sondová měření. Rovina je určena radiální souřadnicí r a axiální souřadnicí h . Střed ústí trysky má souřadnice $r = 0$, $h = 0$. Osa trysky je vyznačena červeně.

Jako první parametr byl ze sondových charakteristik vyhodnocován potenciál plazmatu. Radiální a axiální průběhy potenciálu plazmatu při pracovním tlaku $p = 1$ Pa jsou zachyceny v grafech na obr. 5.3 a obr. 5.4. Absolutní hodnota potenciálu plazmatu je v celé studované oblasti velmi malá, prakticky nepřekračuje hodnotu $V_{pl} = 1$ V. Pozorované změny potenciálu plazmatu jsou tedy minimální, což znamená jen velmi slabé elektrické pole v objemu reaktoru. Řádově elektrické pole nabývá hodnot desetin V/cm a nižších. V radiálním směru dochází k monotónnímu poklesu potenciálu plazmatu od osy. Ve výšce $h = 32$ mm činí na vzdálenosti 70 mm pokles zhruba 0,5 V. Ještě dále od osy, kde už byl detekován jen velmi slabý signál, se zdá, že potenciál plazmatu již neklesá. Příčinou zjištěného průběhu potenciálu plazmatu je pravděpodobně ambipolární difúze, která by se zde s ohledem na relativně vysoké koncentrace nabitých částic (viz. níže) měla uplatňovat. Pohyb elektronů směrem ke stěnám je tak zpomalován. Axiální průběh potenciálu plazmatu v ose trysky (černá křivka na obr. 5.4) ukazuje zvýšení v blízkosti ústí trysky – asi do 15 mm. Dále lze s ohledem na přesnost měření považovat potenciál plazmatu za konstantní. Zmíněné zvýšení by mělo být projevem nábojové vrstvy, která uvnitř trysky stíní vysoký záporný potenciál na katodě. Mimo osu trysky má potenciál plazmatu mírně stoupající tendenci. Nižší hodnoty byly změřeny stranou od trysky, kam plazma v důsledku proudění z trysky příliš neproniká. Dále po směru proudění se potom potenciál plazmatu ustaluje na hodnotách v souladu s radiálními průběhy na obr. 5.3.



Obr. 5.3. Radiální průběh potenciálu plazmatu ve třech různých axiálních vzdálenostech. $p = 1$ Pa, $I = 300$ mA, $U \sim 250$ V, $\Phi_{Ar} = 30$ sccm.

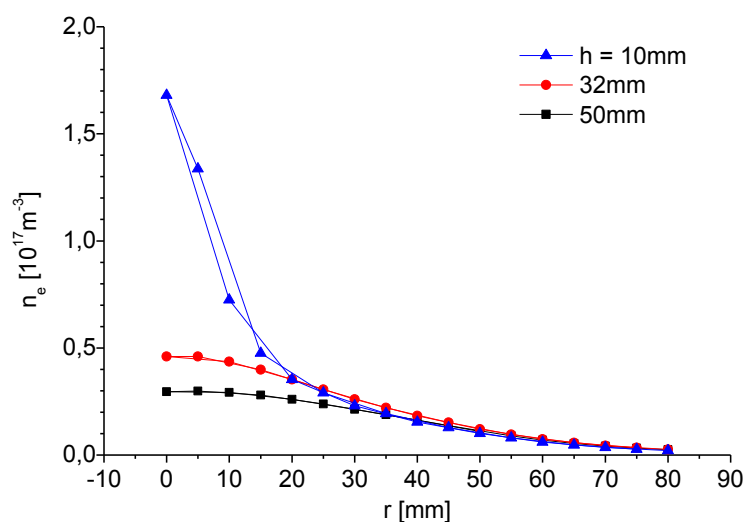


Obr. 5.4. Axiální průběhy potenciálu plazmatu pro stejné podmínky jako u obr. 5.3.

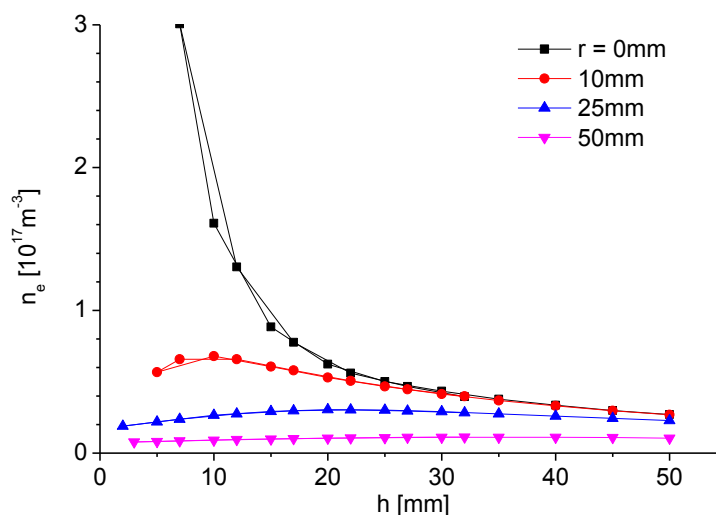
Zjištěným faktem je, že hodnoty potenciálu plazmatu v objemu reaktoru jsou kladné. S tím se u doutnavého výboje v klasické nízkotlaké výbojce (viz. kapitola 2.1) nesetkáváme. Zde je ovšem významným rozdílem skutečnost, že plazma v objemu reaktoru lze označit jako dohasínající. Aktivní výboj odpovídající teorii doutnavého výboje probíhá téměř výhradně uvnitř samotné trysky. Z hlediska potenciálu to znamená, že katodový spád s napětím v řádu stovek V je zcela koncentrován ve vnitřním prostoru trysky a ven z trysky neproniká. V objemu reaktoru jsou naopak přítomné vrstvy prostorového náboje, především okolo stěn, a ty jsou zodpovědné za pozorované hodnoty potenciálu plazmatu.

V sérii grafů na obrázcích obr. 5.5 - obr. 5.7 je zdokumentováno, jakých hodnot nabývá elektronová koncentrace v objemu reaktoru při pracovním tlaku $p = 1$ Pa. Po řadě se jedná o radiální průběhy v několika výškách pod tryskou, axiální průběhy v různých vzdálenostech od osy a souhrnný 3D graf, kde jsou vyneseny společně body z předchozích dvou grafů. Evidentně ve velmi blízkém okolí trysky nastává rapidní pokles elektronové koncentrace. Přimo pod tryskou ve vzdálenosti $h = 7$ mm byla změřena nejvyšší hodnota elektronové koncentrace $n_e = 3 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$, přitom 3 mm dále podél osy již její hodnota klesla na polovinu a ve vzdálenosti $h = 50$ mm je nižší o řád. Tento pokles je společným projevem rekombinace a difúze. Pokles v radiálním směru je v blízkosti trysky rovněž dramatický. V malých výškách pod tryskou pochopitelně nastávají nejvýraznější změny, protože zde usměrněný tok plazmatu způsobený prouděním z trysky převažuje nad difúzí do stran. S přibývajícím vzdáleností od trysky se ovšem pokles elektronové koncentrace postupně zpomaluje a plazma o elektronových koncentracích v řádu 10^{16} m^{-3} až 10^{15} m^{-3} vyplňuje

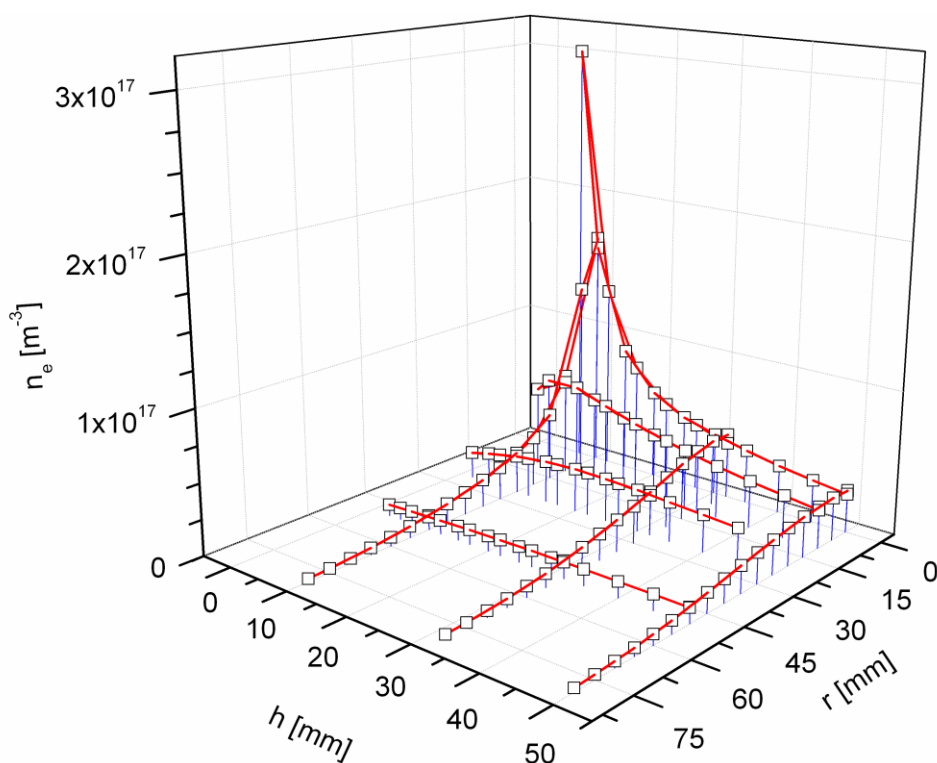
poměrně rozsáhlý prostor. Příčinou relativně vysokých koncentrací i ve větších vzdálenostech od osy je skutečnost, že anodu představuje celá vnitřní plocha uzemněné reaktorové nádoby, a tedy v podstatě neexistuje usměrněný pohyb elektronů jedním směrem. Toto vyplývá již z popsaných průběhů potenciálu plazmatu; radiální pohyb elektronů je ovlivňován jen velmi slabým elektrickým polem.



Obr. 5.5. Radiální průběh elektronové koncentrace v různých axiálních vzdálenostech. Elektronová koncentrace byla vyhodnocena z elektronového saturovaného proudu na základě přiblížení OML. $p = 1 \text{ Pa}$, $I = 300 \text{ mA}$, $U \sim 250 \text{ V}$, $\Phi_{Ar} = 30 \text{ sccm}$.



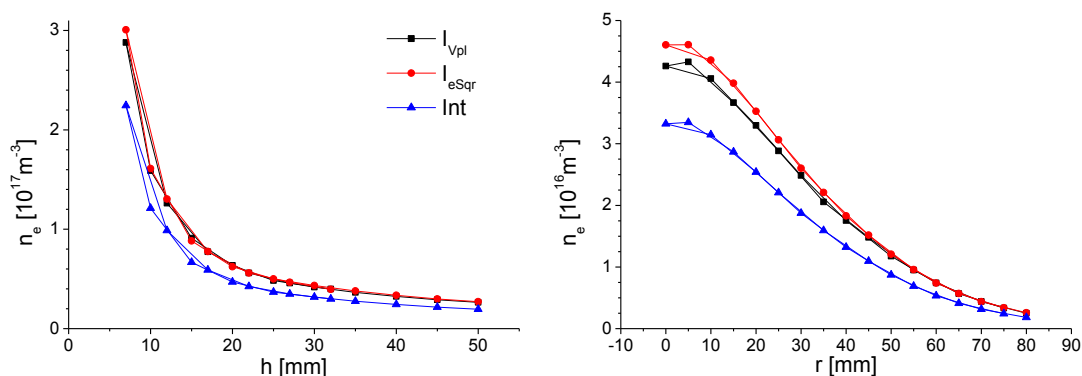
Obr. 5.6. Axiální průběhy elektronové koncentrace ve vybraných radiálních vzdálenostech pro stejné podmínky jako u obr. 5.5.



Obr. 5.7. Vývoj elektronové koncentrace v objemu plazma-chemického reaktoru při pracovním tlaku $p = 1$ Pa. Nejblíže ke trysce bylo měření provedeno 7 mm od ústí na ose trysky. Podmínky jsou stejné jako u obr. 5.5.

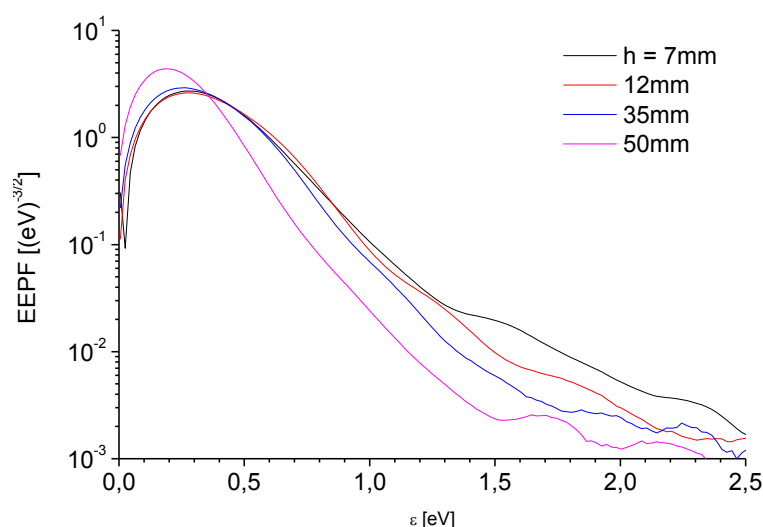
Hodnoty elektronové koncentrace v grafech popsaných výše byly vyhodnoceny ze sondových charakteristik z proložení kvadrátu elektronového proudu v oblasti urychlování elektronů (napětí na sondě vyšší než potenciál plazmatu) podle přiblížení teorie bezsrážkového pohybu v tlusté nábojové vrstvě – viz. kapitola 2.4. Při splnění podmínek, ve kterých dané přiblížení platí, poskytuje tato metoda obecně lepší přesnost než ostatní diskutované metody, protože stanovuje elektronovou koncentraci na základě více bodů měření. Nicméně jak plyne ze srovnání na obr. 5.8, hodnoty elektronové koncentrace dosažené jednobodovým vyhodnocením elektronového proudu v potenciálu plazmatu, byly při těchto měřeních s výsledky první metody ve velmi dobré shodě. Třetím použitým způsobem určení elektronové koncentrace bylo vyhodnocení integrací druhé derivace sondové charakteristiky na základě Druyvesteynovy formule. Výsledky této metody poskytovaly oproti prvním dvěma systematicky nižší hodnoty s rozdílem až 25 %. To by mohlo ukazovat na odchylky od maxwellovského rozdělení elektronů, což je předpoklad platnosti prvních dvou metod. Ovšem zjištěné elektronové rozdělovací funkce lze v dobrém přiblížení za maxwellovské považovat. Důvodem nižších

hodnot z integrálního vyhodnocení je ve větší míře skutečnost, že v oblasti kolem potenciálu plazmatu druhá derivace sondové charakteristiky neklesá k nule dostatečně prudce, ale pozvolna, již z větší vzdálenosti od potenciálu plazmatu. V integrálu potom není zahrnut celý příspěvek od nízkoenergetických elektronů a získaná elektronová koncentrace je podhodnocena. Toto je diskutováno v následujícím odstavci věnovaném vyhodnocení elektronových rozdělovacích funkcí.

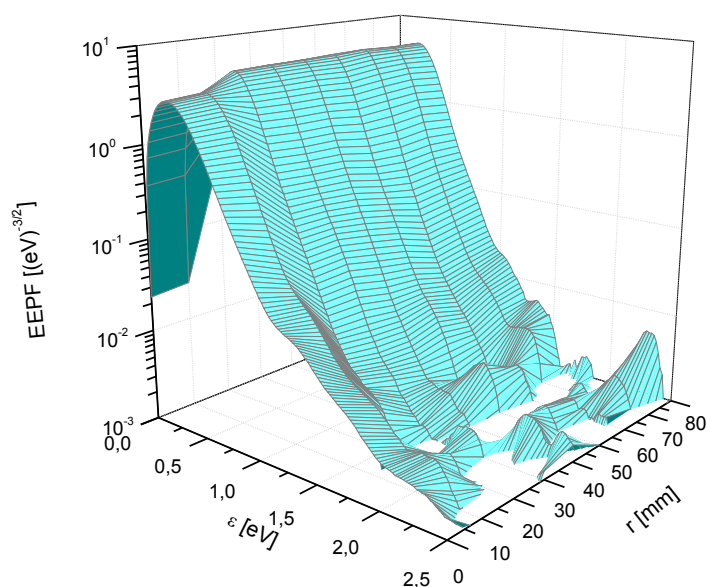


Obr. 5.8. Ukázka porovnání hodnot elektronové koncentrace vyhodnocených pomocí různých metod: z elektronového proudu v potenciálu plazmatu - I_{Vpl} , z proložení kvadrátu elektronového saturevaného proudu - I_{eSqr} a z integrálního vyhodnocení na základě Druyvesteynovy formule - Int . Nalevo axiální průběhy v ose, napravo radiální průběhy ve výšce $h = 32$ mm. Podmínky jako u obr. 5.5.

V kontinuálním stejnosměrném režimu tryskového výboje umožňovala měřicí elektronika dosáhnout sondových charakteristik s velmi nízkou hodnotou šumu vůči signálu. U charakteristik proto mohl být s dobrou přesností proveden numerický výpočet druhé derivace pro určení elektronové rozdělovací funkce podle Druyvesteynovy formule (následně byla na základě Druyvesteynova vztahu zjišťována také elektronová koncentrace a teplota). Obr. 5.9 zobrazuje vývoj elektronových rozdělení v ose trysky. Rozdělení jsou reprezentována rozdělovací funkcí EEPF (*Electron Energy Probability Function*), která má pro maxwellovské rozdělení v semilogaritmické stupnici přímkový průběh. Sklon přímky určuje elektronovou teplotu. Z obrázku je patrné, že křivky lze v dobrém přiblížení v rámci intervalu představujícího „tělo“ rozdělovací funkce přímkou aproximovat. Zkreslení nastává u nejnižších energií v okolí nuly. Zde je rozdělovací funkce uměle zakřivena, což je důsledkem zpracování dat (jistě vyhlazení dat před numerickou derivací bylo nezbytné). Dopad tohoto faktu na integrální vyhodnocení elektronové koncentrace již byl zmíněn.



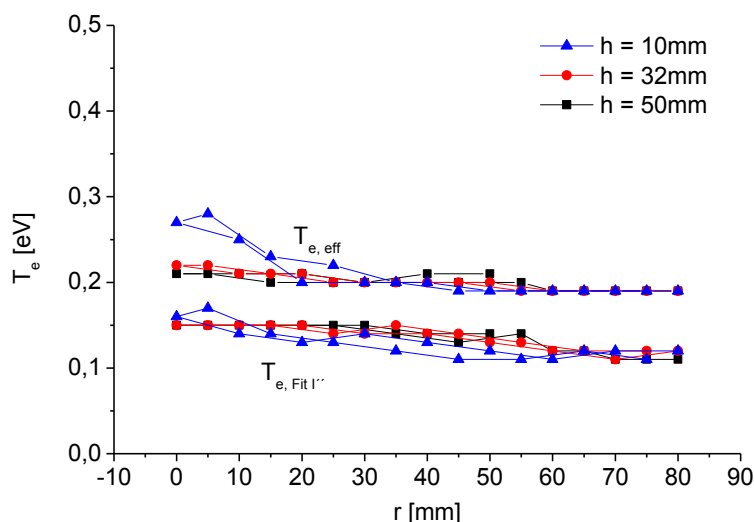
Obr. 5.9. EEPF v ose trysky v několika vybraných výškách. $p = 1 \text{ Pa}$, $I = 300 \text{ mA}$, $U \sim 250 \text{ V}$, $\Phi_{Ar} = 30 \text{ sccm}$.



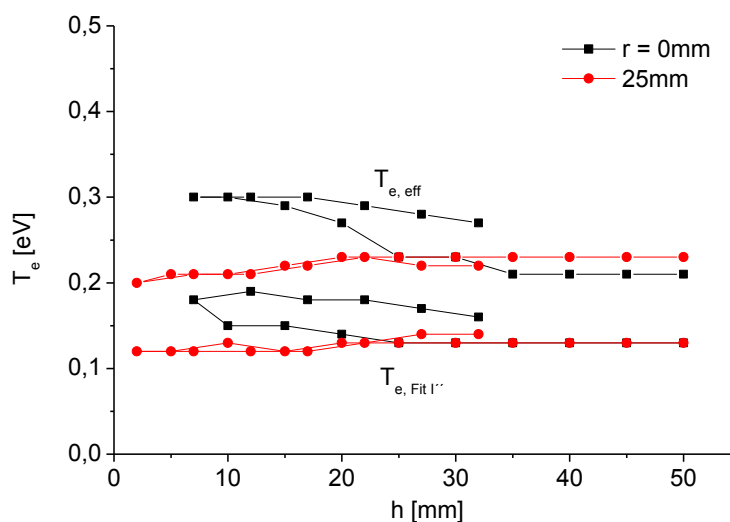
Obr. 5.10. Radiální průběh EEPF ve výšce $h = 10 \text{ mm}$ pod tryskou. Podmínky měření stejné jako u obr. 5.9

V oblasti vyšších energií je v případě malých vzdáleností od trysky u průběhů EEPF pozorovatelné mírné zalomení. Rozdělení energií elektronů je potom možné lépe vystihnout tzv. bi-maxwellovským popisem, kdy EEPF sestává ze dvou přímkových úseků, z nichž každý odpovídá jiné elektronové teplotě. Existence bi-maxwellovského plazmatu ve výbojích v argonu byla dokumentována v řadě prací – např. [Virostko, 2006, Passoth, 1999, Toader, 2002]. Bi-maxwellovský stav svědčí o nelokální energetické rovnováze výboje a nastává tehdy, když při nízkých tlacích přílišná střední volná dráha způsobuje, že množství srážek není pro termalizaci elektronů dostatečné. Přitom v tomto ohledu hrají roli nejen srážky elektronů

s neutrály, ale i srážky mezi elektrony navzájem. Experimentálně bylo zjištěno, že k bi-maxwellovskému režimu vede kromě snížení tlaku také nižší hodnota výbojového proudu. Obr. 5.10 zachycuje radiální průběh EEPF ve výšce $h = 10$ mm pod tryskou. Pro $r = 0$ mm, tj. v blízkosti ústí trysky, zřejmě nabývá tvar EEPF bi-maxwellovského charakteru.



Obr. 5.11. Radiální průběhy elektronové teploty v několika různých výškách pod tryskou $T_{e, \text{Fit } I''}$ označuje elektronovou teplotu vyhodnocenou z proložení druhé derivace sondové charakteristiky, $T_{e, \text{eff}}$ efektivní hodnotu elektronové teploty. $I = 300$ mA, $U \sim 250$ V, $\Phi_{Ar} = 30$ sccm.



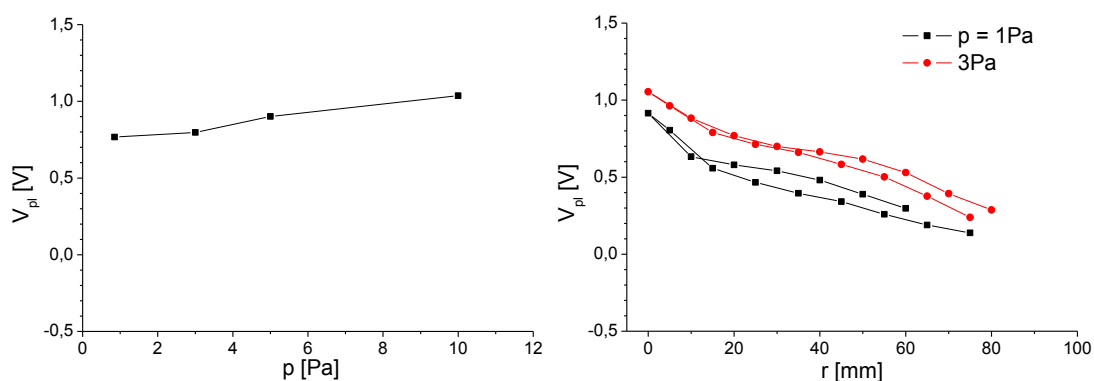
Obr. 5.12. Axiální průběhy elektronové teploty v ose trysky a v radiální vzdálenosti $r = 25$ mm. Označení veličin a podmínky měření stejné jako u obr. 5.11.

Skutečnost, že v plazmatu lze rozlišit dvě skupiny elektronů s mírně odlišnou střední energií, vyplývá z vyhodnocení elektronové teploty. K tomu byly použity tři různé metody – byla určována $T_{e, \text{Fit } I_e}$ ze sklonu elektronového proudu v oblasti mezi plovoucím potenciálem a potenciálem plazmatu, $T_{e, \text{Fit } I''}$ ze sklonu druhé derivace

sondové charakteristiky v téže oblasti a rovněž byla určována efektivní teplota elektronů $T_{e,eff}$ ze střední energie spočtené integrací rozdělovací funkce. Přitom u prvních dvou metod nebyl přímkou prokládán celý interval $V_{pl} : V_{fl}$, ale jen jeho část jdoucí od potenciálu plazmatu, ve kterém přímkou daný průběh skutečně dobře vystihovala. Tento postup tak pro případ bi-maxwellovského rozdělení dával hodnotu teploty první skupiny elektronů, a sice té chladnější. Výsledky prvních dvou metod byly ve velmi dobré shodě, zcela v rámci uvažované přesnosti. V grafech na obr. 5.11 a obr. 5.12 jsou proto pro přehlednost zakresleny pouze hodnoty získané z fitu druhé derivace sondové charakteristiky a hodnoty efektivní teploty $T_{e,eff}$. Hodnoty $T_{e,eff}$ jsou systematicky mírně vyšší než hodnoty $T_{e, Fit I_e}$ a $T_{e, Fit I''}$, což svědčí o přítomnosti skupiny elektronů s vyšší energií. Nicméně hlavní informace, jež z dosažených výsledků plyne, je fakt, že teplota elektronů je velmi nízká, pohybuje se na úrovni desetin eV. To znamená, že vysokoenergetické elektrony, které z trysky vystupují, rychle ztrácejí svoji energii v nejbližším okolí ústí.

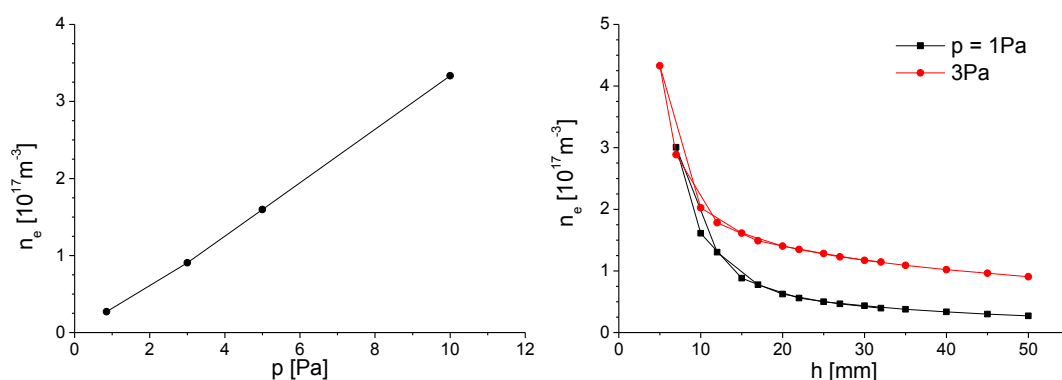
5.2. Vliv tlaku na parametry plazmatu

Pracovní tlak představuje základní vstupní parametr výboje. Do vlastností plazmatu se přímo promítá tím způsobem, že určuje střední volnou dráhu mezi srážkami. V elektrickém poli je energie, na níž mohou být urychleny nabitě částice, závislá právě na střední volné dráze, tedy tlak určuje i energii, se kterou tyto částice vstupují do srážek. Tím je ovlivněno složení plazmatu, míra ionizace a další vlastnosti. Z hlediska depozičního procesu má tlak významný dopad na krystalické uspořádání vznikající tenké vrstvy. Tzv. modely strukturních zón [Craig, 1981, Kelly, 2000] popisují strukturu vrstvy jako funkci dvou parametrů, a sice tlaku p a poměru T/T_m , kde T je teplota substrátu a T_m teplota tání nanášeného materiálu. Obecně platí, že nižší tlaky vedou k vyšší míře krystalického uspořádání. Níže jsou uvedeny vybrané výsledky z měření právě v tlakové oblasti, která je z hlediska použití plazmové trysky oblastí nízkých tlaků, tj. v řádu jednotek Pa. Zde byly dobře splněny předpoklady pro použití teorie bezesrážkové nábojové vrstvy, a sondové charakteristiky mohly být spolehlivě vyhodnoceny.



Obr. 5.13. Závislost potenciálu plazmatu na tlaku. Vlevo vývoj v ose trysky pro $h = 50$ mm při postupném zvyšování tlaku, vpravo radiální průběh ve výšce $h = 10$ mm pro $p = 1$ Pa a $p = 3$ Pa. $I = 300$ mA, $U \sim 250$ V, $\Phi = 30$ sccm.

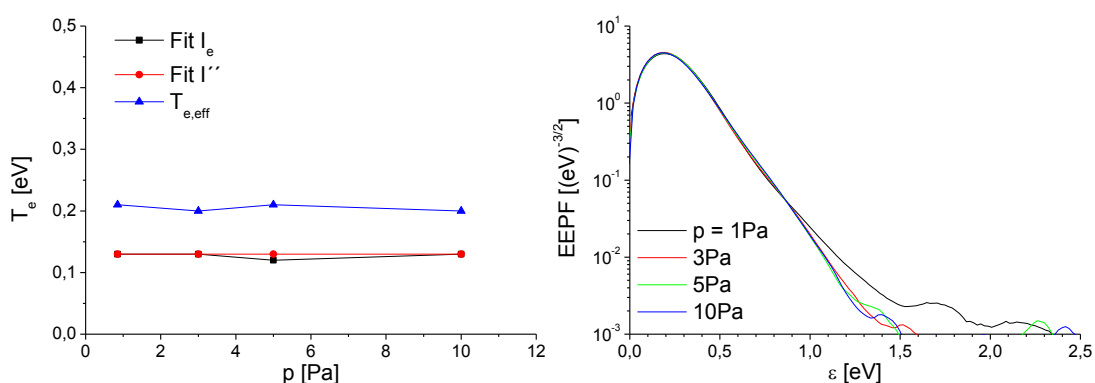
Dvojice grafů na obr. 5.13 ukazuje chování potenciálu plazmatu. V intervalu od $p = 1$ Pa do $p = 10$ Pa byl zaznamenán mírný nárůst potenciálu plazmatu. To vypovídá o jistém zvýšení koncentrace kladného prostorového náboje. Vývoj radiálního průběhu potenciálu plazmatu s dále se zvyšujícím tlakem, tj. v řádu desítek Pa, byl publikován v [Leshkov, 2010]. Zde bylo pozorováno, že již při pracovních tlacích vyšších než $p = 10$ Pa dochází k opětovnému snižování potenciálu plazmatu. Právě okolo tlaku $p = 10$ Pa tedy potenciál plazmatu V_{pl} dosahuje svého maxima. Potenciál plazmatu může nabývat i záporných hodnot, v radiálním směru byl pro všechny tlaky zjištěn monotónní pokles. Změny v průběhu potenciálu plazmatu vyvolané změnou tlaku se projevují v prostorovém rozložení výbojového proudu. Část proudu odtéká na plášť válce reaktorové nádoby a zbytek na jeho podstavu, tj. do míst kde se nachází substrát (uvažována je situace, kdy je substrát společně se stěnami reaktoru uzemněný). Při nižších tlacích se výrazněji uplatňuje difúze, a z toho důvodu stoupá proud na plášť. Naopak při tlaku $p = 100$ Pa je již proud na plášť téměř nulový. Toto je podrobněji diskutováno v [Klusoň, 2013a].



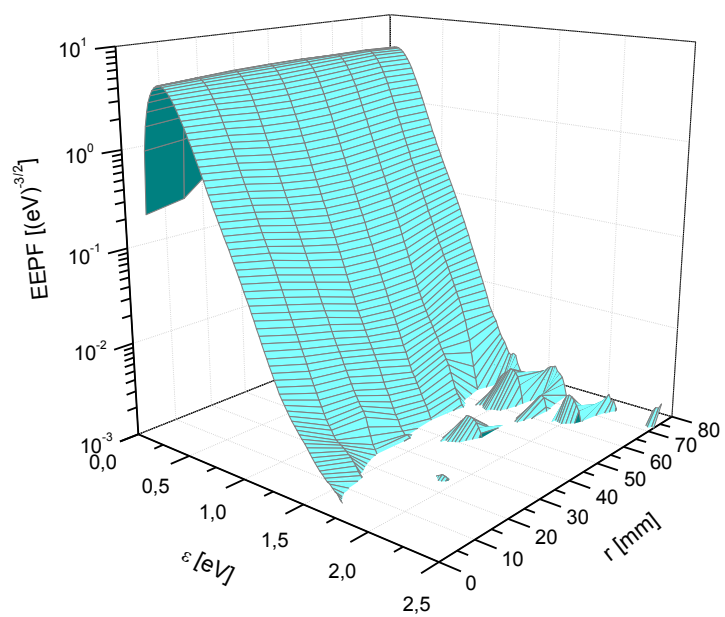
Obr. 5.14. Závislost elektronové koncentrace na tlaku. Vlevo vývoj v bodě $r = 0$ mm, $h = 50$ mm, vpravo průběh v ose trysky pro $p = 1$ Pa a $p = 3$ Pa. Podmínky jako u obr. 5.13.

Významnější dopad má pracovní tlak na elektronovou koncentraci. Její hodnota se může s tlakem v rozmezí jednotek Pa zvýšit až několikanásobně. Na obr. 5.14 vlevo je ilustrována situace v bodě $r = 0$ mm, $h = 50$ mm, kde lze v prvním přiblížení závislost elektronové koncentrace na tlaku do $p = 10$ Pa považovat za lineární. Jak již bylo uvedeno, tlak v reaktoru je na tlaku uvnitř trysky nezávislý, tedy nárůst elektronové koncentrace s pracovním tlakem znamená existenci ionizačních procesů mimo trysku. Toto se ale pravděpodobně týká výhradně velmi blízkého okolí trysky, kde se ještě vyskytuje silné elektrické pole a částice s vysokou energií přicházející z trysky. Vyšší hustota neutrálních atomů argonu znamená vyšší pravděpodobnost srážky. V radiálních průbězích elektronové koncentrace byl u vyšších tlaků pozorován rychlejší pokles, což je dáno rychlejší rekombinací a menší difúzí.

Navzdory evidentnímu nárůstu elektronové koncentrace s tlakem prakticky nebyly zjištěny změny v elektronové teplotě a energetickém rozdělení elektronů v objemu reaktoru - viz. obr. 5.15. Těsně pod tryskou nebo přímo v prostoru trysky nemohla být sondová měření provedena, neboť zde by přítomnost sondy zcela narušila studované podmínky - většina výbojového proudu by tekla přímo na sondu a vlákno sondy by rychle přehořelo. Z nárůstu elektronové koncentrace lze ale předpokládat, že právě v této oblasti se elektrony s vyšší energií vyskytují. Při tlacích v řádu jednotek Pa prodělávají elektrony záhy po opuštění trysky množství srážek a jsou maxwellizovány. To potvrzuje graf na obr. 5.16, při již relativně vysokém tlaku $p = 10$ Pa je rozdělení elektronů čistě maxwellovské.



Obr. 5.15. Vlevo tlaková závislost elektronové teploty v rozmezí jednotek Pa v bodě $r = 0$ mm, $h = 50$ mm. Zobrazeny jsou výsledky dané třemi různými metodami vyhodnocení. Vpravo EEPF pro čtyři vybrané hodnoty pracovního tlaku ve stejném místě. $I = 300$ mA, $U \sim 250$ V, $\Phi = 30$ sccm.



Obr. 5.16. Radiální průběh EEPF ve vzdálenosti $h = 32$ mm pod tryskou při tlaku $p = 10$ Pa. $I = 300$ mA, $U \sim 250$ V, $\Phi = 30$ sccm.

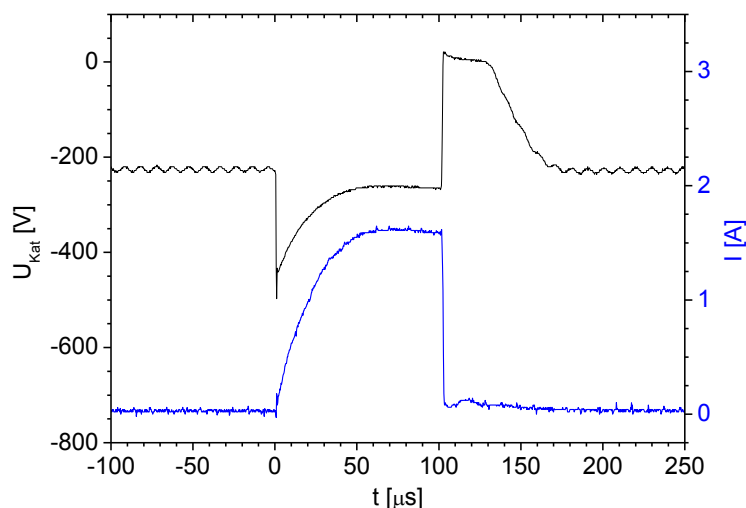
6. Sondová diagnostika tryskového výboje v pulzním stejnosměrném režimu

Generováním výboje v pulzním stejnosměrném režimu lze dosáhnout důležitých vlastností plazmatu, z nichž některé mají přímý dopad na vlastnosti deponovaných vrstev. Hlavní přínos pulzního režimu byl stručně diskutován v úvodní kapitole. V případě magnetronového naprašování jde o dobře osvědčenou techniku s širokým využitím. Zejména prostřednictvím sondových měření již bylo věnováno diagnostice pulzního magnetronového výboje mnoho pozornosti, viz. např. přehledová práce [Bradley, 2009]. Naopak chování plazmatu v pulzním tryskovém výboji dosud zdaleka nebylo popsáno vyčerpávajícím způsobem. V této kapitole jsou uvedeny výsledky studia tryskového výboje v pulzním stejnosměrném režimu prostřednictvím Langmuirovy sondy. Bylo provedeno systematické měření v poměrně širokém rozsahu podmínek.

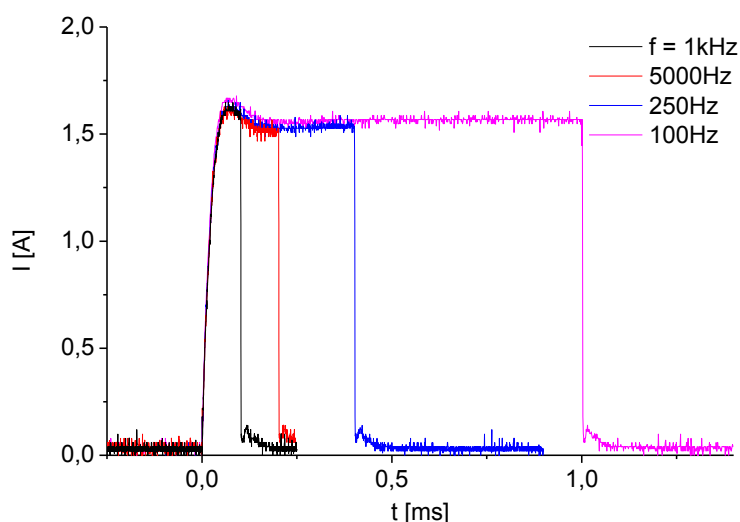
Experimentální uspořádání bylo schematicky znázorněno na obr. 3.2. Pulzního buzení výboje bylo dosaženo prostřednictvím spínacího obvodu vysokonapětových pulzů (viz. kapitola 3.2). Napájecí zdroj pracoval při pulzním buzení výboje v režimu konstantního napětí. Spínač generoval napětíové pulzy s ostrými hranami, v neaktivní části periody byl uzavřený, tj. neprocházel jím proud. Pokud by výbojový proud v neaktivní části periody byl zcela nulový, zejména při nižších střídách a dodávaných výkonech by nebyla zajištěna dostatečná stabilita výboje. S uspořádáním odpovídajícím této situaci docházelo k náhlému přerušení výboje, případně bylo problematické zapálení. Z toho důvodu byl paralelně ke spínači zapojen rezistor o odporu několika $k\Omega$ (ve většině experimentů $R = 6,2 k\Omega$), kterým byl na pozadí udržován malý kontinuální stejnosměrný proud. Hodnota tohoto proudu činila několik mA. K udržení pulzně buzeného výboje se často používá přídavný slabý RF signál, nicméně i při malém výkonu je plazma RF polem výrazně ovlivněno [Virostko, 2006, Tichý 2009b]. Použitým řešením byly zachovány vlastnosti, jichž plazma nabývá, je-li generováno stejnosměrným polem. K omezení maximální hodnoty výbojového proudu byl zařazen v sérii rezistor o odporu $R = 110 \Omega$.

Výsledný časový průběh napětí na katodě a výbojového proudu měřeného induktivní proudovou sondou je znázorněn na obr. 6.1 (v grafu je zachycena aktivní část periody a pouze začátek neaktivní části). V důsledku přemostění spínače je na katodě relativně vysoké napětí i mimo napěťový pulz, ovšem výbojový proud je v této fázi minimální. U výbojového proudu je patrný postupný nárůst, náběh napětí je vůči němu okamžitý. V tomto čase dochází ke zformování výboje generováním townsendovských lavin. Otázka náběhu proudu v pulzně buzeném výboji je podrobně rozebrána v [Yushkov, 2010]. S narůstajícím výbojovým proudem stoupá úbytek napětí na rezistoru v sérii, a tedy napětí měřené na katodě klesá. Stabilní hodnota proudu je dosažena po několika desítkách μs . Úběžná hrana napěťového pulzu způsobí skokové zvýšení potenciálu katody na přibližně nulovou hodnotu. Jde o projev uvolnění a následného odvedení kladného náboje, který během pulzu stínil katodu. Na obr. 6.2 je ukázáno porovnání okamžitých výbojových proudů pro čtyři různé budicí frekvence, vždy v průběhu celé aktivní části periody. Z obrázku je vidět, že rychlost náběhu výbojového proudu na frekvenci nezávisí, což je v souladu s výše zmíněnou příčinou daného jevu. Na frekvenci prakticky nezávisí ani střední výbojový proud. I u nejdéle trvajících pulzů $T_p = 1 \text{ ms}$ při frekvenci $f = 100 \text{ Hz}$ vykazuje výbojový proud po počátečním náběhu konstantní průběh. To potvrzuje rovněž následující jednoduchý výpočet. V konkrétní situaci, kdy je výbojový proud zhruba $I = 1,5 \text{ A}$ a jestliže celková kapacita kondenzátorů činí $C = 500 \mu\text{F}$, dojde v době jednoho pulzu k úbytku napětí na kondenzátorech $\Delta U = I \cdot T_p / C = 3 \text{ V}$. Takový úbytek je ve srovnání s dodávaným napětím zanedbatelný, kapacita kondenzátorů je dostatečná, aby nedocházelo k poklesu výbojového proudu.

Provedené studium bylo zaměřeno na frekvenční interval od $f = 100 \text{ Hz}$ do $f = 1 \text{ kHz}$. Jedná se o poměrně široké pásmo, které pokrývá frekvence často používané u magnetronového naprašování. Vyšší frekvence jsou vhodnější při práci s dielektriky, neboť v aktivní části periody dojde na nevodivých povrchích k naakumulování menšího množství náboje. Naopak při nízkých frekvencích a střídách je možné dodat vysoký okamžitý výkon při zachování jeho střední hodnoty. Nicméně studium podmínek odpovídajících vysokým okamžitým nebo středním hodnotám dodaného výkonu nebylo předmětem níže popsaných měření. Experimentální uspořádání nebylo pro takové účely optimalizováno. Z toho důvodu nebyla studována ani závislost na střídě, ve většině měření byla nastavena hodnota $S = 10\%$.



Obr. 6.1. Časový průběh napětí na katodě (černě) a výbojového proudu (modře) při pulzním buzení s frekvencí $f = 1$ kHz, střídou $S = 10\%$ a napětím na zdroji $U = 450$ V. Čas $t = 0$ s odpovídá začátku pulzu. Na křivce napětí v neaktivní části periody je patrné zvlnění o frekvenci 100 kHz. Jde o nežádoucí přenos ze zdroje vysokého napětí, který však výsledky provedených měření neovlivňuje.



Obr. 6.2. Porovnání časového průběhu výbojového proudu v aktivní části periody pro vybrané budicí frekvence. $S = 10\%$, $U = 450$ V.

Způsob měření sondových charakteristik je popsán v kapitole 3.3. Napěťový krok byl zvolen v hodnotě $\Delta U = 20$ mV. Rychlost měření proudu na sondu v čase byla většinou nastavena na maximální rychlost měřicí karty, tj. $f = 2$ MHz, při nižších budicích frekvencích byla rychlost záznamu snížena, aby mohla být proměřena celá perioda. Za účelem potlačení šumu bylo měření proudu v čase pro každé napětí na sondě typicky desetkrát opakováno. Ze získaných charakteristik byly vyhodnocovány stejné parametry plazmatu jako v případě kontinuálního stejnosměrného režimu, tj. potenciál plazmatu, EEPF, elektronová koncentrace a

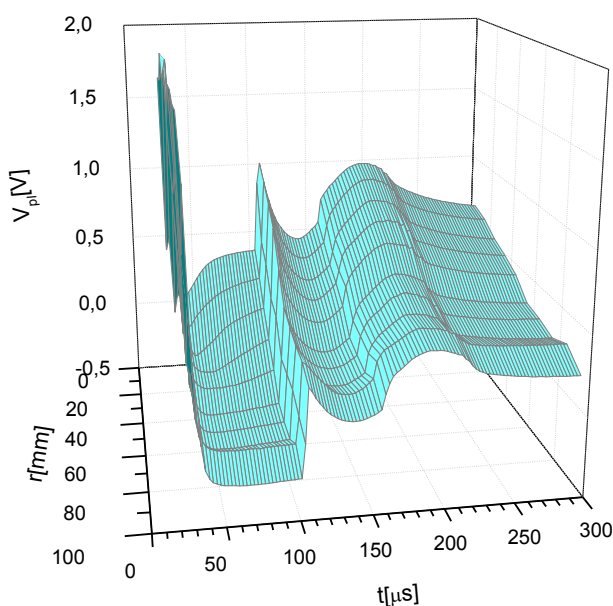
elektronová teplota. Studován byl průběh uvedených parametrů plazmatu v prostoru, jejich závislost na tlaku a na frekvenci buzení výboje. Ovšem hlavní pozornost byla zaměřena na časový vývoj parametrů v rámci jedné periody pulzního buzení výboje. Prudký náběh napěťového pulzu na katodě se do jisté míry induktivně přenášel do sondového obvodu. Charakteristiky zaznamenané během prvních přibližně 30 μs byly tímto způsobem narušeny a nemohly být spolehlivě vyhodnoceny. V grafech níže zachycujících závislosti na čase proto nejsou zaneseny hodnoty v časech bezprostředně po začátku pulzu.

6.1. Potenciál plazmatu

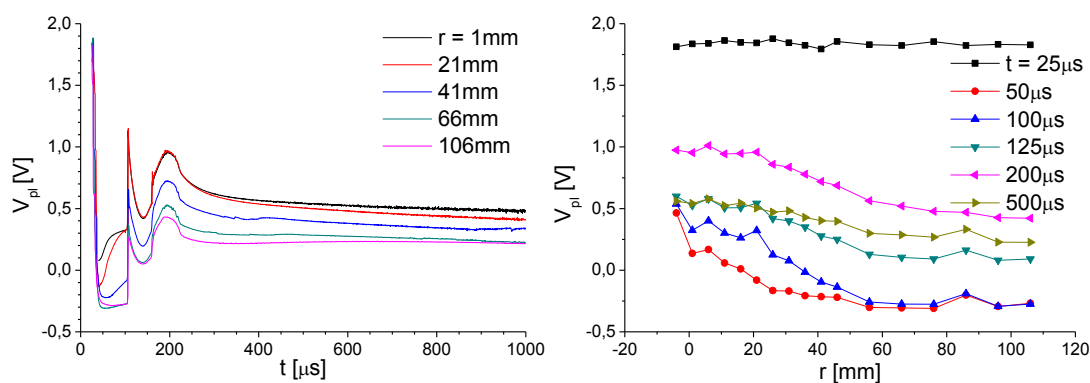
Typický charakter časového průběhu potenciálu plazmatu v pulzním režimu je patrný z grafu na obr. 6.3, resp. jeho řezů na obr. 6.4. Budicí frekvenci $f = 1 \text{ kHz}$ a střídež $S = 10 \%$ odpovídá délka periody $T = 1 \text{ ms}$ a její aktivní části (pulz, na katodě je vysoké napětí) $T_p = 100 \mu\text{s}$. Obr. 6.3 tedy zachycuje pouze zhruba třetinu celé periody, během ní se ovšem odehrávají všechny významné změny v potenciálu plazmatu. Po začátku pulzu potenciál plazmatu prudce klesá, až v čase několika desítek μs , tj. ještě během pulzu, dosáhne minimální hodnoty. Do konce pulzu na této hodnotě buď setrvává, nebo mírně roste. Vysvětlením vysoké hodnoty potenciálu plazmatu bezprostředně po začátku pulzu je rozdílná doba reakce iontů a elektronů na náhlou změnu potenciálu na katodě. Elektrony se v důsledku vzniklého elektrického pole velmi rychle přesunou ke stěnám a zanechají za sebou pomalejší ionty, což se projeví kladným potenciálem plazmatu. Kladné ionty naopak v čase odpovídajícím iontové frekvenci vytvoří stínící nábojovou vrstvu v okolí katody. Ukazatelem přítomnosti kladného náboje u katody je radiální nárůst potenciálu plazmatu směrem k ose trysky. K náhlé změně potenciálu na katodě znovu dochází s koncem napěťového pulzu. Elektronová odezva je příčinou skokového zvětšení potenciálu plazmatu v grafu. Pomaleji se do objemu vrací kladný náboj od katody, to se v průběhu potenciálu plazmatu projevuje jako oblé maximum se zpožděním několika desítek až přibližně stovky μs . Ve zbývajících částech periody již zůstává hodnota potenciálu plazmatu prakticky neměnná. Stejně jako v případě kontinuálního stejnosměrného režimu buzení je kladná, pohybuje se na úrovni několika desetin V.

Z hlediska depozice tenkých vrstev je velikost potenciálu plazmatu důležitá v tom, že v podstatě udává energii, s jakou dopadají ionty na substrát. Ze zjištěných

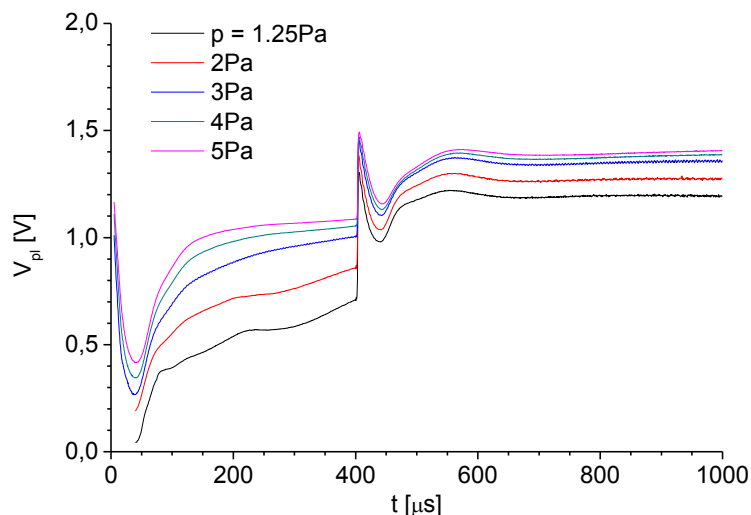
hodnot tedy vyplývá, že v daných podmínkách budou energie iontů přicházejících na substrát velmi nízké. Radiální průběhy potenciálu plazmatu pro několik vybraných časů jsou zachyceny na obr. 6.4 vpravo. S výjimkou začátku pulzu byl pozorován pokles směrem ke stěnám. Výše bylo uvedeno, že během pulzu lze toto považovat za důsledek nábojové vrstvy stínící katodu. Zároveň se ale jedná také o projev ambipolární difúze, která ve směru ke stěnám brzdí elektrony. Tlaková závislost na obr. 6.5 vykazuje v intervalu $p = 1-5$ Pa mírný růst potenciálu plazmatu s tlakem. Z grafu je patrné, že růst se postupně zpomaluje. Dané výsledky odpovídají situaci kontinuálního stejnosměrného režimu buzení výboje, která byla diskutována v kapitole 5.2.



Obr. 6.3. Průběh potenciálu plazmatu v čase od začátku napěťového pulzu na katodě a v radiální souřadnici ve vzdálenosti $h = 30$ mm pod tryskou. Pulzní buzení: $U = 450$ V ($I \sim 215$ mA), $f = 1$ kHz, $S = 10$ %. Pracovní podmínky: $p = 1,5$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm. Zachycena je pouze část periody.



Obr. 6.4. Řezy grafem na obr. 6.3: vlevo časový průběh potenciálu plazmatu v různých vzdálenostech od osy a vpravo radiální průběh v několika vybraných časech v rámci jedné periody pulzního buzení.



Obr. 6.5. Časový průběh potenciálu plazmatu při několika různých pracovních tlacích. Změřeno v ose trysky, $h = 30$ mm. Parametry výboje: $U = 450$ V ($I \sim 195$ mA), $f = 250$ Hz, $S = 10$ %, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm.

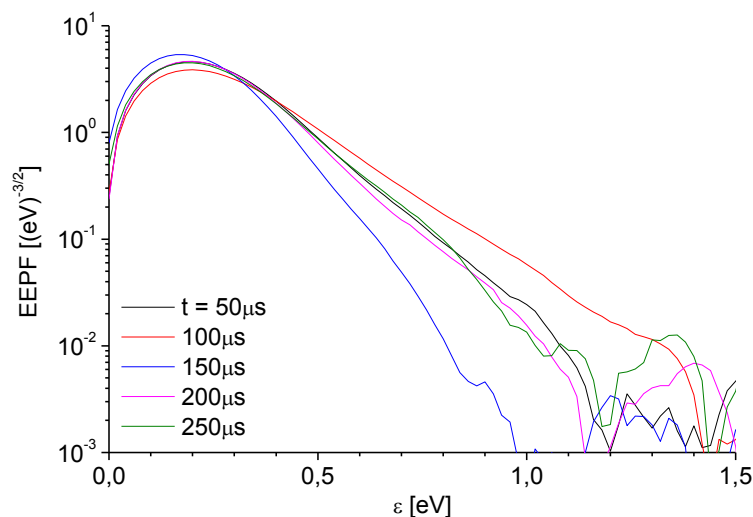
6.2. EEPF

V průběhu jedné periody pulzního buzení výboje docházelo také k jistým změnám v energetickém rozdělení elektronů. Vývoj EEPF ve vybraných časech pro situaci při budicí frekvenci $f = 1$ kHz a střídě $S = 10$ % je zachycen na obr. 6.6, kompletní vyhodnocení časového vývoje EEPF v první polovině periody pro frekvenci $f = 500$ Hz a tutéž střídu je na obr. 6.7. V pulzním režimu musela být z důvodu časové náročnosti měření použita nižší míra středování než v případě režimu kontinuálního. Tím pádem bylo u pořizovaných charakteristik dosaženo horšího poměru signálu k šumu. Přitom v procesu vyhodnocování sondových charakteristik je kvalita dat nejvíce kritická právě pro výpočet druhé derivace. Při poklesu EEPF o více řádů proto již nelze hodnoty považovat za dostatečně spolehlivé (zejména v neaktivní části periody, jak je patrné z obr. 6.7).

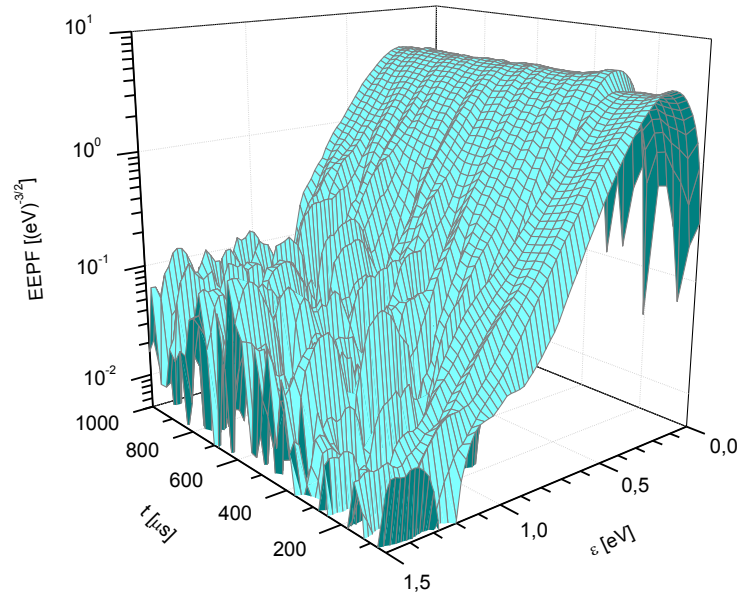
Z časového vývoje EEPF vyplývá, že během začátku napěťového pulzu energie elektronů postupně narůstají, poté, co dosáhne rozdělení maximálních hodnot, je až do konce pulzu víceméně neměnné. V časovém intervalu přibližně 50 μ s po konci pulzu dochází ke snížení energií, následně energie nevýrazně stoupají do původního stavu před začátkem pulzu, v němž setrvávají po celou dobu neaktivní části periody. Energetické rozdělení elektronů těsně po konci pulzu se mírně odlišuje

od maxwellovského, ve srovnání s ním se zvyrazňuje pokles zastoupení elektronů směrem k vyšším energiím. Příčinou tohoto pozorování je pravděpodobně krátkodobě přetrvávající přítomnost odprášených titanových neutrálů. Atomy titanu mají relativně nízkou ionizační energii, elektrony z vysokoenergetického chvostu rozdělovací funkce mohou být „spotřebovány“ právě na jejich ionizaci. V této fázi již totiž nejsou doplňovány z hořícího výboje v duté katodě. Přítomnost titanových iontů a neutrálů po doznění pulzu byla sledována hmotově spektroskopickými měřeními s časovým rozlišením. V souladu s uvedeným vysvětlením je i fakt, že délka fáze s minimální energií byla shodná pro všechny studované frekvence buzení.

Stejně jako u kontinuálního režimu rozdělovací funkce zaujímají jen oblast velmi nízkých energií, energie většiny elektronů se pohybují na úrovni desetin eV. Jedná se o základní rozdíl oproti radiofrekvenčnímu režimu buzení výboje popsanému např. v [Hubička, 2007, 2008, Tichý, 2009b]. Zmíněné práce dokumentují, že i slabé RF pole na pozadí o výkonu $P \sim 30$ W je intenzivním zdrojem α procesů v objemu, což se projevuje signifikantním zastoupením elektronových energií až do hodnot přesahujících $\varepsilon = 20$ eV, a tím pádem i výrazně vyššími elektronovými teplotami. Ukazuje se tak komplementárnost jednotlivých režimů. Požaduje-li daná aplikace nízké energie částic, je vhodné použít stejnosměrný režim buzení, naopak k vyšším energiím vede RF buzení výboje.

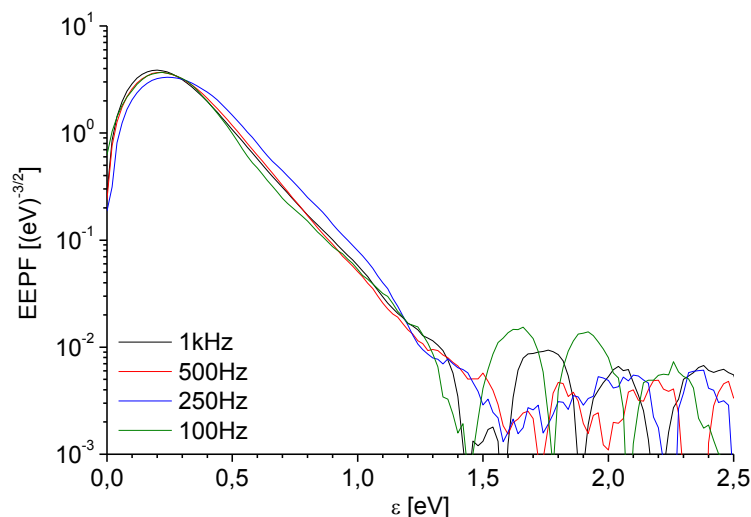


Obr. 6.6. Vývoj EPPF ve vybraných časech v rámci jedné periody pulzního buzení v bodě $r = 0$ mm, $h = 30$ mm. $U = 450$ V ($I \sim 185$ mA), $f = 1$ kHz, $S = 10$ %, $p = 1$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm. Konci napěťového pulzu odpovídá čas $t = 100$ μ s.



Obr. 6.7. Vývoj EEPF v čase od začátku pulzu na katodě. Sonda v bodě $r = 0$ mm, $h = 30$ mm. $U = 450$ V ($I \sim 195$ mA), $f = 500$ Hz, $S = 10$ %, $p = 1$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm. Konci napěťového pulzu odpovídá čas $t = 200$ μs .

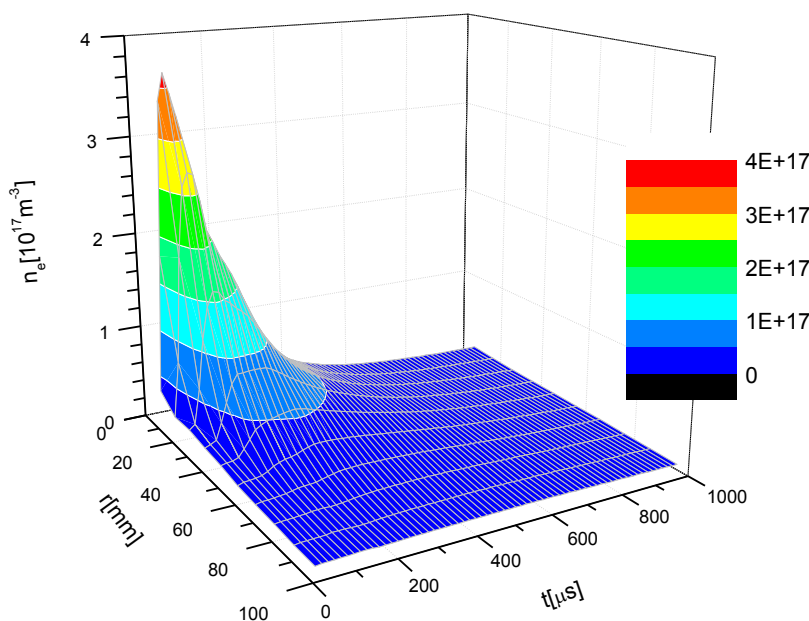
Na obr. 6.8 je ukázáno srovnání EEPF pro různé budicí frekvence v čase $t = 100$ μs po začátku pulzu. Protože střída byla ve všech případech zvolena shodně $S = 10$ %, je u jednotlivých frekvencí rozdílná doba neaktivní části periody, jež předchází začátku pulzu. Zobrazené EEPF se v podstatě nijak neliší. To znamená, že delší neaktivní fáze se, alespoň v pozorovaném oboru frekvencí, neprojeví v pomalejším náběhu aktivní fáze periody.



Obr. 6.8. EEPF v čase $t = 100$ μs při různých frekvencích buzení. Sonda byla umístěna v bodě $r = 0$ mm, $h = 30$ mm. $U = 450$ V ($I \sim 200$ mA), $S = 10$ %, $p = 1$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm.

6.3. Elektronová koncentrace

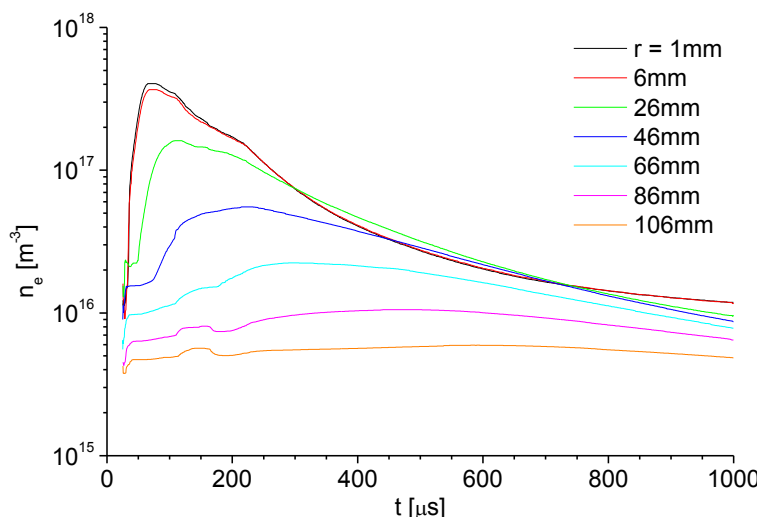
K vyhodnocení elektronové koncentrace byly stejně jako v případě kontinuálního stejnosměrného režimu použity tři různé metody. Z výsledků získaných pro EEPF plyne, že energetické rozdělení elektronů lze v dobrém přiblížení považovat za maxwellovské. Výše popsaná odchylka v poměrně krátkém časovém intervalu po konci pulzu nemá na vyhodnocení elektronové koncentrace metodami vycházejícími z maxwellovského rozdělení významnější dopad. To bylo prakticky ověřeno porovnáním s výsledky elektronové koncentrace dosaženými z integrálního vyhodnocení, které speciální tvar rozdělovací funkce nepředpokládá. V grafech níže jsou zobrazeny hodnoty získané z proložení druhé mocniny elektronového proudu v oblasti za potenciálem plazmatu na základě přiblížení tlusté nábojové vrstvy. Jak již bylo diskutováno dříve, tato metoda je nejméně citlivá na zašumění vstupních dat. Délka fitovaného intervalu sondových napětí musela být zvolena s ohledem na tloušťku stínící vrstvy (viz. obr. 2.6 v kapitole 2.4). Přitom tloušťka stínící vrstvy, resp. Debyeova délka se ve studovaných podmínkách pohybuje v řádu desítek μm .



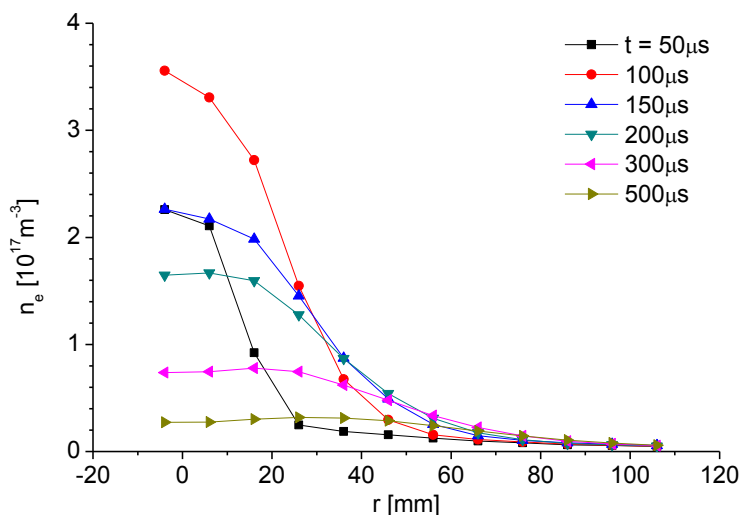
Obr. 6.9. Elektronová koncentrace v čase a v radiálním směru pro $h = 30 \text{ mm}$. Zobrazeno v lineárním měřítku. $U = 450 \text{ V}$ ($I \sim 215 \text{ mA}$), $f = 1 \text{ kHz}$, $S = 10 \%$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\Phi_{Ar} = 80 \text{ sccm}$.

Prostorový a časový průběh elektronové koncentrace vystihuje série grafů na obr. 6.9 až obr. 6.12. Obr. 6.9 zachycuje zároveň časový vývoj a vývoj v radiálním směru ve vzdálenosti $h = 30 \text{ mm}$ pod ústím trysky pro frekvenci $f = 1 \text{ kHz}$. Grafy na

obr. 6.10 a obr. 6.11 představují řezy grafem na obr. 6.9 pro několik vybraných radiálních souřadnic a časových okamžiků. Ve vnitřním prostoru duté katody dochází se začátkem napěťového pulzu ke skokovému nárůstu elektronové koncentrace. Generované plazma je v důsledku proudění z trysky odnášeno do objemu reaktoru, kde dále jako dohasínající plazma také difunduje směrem ke stěnám. Průběh a tempo růstu elektronové koncentrace proto závisí na axiální i radiální vzdálenosti od ústí trysky. V principu se časový vývoj elektronové koncentrace chová podobně jako časový vývoj iontového proudu tekoucího na sondu při měření rychlosti proudění plazmatu popsaném v kapitole 4.1. V oblasti nejintenzivnějšího proudění pod ústím trysky je pozorován rychlý a strmý náběh. Před dosažením maxima se rychlost růstu postupně snižuje. Ve větších vzdálenostech od ústí a zejména dále od osy je naopak zřejmé zpoždění nárůstu elektronové koncentrace. Nárůst potom probíhá pozvolna, nevýrazné maximum se nachází až poměrně hluboko v neaktivní části periody. V radiálních vzdálenostech přesahujících $r = 80$ mm, kde již je sonda blíže ke stěně než k trysce, je před hlavním maximem zřetelný ještě mírný náběh trvající méně než 100 μ s. Ten může představovat reakci nábojové vrstvy na plazma přicházející v pulzu z katody. Při delším pulzu se na vysoké hodnotě elektronová koncentrace stabilizuje (viz. níže), dále zůstává konstantní a po odeznění pulzu následuje monotónní pokles. Samotné ambipolární difúzi při neměnné elektronové teplotě odpovídá exponenciální pokles v čase, v grafu na obr. 6.10 se semilogaritmickým měřítkem by jej vystihovala přímka. Pozorovaná závislost ovšem klesá pomaleji. Hlavní příčinou je přítomnost slabého kontinuálního výboje na pozadí, který udržuje určitou minimální hladinu koncentrace. V menších vzdálenostech od trysky bylo pozorováno, že pokles probíhá ve dvou fázích, resp. přibližně po 200 μ s nastává jeho zpomalení (lépe to vystihuje obr. 6.14, kde jsou zobrazeny i křivky odpovídající nižším frekvencím). Takový efekt již byl zjištěn i v pulzním magnetronovém výboji, např. v [Čada, 2011, Anders, 2009]. Je spojován s výskytem metastabilních atomů s dlouhou dobou života.



Obr. 6.10. Časový průběh elektronové koncentrace ve vzdálenosti $h = 30$ mm pod ústím trysky s parametrem radiální souřadnice r . Křivky v grafu představují řezy grafem na obr. 6.9 zobrazené v semilogaritmickém měřítku.

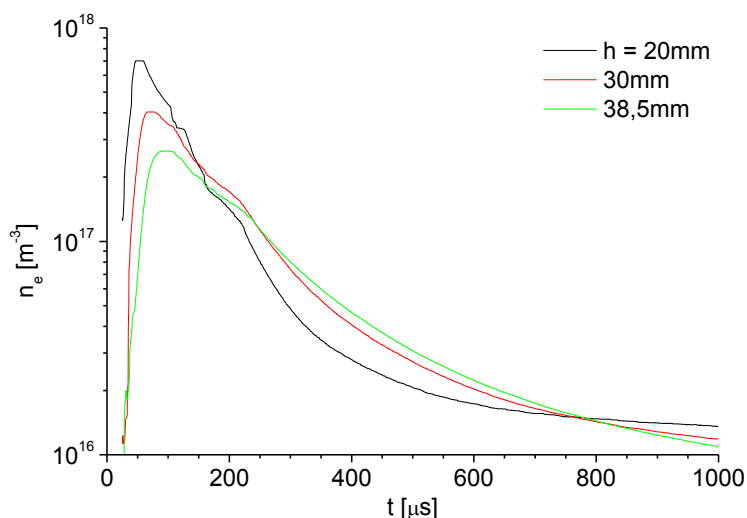


Obr. 6.11. Radiální průběh elektronové koncentrace pro $h = 30$ mm v několika vybraných časech od začátku napěťového pulzu na katodě. Křivky v grafu představují řezy grafem na obr. 6.9.

Při tlaku $p = 1$ Pa a ostatních uvedených parametrech se maximální elektronová koncentrace v pulzu blíží k hodnotě $n_e = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Vysoké okamžité hodnoty dosahované v průběhu pulzu jsou důležitou typickou vlastností pulzního režimu. Oproti kontinuálnímu režimu umožňuje pulzní režim krátkodobé dosažení výrazně vyšších elektronových koncentrací při stejných nebo dokonce nižších středních hodnotách dodaného výkonu a výbojového proudu. To je patrné i např. ze srovnání radiálních průběhů ve výšce $h = 30$ mm pro kontinuální režim na obr. 5.5 a pro pulzní režim ve vybraných časech na obr. 6.11. U tohoto příkladu byl sice v pulzním režimu dodán mírně vyšší výkon ($P = 90$ W oproti $P = 75$ W u

kontinuálního režimu), střední výbojový proud byl ale o jednu třetinu nižší ($I \sim 200$ mA v pulzním a $I = 300$ mA v kontinuálním). V kontinuálním režimu byla naměřena 30 mm pod ústím trysky elektronová koncentrace $n_e = 4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, zatímco maximální hodnota v pulzním režimu činila $n_e = 3,6 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Jedná se tedy o řádový rozdíl. V neaktivní části periody jsou dosahovány naopak relativně nízké koncentrace. Časový průběh elektronové koncentrace se proto vyznačuje značnou dynamikou, v nejbližším okolí trysky může činit rozdíl mezi maximální elektronovou koncentrací v pulzu a její hodnotou před začátkem pulzu i více než dva řády.

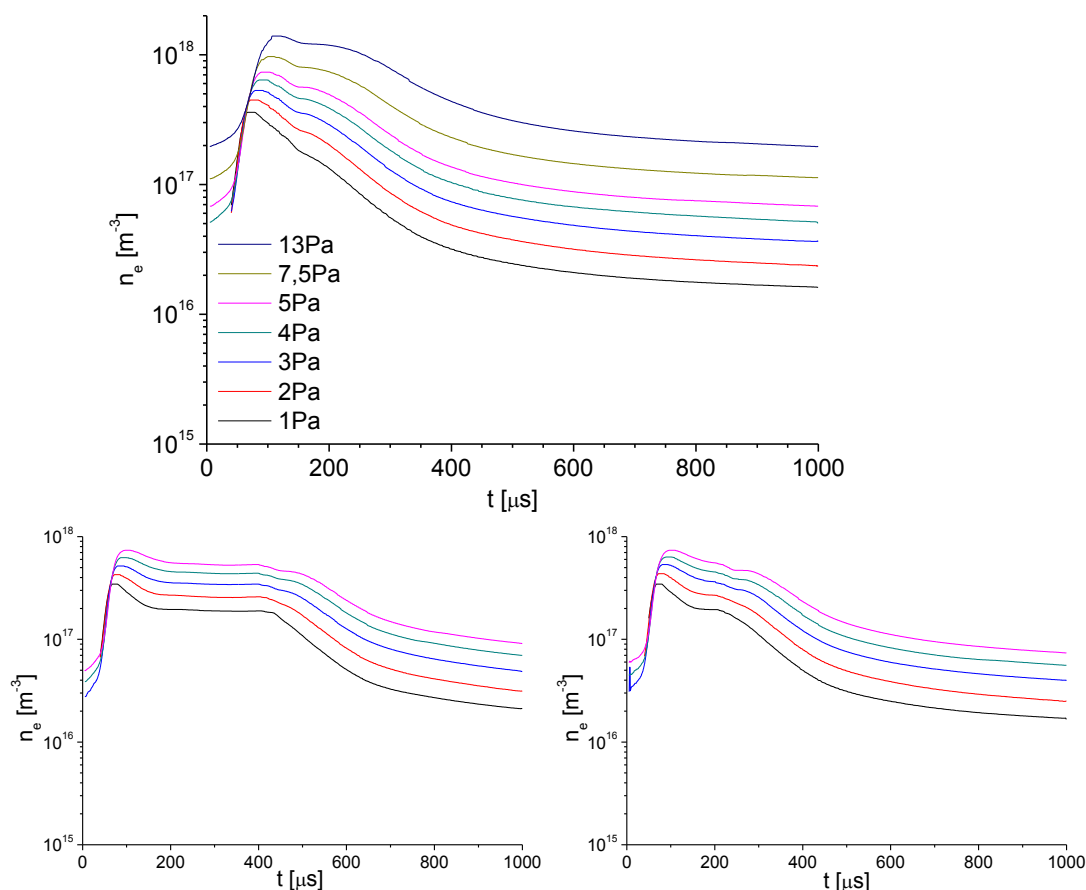
Přímo v ose trysky je i relativně daleko od ústí pozorován rychlý a strmý náběh elektronové koncentrace, jak je vidět z obr. 6.12. Zde se nejvýrazněji projevuje efekt proudění. Jeho důsledkem je rychlejší pokles elektronové koncentrace blíže k ústí (protnutí křivek pro různé výšky h v grafu).



Obr. 6.12. Časový průběh elektronové koncentrace v radiální vzdálenosti $r = 1$ mm od osy plazmové trysky s parametrem axiální souřadnice h . $U = 450$ V ($I \sim 215$ mA), $f = 1$ kHz, $S = 10$ %, $p = 1$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm.

Vliv pracovního tlaku na velikost elektronové koncentrace v tlakovém rozmezí jednotek Pa je zachycen na obr. 6.13. Tři grafy odpovídají třem různým budicím frekvencím. Evidentně dochází k nárůstu elektronové koncentrace s tlakem. Velikost nárůstu je obdobná jako v případě kontinuálního stejnosměrného režimu buzení, což bylo diskutováno v kapitole 5.2. Určité změny nastávají ve tvaru časového průběhu elektronové koncentrace. U vyšších tlaků je zřejmá pomalejší reakce na začátek nebo konec napěťového pulzu na katodě. V grafu na obr. 6.13 je vidět, že při tlaku $p = 13$ Pa je dosaženo maxima elektronové koncentrace zhruba o $50 \mu\text{s}$ později než při tlaku $p = 1$ Pa. Příčinou takového chování je pravděpodobně

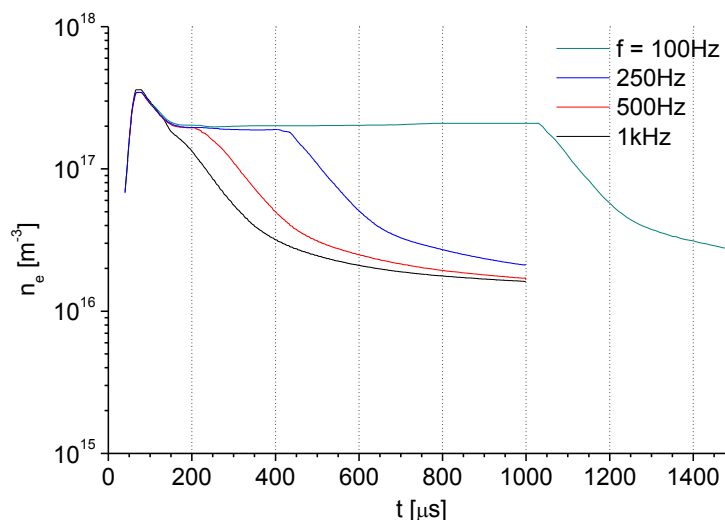
skutečnost, že odprášené titanové ionty, které v důsledku ambipolární difúze směřují ke stěnám a odvádějí s sebou elektrony, se za vyšších tlaků pohybují pomaleji. Kvůli pomalejšímu difúznímu rozpadu plazmatu při vyšších tlacích také klesá pomaleji koncentrace v neaktivní části periody. To znamená, že se zmenšuje absolutní změna elektronové koncentrace během periody pulzního buzení. Podobný efekt byl popsán v [Čada, 2011].



Obr. 6.13. Časový vývoj elektronové koncentrace při různých tlacích pracovního plynu a budících frekvencích. Jednotlivé grafy odpovídají různým frekvencím: nahoře $f = 1$ kHz, dole vlevo $f = 250$ Hz a vpravo $f = 500$ Hz. Změřeno v bodě $r = 0$ mm, $h = 30$ mm. $U = 450$ V, $S = 10$ %, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm.

Srovnání časových průběhů elektronové koncentrace pro různé budící frekvence je zachyceno na obr. 6.14. Při všech zvolených frekvencích byla nastavena shodná střída $S = 10$ %, se snižováním frekvence proto postupně roste délka pulzu od $t = 100$ μ s při $f = 1$ kHz po $t = 1$ ms při $f = 100$ Hz. Měření při nižších frekvencích ukazují, že elektronová koncentrace dosahuje na začátku aktivní části periody maxima, ovšem vzápětí klesne na nižší hodnotu, na níž setrvává až do poklesu způsobeného koncem napěťového pulzu na katodě. Průběh pro jednotlivé frekvence se v čase po začátku pulzu shoduje, liší se až délkou fáze konstantní koncentrace

v pulzu. Při frekvenci $f = 1$ kHz tato fáze vůbec není pozorována, elektronová koncentrace se v době pulzu nestihne ustálit, proběhne pouze rychlý náběh a část následného poklesu, která již splývá s dohasínáním plazmatu po doznění pulzu. Existence počátečního píku v elektronové koncentraci ukazuje na krátkodobou vyšší produkci nabitých částic v duté katodě během začátku pulzu, pravděpodobně jde o důsledek skokové změny elektrického potenciálu.

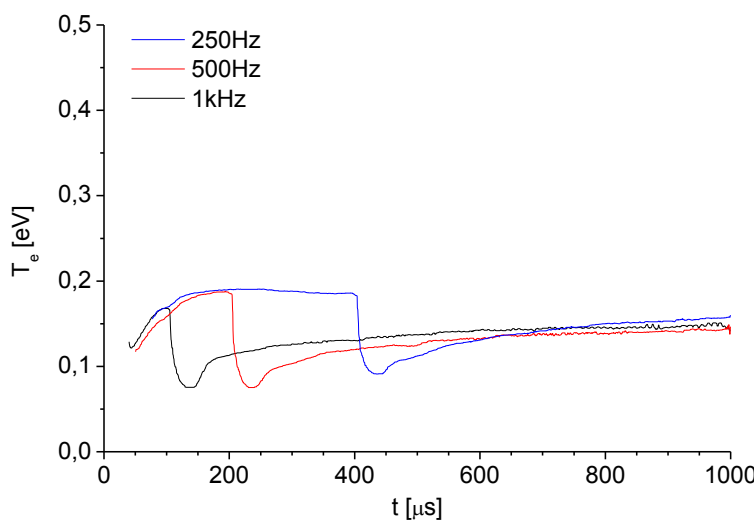


Obr. 6.14. Průběh elektronové koncentrace v čase pro čtyři vybrané budicí frekvence. Změřeno v bodě $r = 0$ mm, $h = 30$ mm. $U = 450$ V ($I \sim 200$ mA), $S = 10\%$, $p = 1$ Pa, $\Phi_{Ar} = 80$ sccm.

6.4. Elektronová teplota

Energetická rozdělení elektronů vykazovala maxwellovský charakter, ze směrnice EEPF v semilogaritmickém měřítku mohla být proto vyhodnocována elektronová teplota. Časový vývoj elektronové teploty pro čtyři různé budicí frekvence je zobrazen na obr. 6.15. Daný graf zachycuje situaci v bodě nacházejícím se 30 mm pod ústím trysky, je ale dostatečně reprezentativní pro většinu studovaného prostoru. Změny absolutní hodnoty T_e v rámci reaktoru byly jen malé, odpovídaly popisu uvedenému v kapitole 5.1. V okamžiku, kdy se na katodě objeví napěťový pulz, začne elektronová teplota narůstat. Nárůst T_e probíhá po celou dobu počátečního formování výboje v duté katodě, která se makroskopicky projevuje měnícím se výbojovým proudem. Tempo růstu T_e se postupně zpomaluje, maximální hodnoty nabývá v čase $100 \mu\text{s} < t < 200 \mu\text{s}$ a na ní prakticky setrvává až do konce aktivní části periody. Zjištěná maxima se ale pohybují jen na úrovni 0,2 eV. Rovněž

z vyhodnocení elektronové teploty tedy vyplývá, že plazma, které vychází ven z trysky, představuje dohasínající plazma. Velká většina elektronů prodělá tolik srážek, že jejich energie v objemu reaktoru činí jen zlomek energie, s níž vznikly uvnitř trysky. S úběžnou hranou napětí na katodě nastává náhlý propad elektronové teploty. Již bylo diskutováno, že pozorované ochlazení elektronů je způsobeno změnou ve vzájemném zastoupení elektronů a titanových neutrálů, jež jsou při srážkách s elektrony ionizovány. Krátkodobě dochází ke zvýšení poměru ve prospěch těchto neutrálů. Titanové neutrály v neaktivní části periody však dále nejsou generovány, jejich koncentrace klesá k nule a velikost elektronové teploty proto záhy narůstá. Hodnota, na které se ustaluje, je nicméně zřetelně nižší než během pulzu. Vliv velikosti budicí frekvence na ustálenou hodnotu elektronové teploty v aktivní nebo neaktivní fázi periody nebyl zaznamenán. Střední hodnotu T_e v čase, jež má přímý dopad na tepelné zatížení substrátu, lze v intervalu mezi těmito dvěma rovnovážnými hodnotami nastavit prostřednictvím střídavy. Je-li aktivní fáze příliš krátká, což byl případ $T_p = 100 \mu\text{s}$ při $f = 1 \text{ kHz}$, nedojde vůbec k dosažení potenciálního maxima T_e a střední hodnota T_e v čase je potom velmi blízká rovnovážné hodnotě v neaktivní fázi periody.



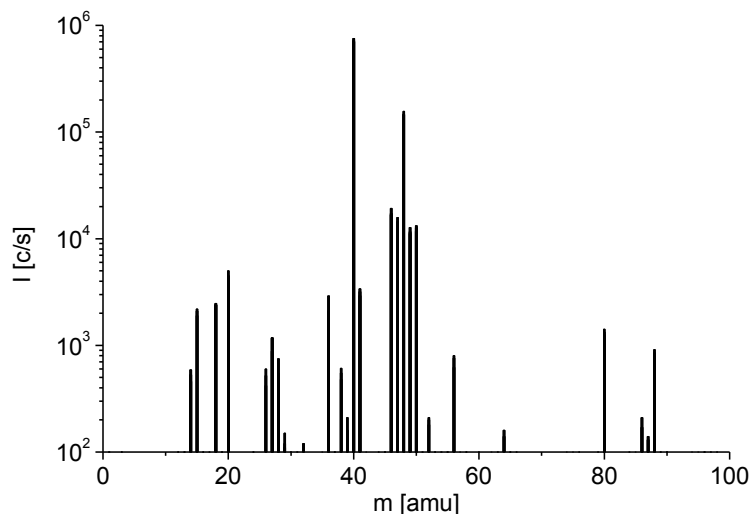
Obr. 6.15. Průběh elektronové teploty v čase pro čtyři vybrané budicí frekvence. Změřeno v bodě $r = 0 \text{ mm}$, $h = 30 \text{ mm}$. $U = 450 \text{ V}$ ($I \sim 200 \text{ mA}$), $S = 10 \%$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\Phi_{Ar} = 80 \text{ sccm}$.

7. Studium magnetronového výboje hmotnostní spektroskopii s energetickým rozlišením

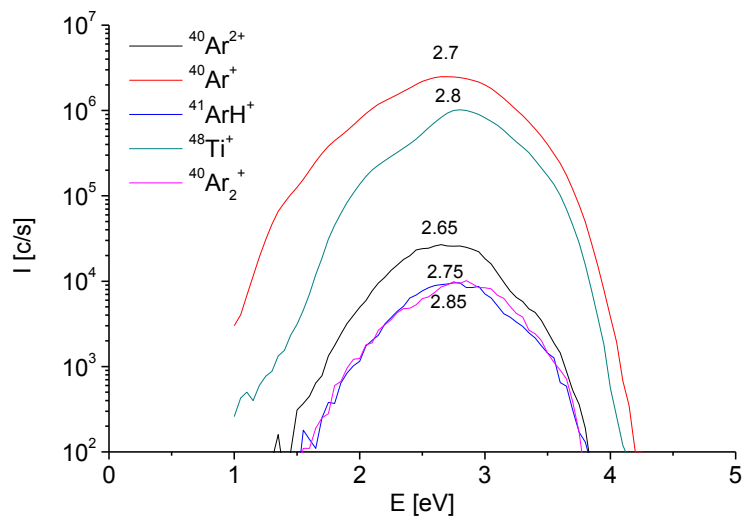
Hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením umožňuje získat informaci o zastoupení jednotlivých iontů v plazmatu a jejich energetickém rozdělení. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.3, energie iontů dopadajících na substrát je u depozičních procesů velmi důležitým parametrem, jímž lze ovlivňovat vlastnosti připravovaných tenkých vrstev. Tato kapitola se zabývá hmotnostní spektroskopii s energetickým rozlišením výboje v planárním magnetronu. Studovány byly závislosti na řadě parametrů, jsou popsána měření v kontinuálním i pulzním stejnosměrném režimu buzení. Výsledky z hmotnostní spektroskopie s energetickým rozlišením dobře doplňují výsledky dosažené sondovými měřeními, použití obou metod přináší poměrně komplexní popis vnitřních parametrů plazmatu. Studium magnetronového výboje prostřednictvím měření s Langmuirovou sondou bylo předmětem mnoha prací, důležité výsledky jsou shrnuty např. v [Bradley, 2009, Ellmer, 2007]. Naproti tomu hmotnostní spektroskopii s energetickým rozlišením bylo věnováno pozornosti podstatně méně, výsledky diagnostiky plazmatu touto metodou pro specifické podmínky lze najít např. v [Kadlec, 1997, Mišina, 2001, Hippler, 2005].

Spektroskopická měření popsaná v této kapitole byla provedena s planárním magnetronem s kruhovým terčem o průměru 50 mm. Terč byl vyroben z titanu s čistotou 99,995 %. Velikost magnetického pole těsně nad povrchem magnetronu s odejmutým terčem dosahovala hodnoty $B \sim 50$ mT. S přibývajícím vzdáleností docházelo k rychlému poklesu magnetického pole, proto aby byla zajištěna stabilita výboje i při tlacích v řádu jednotek Pa, byly použity slabé terče o tloušťce 0,7 mm. Magnetron byl umístěn proti vstupnímu čelu plazma monitoru, tj. terč magnetronu a sonda plazma monitoru ležely na společné horizontální ose. Připojení plazma monitoru k aparatuře umožňovalo pohyb sondy podél vlastní osy. Měření tak mohla být realizována v různých vzdálenostech od magnetronu, a to v rámci intervalu vzdáleností $l = 50$ mm až $l = 150$ mm. Experimentální uspořádání při měřeních s magnetronem bylo obdobné jako při měřeních s plazmovou tryskou (viz. schéma na

obr. 3.2). Jako přívod argonu byla využita plazmová tryska, kontinuální průtok argonu v provedených experimentech dosahoval $\Phi_{Ar} = 30$ sccm až $\Phi_{Ar} = 100$ sccm.



Obr. 7.1. Hmotnostní spektrum pozitivních iontů kontinuálního stejnosměrného výboje v magnetronu s titanovým terčem v argonu. Energie pro průchod filtrem nastavena na hodnotu $E = 2,8$ eV, sonda spektrometru orientována proti magnetronu a umístěna ve vzdálenosti $d = 100$ mm. $I = 150$ mA ($U \sim 220$ V), $p = 5,5$ Pa, $\Phi_{Ar} = 50$ sccm.



Obr. 7.2. Energetické spektrum pro nejvýraznější ionty podle hmotnostního spektra na obr. 7.1. V grafu jsou vyznačené hodnoty energií, v nichž dosahují křivky maxima. Nejsou zobrazeny křivky pro všechny izotopy Ar a Ti, u dvakrát ionizovaných iontů $^{40}\text{Ar}^{2+}$ činí skutečná energie dvojnásobek hodnoty uvedené na ose.

V podmínkách, kdy byl magnetron osazen titanovým terčem a jako pracovní plyn sloužil argon, bylo předmětem studia elektropozitivní plazma, tedy v plazmatu se vyskytovaly jen kladně nabitě ionty. Typické hmotnostní spektrum výboje ukazuje obr. 7.1. Dané měření bylo provedeno v režimu detekce pozitivních částic

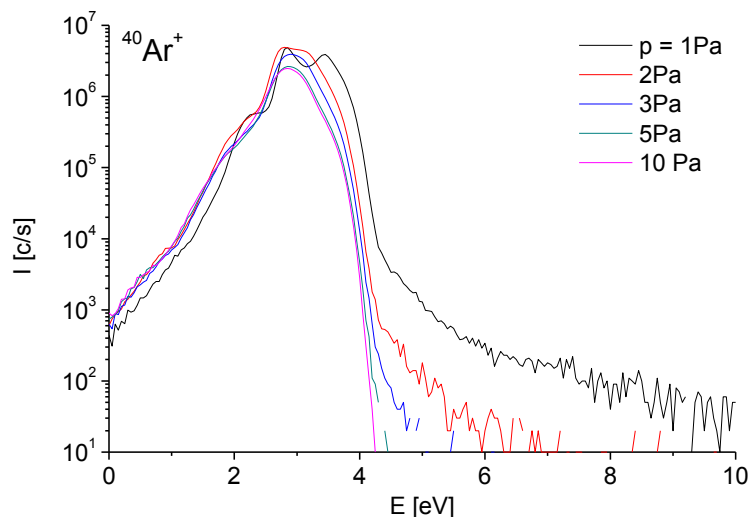
s energetickým filtrem nastaveným na průchod částic s energií $E = 2,8$ eV. Na vstup spektrometru bylo přivedeno malé napětí $U_0 = -0,1$ V vzhledem k uzemněné kostře aparatury (kladné ionty byly přitahovány směrem do spektrometru, toto nastavení bylo použito i ve všech níže popsaných experimentech). Nejvýraznějšími ionty jsou $^{40}\text{Ar}^+$ a $^{48}\text{Ti}^+$. Přítomny jsou rovněž dva další izotopy argonu $^{36}\text{Ar}^+$ a $^{38}\text{Ar}^+$ a čtyři izotopy titanu $^{46}\text{Ti}^+$, $^{47}\text{Ti}^+$, $^{49}\text{Ti}^+$ a $^{50}\text{Ti}^+$. V relativně vysoké míře se vyskytuje dvakrát ionizovaný $^{40}\text{Ar}^{2+}$, v malém množství byl detekován molekulární iont $^{40}\text{Ar}_2^+$. Významné zastoupení je pozorováno ještě u iontu ArH^+ . ArH^+ vzniká reakcí $^{40}\text{Ar}^+$ s molekulou vody. Přítomnost vody znamená nedokonalé vyčerpání aparatury. Nicméně změřený signál z velké části pochází z vnitřního prostoru spektrometru, odkud lze reziduální množství vody odčerpat jen obtížně. Ve skutečnosti je tedy přítomnost vody v aparatuře nižší než ukazuje graf na obr. 7.1. Poměr intenzity signálu od jednotlivých izotopů daného prvku odpovídá jejich přirozenému vzájemnému zastoupení. V případě argonu tvoří 99,6 % ^{40}Ar , 0,337 % ^{36}Ar a 0,063 % ^{38}Ar . Této skutečnosti lze při měřeních prakticky využít ke zvýšení rozsahu intenzity, v rámci něhož lze argonové částice sledovat. Elektronový násobič, založený na principu sekundární elektronové emise, který slouží jako detektor, se saturuje na hodnotě intenzity signálu $I = 10^7$ c/s. Je-li tedy signál příliš vysoký, je vhodné měřit namísto majoritního argonového izotopu izotop ^{36}Ar , jehož výskyt je přibližně 300 krát nižší (navíc se předchází nežádoucímu opotřebení detektoru). Naopak silnější signál z ^{40}Ar umožňuje citlivěji proměřit vybrané části energetického spektra s relativně malým zastoupením.

Na hmotách odpovídajících zjištěným iontům bylo následně provedeno měření energetických rozdělení. To ilustruje obr. 7.2. V daném případě je množství srážek při tlaku $p = 5,5$ Pa již natolik velké, že v podstatě způsobí vyrovnání energií u všech druhů iontů přítomných v plazmatu. Pro přehlednost jsou pro argon a titan v grafu vyneseny jen křivky majoritních izotopů. Energetické profily vedlejších izotopů se lišily pouze absolutní hodnotou dosaženého signálu, jiné rozdíly nebyly zaznamenány. Jak bylo uvedeno v kapitole 3.4, na nulové energii je detekován iont, který vzniká v plazmatu na nulovém potenciálu s nulovou kinetickou energií a neprodělá žádnou srážku. Při interpretaci výsledků měření energetických rozdělení iontů je důležité vzít na vědomí, že se nejedná přímo o energetické rozdělovací funkce. Tato otázka je podrobněji diskutována v kapitole 2.5 a v ní uvedených referencích. V obecném případě naměřené energetické profily představují rychlostní

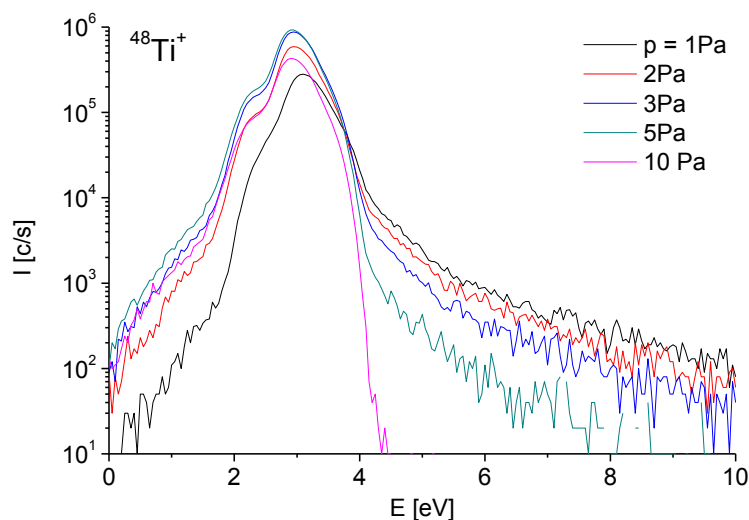
rozdělovací funkce ve směru dovnitř spektrometru v místě vstupní apertury. Zjednodušené označení energetické rozdělení nebo energetický profil je dále v textu používáno s tímto významem.

7.1. Magnetronový výboj v kontinuálním režimu buzení

Hmotnostní spektrum magnetronového výboje buzeného v kontinuálním stejnosměrném režimu odpovídalo obr. 7.1. Energetická rozdělení hlavních zastoupených iontů $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{41}(\text{ArH})^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ a $^{40}\text{Ar}_2^+$ jsou zachycena v sérii grafů na obr. 7.3 - obr. 7.6. Příslušná měření byla provedena při výbojovém proudu $I = 300$ mA (v kontinuálním stejnosměrném režimu byl zdrojem udržován konstantní výbojový proud). Sonda spektrometru byla umístěna ve vzdálenosti $d = 50$ mm od magnetronu. V grafech jsou vyneseny závislosti pro pět různých tlaků v intervalu $p = 1$ Pa až $p = 10$ Pa. Všechna změřená rozdělení vykazují výrazné maximum na energii mírně nižší než $E = 3$ eV, s výjimkou iontů ArH^+ a Ar_2^+ jsou dále za nižších tlaků pozorována prodloužení energetických rozdělení směrem k vyšším energiím. Maximum vytvářejí termalizované ionty. Poloha maxima určuje potenciál, na kterém nízkoenergetické ionty vznikají. Původ iontů na vyšších energiích je pravděpodobně jiný, neboť v kontinuálním stejnosměrném magnetronovém výboji nedosahuje potenciál plazmatu odpovídajících kladných hodnot. Primárním zdrojem vysoké energie je záporný potenciál na katodě o hodnotě několika set voltů, jež urychluje kladné ionty směrem ke katodě (v opačném směru, tj. na substrát, by jím byly urychlovány záporné ionty v případě elektronegativního plazmatu). Energie z urychlení v katodovém spádu ovšem může přejít na energii částic dopadajících na substrát několika různými způsoby. Zejména jde o přenos částicemi odprášenými z terče a vysokoenergetickými ionty odraženými z povrchu katody. Druhou jmenovanou skupinu představují ionty, které poté, co získají energii v katodovém spádu, jsou v bezprostředním okolí katody neutralizovány. Rychlé neutrály interagují s povrchem terče, především přispívají k procesu odprašování. Část z nich je v povrchu terče zachycena, podstatná část se ale odráží zpět do plazmatu, přičemž v neutrálním stavu procházejí katodovým spádem beze ztráty energie. Následně může dojít k jejich opětovné ionizaci.



Obr. 7.3. Energetické spektrum iontů $^{40}\text{Ar}^+$ generovaných v kontinuálně buzeném magnetronovém výboji při různých pracovních tlacích. Měřeno ve vzdálenosti $d = 50$ mm od středu terče. $I = 300$ mA ($U \sim 250$ V), $\Phi_{\text{Ar}} = 50$ sccm.



Obr. 7.4. Energetické spektrum iontů $^{48}\text{Ti}^+$. Podmínky měření jsou uvedeny v popisku obr. 7.3.

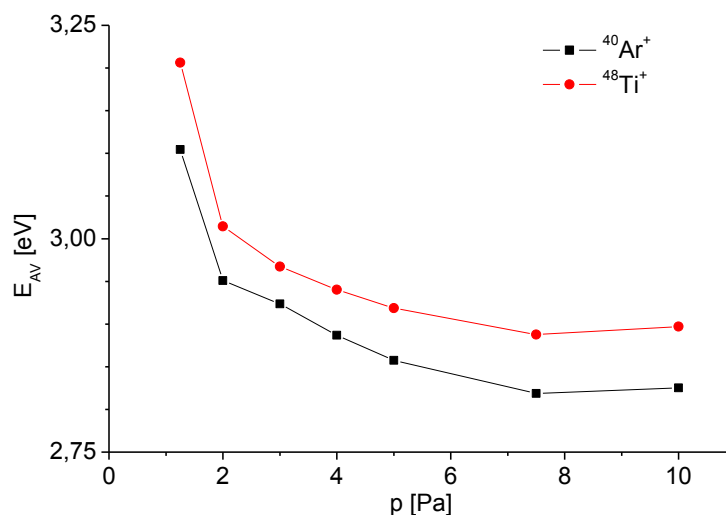
U rozdělení iontů $^{40}\text{Ar}^+$ se chvost s vyššími energiemi objevuje pouze při nejnižších studovaných tlacích, s rostoucím tlakem velmi rychle zaniká. Částice s vyšší energií, které vznikají oběma uvedenými mechanismy, jsou záhy termalizovány. Při tlaku $p = 10$ Pa činí střední volná dráha přibližně $l = 1$ mm, zřejmě existuje jen minimální pravděpodobnost, že si na dráze mezi magnetronem a spektrometrem částice uchová vyšší energii (při vzájemné vzdálenosti $d = 50$ mm je pravděpodobnost, že částice projde beze srážky $P = \exp(-d/l) = 2 \cdot 10^{-22}$). Nízkoenergetická část rozdělení je naopak poměrně široká, začátek nárůstu je pozorován dokonce už v oblasti záporných energií. Detekce iontů na negativních

energiích je přirozeným jevem, k němuž vedou dvě různé situace. První je případ, kdy ionty vznikají v místě se záporným potenciálem, např. v nábojové vrstvě vytvořené kolem spektrometru. Alternativně je určena záporná energie u iontů, které ztrácí svoji kinetickou energii v důsledku srážek uvnitř spektrometru. Ionty jsou při fokusování iontovou optikou urychlovány na vysoké energie. Jestliže při srážce tuto energii ztratí, je jejich energie vyhodnocena jako záporná. U magnetronového výboje nabývá potenciál plazmatu záporných hodnot, zejména v místech nad terčem, kde jsou zkříženým elektrickým a magnetickým polem nejsilněji vázány elektrony – viz. např. [Ivanov, 1994]. Za příčinu zjištěných záporných energií u iontů $^{40}\text{Ar}^+$ lze tedy považovat spíše první uvedenou variantu. Při tlaku $p = 1 \text{ Pa}$ je v grafu patrné rozštěpení maxima. Takové efekty jsou známé u radiofrekvenčního výboje, kdy se během jedné periody mění potenciálový rozdíl napříč nábojovou vrstvou před sondou spektrometru [Olthoff, 1994]. Zde je však pravděpodobně důvodem saturace detektoru při příliš vysokém signálu.

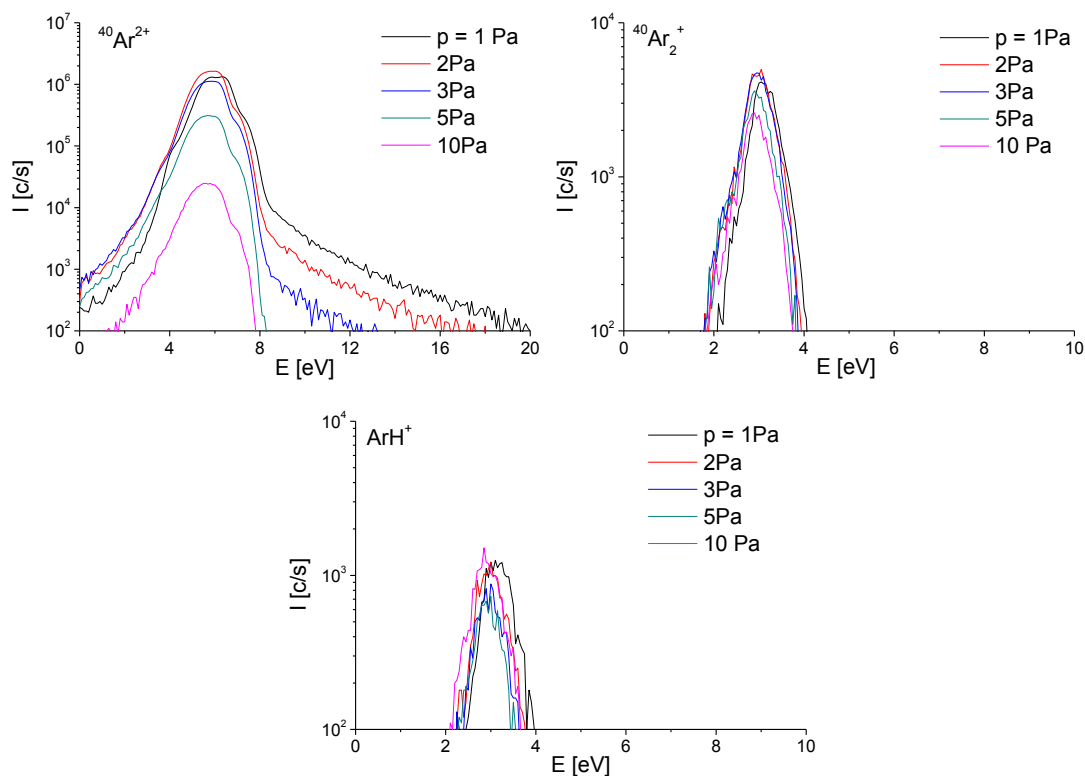
Ve srovnání s ionty $^{40}\text{Ar}^+$ je v energetickém rozdělení iontů $^{48}\text{Ti}^+$ podstatně výraznější zastoupení na vyšších energiích. Vysokoenergetické ionty $^{48}\text{Ti}^+$ totiž vznikají hlavně ionizací odprášených neutrálních titanových atomů při srážkách s elektrony v objemu reaktoru. Energie odprášených atomů jsou popsány Sigmund-Thompsonovým rozdělením [Sigmund, 1969, Kolev, 2009], které lze zjednodušeně vyjádřit ve tvaru:

$$f_E(E) \approx \frac{E}{(E + E_b)^3} \quad (7.1)$$

E_b označuje povrchovou vazebnou energii, již lze odhadnout sublimační energií E_s s hodnotou pro titan $E_s = 4,4 \text{ eV}$. Pokles na vyšších energiích tedy probíhá zhruba jako E^{-2} . Nicméně energii odprášených částic absorbují při pružných srážkách atomy pracovního plynu. Pozorovaný pokles iontů $^{48}\text{Ti}^+$ na intervalu $E = 5\text{-}10 \text{ eV}$ lze proto aproximovat exponenciální závislostí odpovídající maxwellovskému rozdělení. Příslušná teplota iontů při tlaku $p = 1 \text{ Pa}$ činí přibližně $T \sim 1 \text{ eV}$. U naměřených energetických rozdělení byla vyhodnocena střední energie, její průběh v závislosti na tlaku pro ionty $^{40}\text{Ar}^+$ a $^{48}\text{Ti}^+$ je zachycen na obr. 7.5. S ohledem na skutečnost, že signál od termalizovaných iontů o několik řádů převyšuje signál od iontů s vyšší energií, nedochází v hodnotách střední energie k příliš výrazným změnám.



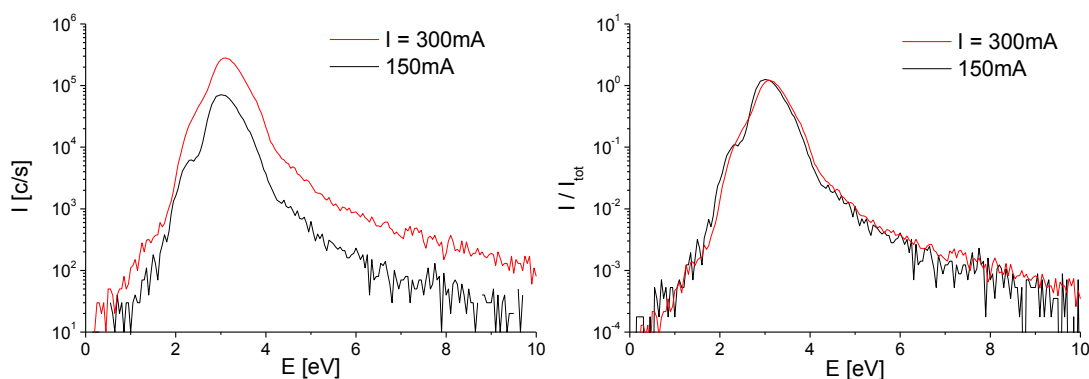
Obr. 7.5. Střední energie v závislost na tlaku vyhodnocená z rozdělení energií na obr. 7.3 a obr. 7.4



Obr. 7.6. Energetické spektrum iontů $^{40}\text{Ar}^{2+}$ (vlevo nahoře), $^{40}\text{Ar}_2^+$ (vpravo nahoře) a $^{41}(\text{ArH})^+$ (dole). Podmínky měření jsou uvedeny v popisku obr. 7.3.

Dvakrát ionizované ionty $^{40}\text{Ar}^{2+}$ získají na daném potenciálovém rozdílu oproti ostatním sledovaným iontům dvojnásobnou energii. Z grafu na obr. 7.6 vlevo nahoře je patrné, že celkové množství iontů $^{40}\text{Ar}^{2+}$, tj. včetně termalizovaných, se při vyšších tlacích razantně zmenšuje. Primárním zdrojem těchto iontů je interakce elektronu a jednou ionizovaného argonového iontu, přičemž hodnota druhé ionizační

energie argonu je $E_i = 27,7$ eV. S rostoucím tlakem jednak v důsledku snižování střední volné dráhy ubývají elektrony, které jsou mezi srážkami urychleny na energii dostatečnou pro vznik iontů $^{40}\text{Ar}^{2+}$, a zároveň také klesá zastoupení jednou ionizovaných iontů argonu. U iontů ArH^+ a Ar_2^+ byla v energetických rozděleních zaznamenána pouze maxima termalizovaných částic. Intenzita detekovaného signálu na jiných energiích byla nižší než $I = 100$ c/s a blížila se úrovni šumu. Ionty Ar_2^+ vznikají v tříčásticových asociativních reakcích dvou neutrálních a jednoho ionizovaného argonového atomu (viz. např. [Johnsen, 1980]). Původ iontů ArH^+ byl uveden výše.



Obr. 7.7. Porovnání energetických rozdělení iontů $^{48}\text{Ti}^+$ při dvou různých hodnotách výbojového proudu. Vlevo jsou vyneseny absolutní hodnoty detekovaného signálu, vpravo hodnoty po normalizaci. Měřeno ve vzdálenosti $d = 50$ mm od středu terče, $p = 1$ Pa, $\Phi_{\text{Ar}} = 50$ sccm.

Obr. 7.7 ukazuje ovlivnění energetických rozdělení iontů $^{48}\text{Ti}^+$ velikostí výbojového proudu. Zachycena je situace pro proud $I = 300$ mA ($U \sim 250$ V) a $I = 150$ mA ($U \sim 220$ V). Pro lepší srovnání jsou zobrazena současně normalizovaná rozdělení, kde jsou hodnoty vztaženy k ploše pod příslušnou křivkou grafu. Výbojový proud v podstatě představuje tok kladných iontů na katodu, a je proto přirozené, že k němu přímo úměrně narůstá signál na detektoru. Po normalizaci jsou rozdělení pro oba proudy prakticky totožná. Hlavním důvodem, proč se rozdělení neliší, je skutečnost, že ačkoli v jednom případě dosahuje proud dvojnásobné hodnoty než ve druhém, napětí na katodě se změní jen mírně. To vyplývá z vlastností magnetronového výboje. Právě napětí na katodovém spádu je primárním zdrojem energie částic obsažených v plazmatu. Závislostí energií iontů na dodaném výkonu v obdobných podmínkách se zabývala práce [Hippler, 2005]. Její výsledky jsou v dobré shodě s výsledky výše uvedených měření.

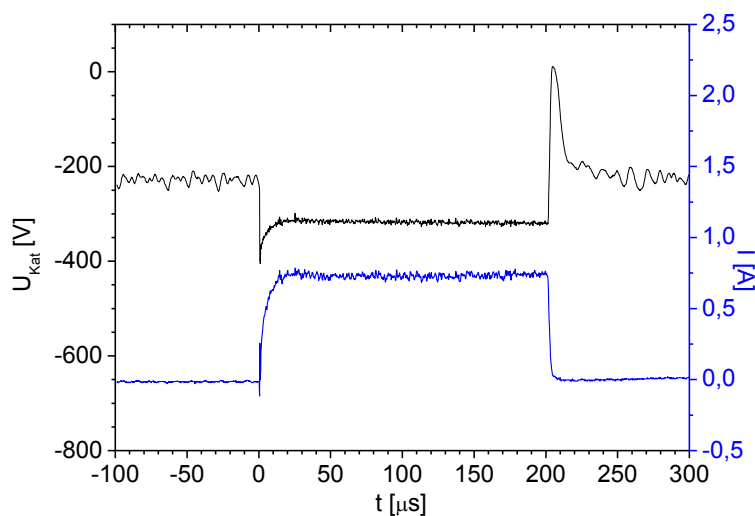
7.2. Magnetronový výboj v pulzním režimu buzení

Měření energetických rozdělení iontů pomocí plazma monitoru mohla být provedena s časovým rozlišením. Díky tomu bylo možné uskutečnit podrobnou studii chování energetických rozdělení iontů v pulzním režimu buzení výboje. Měření byla synchronizována s řídicím signálem napěťových pulzů na katodě. Čas $t = 0$ s byl definován okamžikem náběžné hrany řídicího signálu. Získané časové průběhy odpovídají přítomnosti iontů v místě detektoru. Tyto průběhy jsou zobrazeny na níže uvedených grafech. Časové průběhy popisující složení a energie iontů na vstupu spektrometru jsou posunuty vzhledem k naměřeným průběhům zpět v čase o dobu letu iontů vnitřním prostorem spektrometru. Doby průchodu spektrometrem pro tři hlavní ionty přítomné ve studovaném plazmatu podle vztahu (3.1) jsou následující: $t_{FS} = 100 \mu\text{s}$ pro $^{40}\text{Ar}^+$, $t_{FS} = 110 \mu\text{s}$ pro $^{48}\text{Ti}^+$ a $t_{FS} = 70 \mu\text{s}$ pro $^{40}\text{Ar}^{2+}$. Chyba uvedených hodnot je dána především zjednodušujícím předpokladem nulové počáteční kinetické energie iontů. S ohledem na časové rozlišení uskutečněných měření (viz. níže) je ovšem velikost této chyby zanedbatelná. Další posun by bylo třeba provést pro vyjádření situace dále směrem do plazmatu. Je-li pohyb částic uvnitř stínící nábojové vrstvy před sondou spektrometru bezesrážkový, lze změřené energetické rozdělení ztotožnit se skutečným až na hranici vrstvy. V nenarušeném plazmatu se již v závislosti na množství srážek, kterým částice projdou, energetické rozdělení mění. Není tedy možné pouhým posunem v čase transformovat zjištěné rozdělení do místa vzniku iontů. Nicméně lze získat alespoň informaci o vývoji vzájemného zastoupení jednotlivých iontů.

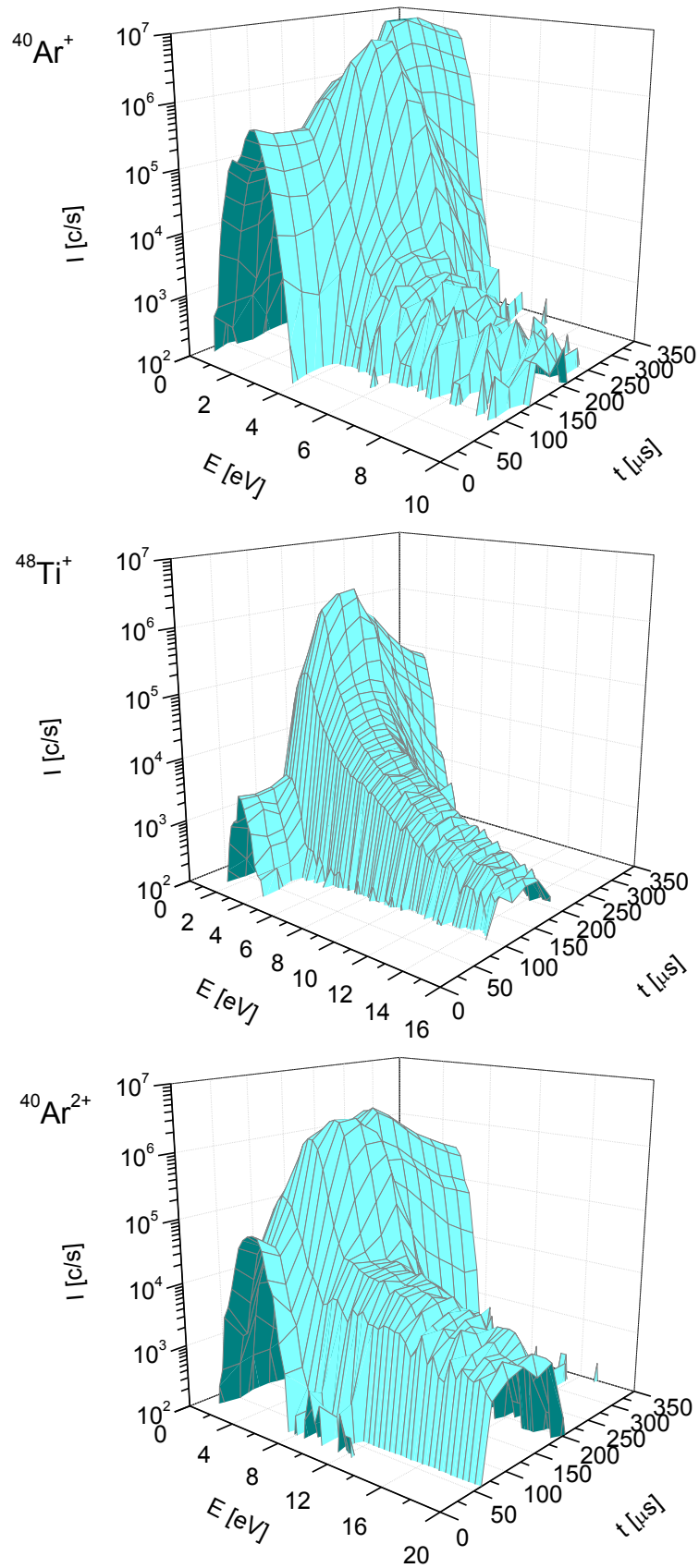
Časové rozlišení je určeno dobou záznamu t_D , tj. délkou časového intervalu v rámci jedné periody pulzního buzení, v němž je signál na detektoru zaznamenáván. Měření jednoho bodu se opakuje přes takový počet period, aby celková délka aktivní fáze měření – celková doba záznamu t_{TD} - dosáhla zvolené hodnoty, při které dojde k dostatečnému potlačení šumu. Ve studovaných podmínkách bylo třeba volit celkovou dobu záznamu o velikosti alespoň $t_{TD} = 10$ ms. S ohledem na velikost celkové doby záznamu, periodu pulzního buzení výboje a počet měřených bodů přes energetické rozdělení iontů byla potom nastavena doba záznamu tak, aby celé měření bylo uskutečněno v rozumném čase. V provedených měřeních se zvolená hodnota doby záznamu pohybovala v rozmezí od $t_D = 10 \mu\text{s}$ při $f = 5$ kHz do $t_D = 100 \mu\text{s}$ při $f = 100$ Hz. Velikost časového kroku, s nímž se zvyšovalo zpoždění začátku měření

od řídicího signálu, bylo vždy shodné s dobou záznamu. Většina měření nebyla provedena pro celou periodu, nicméně vždy byl sledován signál přicházející z aktivní části periody a začátku a konce neaktivní fáze. Energetická rozdělení byla proměřována s krokem 0,2 eV, rozsah měřených energií byl vždy stanoven na základě předběžného hrubšího měření.

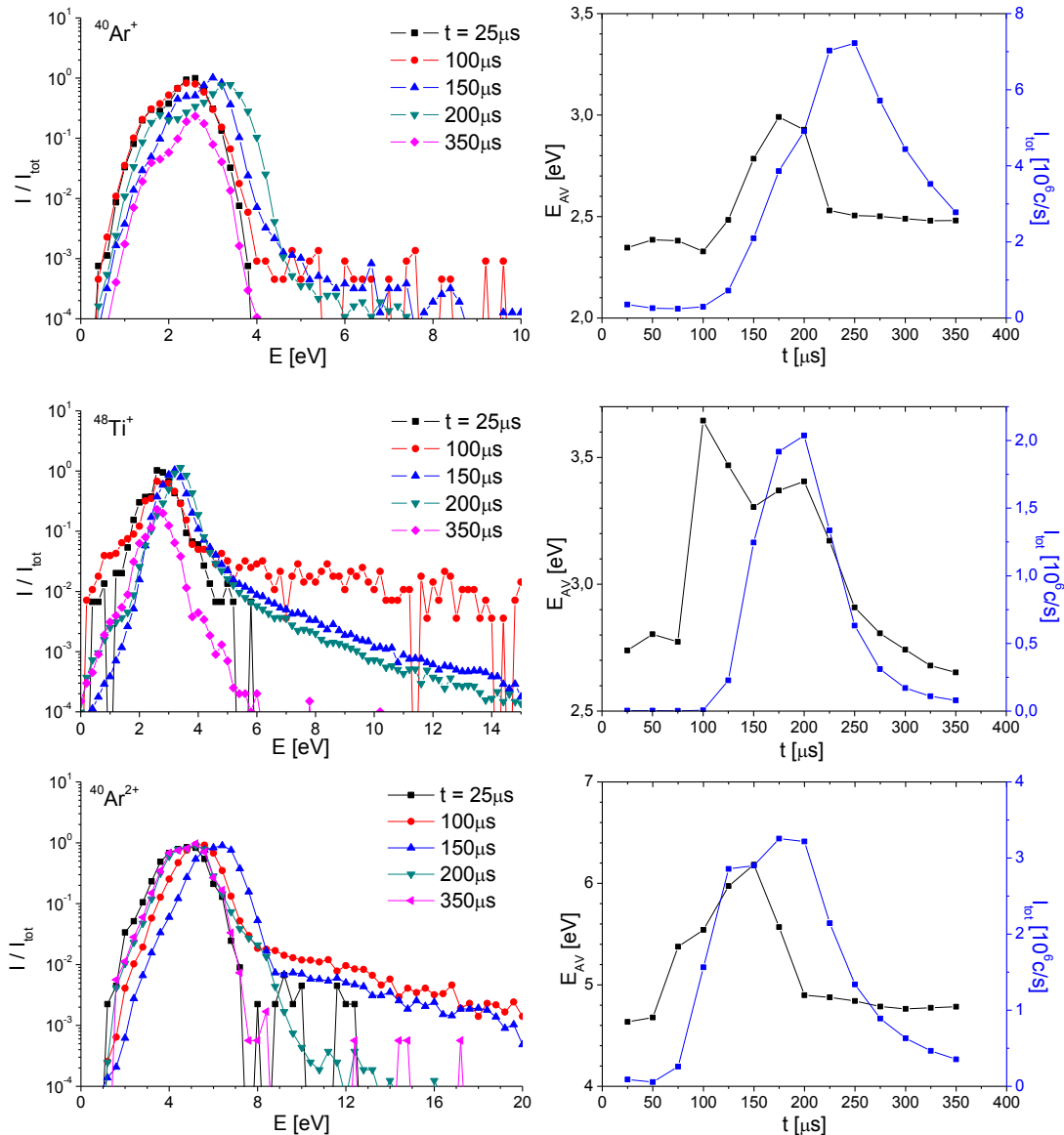
Zapojení magnetronu v rámci experimentálního uspořádání pro pulzní buzení výboje se shodovalo se zapojením použitým při měřeních s plazmovou tryskou popsaném v kapitole 6 (pulzní spínač byl z důvodu stabilizace výboje přemostěn rezistorem o odporu $R = 6,2 \text{ k}\Omega$ a další rezistor o odporu $R = 110 \Omega$ byl zapojen do série). Zdroj pracoval v režimu konstantního napětí. Jeho velikost byla nastavována v rozmezí $U = 400 \text{ V}$ až $U = 500 \text{ V}$, při zvolené střídě $S = 10 \%$ se potom velikost středního výbojového proudu pohybovala okolo hodnoty $I_D \sim 100 \text{ mA}$. Tvar generovaných napěťových pulzů na katodě a výbojového proudu během aktivní části periody je uveden na obr. 7.8. Konstantní průtok argonu činil stejně jako při experimentech s kontinuálně buzeným výbojem $\Phi_{Ar} = 30 \text{ sccm}$ až $\Phi_{Ar} = 100 \text{ sccm}$.



Obr. 7.8. Časový průběh napětí (černě) a proudu (modře) u magnetronového výboje při pulzním buzení s frekvencí $f = 500 \text{ Hz}$, střídou $S = 10\%$ a napětím na zdroji $U = 400 \text{ V}$. Zobrazena je jen část periody.



Obr. 7.9. Časový vývoj energetických rozdělení iontů $^{40}\text{Ar}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ a $^{40}\text{Ar}^{2+}$ při frekvenci pulzního buzení $f = 1 \text{ kHz}$ a stříde $S = 10 \%$ zaznamenaný v místě detektoru. Čas $t = 0 \text{ s}$ odpovídá náběžné hraně napětového pulzu na katodě. $d = 50 \text{ mm}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $U = 400 \text{ V}$ ($I \sim 110 \text{ mA}$), $\Phi_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$.



Obr. 7.10. V levém sloupci normalizovaná energetická rozdělení iontů $^{40}\text{Ar}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ a $^{40}\text{Ar}^{2+}$ ve vybraných časech. Vpravo průběhy střední energie a celkové hodnoty signálu v čase. Vyhodnoceno z grafů na obr. 7.9.

Výsledky měření energetického rozdělení iontů $^{40}\text{Ar}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ a $^{40}\text{Ar}^{2+}$ v čase pro frekvenci $f = 1$ kHz jsou zachyceny v grafech na obr. 7.9 a obr. 7.10. V grafech v levém sloupci na obr. 7.10 jsou vykreslena rozdělení v několika vybraných časech, přičemž zobrazená data byla na rozdíl od obr. 7.9 normalizována na stejnou plochu pod jednotlivými křivkami. Tyto výsledky ukazují rozdíl v energetických rozděleních iontů v aktivní a neaktivní fázi periody. V neaktivní fázi prakticky nebylo pozorováno pro žádný iont prodloužení energetického rozdělení k vyšším energiím, záhy po dosažení nízkoenergetického maxima následuje v rozděleních prudký pokles a zastoupení na vyšších energiích se blíží k nule. Během aktivní fáze

periody je patrné, že část iontů nabývá energií vyšších než energií daných potenciálovým rozdílem mezi nenarušeným plazmatem a uzemněným vstupem spektrometru. Původ těchto prodloužení pro jednotlivé ionty byl kvalitativně vysvětlen v popisu výsledků získaných v kontinuálním režimu buzení výboje. Vývoj absolutních hodnot detekovaného signálu (signál pro daný čas zintegrováný přes sledované energetické spektrum) společně s vyhodnocenou střední energií iontů je zobrazen v pravém sloupci obr. 7.10. Signál v neaktivní fázi je oproti signálu z aktivní části periody řádově nižší. V neaktivní fázi je i znatelně nižší střední energie všech zastoupených iontů. Přitom nárůst střední energie v grafech předchází nárůst celkového detekovaného signálu. Toto pozorování lze jednoduchým způsobem vysvětlit tak, že po začátku aktivní části periody jsou registrovány nejprve ionty, které přicházejí do spektrometru přímo, aniž by prodělaly srážky spojené se ztrátou energie. Ačkoli jejich množství je relativně malé, způsobí značné zvýšení v průbězích střední energie. Naopak po doznění napěťového pulzu na katodě již nejsou částice s vyšší energií generovány, spektrometrem jsou ale ještě určitou dobu dále zaznamenávány ionty, jež vykonaly větší počet srážek (a tím pádem mají i nižší energii).

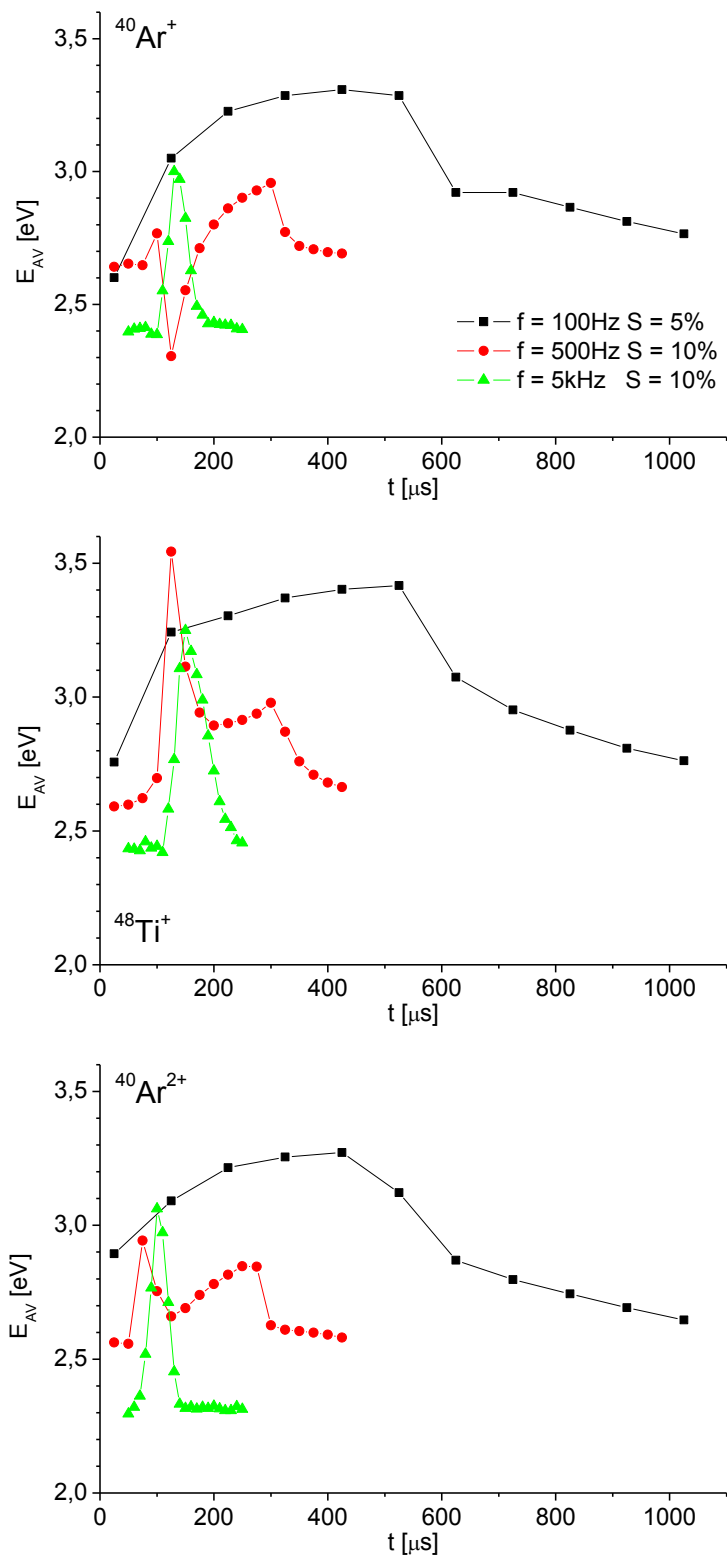
S ohledem na časové rozlišení nebyl pozorován nárůst energie těsně po doznění pulzu, kdy po uvolnění stínícího náboje kolem katody dochází k určitému skokovému zvýšení potenciálu plazmatu. Projev tohoto efektu je tedy slabší než časové rozptýlení signálu od iontů generovaných v pulzu, které dopadají na čelo spektrometru ve vzdálenosti několika cm od místa svého vzniku. Takové chování lze do značné míry považovat za důsledek dosažených časových průběhů pulzního buzení (viz. obr. 7.8). Začátek ani konec pulzu není v průbězích napětí a proudu doprovázen výraznějším zakmitáním, jež by přecházelo do opačné polarity. Pro frekvence v řádu stovek kHz byla publikována měření [Bradley, 2002], v nichž byly zjištěny vysoké energie iontů při přechodu mezi dvěma fázemi pulzního buzení (v řádu několika desítek eV). V těchto případech se ale v průběhu napětí na katodě vyskytoval silný překmit přesahující kladnou hodnotu $U = 100$ V. Po krátkou dobu trvání překmitu proto mohly být ionty vznikající na vysokém potenciálu při průchodu stínící vrstvou před spektrometrem urychleny na značné energie. Z výše popsaných pozorování ovšem vyplývá, že při pulzním buzení magnetronového výboje unipolárním průběhem napětí a proudu lze dosáhnout stavu, v němž neaktivní fáze z hlediska energií přítomných iontů způsobuje de facto pouze periodické přerušování

výboje. V neaktivní fázi ani během přechodu mezi fázemi tedy nevznikají (případně jen v zanedbatelném množství) ionty s vyššími energiemi než ionty z aktivní části pulzu. Neaktivní fáze představuje fázi dohasínajícího plazmatu, kdy již vzniklé ionty ztrácejí svoji původní energii a zanikají.

V grafech na obr. 7.11 jsou zobrazeny časové průběhy vyhodnocených středních energií iontů zároveň pro tři různé situace. Srovnání je provedeno pro frekvence $f = 100$ Hz, $f = 500$ Hz a $f = 5$ kHz, přičemž pro frekvenci $f = 100$ Hz dosahovalo napětí na zdroji hodnoty $U = 500$ V a střída činila $S = 5$ %, pro další dvě frekvence bylo nastaveno napětí o velikosti $U = 400$ V a střída $S = 10$ %. Ve všech případech byla ovšem shodná střední hodnota výbojového proudu $I_D \sim 100$ mA.

Zajímavý efekt byl pozorován v průbězích iontových energií při frekvenci $f = 500$ Hz. Krátce po začátku aktivní fáze dochází k prudkému nárůstu střední energie iontů $^{48}\text{Ti}^+$, zatímco u střední energie iontů $^{40}\text{Ar}^+$ se naopak objevuje pokles. Toto pozorování ukazuje na interakci argonových iontů s vyšší energií s odprašenými atomy titanu, při které probíhá přenos náboje. Uvedený jev byl vázán pouze na frekvence okolo $f = 500$ Hz. U dvou zbývajících průběhů v grafech, které odpovídají vyšší a nižší frekvenci, dochází pro všechny sledované ionty k pravidelnému zvýšení střední energie po celou dobu aktivní fáze periody bez dalších doprovodných změn. Z grafů v pravém sloupci obr. 7.10 lze odečíst, že při frekvenci $f = 1$ kHz se daný efekt ještě slabě projevuje. Měření byla se stejným výsledkem zopakována pro různé vzájemné vzdálenosti magnetronu a spektrometru. Pravděpodobným vysvětlením zjištěného chování je, že při frekvencích v oblasti kolem $f = 500$ Hz se z terče efektivněji odprašují atomy titanu, jejich koncentrace v plazmatu je vyšší. Na ionizaci titanových neutrálů se potom významnou měrou podílejí přítomné ionty argonu s vyšší energií. Ve výsledcích měření se toto projevuje na začátku pulzu, kdy jsou spektrometrem detekovány nejrychlejší částice, jak již bylo diskutováno výše.

Střední energie iontů u křivek na obr. 7.11 odpovídajících frekvenci $f = 100$ Hz je zřetelně vyšší než ve zbývajících dvou případech. Zde se nejedná o ovlivnění budicí frekvencí, ale napětím ve výboji. Zvětšení katodového spádu znamená urychlení iontů na vyšší energii. Pomalejší pokles středních energií v případě frekvence $f = 100$ Hz je způsoben delší aktivní částí periody. V plazmatu je v podstatě během aktivní fáze akumulována větší celková energie a její následné uvolnění probíhá delší dobu.



Obr. 7.11. Vývoj středních energií tří studovaných iontů v čase pro tři vybrané frekvence pulzního buzení výboje. $p = 1\text{ Pa}$, $\Phi_{\text{Ar}} = 50\text{ sccm}$, $d = 100\text{ mm}$. Pro frekvence $f = 500\text{ Hz}$ a $f = 5\text{ kHz}$ $U = 400\text{ V}$ a $S = 10\%$, v případě $f = 100\text{ Hz}$ $U = 500\text{ V}$ a $S = 5\%$.

8. Závěr

Disertační práce přispívá k poznání nízkoteplotního plazmatu určeného k přípravě tenkých vrstev metodou fyzikálního naprašování. Práce představuje ucelený soubor měření, která byla provedena na dvou typech experimentálních zařízení, a sice na systému nízkotlaké plazmové trysky a na rovinném magnetronu. V případě systému nízkotlaké plazmové trysky byla uskutečněna řada měření, jež vedla k poměrně důkladnému popisu základních vlastností daného plazmového zdroje. To bylo nezbytné z hlediska porozumění a interpretace výsledků ze stěžejní části práce, kterou byla diagnostika plazmatu v pulzním režimu buzení výboje. Planární magnetron je oproti plazmové trysce zařízení, jehož základní vlastnosti již byly v literatuře dostatečně dobře zdokumentovány. V případě magnetronu proto byla v této práci zaměřena pozornost pouze na studium energetického rozdělení iontů, což je parametr plazmatu, který hraje při přípravě tenkých vrstev velmi důležitou roli.

První část práce popisující výsledky měření se věnuje studiu rychlosti proudění plazmatu a neutrálního plynu z plazmové trysky. Usměrněný tok plazmatu představuje charakteristický rys plazmové trysky, právě tato vlastnost přináší plazmové trysce využití v řadě aplikací. Bylo navrženo a zrealizováno měření rychlosti proudění pomocí dvou nezávislých metod. Rychlost proudění plazmatu z trysky byla určována na základě měření časových průběhů iontového proudu na elektrostatickou Langmuirovu sondu v pulzně buzeném výboji. Prostřednictvím statické Pitotovy trubice byla zjišťována rychlost proudění neutrálního plynu. Bylo provedeno systematické měření rychlostí v ose trysky, byly změřeny závislosti rychlosti proudění na nastavení vnějších parametrů výboje. Měření ukázala, že u systému nízkotlaké plazmové trysky lze dosáhnout podzvukových i nadzvukových rychlostí proudění. Podmínky přechodu mezi oběma režimy odhadnuté na základě teoretické představy o proudění z trysky se velmi dobře shodovaly s výsledky experimentů. Měření rychlosti proudění z plazmové trysky bylo publikováno v [Klusoň, 2013b].

Diagnostická metoda elektrostatické Langmuirovy sondy byla použita k provedení podrobného studia plazmatu ve stejnosměrném kontinuálním výboji

v systému nízkotlaké plazmové trysky v argonu. Sondová měření vedla ke stanovení potenciálu plazmatu, elektronové koncentrace a elektronové energetické rozdělovací funkce, příp. teploty elektronů. Pro jednotlivé parametry plazmatu bylo změřeno jejich prostorové rozložení v rámci plazma-chemického reaktoru. Při daném typu výboje existuje v celém objemu reaktoru jen velmi slabé elektrické pole. Vysoký záporný potenciál duté katody je odstíněn v jejím bezprostředním okolí. Energie dodaná do trysky je efektivně využita ke generování výboje probíhajícího výhradně uvnitř trysky, kde tak dochází k intenzivnímu odprašování materiálu z terče. V reaktoru se nachází prakticky jen dohasínající plazma. Elektronová koncentrace směrem od ústí trysky monotónně klesá, za standardních podmínek při tlaku o velikosti několika Pa dosahuje maximálních hodnot v řádu $n_e \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$, typické hodnoty v ose, ve vzdálenosti kde bývá umístěn substrát, jsou o řád nižší. Při daných velikostech elektronové koncentrace se směrem ke stěnám uplatňuje ambipolární difúze. Energetické rozdělení elektronů lze v širokém rozmezí podmínek ve velmi dobrém přiblížení považovat za maxwellovské. Příslušné elektronové teploty se pohybují na úrovni několika desetin eV, což svědčí o rychlé ztrátě energie v důsledku množství prodělaných srážek. Při nejnižších studovaných tlacích a v malých vzdálenostech od trysky je v energetickém rozdělení patrná určitá část elektronů s vyšší energií, rozdělení lze potom označit jako bimaxwellovské. Hlavní výsledky studia tryskového výboje v kontinuálním stejnosměrném režimu buzení byly publikovány v [Klusoň, 2013a].

Na studium kontinuálního stejnosměrného tryskového výboje bylo navázáno studiem pulzně buzeného výboje. Byl sestaven pulzní zdroj, kterým byly na katodě dosaženy vysokonapěťové pulzy o velmi dobré kvalitě. Studium bylo zaměřeno na frekvence v rozmezí 100 Hz až 1 kHz. Stabilita výboje byla zajištěna slabým kontinuálním stejnosměrným výbojem s proudem několika mA udržovaným na pozadí. Diagnostika plazmatu byla opět prováděna prostřednictvím elektrostatické Langmuirovy sondy. Zkonstruovaná měřicí elektronika umožňovala synchronizovat sondová měření s pulzním průběhem napětí na katodě a získat sondové charakteristiky s časovým rozlišením až 0,5 μs . S ohledem na velký objem dat z každého jednotlivého měření muselo být vyhodnocení sondových charakteristik automatizováno. Za tímto účelem byl vytvořen vlastní software. Byl proměřen časový vývoj potenciálu plazmatu v rámci periody pulzního buzení ukazující na změny v prostorovém rozložení stínícího náboje. Z vyhodnocení elektronové

koncentrace vyplývá, že v aktivní fázi periody mohou být dosaženy výrazně vyšší hodnoty n_e než v kontinuálním stejnosměrném výboji při obdobném dodaném výkonu a středním výbojovém proudu. Zjištěné časové a prostorové průběhy n_e vystihují vliv proudění z trysky na rozložení plazmatu uvnitř reaktoru. Vývoj elektronové koncentrace v neaktivní fázi periody vypovídá o způsobu rozpadu plazmatu. Stejně jako v případě kontinuálního stejnosměrného režimu výboje lze energetické rozdělení elektronů v dobrém přiblížení aproximovat maxwellovským. Přitom také v pulzním režimu se příslušné elektronové teploty pohybují jen na velmi nízké úrovni, ani během aktivní fáze periody nepřesahují hodnotu několika desetin eV. V časech po doznění pulzu ještě dochází k výraznějšímu poklesu zastoupení elektronů na vyšších energiích. Nízká střední energie elektronů společně s vysokou okamžitou elektronovou koncentrací v pulzu představuje zajímavou vlastnost studovaného plazmatu pro potenciální aplikace. Výsledky sondové diagnostiky tryskového výboje v pulzním režimu jsou obsahem článku [Kudrna, 2010].

Závěrečná kapitola je věnována hmotnostní spektroskopii s energetickým rozlišením u výboje v planárním magnetronu v argonu. Pomocí plazma monitoru bylo prostudováno energetické rozdělení všech iontů významně zastoupených v plazmatu, přičemž pozornost byla zaměřena především na dominantní ionty $^{40}\text{Ar}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$ a $^{40}\text{Ar}^{2+}$. Bylo zjištěno, že v daných podmínkách jsou všechny ionty do značné míry termalizovány, jejich rozdělení nabývají výrazného maxima na energii odpovídající potenciálu plazmatu v místě vzniku iontů. Prodloužení směrem k vyšším energiím jsou kvalitativně odlišná pro ionty pracovního plynu a titanové ionty odprášené z terče. To vysvětluje rozdílný mechanismus vzniku u obou druhů iontů. Předmětem studia byl stejnosměrný kontinuální i pulzní režim výboje. Měření v pulzním režimu byla provedena s časovým rozlišením, byly sledovány změny v energetických rozděleních iontů v rámci jedné periody a také časový vývoj zastoupení jednotlivých iontů. Určené střední hodnoty energií se v průběhu celé periody pohybovaly pouze v řádu jednotek eV. Významnější zvýšení nebylo zaznamenáno ani v okamžiku přechodu mezi aktivní a neaktivní fází periody.

Výsledky měření, které jsou obsahem této disertační práce, byly průběžně prezentovány na mezinárodních konferencích formou posteru nebo přednášky. Posterové prezentaci týkající se sondové diagnostiky kontinuálního stejnosměrného výboje v systému nízkotlaké plazmové trysky bylo na konferenci 25th Symposium on Plasma Physics and Technology v Praze uděleno ocenění European Physical Society

Best poster prize. Zkušenosti s diagnostikou plazmatu byly uplatněny při tříměsíčním studijním pobytu na partnerském pracovišti na Leopold Franzens Universität Innsbruck. Náplní pobytu bylo studium systému nízkotlaké plazmové trysky s mírně odlišnou konstrukcí oproti systému popisovanému v této práci. Kopie článků [Kudrna, 2010, Klusoň, 2013a, 2013b], v nichž byly publikovány hlavní výsledky disertační práce, jsou uvedeny v příloze.

Literatura

- Alami, J., S. Bolz, K. Sarakinos, High power pulsed magnetron sputtering: Fundamentals and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **483**, 530-534, 2009
- Anders, A., G.Y. Yushkov, Plasma “anti-assistance“ and “self-assistance“ to high power impulse magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.*, **105**, 073301, 2009
- de Araújo F.O., E.O. de Almeida, C. Alves, J.A.P. da Costa, T. Dumelow, Deposition of TiO₂ on silicon by sputtering in hollow cathode, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 2990-2993, 2006
- Baránková, H., L. Bárdoš, S. Berg, Titanium nitride deposited by high rate rf hollow cathode plasma jet reactive proces, *Vacuum*, **46**, 1433-1438, 1995
- Bárdoš, L., I. Štěpánek, Netral gas flow velocity profiles in the jet plasma-chemical reaktor, *Vacuum*, **40**, 449-452, 1990
- Bárdoš, L., S. Berg, T. Nyberg, H. Baránková, C. Neder, An r.f. plasma jet applied to diamond, glassy carbon and silicin carbide film synthesis, *Diamond and Related Materials*, **2**, 517-522, 1993
- Bárdoš, L., H. Baránková, S. Berg, Thin film processing by radio frequency hollow cathodes, *Surf. Coat. Tech.*, **97**, 723-728, 1997
- Bárdoš, L., H. Baránková, Hollow cathode PVD of nitride and oxide films at low substrate temperatures, *Surf. Coat. Tech.*, **146-147**, 463-468, 2001
- Bradley, J.W., H. Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, P.J. Kelly, R.D. Arnell, The distribution of ion energies at the substrate in an asymetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge, *Plasma Sources Sci Technol.*, **11**, 165-174, 2002
- Bradley, J.W., T. Welzel, Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 1-23, 2009
- Chen, F.F., Langmuir Probe Diagnostics, *Proc. IEEE-ICOPS meeting*, Jeju, Korea, 2003
- Chichina, M., O. Churpita, Z. Hubička, M. Tichý, M. Holdová, P. Virostko, Invetigation of atmospheric pressure plasma-jet system used for deposition of ZnO thin films, *Acta Physica Slovaca*, **55**, 429-434, 2005

- Coburn, J.W., A System for Determining the Mass and Energy of Particles Incident on a Substrate in a Planar Diode Sputtering System, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1219-1223, 1970
- Craig, S., G.L. Harding, Effects of argon pressure and substrate temperature on the structure and properties of sputtered copper films, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 205-215, 1981
- Čada, M., Z. Hubička, P. Adámek, P. Ptáček, H. Šichová, M. Šícha, L. Jastrabík, Investigation of RF and DC plasma jet system during deposition of highly oriented ZnO thin films, *Surf. Coat. Tech.*, **174-175**, 627-631, 2003
- Čada, M., Z. Hubička, V. Kuliovsky, P. Adámek, J. Olejníček, P. Boháč, Plasma diagnostics in the pulse magnetron sputtering system used for deposition Ti-C:H thin films, *Surf. Coat. Tech.*, **200**, 3861-3867, 2006
- Čada, M., P. Virostko, Š. Kment, Z. Hubička, Comparative Study of Total Power Density at a Substrate in Pulsed DC Magnetron and Hollow-Cathode Plasma Jet Sputtering Systems, *Plasma Process. Polym.*, **6**, S247-S252, 2009
- Čada, M., Z. Hubička, P. Adámek, J. Klusoň, L. Jastrabík, Time-resolved plasma parameters in the HiPIMS discharge with Ti target in Ar/O₂ atmosphere, *Surf. Coat. Tech.*, **205**, S317-S321, 2011
- Druyvesteyn, M.J., *Zeitschr. f. Physik*, **64**, 781, 1930
- Ellmer, K., Magnetron Sputtering of transparent zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, R17-R32, 2000
- Ellmer, K., R. Wendt, K. Wiesemann, Interpretation of ion distribution functions measured by a combined energy and mass analyzer, *International Journal of Mass Spectrometry*, **223-224**, 679-693, 2003
- Ellmer, K., Magnetron Discharges for Thin Film Deposition v *Low Temperature Plasma, Fundamentals, Technologies, and Techniques*, Vol. 1, ed. R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, Willey-VCH, Berlin, 2007
- Godyak, V.A., Piejak, R.B., Alexandrovich, B.M., Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges, *Plasma Sources Sci Technol.*, **1**, 36-58, 1992
- Helmerson, U., M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films*, **513**, 1-24, 2006

- Hippler, R., S. Wrehde, V. Straňák, O. Zhigalov, H. Steffen, M. Tichý, M. Quaas, H. Wulff, Characterization of a Magnetron Plasma for Deposition of Titanium Oxide and Titanium Nitride Films, *Contrib. Plasma Phys.*, **45**, 348-357, 2005
- Hubička, Z., Hollow cathodes and plasma jets for thin film deposition v *Low Temperature Plasma, Fundamentals, Technologies, and Techniques*, Vol. 1, ed. R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, Willey-VCH, Berlin, 2007
- Hubička, Z., M. Chichina, A. Deyneka, P. Kudrna, J. Olejníček, H. Šíchová, M. Šícha, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, M. Tichý, Low pressure plasma-jet systems and their application for deposition of ceramic thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **9**, 875-880, 2007
- Hubička, Z., P. Virostko, M. Tichý, M. Čada, P. Adámek, J. Olejníček, A. Deyneka, O. Churpita, V. Valvoda, L. Jastrabík, Deposition of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin Films by Double RF Hollow Cathode Plasma Jet System, *Contrib. Plasma. Phys.*, **48**, 515-520, 2008
- Ivanov, I., P. Kazansky, L. Hultman, I. Petrov, J.E. Sundgren, Influence of an external axial magnetic field on the plasma characteristics and deposition conditions during direct current planar magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 314-320, 1994
- Johnsen, R., A. Chen, M.A. Biondi, Three-body association reactions of He^+ , Ne^+ , and Ar^+ ions in their parent gases from 78 to 300 K, *J. Chem. Phys.*, **73**, 1717-1720, 1980
- Jousten, K., Handbook of Vacuum Technology, Willey-VCH, Weinheim, 2008
- Kadlec, S., C. Quaeys, G. Knuyt, L.M. Stals, Energy distribution of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectrometry, *Surf. Coat. Tech.*, **89**, 177-184, 1997
- Kazemeini, M.H., A.A. Berezin, N. Fukuhara, Formation of thin TiN_xO_y films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system, *Thin Solid Films*, **372**, 70-77, 2000
- Kelly, P.J., R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, **56**, 159-172, 2000
- Kickuth, R., Plasma Technology, Process Diversity + Sustainability, BMBF, Bonn, 2001

- Klawuhn, E., G.C. D' Couto, K.A. Ashtiani, P. Rymer, M.A. Biberger, K.B. Levy, Ionized physical-vapour deposition using a hollow cathode magnetron source for advanced metallization, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 1546-1549, 2000
- Klopfenstein, R., Air velocity and flow measurements using a Pitot tube, *ISA Transactions*, **37**, 257-263, 1998
- Klusoň, J., P. Kudrna, A. Kolpáková, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, Experimental study of the discharge in the low pressure plasma jet sputtering system, *Contrib. Plasma Phys.*, **53**, 10-15, 2013a
- Klusoň, J., P. Kudrna, M. Tichý, Measurement of the plasma and neutral gas flow velocities in a low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **22**, 015020, 2013b
- Kolev, I., A. Bogaerts, Numerical study of the sputtering in a dc magnetron, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **27**, 20-28, 2009
- Kouznetsov, V., K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities, *Surf. Coat. Tech.*, **122**, 290-293, 1999
- Kracík, J., Elektrické výboje, SNTL, Praha, 1964
- Kudrna, P., Sondová diagnostika nízkoteplotního plazmatu, Doktorská disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, 1997
- Kudrna, P., J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, A Study of Plasma Parameters in Hollow Cathode Plasma Jet in Pulse Regime, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**, 886-891, 2010
- Langmuir, I., H.M. Mott-Smith, The theory of collectors in gaseous discharges, *Phys. Rev.*, **28**, 727-763, 1926
- Leshkov, S., P. Kudrna, M. Chichina, J. Klusoň, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, Spatial Distribution of Plasma Parameters in DC-Energized Hollow Cathode Plasma Jet, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**, 878-885, 2010
- Little, P. F, A. von Engel, The hollow-cathode effect and the theory of glow discharges, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Science*, **224**, 209-227, 1954
- Martišoviš, V., Základy fyziky plazmy, Univerzita Komenského, Bratislava, 2006
- Massey, J.T., S.M. Canon, Constricted Discharges in the Rare Gases. I. Spectroscopic and Electrical Measurements, *J. Appl. Phys.*, **36**, 361-372, 1965

- McLeod, P.S., L.D. Hartsough, High-rate sputtering of aluminium for metallization of integrated circuits, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 263-265, 1977
- Mišina, M., L.R. Shaginyan, M. Maček, P. Panjan, Energy resolved ion mass spectroscopy of the plasma during reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Tech.*, **142-144**, 348-354, 2001
- Musil, J., P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films*, **475**, 208-218, 2005
- Niedrist, R., Plasmadiagnostik an einer Titan-Sputterquelle, Diplomová práce, Universität Innsbruck, 2011
- Novák, M., M. Šícha, V. Kapička, L. Jastrabík, L. Soukup, Z. Hubička, M. Klíma, P. Slavíček, A. Brablec, *J. Phys. IV France*, **7**, 331-339, 1997
- Olthoff, J.K., R.J. Van Brunt, S.B. Radovanov, J.A. Rees, R. Surowiec, Kinetic-energy distributions of ions sampled from argon plasmas in a parallel-plate, radio-frequency reference cell, *J. Appl. Phys.*, **72**, 115-125, 1994
- Passoth, E., J.F. Behnke, C. Csambal, M. Tichý, P. Kudrna, Y.B. Golubovskii, A. Porokhova, Radial behaviour of the electron energy distribution function in the cylindrical magnetron discharge in argon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2655-2665, 1999
- Penning, F.M., J.H.A. Moubis, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch*, **43**, 41-56, 1940
- Petrov, G.M., C.M. Ferreira, Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases, *Physical review E*, **59**, 3571-3582, 1999
- Pfau, S., M. Tichý, Langmuir probe diagnostics of low-temperature plasmas v *Low Temperature Plasma, Fundamentals, Technologies, and Techniques*, Vol. 1, ed. R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, Willey-VCH, Berlin, 2007
- Raizer, Y. P., Gas Discharge Physics , vol. 1, Springer, Berlin, 1991
- Rosnagel, S.M, H.R. Kaufman, Charge transport in magnetrons, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 2276-2279, 1987
- Rosnagel, S.M., J. Hopwood, Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3285-3287, 1993
- Roth, J.R., Industrial Plasma Engineering, vol.1, Institute of Physics Publishing, 2000
- Savvides, N., B. Window, Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 504-508, 1986

- Schrittwieser, R., Course on plasma diagnostics. Text k přednášce na Leopold-Franzens Universität Innsbruck, 2004
- Schrittwieser, R., C. Ionita, A. Murawski, C. Maszl, M. Asandulesa, A. Nastuta, G. Rusu, C. Douat, S.B. Olenici, I. Vojvodic, M. Dobromir, D. Luca, S. Jaksch, P. Scheier, Cavity-hollow cathode sputtering source for titanium films, *J. Plasma Physics*, **76**, 655-664, 2010
- Selezneva, S.E., M.I. Boulos, Supersonic induction plasma jet modeling, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **180**, 306-311, 2001
- Sellers, J., Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD, *Surf. Coat. Tech.*, **98**, 1245-1250, 1998
- Sigmund, P., Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Phys. Rev.*, **184**, 383-416, 1969
- Soukup, L., M. Šícha, F. Fendrych, L. Jastrabík, Z. Hubička, D. Chvostová, H. Šíchová, V. Valvoda, A. Tarasenko, V. Studnička, T. Wagner, M. Novák, Copper nitride thin films prepared by the RF plasma chemical reactor with low pressure supersonic single and multi-plasma jet system, *Surf. Coat. Tech.*, **116-119**, 321-326, 1999
- Söderström, D., Modelling and Application of the Hollow Cathode Plasma, Disertační práce, Uppsala Universitet, 2008
- Straňák, V., A.P. Herrendorf, S. Drache, M. Čada, Z. Hubička, M. Tichý, R. Hippler, Highly ionized physical vapour deposition plasma source working at very low pressure, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 141604, 2012
- Šícha, M., Z. Hubička, M. Tichý, M. Novák, L. Soukup, L. Jastrabík, J.F. Behnke, V. Kapička, K. Kapoun, M. Šerý, The Interaction of the Supersonic Plasma-Jet with the Substrate in the RF Plasma-Chemical Reactor, *Contrib. Plasma Phys.*, **36**, 605-611, 1996
- Tichý, M., M. Šícha, L. Bárdoš, L. Soukup, L. Jastrabík, K. Kapoun, J. Touš, Z. Mazanec, R.J. Soukup, A Study of the Gas Flow in the RF Low-Pressure Supersonic Jet Plasma Chemical System, *Contrib. Plasma Phys.*, **34**, 765-772, 1994
- Tichý, M., Z. Hubička, P. Virostko, I. Picková, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Adámek, P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, Š. Kment, Langmuir Probe Measurements of Spatial Plasma Profiles

- and Temporal Dependences in a DC-Energized Hollow-Cathode Plasma Jet System, *J. Plasma Fusion Res. Series*, **8**, 1277-1282, 2009
- Tichý, M., Z. Hubička, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, P. Kudrna, S. Leshkov, M. Chichina, Š. Kment, Langmuir probe diagnostics of a plasma jet system, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18**, 014009, 2009b
- Toader, E.I., W.G. Graham, C.M.O. Mahony, P.G. Steen, Characterization of high-density, direct-current reflex discharge plasma source operating in Ar and N₂, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2974-2980, 2002
- Virostko, P., Z. Hubička, P. Adámek, M. Čada, J. Olejníček, M. Tichý, M. Šícha, Measurement of Plasma Parameters in Low Temperature High Density Hollow Cathode Plasma Jet Working in Magnetic Field, *Contrib. Plasma Phys.*, **46**, 445-450, 2006
- Virostko, P., Z. Hubička, M. Čada, P. Adámek, Š. Kment, M. Tichý, L. Jastrabík, Electrical Probe Diagnostic of the Hollow Cathode Plasma Jet System for Deposition of TiO_x Thin Films, *Contrib. Plasma Phys.*, **48**, 527-533, 2008
- Vlček, J., P. Kudláček, K. Burcalová, J. Musil, High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **25**, 42-47, 2007
- Vojvodic, I., S:B. Olenici, C. Ionita, S. Jaksch, P. Balan, B. Rasul, P. Scheier, R. Schrittwieser, Titanium thin films sputtered by a cavity hollow cathode discharge on highly oriented pyrolytic graphite, *Proc. 28th Int. Conf. on Plasma and Ionized Gases*, Praha, 657-660, 2007
- Waits, R.K., Planar magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 179-187, 1978
- Window, B., N. Savvides, Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 196-202, 1986
- Yushkov, G.Y., A. Anders, Origin of the Delayed Current Onset in High-Power Impulse Magnetron Sputtering, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **38**, 3028-3034, 2010
- Zhang, J., J. Sun, D. Wang, X. Wang, A novel cold plasma jet generated by atmospheric dielectric barrier capillary discharge, *Thin Solid Films*, **506-507**, 404-408, 2006

Publikace autora disertační práce

A) Publikace v impaktovaných časopisech

- A1. P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, A Study of Plasma Parameters in Hollow Cathode Plasma Jet in Pulse Regime, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**, 886-891, 2010
- A2. Leshkov, S., P. Kudrna, M. Chichina, J. Klusoň, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, Spatial Distribution of Plasma Parameters in DC-Energized Hollow Cathode Plasma Jet, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**, 878-885, 2010
- A3. Čada, M., Z. Hubička, P. Adámek, J. Klusoň, L. Jastrabík, Time-resolved plasma parameters in the HiPIMS discharge with Ti target in Ar/O₂ atmosphere, *Surf. Coat. Tech.*, **205**, S317-S321, 2011
- A4. Klusoň, J., P. Kudrna, A. Kolpaková, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, Experimental study of the discharge in the low pressure plasma jet sputtering system, *Contrib. Plasma Phys.*, **53**, 10-15, 2013
- A5. Klusoň, J., P. Kudrna, M. Tichý, Measurement of the plasma and neutral gas flow velocities in a low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **22**, 015020, 2013

B) Publikace v jiných recenzovaných časopisech

- B1. M. Tichý, Z. Hubička, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, Š. Kment, Spatial Plasma Profiles in a DC-Energized Hollow-Cathode Plasma Jet System, *Journal of Plasma and Fusion Research Series*, **8**, 1277-128, 2009

C) Publikace ve sbornících konferencí

- C1. A. Marek, M. Jílek, I. Picková, P. Kudrna, J. Klusoň, A. Kolpáková, M. Tichý, Emissive probe diagnostics in low temperature plasma – effect of the space charge and variations of the electron saturation current, *AIP Conf. Proc.*, **993**, 231-234, 2008
- C2. J. Klusoň, P. Kudrna, S. Leshkov, M. Chichina, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý, Langmuir Probe Diagnostics of DC Hollow Cathode Discharge in 1kHz Pulsed Regime, v *WDS'09 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 233-237, 2009
- C3. S. Leshkov, P. Kudrna, M. Chichina, J. Klusoň, I. Picková, M. Tichý, Spatial Distribution of Plasma Parameters in DC-Energized Hollow Cathode Plasma Jet. System Stability., v *WDS'09 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 238-242, 2009
- C4. J. Klusoň, P. Kudrna, P. Rubovič, S. Leshkov, M. Tichý, A Diagnostic Study of The Low Pressure Hollow Cathode Discharge in the Pulsed Regime, v *WDS'10 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 81-87, 2010
- C5. J. Klusoň, P. Kudrna, M. Tichý: Measurement of the gas flow velocity in the low pressure hollow cathode plasma jet sputtering system, v *WDS'11 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 125-130, 2011
- C6. J. Klusoň, R. Perekrestov, P. Kudrna, M. Tichý, Energy Resolved Ion Mass Spectroscopy of the Pulsed Magnetron Discharge, v *WDS'12 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 81–86, 2012

C7. R. Perekrestov, P. Kudrna, J. Klusoň, M. Tichý, Ti/TiO₂ Thin Films Deposition by Means of Hollow Cathode Plasma Jet, v *WDS'12 Proceedings of contributed papers: Part II- Physics of Plasmas and Ionized Media*, ed. J. Šafránková a J. Pavlů, Praha, Matfyzpress, 38–43, 2012

Seznam použitých symbolů

A	plocha
A_N	průřez trysky
A_P, A_S	plocha sondy, plocha nábojové vrstvy okolo sondy
B	magnetická indukce
C	elektrická kapacita
d	průměr, průměr sondy, vzdálenost
d_{IN}, d_{OUT}	vnitřní a vnější průměr
$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C	elementární náboj
E	intenzita elektrického pole, energie
E_b	povrchová vazebná energie
E_i	ionizační energie
E_s	sublimační energie
E_t	transmisní energie pro průchod energetickým analyzátozem plazma monitoru
f	frekvence
f_E	energetická rozdělovací funkce
f_v	rychlostní rozdělovací funkce
h	výška, vertikální vzdálenost od ústí trysky
i	hustota elektrického proudu
I	elektrický proud
I	intenzita signálu detekovaného plazma monitorem (četnost)
I_D	elektrický proud na detektoru plazma monitoru
I_p, I_{pi}, I_{pe}	sondový proud, jeho iontová a elektronová složka
j, j_+, j_-	hustota toku, hustota toku kladných, resp. záporných nosičů náboje
j_0	hustota toku primárních elektronů
$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K ⁻¹	Boltzmannova konstanta
l	délka, délka sondy, střední volná dráha
m	hmotnost
m_i, m_e	hmotnost iontů, resp. elektronů
M	Machovo číslo
n	koncentrace

n_i, n_e	koncentrace iontů, elektronová koncentrace
p	tlak
p_{IN}	tlak uvnitř trysky
p_S, p_D, p_T	statický, dynamický a celkový tlak v teorii Pitotovy trubice
P	výkon
P	pravděpodobnost srážky
q	elektrický náboj
r	poloměr
r	radiální vzdálenost od osy trysky
\mathbf{r}_a	vektor prostorové souřadnice
r_L	Larmorův poloměr
r_p	charakteristický rozměr sondy, poloměr sondy
r_s	poloměr nábojové vrstvy kolem Langmuirovy sondy
R	elektrický odpor
$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	univerzální plynová konstanta
s	dráha
$s_{ext}, s_{en}, s_m, s_d$	dráha iontu jednotlivými částmi plazma monitoru
S	čerpací rychlost, střída
t	čas
t_D, t_{TD}	doba záznamu a celková doba záznamu při časově rozlišených měřeních s plazma monitorem
t_{FS}	doba letu iontů spektrometrem
T	teplota, perioda
T_e	elektronová teplota
T_m	teplota tání
$T_{e,eff}$	efektivní hodnota elektronové teploty
T_p	déla aktivní části periody
U	elektrické napětí
U_O	extrakční napětí na vstupu plazma monitoru
U_p	napětí na sondě, průrazné napětí
U_Z	zápalné napětí
v	rychlost
v_a	rychlost zvuku
v_D	driftová rychlost

V	elektrostatický potenciál
V_{fl}	plovoucí potenciál
V_{pl}	potenciál plazmatu
$V_{ext}, V_{ax}, V_{te}, V_{dyn}$	potenciál na daných prvcích plazma monitoru
α	ionizační koeficient (první Townsendův koeficient)
γ	koeficient sekundární emise, (druhý Townsendův koeficient)
Γ	energetické rozlišení plazma monitoru
δ	sběrný úhel plazma monitoru
ε	energie elektronu
$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	permitivita vakua
η	bezrozměrný potenciál v teorii Langmuirovy sondy
κ	adiabatický exponent, poměr specifických tepel
λ_D	Debyeova délka
ρ	hustota
τ	anizotermický parametr plazmatu
τ_r	časové rozlišení Langmuirovy sondy, doba průchodu iontů nábojovou vrstvou
φ	elektrostatický potenciál
Φ	průtok
ω_c	cyklotronní frekvence

Přiložené publikace

1. P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý,
A Study of Plasma Parameters in Hollow Cathode Plasma Jet in Pulse Regime,
Contrib. Plasma Phys., **50**, 886-891, 2010
2. Klusoň, J., P. Kudrna, A. Kolpaková, I. Picková, Z. Hubička, M. Tichý,
Experimental study of the discharge in the low pressure plasma jet sputtering
system, *Contrib. Plasma Phys.*, **53**, 10-15, 2013
3. Klusoň, J., P. Kudrna, M. Tichý, Measurement of the plasma and neutral gas flow
velocities in a low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system,
Plasma Sources Sci. Technol., **22**, 015020, 2013

A Study of Plasma Parameters in Hollow Cathode Plasma Jet in Pulse Regime

P. Kudrna*^{1,2}, J. Kluson^{1,2}, S. Leshkov¹, M. Chichina^{1,2}, I. Picková¹, Z. Hubička², and M. Tichý¹

¹ Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics, V Holešovičkách 2, 180 00 Prague 8, Czech Republic

² Institute of Physics of the AS CR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

Received 11 November 2009, accepted 4 February 2010

Published online 20 September 2010

Key words Hollow cathode, plasma jet, pulse regime.

The pulsed DC hollow cathode discharge has been studied in the low pressure plasma jet sputtering system by means of cylindrical Langmuir probe. Measurements have been performed in pure Ar with the flow rate of 30 sccm. The repetition frequency of the pulses of 1 kHz has been chosen with the pulse width 100 μ s (duty cycle 10 %) and 50 μ s (duty cycle 5 %) and the amplitude of the pulses was approximately 400 V. The average discharge current varied between 150 and 250 mA. To obtain better stability of the discharge a 3.8 k Ω resistor was connected across the pulse switch. Consequently, there was a weak continuous DC discharge on the background of the pulsed discharge. From the probe characteristics the plasma and floating potential, electron density and electron temperature have been evaluated. Their dependences on the pressure (in the range of several Pa) and on the radial distance from the central axis of the system are presented. Temporal resolution of the measurements is 0.5 μ s.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

The thin film deposition can be effectively pursued by methods, which use low temperature plasma. These methods enable deposition of thin layers with various physical and chemical properties. As a result the low temperature plasma deposition has a wide range of industrial applications. Very often plasma-aided technologies are used in engineering for coating objects by hard protective, wear-resistant, corrosion resistant or low friction layers. Plasma deposition plays another important role in microelectronics where materials with specific optical or electrical properties are deposited (e.g. in the process of manufacturing of integrated circuits). Deposition process can be carried out also onto thermal sensitive substrates e.g. onto polymer substrates. This is facilitated by the fact that the low temperature plasma used in plasma technology is not in thermal equilibrium. While the effective temperature of the neutral gas is very often at the level of the room temperature, electron temperature reaches the value in the order of electron-volts.

Among a number of technologies for the plasma deposition which have been developed the low pressure hollow cathode plasma jet sputtering system is a very promising one. Physically it is based on the hollow cathode discharge that has been described in the literature [1]. Since a well defined plasma channel is formed the plasma jet systems are especially suitable for deposition on substrates with complicated shapes [2]. This is considered to be their main advantage. The low pressure hollow cathode plasma jet sputtering system has been already used for physical vapour deposition of many different materials. For example we can mention tribological layers of TiO₂ [3], TiN [4], piezoelectric layers [5] of ZnO or ferroelectric layers of SrTiO₃ (STO) and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO) ceramics [6].

Big influence on the deposition process has the excitation of the discharge. In some cases the operation in pulsed regime can be especially convenient. Its main importance is in deposition of non-conducting layers where it prevents arcing. Further, by using the pulsed regime a significant reduction of the heat load onto the substrate

* Corresponding author: E-mail: pavel.kudrna@mff.cuni.cz, Phone: +420 221 912 225, Fax: +420 284 685 095

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

can be achieved. Simultaneously, during the pulse-on time the plasma density can be considerably higher than in continuous regime at the same average discharge power. That promotes formation of more dense and stable film structure. Since the ion/neutral flux to the substrate is controlled too, the substrate ion bombardment is limited and the comprehensive stress in the film is reduced. For further information see e.g. [7].

2 Experimental setup

The experimental setup is schematically depicted in Fig.1. The stainless steel vacuum apparatus is constructed for UHV conditions. It is continuously pumped by oil-free pumping system consisting of two turbomolecular pumps backed by a piston pump. As the vacuum apparatus includes two chambers - the main chamber which serves as the reactor vessel and the differentially-pumped mass-spectrometer chamber - a turbomolecular pump is connected to each chamber. The ultimate pressure of this system reaches the order of 10^{-5} Pa. During the experiment the working pressure was held at the value from several units of Pa to several tens of Pa. For measuring pressure in this range a membrane vacuum meter was used. Accurate pressure was adjusted by means of gate-valve between pump and main chamber. The plasma jet is led into the main chamber vertically. Its basic element is a water cooled nozzle made of pure Ti which works as a hollow cathode and which is reactively sputtered. It has the inner diameter of 4 mm and the length of 40 mm. Our experimental setup enables feeding two different gases into the reactor continuously; their flow is controlled by two separate mass flow controllers. During presented measurements only argon continuously flowed through the hollow cathode with the flow rate of 30 sccm.

The pulsed voltage was applied directly to the nozzle. For creation of power pulses the negative DC power supply was connected to battery of 3×3 capacitors with capacity of $500 \mu\text{F}$ which were being discharged via the IGBT switch controlled by the TTL generator. To obtain better stability of the pulsed discharge a $3.8 \text{ k}\Omega$ resistor was connected across the switch. The voltage of the DC power supply was adjusted in all experiments at the minimal value for which the discharge was stable (it was approximately 400 V). All measurements were performed at voltage pulses repetition frequency of 1 kHz and the pulse width $100 \mu\text{s}$ (duty cycle 10 %) or $50 \mu\text{s}$ (duty cycle 5 %). In these conditions the mean discharge current varied between 150 and 250 mA. Instantaneous potential of the nozzle was measured by oscilloscopic probe, instantaneous discharge current by a Hall sensor. The time dependence of the nozzle potential and the discharge current is shown in Fig. 2. The increase of the nozzle potential towards 0 V after switch off the voltage pulse is probably caused by positive charge in the cathode region of the discharge.

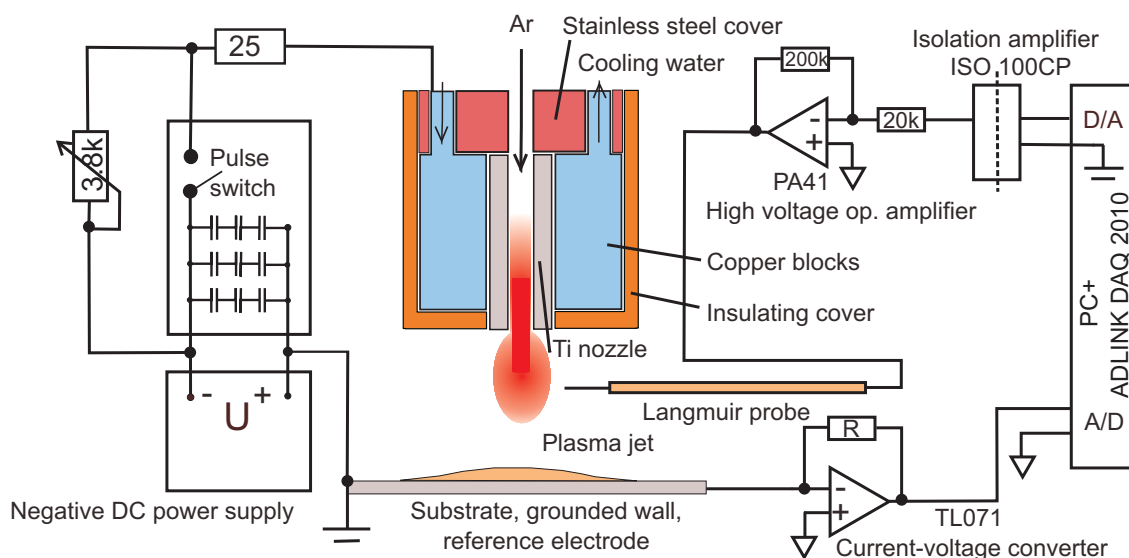


Fig. 1 Scheme of experimental setup for Langmuir probe measurements of plasma parameters in the low temperature hollow cathode plasma jet system in pulsed regime. For enhancing the stability of the discharge a $3.8 \text{ k}\Omega$ resistor is connected across the pulse switch. (Color figure: www.cpp-journal.org).

3 Probe measurements

Plasma parameters were studied by means of Langmuir probe diagnostics. The cylindrical probe was realized by a tungsten wire with diameter of 30 or 50 μm . The probe length of 3 mm ensured sufficient spatial resolution and maximal probe current in the order of several mA which was well measurable by the used electronics. The probe had horizontal orientation and was mounted on horizontally movable feedthrough. Considering the dimensions of main chamber probe measurements could be performed up to the distance of 130 mm far from the vertical axis of the plasma jet. The vertical distance between the nozzle end and the probe was 20 mm. Probe characteristics were acquired by electronic circuit shown in the right part of Fig. 1. Measurements were controlled by PC with Adlink DAQ 2010 card with A/D converter maximal sampling rate of 2 MSamples/s and resolution of 14 bits. Output voltage on D/A converter was isolated by optically-coupled isolation amplifier (Burr-Brown ISO100) and connected to high voltage operational amplifier (Apex PA41). This amplifier, powered by floating electrochemical supply – a battery of galvanic cells – set the probe voltage. Probe current was converted to voltage using an operational amplifier TL071 and measured by A/D converter of the DAQ card. As a reference electrode we have used the grounded substrate table and reactor vessel as depicted in Fig. 1. All voltages shown in Figs. 2 through 6 are therefore referenced to the grounded main vacuum chamber.

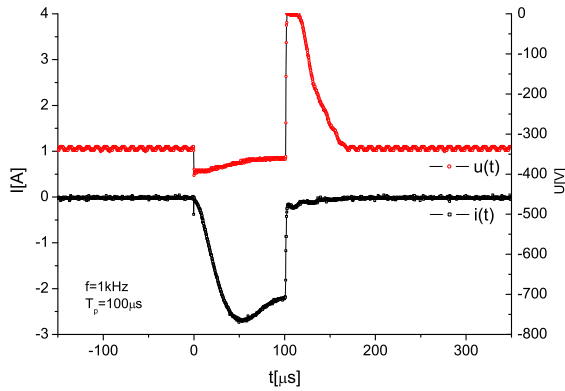


Fig. 2 The discharge voltage and current vs. time. Since a 3.8 k Ω resistor is connected across the switch certain a negative voltage is present on the nozzle during the pulse-off time. (Color figure: www.cpp-journal.org).

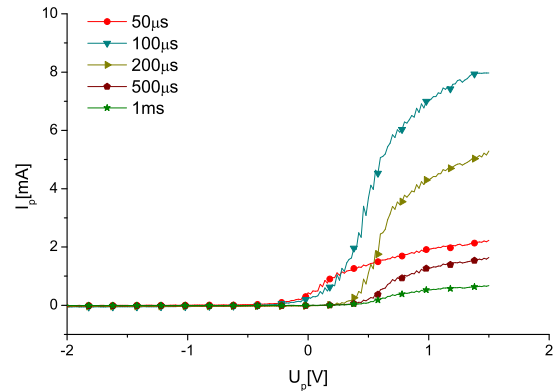


Fig. 3 Time evolution of Langmuir probe characteristics during one period. The highest probe current is measured at the end of the 100 μs pulse. (Color figure: www.cpp-journal.org).

During measurements the probe voltage was changed in 20 mV steps and for each voltage value the time dependence of the probe current was recorded at the maximum sampling rate of the A/D converter starting at the leading edge of the cathode voltage pulse. Consequently, at 1 kHz pulse frequency approximately 2000 probe current values were collected at a particular probe voltage within the discharge repetition period of 1 ms. That was repeated for each value of probe voltage in between -2 V and 2 V with reference to grounded walls of the discharge chamber, i.e. for 200 probe bias voltages. In such a way we obtained a 2D array of 2000×200 probe current values in dependence on time and voltage. By swapping the subscripts corresponding to time and voltage the set of 2000 current-voltage characteristics was obtained with the delay from the beginning of the discharge pulse as a parameter. Several characteristics representing the time evolution during one discharge period are shown in Fig. 3. Such a big number of characteristics had to be evaluated automatically. We used our own software written in Agilent VEE. In evaluation of a characteristic by this software at first the floating and plasma potentials were determined. Plasma potential V_{pl} was determined from the maximum of the first derivative. Then the electron density n_e was evaluated according to the Langmuir theory for collisionless movement of charge carriers in a thick sheath, so called orbital motion limit [8, 9]. Using this theory we can assume that in the region of the saturated electron current the dependence of the square of electron current I_p on probe potential V_p is linear:

$$I_p^2(V_p) = \frac{2q_0^3 A_p^2}{\pi^2 m_e} n_e^2 V_p \quad (1)$$

where q_0 and m_e are the electron charge and the electron mass, A_p is the probe area. Therefore the obtained data were fitted by straight line and from its slope the electron density was calculated. The electron temperature was evaluated from the slope of electron retarding current with the help of formula:

$$T_e = -\frac{q_0}{k_B} \frac{d}{dV_p} \ln(|I_e|) \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann constant and I_e is the electron component of the probe current.

4 Results and discussion

We have studied DC hollow cathode discharge in pulsed regime in various experimental conditions. In the measurements presented in this paper the attention was focused mainly on the time dependences of basic plasma parameters during one period. Further the dependences on the pressure, on the radial distance from the central axis of the plasma jet system and on the length of the pulse were studied. From the measured Langmuir probe characteristics the floating and plasma potential, electron density and electron temperature were evaluated.

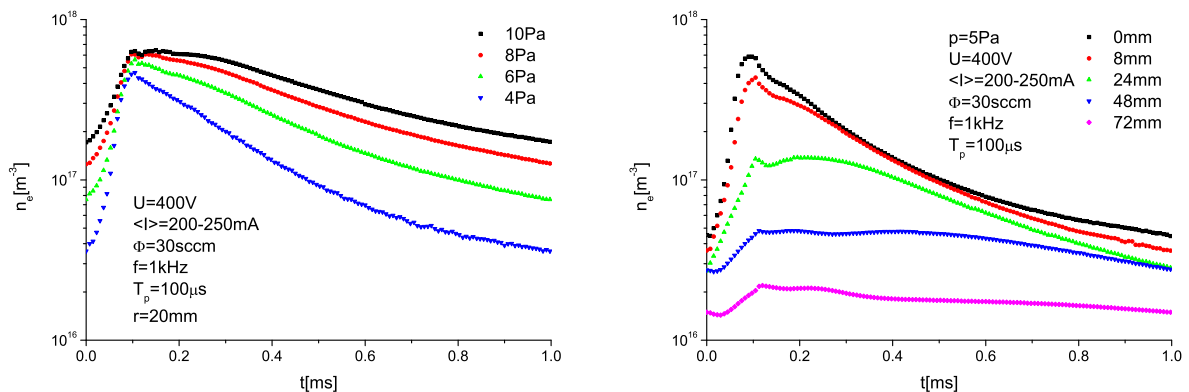


Fig. 4 The time dependence of the electron density at different pressures (left) and different probe positions. The pulse repetition frequency 1 kHz, pulse width 100 μ s (duty cycle 10 %). To enhance the readability of the graphs only each tenth point is depicted. (Color figure: www.cpp-journal.org).

Left graph in Fig. 4 shows the typical course of the electron density in semilogarithmic scale during one period for several different pressures. The distance between the probe and the vertical axis of the plasma jet was approximately 20 mm. The flow rate of the working gas was kept constant; we gradually increased the pressure in the reactor by closing the gate-valve between main chamber and pump. The character of the time dependence is similar for all measurements. While during the pulse-on time the electron density is rising up, it is falling down immediately after switching off the voltage pulse. For 100 μ s on-time no saturation of the electron density was observed. Maximal values of the electron density are in the order of almost 10^{18} m^{-3} . They are considerably higher than the values obtained in continuous DC regime during earlier measurements [10]. The course of the decay of the electron density does not correspond with the pure ambipolar diffusion to the walls because that should at constant electron temperature yield an exponential decline. The observed slower dependence could be demonstration of the background continuous DC discharge that coexists with the afterglow pulse-generated plasma. The time dependence of the electron density at different radial distances is shown in the right panel of Fig. 4. Faster decay of the electron density near the central axis could be indicative of features connected with the flow of the working gas. In bigger distance from the plasma jet axis the beginning of the increase of the electron density is shifted in time up to several tens of microseconds from the beginning of the on phase. The delayed onset of the electron density with respect to the radial distance from the plasma jet axis is diffusion related.

Fig. 5 represents the time evolution of the plasma potential. The temporal plasma potential changes are relatively very small, e.g. in comparison with the changes of plasma potential in rf mode of the discharge excitation [11]. After the beginning of the pulse the plasma potential decreases, approximately in 50 μ s it reaches its

minimal value and then it grows again. That may be connected with the re-arrangement of the hollow cathode discharge inside the nozzle during the rise of the discharge current; similarly as described below for the electron temperature.

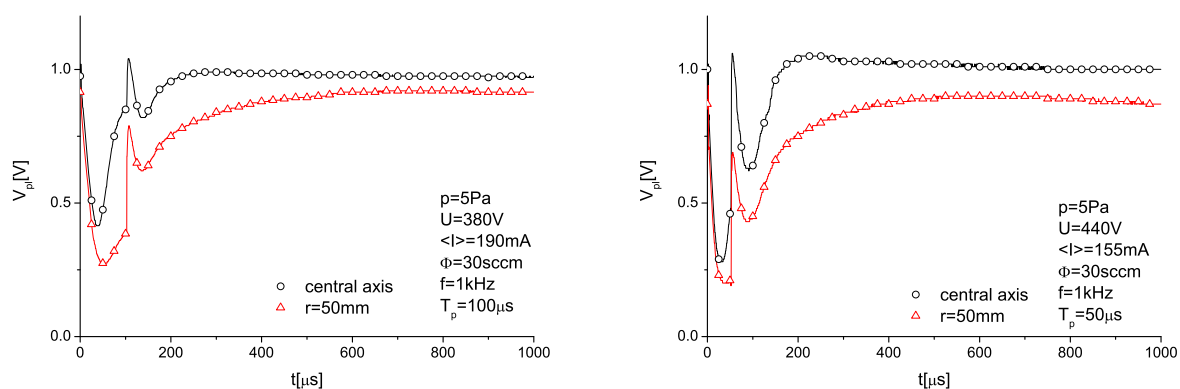


Fig. 5 The temporal dependences of the plasma potential for 100 μs pulse (left) and 50 μs pulse (right). In the central axis position the probe was situated 30 mm below the plasma jet, in the edge position the horizontal distance between the central axis and the probe was about 50 mm. (Color figure: www.cpp-journal.org).

The falling edge of the discharge pulse causes a very sharp increase of plasma potential. We suppose that this effect is caused by the releasing of a relatively big amount of space charge which shields the cathode during the pulse-on time. For all pressures the plasma potential has slightly positive value with decreasing tendency down to zero farther from the central axis. That demonstrates that almost all the discharge voltage is concentrated on the cathode fall within the hollow cathode and contributes to the intense sputtering of the inner nozzle surface. The plasma exiting the nozzle is more or less afterglow plasma that is not further heated by the applied discharge voltage. The observable increase of plasma potential in the afterglow phase of the discharge farther from the discharge axis might be connected with the onset of the background DC discharge.

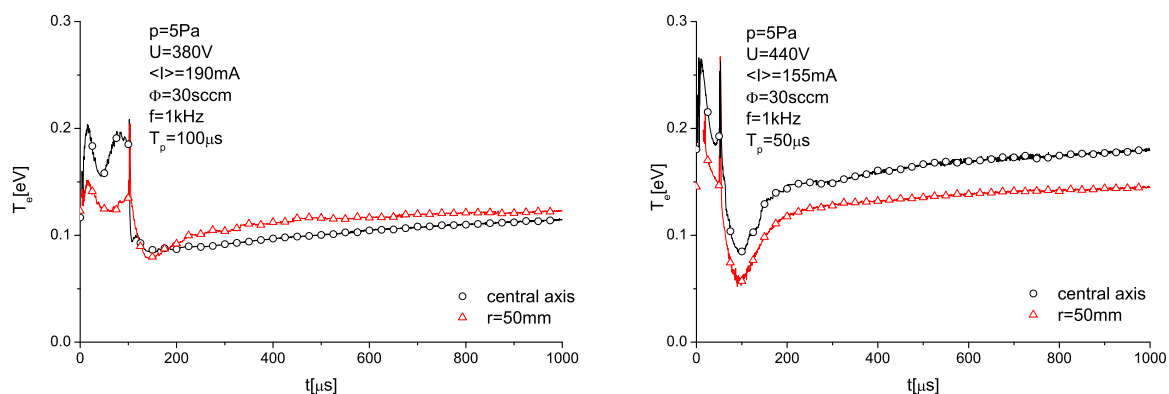


Fig. 6 The temporal dependence of the electron temperature. (Color figure: www.cpp-journal.org).

Results obtained from the evaluation of the electron temperature depicted in Fig. 6 confirm this discharge mechanism. The double-peak structure on the temporal course of the electron temperature during the active pulse is probably due to the re-arrangement of the hollow cathode discharge inside the nozzle caused by the initial rise of the discharge current. The duration of the first peak on the electron temperature dependence namely corresponds to the duration of the current rise in Fig. 2 (approximately 50 μs). That hypothesis is also supported by the right panel in Fig. 6 where the discharge pulse was shortened down to 50 μs ; the second peak is then barely visible. The absolute value of the electron temperature remains even in the active discharge pulse very low - in the order of several tenths of electron-volt. In these conditions no significant dependence on the pressure or on

the probe position was found. The noise in the course of the electron temperature was caused by the evaluation process and has no physical origin. The slight rise of the electron temperature after the end of the active pulse that is discernible especially with the shorter discharge pulse is most probably connected with the onset of the background DC discharge.

5 Conclusion

Langmuir probe measurements showed that during the pulse-on time the electron density in the investigated hollow cathode plasma jet system can rise up to the value of 10^{18} m^{-3} . That is much higher density than that obtained in earlier measurements in continuous regime of DC discharge excitation in similar system [10]. The measured decay of the electron density is influenced by the weak continuous DC discharge, which is necessary for keeping the discharge stable. The electron temperature remains very low within the whole discharge period; the difference in the electron temperature between the pulse-on and the pulse-off time being approximately 0.05 eV. That demonstrates that the plasma exiting the nozzle is not further heated by the applied discharge voltage. The plasma potential first descends then rises during the pulse-on time. A detectable rise of the plasma potential immediately after the end of the pulse can be explained by the release of a relatively big amount of space charge which shields the cathode during the pulse-on time.

Acknowledgements This work was partially financially supported by Czech Science Foundation, grants 202/09/0800, 202/07/0044, 202/03/H162, by AS CR, grant KAN 101120701 and by Grant Agency of Charles University, projects 120510, 135207 and 143307. This work is part of the research plan MSM 0021620834 that is financed by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

References

- [1] L. Bárdoš and H. Baránková, Surf. Coat. Tech. **133–134**, 522 (2000).
- [2] M. Tichý, M. Šícha, L. Bárdoš, L. Soukup, L. Jastrabík, K. Kapoun, J. Touš, Z. Mazanec, R. Soukup, Contrib. Plasma Phys. **34**, 765 (1994).
- [3] L. Bárdoš and H. Baránková, Surf. Coat. Tech. **146–147**, 463 (2001).
- [4] L. Soukup, M. Šícha, F. Fendrych, L. Jastrabík, Z. Hubička, D. Chvostová, H. Šíchová, V. Valvoda, A. Tarasenko, V. Studnička, T. Wagner, M. Novák, Surf. Coat. Tech. **116–119**, 321 (1999).
- [5] M. Čada, Z. Hubička, P. Adánek, P. Ptáček, H. Šíchová, M. Šícha, L. Jastrabík, Surf. Coat. Tech. **174–175**, 627 (2003).
- [6] Z. Hubička, M. Chichina, A. Deyneka, P. Kudrna, J. Olejníček, H. Šíchová, M. Šícha, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adánek, M. Tichý, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **9**, 875 (2007).
- [7] M. Čada, Z. Hubička, V. Kuliovsky, P. Adánek, J. Olejníček, P. Boháč, Surf. Coat. Tech. **200**, 3861 (2006).
- [8] I. Langmuir, H. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 72 (1926).
- [9] S. Pfau, M. Tichý, Langmuir Probe Diagnostics of Low-Temperature Plasmas, in R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, K. H. Schoenbach, Eds., Low Temperature Plasmas, Fundamentals, Technologies and Techniques, Vol. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, (2008).
- [10] M. Tichý, Z. Hubička, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adánek, P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, Š. Kment, J. Plasma Fusion Res. Ser. **8**, 1277 (2009).
- [11] J. W. Bradley, H. Bäcker, P. J. Kelly, R. D. Arnell, Surf. Coat. Tech. **142–144**, 337 (2001).

Experimental Study of the Discharge in the Low Pressure Plasma Jet Sputtering System

J. Klusoň¹, P. Kudrna^{1*}, A. Kolpaková¹, I. Picková¹, Z. Hubička², and M. Tichý¹

¹ Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, V Holešovičkách 2, 180 00 Prague 8, Czech Republic

² Institute of Physics of the AS CR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

Received 22 November 2011, revised 01 February 2012, accepted 06 February 2012

Published online 09 January 2013

Key words Hollow cathode, plasma jet sputtering system, Langmuir probe.

This article reports on experimental study of the discharge in the low pressure plasma jet sputtering system operated in the continuous DC regime of the discharge excitation. Presented measurements were focused on the description of the working pressure impact on the basic discharge characteristics. The pressure dependence of the gas flow velocity from the nozzle was examined by means of Pitot tube. Further an approximate measurement of the discharge current spatial distribution was realized as well. The second half of the article presents results from Langmuir probe measurements under the conditions of low pressures in the range of units of pascals. These conditions are of special importance in some particular applications especially in preparation of thin layers with high crystallinity. Used experimental setup enabled to perform Langmuir probe diagnostic with spatial resolution both in the plasma jet axis direction and in the direction perpendicular to it.

1 Introduction

The deposition of thin layers is a very important application of the low temperature plasma. Besides hard, wear-resistant, or low friction coatings which are nowadays already commonly produced in industry, also layers with specific electrical or optical properties can be achieved. Some of them cannot be prepared in other ways. From the point of view of the control and reproducibility of the deposition processes, knowledge of the relations between external discharge parameters and local plasma parameters has fundamental importance.

The low pressure hollow cathode plasma jet sputtering system [1] has become a well established tool for the thin film deposition. Its most characteristic and significant property is the formation of a well defined plasma channel what makes the plasma jet sputtering system especially convenient for the deposition on substrates with complicated shapes, e.g. inside cavities, inner walls etc. [2]. Like other methods based on the utilisation of the low temperature plasma due to the plasma anizothermicity the plasma jet is applicable for deposition on thermal sensitive substrates, e.g. polymers. To the long series of materials which has been successfully prepared by means of the plasma jet sputtering system TiO₂ [3], TiN [4], AlN [5], CrN [6], Cu₃N [7], Al₂O₃ [5], LiCoO_x [8], ZnO [9] or SrTiO₃ (STO) and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO) ceramics [10] belong.

2 Experimental setup

The scheme of the experimental setup is depicted in Fig. 1. The plasma jet is inserted from top along the vertically oriented axis of the cylindrical chamber with diameter of 30 cm and height of 30 cm. The chamber which serves as the plasma chemical reactor is UHV constructed, pumped by oil-free pumping system down to ultimate pressure in the order of 10⁻⁶ Pa. The plasma jet is terminated by a titanium nozzle of a cylindrical shape with the inner diameter of 5 mm and the length of 37 mm. Inside the nozzle the hollow cathode discharge can be ignited when the working gas is being fed through it and simultaneously the negative voltage is applied to it. As the nearest grounded object there is situated a stainless steel substrate holder below the plasma jet so it should act as the

* Corresponding author. E-mail: Pavel.Kudrna@mff.cuni.cz, Phone: +420 221 912 225, Fax: +420 284 685 095

anode. Nevertheless as it will be stated further in dependence on the discharge parameters large part of the discharge current can flow to chamber walls. The used power supply was operated in the current stabilized mode. Because of comparatively high power dissipated inside the hollow cathode the nozzle was surrounded by copper blocks cooled by flowing water. In all experiments the flow of the argon was set to the value of 30 sccm.

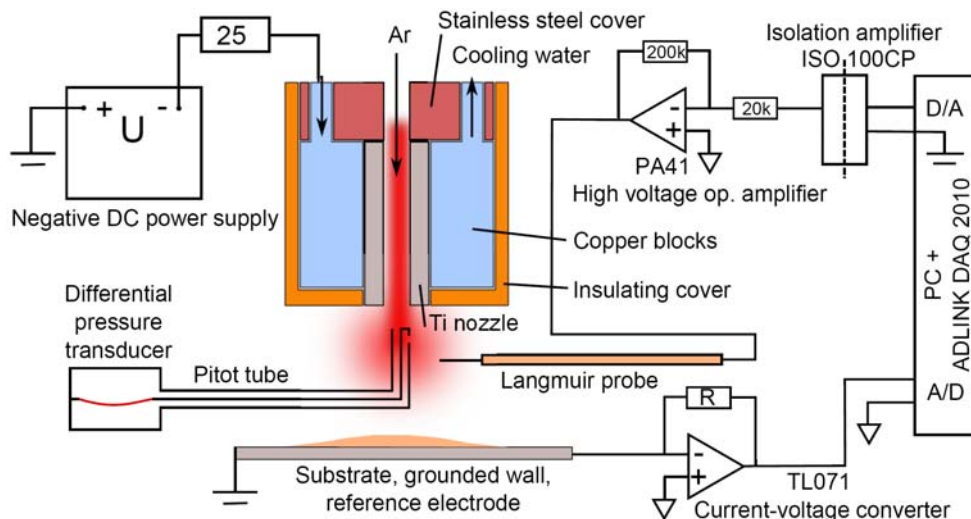


Fig. 1 Scheme of the experimental setup with the Pitot tube for gas flow velocity measurements and electronic circuit for Langmuir probe measurements.

For the measurement of the gas flow velocity from the nozzle an in-house made Pitot tube was used. It was manufactured from a couple of stainless steel tubes with inner diameter of 1.2 mm guided side by side. One of the tubes had the inlet oriented in the flow direction whereas the second one was at the end closed and the inlet was drilled in the wall of the tube below the end perpendicular to the flow direction. According to the Bernoulli's law we were able to determine the gas flow velocity from the difference of the pressures at the inlets of these tubes. It was measured by means of a differential pressure transducer with the accuracy of 5% of the 0.2 Torr full scale.

Right part of the Fig. 1 shows the electronic circuit for the Langmuir probe measurements. The probe itself was realized by a tungsten wire with the diameter of 50 μm and the length of 1.5–3 mm. The probe holder was made of Degussit tubes with outer diameter 2 mm. Because of high sputtering rate of titanium from the nozzle and therefore also fast growth of electrically conductive layer on the ceramic probe holder no contact between the probe tip and the holder had to be ensured. For this reason a small ceramic tube was slid to the space in between the outer holder tube and the probe wire about one mm far from the holder tube edge to separate them. Moreover before every measurement the probe was connected to positive voltage of 70 V to be cleaned by heating due to the high electron current. The experimental setup enabled us to perform experiments with a very good spatial resolution. The radial movement of the Langmuir probe was accomplished by the linear motion feedthrough operated by a step motor. The position of the plasma jet with reference to the probe in the axial direction was accomplished by moving the whole nozzle system by a manually operated motion feedthrough.

3 Working pressure impact

Working pressure inside the chamber is an essential parameter of the sputtering process. Various thin film structures which can be formed during the deposition are described by so called structure zone models [11, 12] in dependence on two fundamental parameters. The first one is the ratio T/T_m , where T is the substrate temperature and T_m the coating material melting point and the second one is just the working pressure. Whereas T/T_m is responsible for surface diffusion processes, recrystallization and grain growth the working pressure determines the mean free path, direction and kinetic energy of the incident coating particles.

The typical pressure range in which the low pressure plasma jet system is operated covers the interval from units of Pa up to approximately 100 Pa. Higher pressure is not commonly used since it brings difficulties with the controllability of the discharge and the precise settings of the discharge parameters. On the other hand lower pressures around 1 Pa are used often if achievement of high crystallite surfaces is required [13, 14]. The Langmuir probe measurements presented in this paper are focused especially to this pressure region.

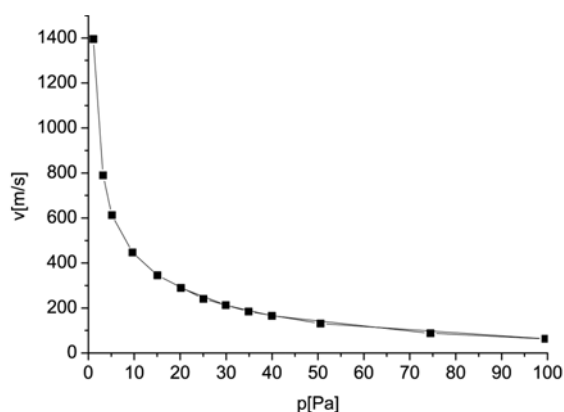


Fig. 2 Pitot tube measurement of the gas flow velocity from the nozzle. The pressure dependence was measured at the axis 7 mm below the nozzle outlet.

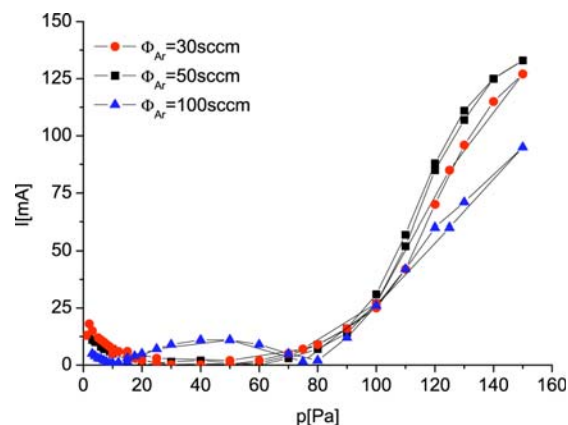


Fig. 3 Current flowing to the substrate holder in dependence on the working pressure. The total discharge current (discharge operated in the current stabilized mode) was 150 mA.

Working pressure inside the experimental chamber directly impacts the gas flow from the plasma jet. From the gas flow velocity measurements shown in Fig. 2 realized by a Pitot tube it is apparent that in dependence on the working pressure the plasma jet can be operated in subsonic as well as in supersonic regime. From the mass conservation law it can be shown that in case of the adiabatic flow of a monoatomic gas the transition from the subsonic to the supersonic regime occurs when the working pressure sinks under roughly one half of the pressure inside the nozzle [15]. A theoretical study of the pressure inside the nozzle was presented in [16]. According to this study the pressure inside the nozzle rises directly proportionally with the gas flow and with the square root of the thermodynamic gas temperature. In the limit case when all the delivered power is absorbed to the cooling medium it gives for our experimental conditions the pressure of approximately 20 Pa. Within the error of measurement the results in Fig. 2 are in a good agreement with this theoretical prediction. The axial dependence of the gas flow velocity was also measured by moving the nozzle axially with respect to the Pitot tube. The measured velocity decrease downstream along the plasma jet axis is supposed to be due to the combined effect of the mutual collisions between the particles and the diffusion process.

Results of experiments aiming at describing the working pressure impact to the plasma behavior are presented in Fig. 3. Here we intended to analyze the spatial distribution of the discharge current. For that purpose we used the circular shaped stainless steel substrate holder with the diameter of 15 cm. The nozzle outlet was positioned 5 cm above the holder so the distance to the grounded walls of the vacuum vessel was more than two times larger. The substrate holder was isolated from the surrounding walls except for the connection to the ground via an ammeter. In the commonly used pressure range of tens of Pa just a very slight current signal was detected to the holder, see Fig. 3. In other words almost all the discharge current was flowing to the chamber walls. The process responsible for this effect is supposedly the ambipolar diffusion. For the pressures around 80 Pa and higher the significance of the current to the holder in respect to the total discharge current started to increase and at the pressure of 150 Pa almost all the discharge current flew to the holder. Certain part of the discharge current flowing to the holder was observed also at low pressures under 20 Pa. The course of the current to holder in this region can be well explained by the results from gas flow velocity measurement stated above. Due to greater mean free path of the electrons and consequently higher energies which they attain the probability to reach the substrate increases.

4 Langmuir probe diagnostics

In presented Langmuir probe measurements the attention was focused mainly on the situation when the plasma jet sputtering system was operated at low pressures around 1 Pa. As it was mentioned above such conditions have a big importance in the preparation of high crystallite surfaces. Furthermore this research extends our previous work carried out under higher pressures reported in [17, 18]. All the experiments were performed at the discharge current of 300 mA when the delivered power attained the value of about 75 W. Movement of the Langmuir probe in the radial direction and movement of the plasma jet itself in the axial direction enabled to make a comprehensive image of the distribution of the plasma parameters within the whole active space in the reactor chamber. From the measured Langmuir probe characteristics the floating and plasma potential, electron density, electron temperature and electron energy probability functions were evaluated.

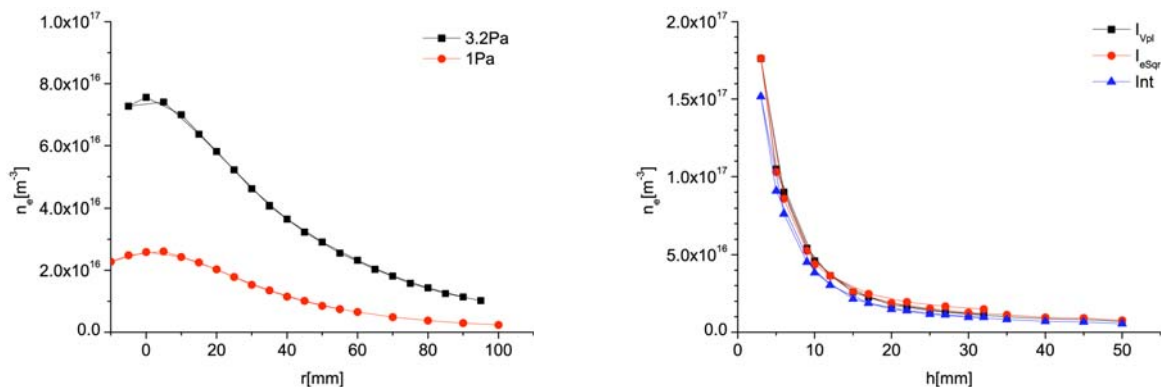


Fig. 4 Course of the electron density in the radial direction 32 mm below the nozzle outlet (left panel) and in the axial direction at the plasma jet axis (right panel). Measurements in the axial direction were performed at low pressure of 0.7 Pa. Results obtained from three different methods of electron density determination are compared here.

Two graphs in Fig. 4 show radial and axial profile of the electron density. The maximal concentrations in the order of 10^{17} m^{-3} are achieved just in the nearest vicinity of the nozzle outlet, outwards within approximately 15 mm the electron density rapidly decreases to the values more than one order lower. Nevertheless as it is apparent from the picture the absolute values of the electron density are in the range of several Pa strongly dependent on the pressure. While as it was presented in [17] in the pressure range of tens of Pa the electron density decreases with the pressure due to faster recombination the dependence at low pressures seem to be inverse. It reveals that at lower pressures higher energetic particles are present in the reactor chamber volume and the ionization process takes place there. Higher concentration of neutral buffer gas increases the probability of collisions with these particles and then higher electron density is observed. Steeper radial decay of electron density at higher pressures can be caused by faster recombination of molecular ions, which occurrence increases with the pressure due to higher probability of three body reactions.

To prove the accuracy of the data we evaluated the electron density by three different ways. It was determined from the electron current at the plasma potential, from the integral of the EEDF using Druyvesteyn formula and from the square of the electron current in the electron saturated region according to so called orbital motion limit model [19–21]. Correspondence of the results produced by all three methods within the $\pm 20\%$ error limit we consider as satisfactory.

Operating the discharge at lower pressures results in changes in the electron energy distribution. Mean free path of the particles is getting longer so they can be accelerated to higher energies. Left panel of Fig. 5 presents the comparison of EEPFs measured at 0.7 Pa and at 15 Pa. EEPFs were determined according to Druyvesteyn formula from the numerical computation of the second derivative of the probe characteristics. To remove the dependency on electron density the EEPF was normalized to 1: $\int_0^\infty f(\epsilon)\sqrt{\epsilon} d\epsilon = 1$. While clearly Maxwellian EEPF corresponds to the pressure of 15 Pa, in case of the pressure lower than 1 Pa the appropriate EEPF can be described rather as a bi-Maxwellian one, i.e. it consists of two distinct parts with different temperatures. This effect is typical for Ar discharges and is connected with the transition from the non-local discharge energy balance at low pressures to the collisional electron heating mode at higher pressures, see e.g. [22].

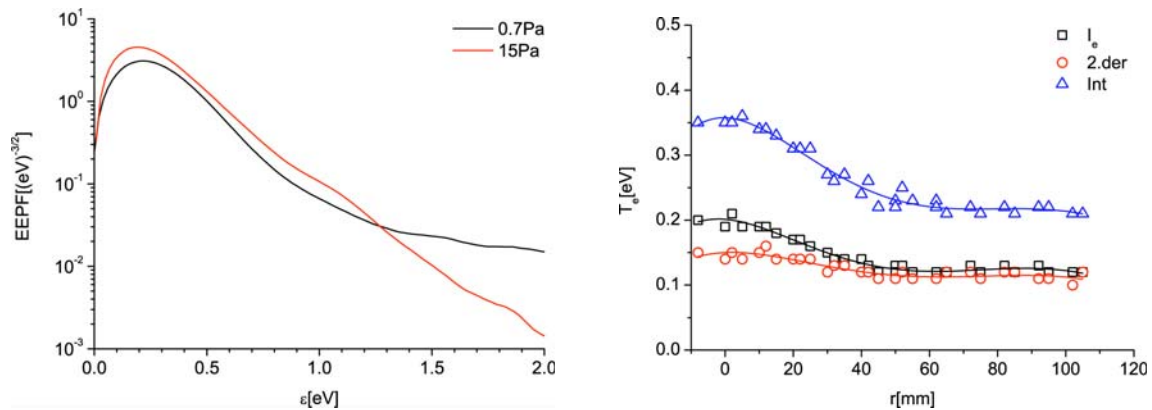


Fig. 5 Left panel: Comparison of electron energy probability function for two working pressures. $r = 0$ mm, $h = 32$ mm. Right panel: Radial profile of the electron temperature 32 mm below the nozzle outlet evaluated from the probe characteristics by three different methods. Working pressure $p = 1$ Pa.

In the region of low energies up to about 0.3 eV presented EPPFs are distorted due to certain smoothing during the evaluation process. Right panel of Fig. 5 shows the radial course of electron temperature 32 mm below the nozzle outlet. Depicted is the temperature of the main colder electrons group that was evaluated (i) from the slope of the electron current part of the probe characteristic and (ii) from the slope of the second derivative of the total probe current in the electron retarding region; both in semilogarithmic scale. In addition, the effective electron temperature was calculated from the mean electron energy. The effective electron temperature is slightly higher than the temperature of the "cold" electron group because of the contribution of higher energetic electrons. However, in general it can be stated that the electron temperature is very low: in the range of several tenths of eV. Performed measurements revealed that despite of the obvious presence of electrons with higher energies the considerable majority of the electrons loses their energy within the nearest surroundings of the nozzle outlet.

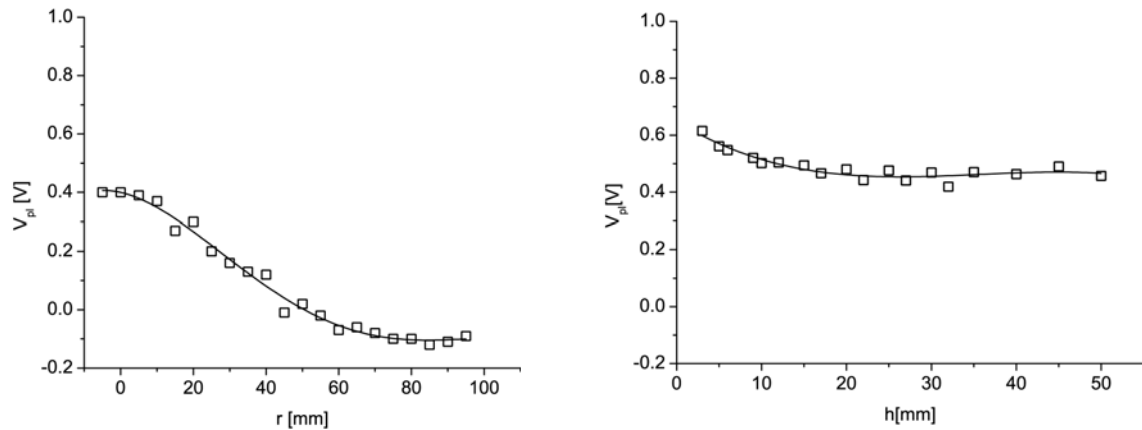


Fig. 6 Radial profile of the plasma potential on the left ($h = 32$ mm) and axial profile of the plasma potential at the plasma jet axis on the right. Working pressure $p = 1$ Pa.

Radial and axial course of the plasma potential in Fig. 6 witnesses just a very weak electric field in the space between the plasma jet and the substrate. The movement of electrons in the radial direction outwards the axis is decelerated. We envisage that it is the consequence of ambipolar diffusion. In the axial profile almost no distinct changes were observed. But here we have to take into consideration the fact that the plasma jet was axially moved while the probe position remained fixed. Thus with the change of the distance between the probe and the nozzle the distance from the nozzle to the substrate holder was altered as well. Nevertheless it is apparent that the high negative potential connected to the nozzle is concentrated within its nearest vicinity and does not significantly penetrate outside.

5 Conclusion

By means of two independent experiments the working pressure impact on the discharge in the plasma jet system was investigated. Pitot tube measurements showed that the system can be operated both in supersonic as well as in subsonic regime; depending on the working pressure. Since the diffusion process depends on the pressure the discharge current spatial distribution changes considerably with the pressure. Further by Langmuir probe measurements the radial and axial distributions of the main plasma parameters were examined in the conditions of low pressures in the range of units of pascals. In dependence on pressure we found two different forms of the electron energy probability function and differences in the magnitude and radial behaviour of the electron density. Comparatively low electron temperature/effective temperature as well as very low plasma potential was found within the space accessible for measurements. That suggests that most of the applied dc voltage remains on the cathode fall inside the nozzle.

Acknowledgements This work was partially financially supported in frame of projects 202/07/0044, 202/09/0800, P205/11/0386 and 202/08/H057 afforded by the Czech Science Foundation, by the CEEPUS project CIII-AT-0063-07-1112 and the research program MSM0021620834 of the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic, by the Grant Agency of the Charles University, grant No.120510, and by EURATOM.

References

- [1] L. Bárdoš and H. Baránková, *Surf. Coat. Tech.* **133–134**, 522 (2000).
- [2] M. Tichý, M. Šícha, L. Bárdoš, L. Soukup, L. Jastrabík, K. Kapoun, J. Touš, Z. Mazanec, and R. Soukup, *Contrib. Plasma Phys.* **34**, 765 (1994).
- [3] L. Bárdoš and H. Baránková, *Surf. Coat. Tech.* **146–147**, 463 (2001).
- [4] L. Bárdoš, H. Baránková, and S. Berg, *Vacuum* **46**, 1433 (1995).
- [5] H. Baránková and L. Bárdoš, *Surf. Coat. Tech.* **120–121**, 704 (1999).
- [6] H. Baránková, L. Bárdoš, and L.E. Gustavsson, *Surf. Coat. Tech.* **188**, 703 (2004).
- [7] L. Soukup, M. Šícha, F. Fendrych, L. Jastrabík, Z. Hubička, D. Chvostová, H. Šíchová, V. Valvoda, A. Tarasenko, V. Studnička, T. Wagner, and M. Novák, *Surf. Coat. Tech.* **116–119**, 321 (1999).
- [8] Z. Hubička, M. Čada, I. Jakubec, M. Bludská, Z. Málková, B. Trunda, P. Ptáček, J. Přidal, and L. Jastrabík, *Surf. Coat. Tech.* **174**, 632 (2003).
- [9] M. Čada, Z. Hubička, P. Adámek, P. Ptáček, H. Šíchová, M. Šícha, and L. Jastrabík, *Surf. Coat. Tech.* **174–175**, 627 (2003).
- [10] Z. Hubička, M. Chichina, A. Deyneka, P. Kudrna, J. Olejníček, H. Šíchová, M. Šícha, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, and M. Tichý, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9**, 875 (2007).
- [11] P.D. Kelly and R.D. Arnell, *Vacuum Tech.* **56**, 159 (2000).
- [12] S. Craig and G.L. Harding, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 205 (1981).
- [13] V. Straňák, M. Quaas, H. Wulff, Z. Hubička, S. Wrehde, M. Tichý, and R. Hippler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 055202 (2008).
- [14] J. Musil, D. Heřman, and J. Šícha, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 522 (2006).
- [15] Gas Flow, in “Handbook of Vacuum Technology”, edited by K. Jousten, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2008.
- [16] Z. Hubička, Hollow cathodes and plasma jets for thin film deposition, in “Low Temperature Plasma Physics, Fundamental, Technologies and Techniques”, edited by R. Hippler, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007.
- [17] S. Leshkov, P. Kudrna, M. Chichina, J. Klusoň, I. Picková, P. Virostko, Z. Hubička, and M. Tichý, *Contrib. Plasma Phys.* **50**, 878 (2010).
- [18] M. Tichý, Z. Hubička, M. Šícha, M. Čada, J. Olejníček, O. Churpita, L. Jastrabík, P. Virostko, P. Adámek, P. Kudrna, J. Klusoň, S. Leshkov, M. Chichina, and Š. Kment, *J. Plasma Fusion Res. Ser.* **8**, 1277 (2009).
- [19] I. Langmuir and H.M. Mott-Smith, *Phys. Rev.* **28**, 72 (1926).
- [20] S. Pfau and M. Tichý, Langmuir Probe Diagnostics of Low-Temperature Plasmas, in R. Hippler, H. Kersten, M. Schmidt, and K.H. Schoenbach, Eds., *Low Temperature Plasmas, Fundamentals, Technologies and Techniques*, Vol. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, (2008).
- [21] F.F. Chen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 035012 (2009)
- [22] V.A. Godyak, R.B. Piejak, and B.M. Alexandrovich, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 36 (1992)

Measurement of the plasma and neutral gas flow velocities in a low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system

J Klusoň, P Kudrna and M Tichý

Department of Surface and Plasma Science, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holešovičkách 2, 180 00 Prague 8, Czech Republic

E-mail: Pavel.Kudrna@mff.cuni.cz

Received 24 May 2012, in final form 29 October 2012

Published 28 December 2013

Online at stacks.iop.org/PSST/22/015020

Abstract

We present results from two mutually independent measurements of plasma and neutral gas flow velocities in a plasma jet deposition system. Operation of a hollow-cathode discharge within the plasma jet nozzle in the pulse regime enables the simple use of a classical Langmuir probe for the plasma flow velocity measurement. In this method, we assume that the plasma is generated solely inside the nozzle during the power impulse and we measure the time of flight of the ions along a known distance between the nozzle end and the probe. The plasma velocity at the plasma jet axis is then determined by differentiation of the dependence of the distance covered by ions on time. As the second method the well-known Pitot tube is used for measurement of the neutral gas velocity. By comparison of both methods we have experimentally proved that the neutral gas flow velocity is almost unaffected by the presence of the plasma, i.e. it does not substantially depend on whether the discharge is switched on or off. The results of both methods correspond well; detected differences are qualitatively explained. It is documented that the plasma jet can be operated both in a subsonic and in a supersonic regime. We present the dependences of the plasma and neutral gas flow velocity on the distance from the cathode, on the pressure in the reactor chamber, and on the flow rate of the working gas.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The low-pressure plasma jet sputtering system was developed more than two decades ago and has now become an approved tool for thin film deposition with many industrial applications. The main part of the system is the nozzle that carries the flow of the working gas, typically argon. The nozzle acts as a hollow cathode, and the discharge that burns in its inner volume is excited either by a dc or an RF power source. The most significant property of the system is the formation of a plasma jet channel that makes the system especially convenient for the deposition of materials onto substrates with more complex geometry. Conversely, the plasma jet system is intended for local surface treatment and

its use for deposition onto substrates of larger areas introduces difficulties. The discharge plasma in the system has already been studied in many different experimental arrangements and with various operation parameters (see, e.g., de Araújo *et al* 2006, Schrittwieser *et al* 2010). The experiments with the system were dedicated in the first place to the deposition of special materials with utilization in various fields of industry. Among the most important materials that were successfully prepared by means of the system are the following: TiO₂ (Bárdoš and Baránková 2001), TiN (Soukup *et al* 1999), AlN (Baránková and Bárdoš 1999), CrN (Baránková *et al* 2004), Al₂O₃ (Baránková and Bárdoš 1999), LiCoO_x (Hubička *et al* 2003), ZnO (Čada *et al* 2003) or SrTiO₃ (STO) and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (BSTO) ceramics (Hubička *et al* 2007a).

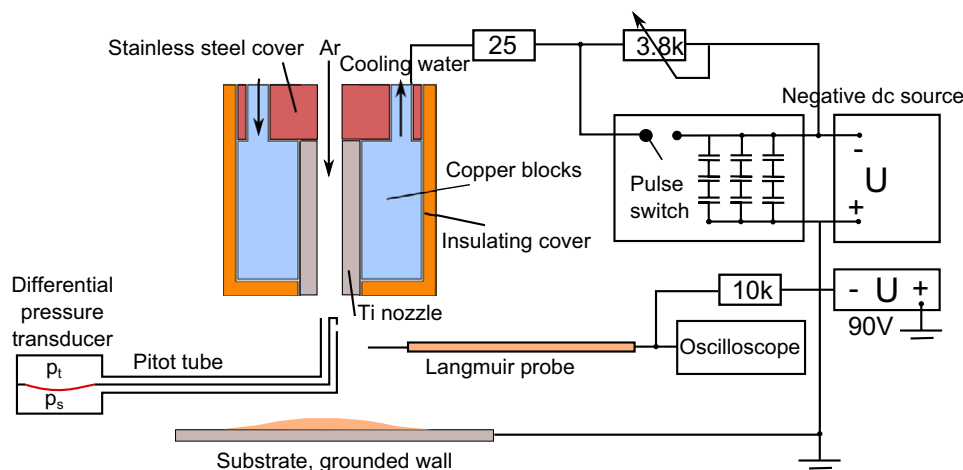


Figure 1. Scheme of the low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system with the Pitot tube and Langmuir probe used for the flow velocity measurements and the power supply circuit for the pulse excitation of the discharge. The grounded vacuum chamber is not shown.

In our recent work we focused particularly on the Langmuir probe diagnostics of a plasma jet discharge (Kudrna *et al* 2010). Quantities characterizing the plasma jet, e.g. the plasma potential, electron density, electron temperature or electron energy probability function (EPPF), were evaluated in a broad range of experimental conditions. In this paper, we present measurements of the flow velocity of the neutral gas and of the plasma jet leaving the nozzle. Although it is evident that the flow velocity has a considerable influence on the plasma channel structure and, consequently, on the deposition process, it has not been studied more precisely until now. One of several experimental works concerning this phenomenon is represented in Tichý *et al* (1994), where a study of the formation of the plasma jet channel in an RF plasma jet system was performed by digital processing of the discharge photographs. The measurements presented there were performed at comparatively high working gas flow rates (up to several hundred sccm) and the dependences on the flow rate and on the pressure inside the reactor could not be separated. More results concerning the gas flow from the plasma jet nozzle were obtained with the help of numerical simulations (see, e.g., Selezneva and Boulos 2001). We examined the flow velocity along the plasma jet axis in the whole range of working pressures commonly used in the system independently of the gas flow rate.

2. Experiment

2.1. Experimental setup

The main vacuum chamber of the system has a cylindrical form with diameter 30 cm and height 30 cm. From the top an electrically insulated water cooled nozzle made of pure Ti protrudes into the vacuum chamber. The nozzle serves simultaneously as the inlet of the working gas that flows continuously through the system and as a hollow cathode for discharge generation—see figure 1. It is connected to the negative pole of the dc power supply; the positive pole is grounded as is the vacuum chamber itself. The nozzle works as a hollow cathode, i.e. in addition to the intensive

γ -processes—secondary emission of electrons from the cathode surface due to the positive ion impact—the ionization is performed by photo-ionization and by the presence of so-called pendulum electrons, high-energy electrons oscillating in the inner volume of the nozzle. These pendulum electrons are accelerated at a rather high energy in the cathode fall, which is formed around the cathode inner walls and can ionize the gas atoms several times along their passage across the diameter of the cathode. The energy lost by an electron due to the ionization process is regained inside the cathode fall at the opposite side of the cathode/nozzle. One electron can therefore generate several ion–electron pairs and the result is high ionization efficiency of the hollow cathode.

During the discharge the inner surface of the nozzle is being sputtered—as a result of the impact of the positive ions at the cathode surface—and the released material is carried downstream by the gas flow and deposited on the surface of a substrate that is placed below the nozzle. The electronically controlled power switch enables operation of the system in a pulse mode. In order to achieve well-defined conditions of the experiment, the system is constructed for ultra-high vacuum (UHV) conditions and its ultimate pressure reaches the order of 10^{-6} Pa. The apparatus is continuously pumped by a turbomolecular pump backed by an oil-free mechanical pump. The typical working pressure of the system ranges in value from several units of Pa up to several tens of Pa. Argon was used as the working gas, and in the experiments its flow rate was set to $\Phi_{\text{Ar}} = 30$ sccm if not explicitly stated elsewhere.

2.2. Measurement of the ion flux velocity using the pulsed regime of the discharge

The operation of the plasma jet discharge in the pulse mode enables measurement of the plasma flow velocity inside the reactor chamber. The measurement was based on the following consideration. The ionization of the working gas takes place almost entirely in the plasma jet nozzle during the pulse-on time. The ions created leave the nozzle outlet and they propagate through the reactor chamber together with the neutral gas particles. If we measure the positive ion current at

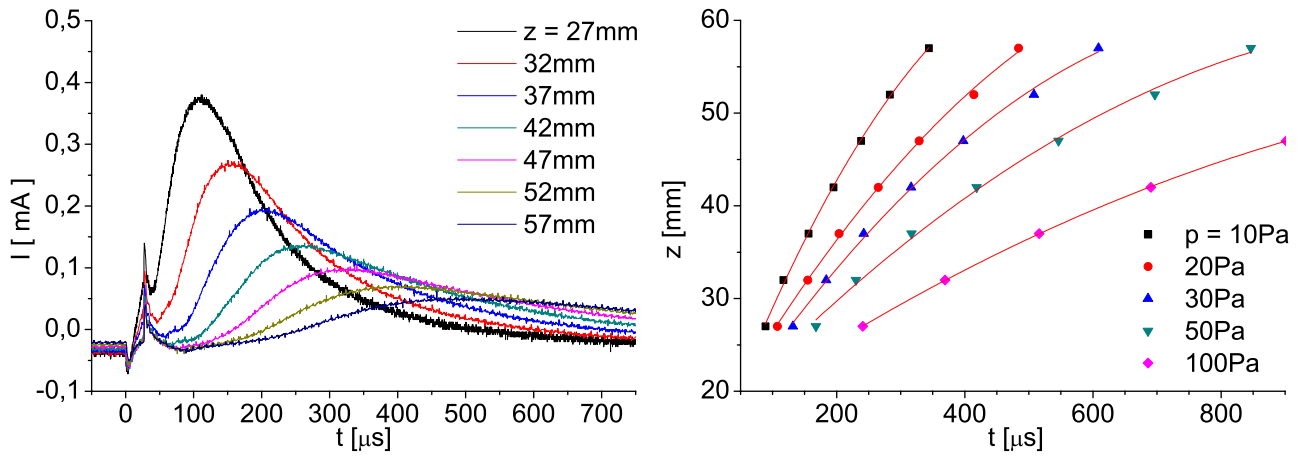


Figure 2. Typical course of the ion current to the negatively biased probe for different distances between the probe and the nozzle outlet and pressure $p = 20$ Pa on the left, and the evaluated dependence of the distance travelled by ions on time for several different pressures on the right.

the plasma jet axis by a negatively biased Langmuir probe that is positioned downstream of the nozzle, every power impulse applied to the cathode causes—after a certain delay time—an ion current impulse on the probe. The probe ion current first rises fairly sharply, then, at a specific time, it attains its maximum value and subsequently gradually vanishes. With increasing distance from the nozzle outlet the maximum of the current impulse becomes more and more blurred and its position shifts in time. In order to measure the plasma flow velocity we anticipate that the position of the ion current maximum corresponds to the most probable time of flight of the ions between the nozzle and the probe.

In our case the ion current was detected by means of a cylindrical Langmuir probe comprised of a tungsten wire of diameter $50 \mu\text{m}$ and length 3 mm. A negative voltage of -90 V via a 10 k Ω resistor was applied to it. The probe was positioned at the nozzle axis perpendicular to it. The distance between the nozzle outlet and the probe could be adjusted since the jet itself was movable in the vertical direction. The range of achievable distances in our system spanned from 27 up to 57 mm. The duration of the voltage pulse on the cathode and the repetition frequency were adjusted in such a way to attain sufficiently distinct maxima of the ion current and, at the same time, to keep the discharge stable. We managed to operate the discharge under these parameters: voltage on the cathode $U = 500$ V, repetition frequency $f = 400$ Hz, duration of the voltage pulse $T_p = 25 \mu\text{s}$ (duty cycle 1%) and gas flow rate $\Phi_{\text{Ar}} = 30$ sccm. The average discharge current over the repetition period was 78 mA (discharge current in the power impulse 7.8 A). The time dependence of the positive ion current to the probe was recorded synchronously with the negative voltage pulse on the cathode at different distances between the probe tip and the nozzle outlet. A typical result of such a measurement is depicted in the left panel of figure 2. The maxima of the smoothed curves were located and dependences of the distance travelled by ions on the time of flight were constructed. The obtained distance versus time dependences were fitted by a polynomial of second order, as shown in the right panel of figure 2. From the rather good parabolic fit a uniformly decelerated movement of ions as a consequence

of collisions between ions and neutral gas can be inferred. The ion velocity in the plasma jet axis was then calculated by differentiation of the parabolic fits that approximated the experimental dependences of the travel distance on the travel time. The ion velocity obtained in this manner was depicted as a function of the distance from the nozzle. This distance is denoted as a z -coordinate; the z -axis coincides with the vertical plasma jet axis, and $z = 0$ corresponds to the nozzle outlet.

2.3. Measurements of the neutral gas velocity using a Pitot tube

As a second method independent of the measurements of the positive ion flux to a Langmuir probe, the well-known Pitot tube was used (Klopfenstein 1998). The applicability of the Pitot tube has already been proved in a broad scale of experiments, so it can be considered a standard tool for flow velocity determination (Zhang *et al* 2006). The Pitot tube was constructed according to our own design to best suit the given experimental conditions. In fact, it was realized by a set of two stainless steel tubes welded side by side. One of the tubes had the inlet oriented in the flow direction, whereas the second one was at the closed end and the inlet was drilled in the wall of the tube 1 mm below the end perpendicular to the flow direction (as depicted in figure 1). The outer diameter of each tube was 1.2 mm. We treated the pressure at the inlet of the former tube as the total pressure p_T . As there is no outlet to allow the flow to continue from the tube the flow stagnates. We treated the pressure at the inlet of the latter tube, where the gas flows along the tube, as the static pressure p_S . Under the assumption of the laminar flow regime, the Bernoulli law in the following form is valid:

$$p_T = p_S + \frac{1}{2} \rho v^2, \quad (1)$$

where ρ is the gas density and v is the gas flow velocity. By means of a differential pressure transducer we measured the difference in the pressures $\Delta p = p_T - p_S$. The accuracy of this instrument is 0.5% of the full scale when the full scale range reaches 0.2 Torr.

The Pitot tube measures—by nature of its principle—the velocity of the neutral gas. Therefore, most of the

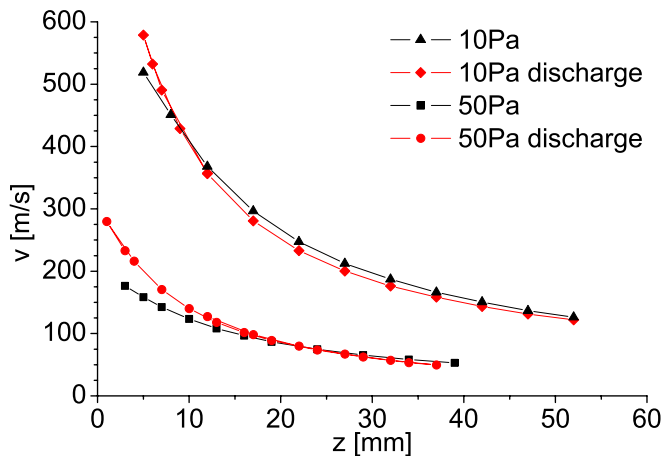


Figure 3. Comparison of results obtained from Pitot tube measurements for the discharge switched on ($I_D = 300$ mA) and switched off.

measurements with the Pitot tube were realized with the discharge switched off when only the neutral gas was flowing into the system. Measurement with the discharge switched off also avoided the undesirable coating of the Pitot tube by the material sputtered from the cathode. Nevertheless, in order to find how the active discharge influences the velocity of the neutral gas a few measurements were carried out with the discharge switched on. A comparison of the results with the discharge switched on and switched off is depicted in figure 3 for two working pressures. For these measurements the discharge was excited in the continuous regime. The deviation between the neutral gas velocities with and without the discharge switched on was observed in the immediate vicinity of the nozzle outlet and particularly at higher pressures. Further from the nozzle, the results given by these two scenarios overlapped within the measurement error. The observed difference between the two measured velocities near the nozzle outlet might be due to the fact that when placed in the nozzle vicinity the Pitot tube considerably affected the behaviour of the burning discharge. Since the Pitot tube represented a grounded conductive object nearest to the nozzle/cathode it partly adopted the role of the anode. Instead of the whole reactor chamber, the discharge burnt mainly at the Pitot tube tip. This caused a radial and an axial gradient of the temperature of the flowing gas in the space just in front of the Pitot tube entrance orifices, which we were unable to estimate experimentally. The assumptions under which equation (1) was derived were hence not strictly valid in this regime of operation. Consequently, the apparent flow velocities estimated from the Pitot tube data were, in the presence of the discharge in the close proximity of the nozzle end, loaded with a higher error than those measured in the system in the absence of the discharge. For this reason, in the comparison presented in the next section we use the neutral flow velocities measured with the discharge switched off.

3. Results and discussion

The main focus on the determination of the plasma and neutral gas flow velocities at the plasma jet axis. The two

graphs in figure 4 show the results obtained from the two methods used. The indicated error bars in the ion flux velocity measurements (around 10% in the left panel in figure 4) correspond to the precision with which we could approximate the measured data by a second-order polynomial (compare the right panel in figure 2). The measurement error of the Pitot tube is given mainly by the accuracy of the pressure difference determination. The range of the pressure difference transducer is selected in such a way that its full range scale is roughly achieved at distances nearest to the nozzle exit. Consequently, the measurement error is very small (less than 1%) and hence the indication of the error bars in the right panel in figure 4 defies logic. When comparing both left and right panels of figure 4 it is to be noted that by means of the Pitot tube it was possible to perform the flow velocity measurements in a broader interval of the distances from the nozzle outlet compared with the ion flux method. In the latter case, we could not position the Langmuir probe in the nearest vicinity of the nozzle for construction reasons. The indicated values of pressures in the reactor chamber in figure 4 cover approximately the whole range of pressures in which the low-pressure hollow-cathode plasma jet sputtering system is operated.

In figure 5 we directly compare the results of the two measurement scenarios at three pressures, 10, 30 and 100 Pa. We use the same data as for the graphs in figure 4 for the chosen three pressures. The apparent pressure dependence of the difference between both scenarios is immediately evident from a comparison of all three panels in figure 5.

Before discussing the results depicted in figure 5, let us first realize that in both scenarios the actual measurement is taken when the discharge is switched off. For the Pitot tube we use the data with the discharge switched off and the ion flux measurements are made—effectively—in the flowing afterglow, within the time after the discharge has already been switched off. The downstream movement of the argon ions, and of the argon atoms, is therefore solely determined by the flow of the neutral gas. Consequently, there is no apparent reason for the difference in the flow velocity results in both scenarios, outside the measurement errors.

However, the change in operating pressure affects the radial distribution of the argon atoms and argon ions differently. While at lower pressures the argon ions are more likely to be atomic, at higher pressures the formation of molecular argon ions is to be expected. While the radial loss of atomic argon ions is governed mainly by ambipolar diffusion, the molecular argon ions are subjected to rather intensive dissociative recombination (see, e.g., Smith 1970). Consequently, the discharge is constricted around the axis. The concentration of the discharge channel around the system axis at pressures around and above 100 Pa is also supported by our former measurements (Klusoň *et al* 2013, figure 3). The ion concentration at higher pressures is hence—after the discharge is switched off—peaked along the system axis, coinciding with the maximum in the velocity profile of the neutral gas. The probe system therefore measures the maximum ion velocity at the system axis, while the Pitot tube system averages over greater radial distance. This may lead to a somewhat smaller

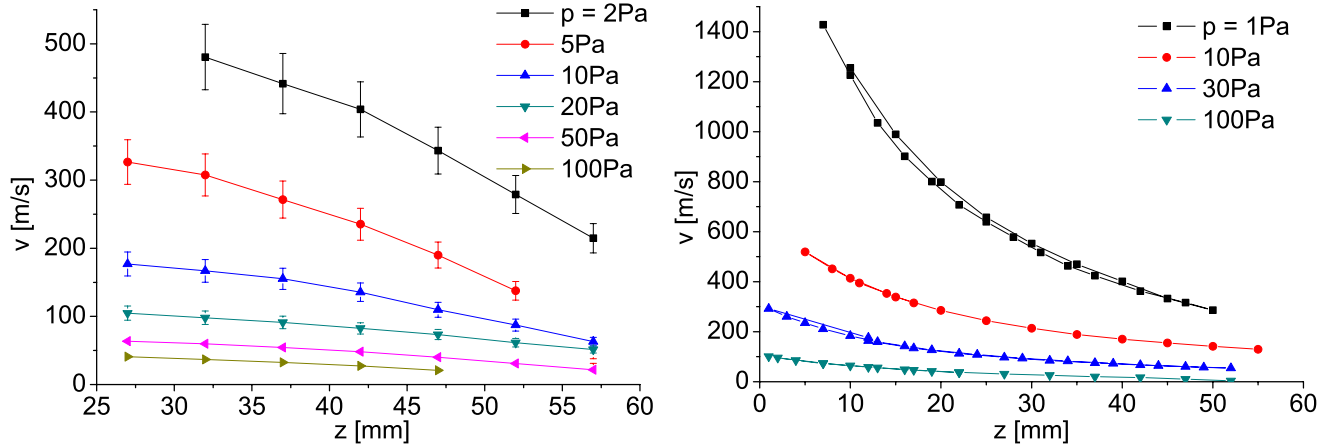


Figure 4. Plasma flow velocity measured by the ion flux (left) and gas flow velocity measured by the Pitot tube (right) depending on the distance from the nozzle outlet for different pressures in the reactor chamber. The respective points are connected in the sequence in which the corresponding measurements were performed.

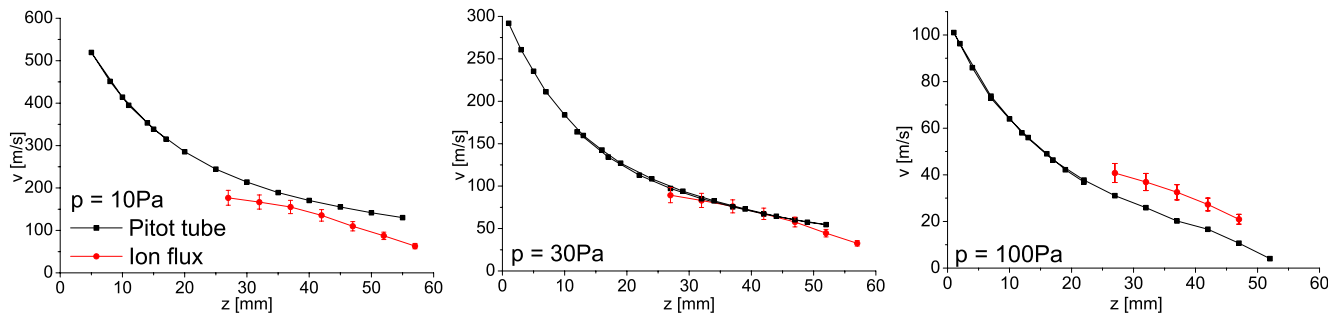


Figure 5. Dependences of the plasma/gas flow velocity in the plasma jet axis on the distance from the nozzle outlet. A comparison of results from both methods at argon pressures $p = 10, 30$ and 100 Pa.

apparent velocity of the neutral gas obtained from the Pitot tube measurements compared with the maximum in the neutral gas radial velocity profile. In our opinion, the difference in velocities observed in the right panel in figure 5 is therefore due to the difference in the radial profile of ion density compared with that of the neutral gas. The apparently greater plasma velocity compared with the neutral gas bulk velocity due to a similar effect has also been observed in flowing afterglow systems (see, e.g., Hierl *et al* 1996).

The somewhat smaller ion velocity compared with that of the neutral gas at 10 Pa pressure, see the left panel in figure 5, may be probably attributed to the larger mean free path and, consequently, to the less effective momentum transfer from the neutral gas particles to the ions by collisions. At the intermediate pressure 30 Pa (the centre panel in figure 5) none of the above described effects applies and we get a fair correspondence of the results of both scenarios within the measurement error.

In all cases, the velocity of the particles decreases downstream along the plasma jet axis and with increasing pressure in the reactor chamber. Apparently, this is an effect of the mutual collisions between the particles and the diffusion process. For sufficiently low pressures, supersonic velocities are observed at smaller distances from the nozzle outlet. According to Jousten (2008), the velocity of the flowing gas can reach a supersonic value if the pressure inside the reactor

is lower than the critical pressure p_c :

$$p_c = p_{IN} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}, \quad (2)$$

where p_{IN} is the pressure inside the nozzle and κ is the adiabatic constant. For monoatomic gases ($\kappa = 5/3$) the critical pressure is roughly one half of the pressure inside the nozzle. Using the approximation of ideal gas with friction and heat absorption p_{IN} can be expressed as (Hubička *et al* 2007b)

$$p_{IN} = \frac{Q\sqrt{T_N}}{T_{300}A_p\sqrt{\kappa R_M}}, \quad (3)$$

where Q is the volumetric flow rate measured by the flow controller, T_N is the thermodynamic temperature of the neutral gas at the nozzle outlet, T_{300} is the temperature of the gas immediately behind the flow controller, A_p is the cross section of the nozzle and R_M is the universal gas constant divided by the molar weight of argon. Under our specific conditions for the limit case, when all the delivered power is absorbed by the cooling medium, the above formula gives the value of the pressure at the nozzle outlet as approximately 20 Pa. This means that for pressures in the reactor chamber of 10 Pa and less the supersonic flow should be established. The value of sonic speed for argon at room temperature is 322 m s^{-1} . In order to compare the above theoretical results

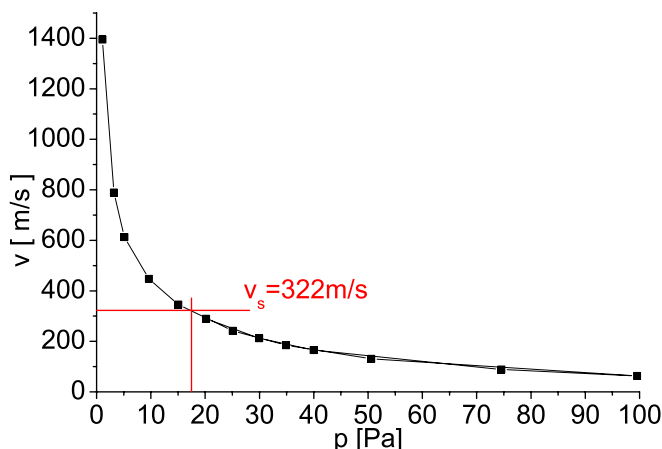


Figure 6. Neutral gas flow velocity for various pressures in the reactor chamber at a position 7 mm from the nozzle outlet.

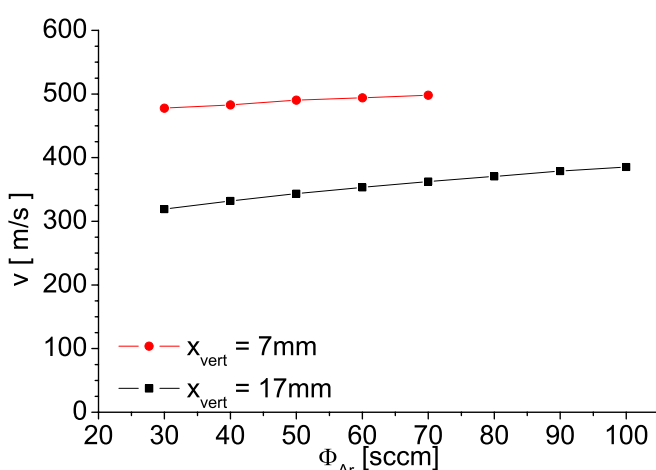


Figure 7. Dependence of the neutral gas flow velocity on the flow rate at two different distances from the nozzle outlet; $p = 10$ Pa.

with the experiment we measured the dependence of the argon flow velocity on the working pressure, see figure 6. The supersonic velocity is reached at a pressure of about 17 Pa according to figure 6. This result is therefore in concordance with the stated theoretical conception. In particular, in the closest surroundings of the plasma jet (the curve in figure 6 corresponds to a distance of 7 mm on the axis), the value of pressure has a considerable impact on the flow velocity. Nevertheless, the results obtained in the pressure range of several Pa have to be interpreted with greater care because, under these conditions, the mean free path of the particles is greater than 1 mm and such a flow cannot be treated as a flow of continuum.

In contrast, the dependence of the neutral gas flow velocity on the input gas flow rate is not very pronounced. It is apparent from figure 7 that for commonly used values of several tens of sccm the neutral gas flow velocity increases only slightly with the carrier gas flow rate.

4. Conclusion

We conducted measurements of the plasma and neutral gas flow velocities streaming from a plasma jet nozzle by means

of two independent experimental methods. The first method, which measured the plasma flow velocity, was based on the measurement of the time of flight of the positive ions to a negatively biased Langmuir probe. The second method—the Pitot tube—determined the velocity of the neutral gas flow. The results obtained by these two methods correspond fairly well; the observed differences are qualitatively explained. The velocity of the neutral gas flow at the plasma jet axis was measured in relation to the distance from the nozzle outlet, the pressure in the reactor chamber and the flow rate of the working gas. The results confirmed the conclusions of the work by Tichý *et al* (1994), namely that the plasma jet system can be operated in a subsonic and in a supersonic regime.

Acknowledgments

Partial financial support by the Czech Science Foundation, Grant Nos 202/03/H162 and P205/2011/0386, and by the Charles University Grant Agency, Grant Nos 120510 and 604612, is gratefully acknowledged. The work pertains to the studies performed in the frame of the CEEPUS III project AT-0063.

References

- de Araújo F O, de Almeida E O, Alves C, da Costa J A P and Dumelow T 2006 Deposition of TiO_2 on silicon by sputtering in hollow cathode *Surf. Coat. Technol.* **201** 2990–3
- Baránková H and Bárdoš L 1999 Effect of gas and cathode material on the rf hollow cathode reactive PVD *Surf. Coat. Technol.* **120–121** 704–8
- Baránková H, Bárdoš L and Gustavsson L E 2004 High-rate hot hollow cathode arc deposition of chromium and chromium nitride films *Surf. Coat. Technol.* **188** 703–7
- Bárdoš L and Baránková H 2001 Hollow cathode PVD of nitride and oxide films at low substrate temperature *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 463–8
- Čada M, Hubička Z, Adámek P, Ptáček P, Šichová H, Šicha M and Jastrabík L 2003 Investigation of RF and dc plasma jet system during deposition of highly orientated ZnO thin films *Surf. Coat. Technol.* **174–175** 627–31
- Hierl P M *et al* 1996 Flowing afterglow apparatus for the study of ion–molecule reactions at high temperatures *Rev. Sci. Instrum.* **67** 2142–8
- Hubička Z, Čada M, Jakubec I, Bludská J, Málková Z, Trunda B, Ptáček P, Přidal J and Jastrabík L 2003 Investigation of the RF plasma jet system for deposition of LiCoO_x thin films *Surf. Coat. Technol.* **174** 632–7
- Hubička Z *et al* 2007a Low pressure plasma-jet systems and their applications for deposition of ceramic thin films *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9** 875–80
- Hubička Z *et al* 2007b Hollow cathodes and plasma jets for thin film deposition *Low Temperature Plasma Physics Fundamental, Technologies, and Techniques* vol 1 ed R Hippler *et al* (Berlin: Wiley-VCH) pp 759–84
- Jousten K 2008 *Handbook of Vacuum Technology* (Weinheim: Wiley-VCH) pp 79–162
- Klusoň J, Kudrna P, Kolpaková A, Hubička Z and Tichý M 2013 Experimental study of the discharge in the low pressure plasma jet sputtering system *Contrib. Plasma Phys.* in press
- Klopfenstein R 1998 Air velocity and flow measurements using a Pitot tube *ISA Trans.* **37** 257–63

- Kudrna P, Klusoň J, Leshkov S, Chichina M, Picková I, Hubička Z and Tichý M 2010 A Study of plasma parameters in hollow cathode plasma jet in pulse regime *Contrib. Plasma Phys.* **50** 886–91
- Selezneva S E and Boulos M I 2001 Supersonic induction plasma jet modeling *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **180** 306–11
- Schrittwieser R *et al* 2010 Cavity–hollow cathode-sputtering source for titanium films *J. Plasma Phys.* **76** 655–64
- Smith D *et al* 1970 Ion- and electron-density decay rates in afterglow plasmas of argon and argon–oxygen mixtures *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **3** 34–44
- Soukup L *et al* 1999 Copper nitride thin films prepared by the RF plasma chemical reactor with low pressure supersonic single and multi-plasma jet system *Surf. Coat. Technol.* **116–119** 321–6
- Tichý M, Šícha M, Bárdoš L, Soukup L, Jastrabík L, Kapoun K, Touš J, Mazanec Z and Soukup R 1994 A Study of the gas flow in the RF low-pressure supersonic jet plasma chemical system *Contrib. Plasma Phys.* **34** 765–72
- Zhang J, Sun J, Wang D and Wang X 2006 A novel cold plasma jet generated by atmospheric dielectric barrier capillary discharge *Thin Solid Films* **506–507** 404–8