

**Studijní materiály k předmětu:  
Technologie depozice tenkých vrstev a povrchových  
úprav**

2010

# Obsah

<b>1</b>	<b>Přehled Literatura</b>	<b>3</b>
1.1	Technologické přehledy . . . . .	3
1.2	Knihy s obecnou problematikou . . . . .	3
1.3	Knihy orientované na určitý materiál nebo techniku . . . . .	3
1.4	Vědecké články . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Úvod do problematiky</b>	<b>4</b>
2.1	Základní definice . . . . .	4
2.1.1	Tenké vrstvy a povrchy . . . . .	4
2.1.2	Opracovávání materiálů . . . . .	4
2.2	Základní postupy . . . . .	4
2.2.1	Odstraňování materiálů . . . . .	4
2.2.2	Depozice tenkých vrstev . . . . .	4
2.3	Základní postupy . . . . .	4
2.3.1	Modifikace nebo formování materiálů . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Průmyslové aplikace</b>	<b>5</b>
3.1	Příklady z praxe . . . . .	5
3.2	Mikroelektronika I . . . . .	5
3.3	Mikroelektronika II . . . . .	5
3.4	Mikroelektronika III . . . . .	5
3.5	Mikroelektronika IV . . . . .	6
3.6	Tenké vrstvy pro optiku . . . . .	6
3.7	Senzory . . . . .	6
3.8	Úprava povrchových vlastností . . . . .	6

Obsah	3
<b>4 Přehled procesů</b>	<b>7</b>
4.1 Vakuové napařování	7
4.1.1 Zopakování vztahů	7
4.1.2 Procesy spojené s vakuovým napařováním	8
4.2 Interakce iontů s povrchem pevných látek	9
4.2.1 Kinematika dvojně srážky	10
4.2.2 Účinný průřez	10
4.2.3 Dynamika elastické srážky	11
4.2.4 Meziatomový potenciál	12
4.2.5 Brždění iontů	13
4.2.6 Dolet iontů	14
4.2.7 Radiační poškození	15
4.2.8 Termální ohřev	15
4.2.9 Rozprašování	15
4.3 Chemické reakce	16
4.3.1 Reakční rychlost	16
4.3.2 Konverze a rozsah reakce	17
4.3.3 Rychlostní konstanta a řád reakce	18
4.4 Procesy v plazmatu	18
4.4.1 Co je plazma	18
4.4.2 Základní parametry plazmatu	19
4.4.3 Interakce plazmatu s povrchem pevné látky	20
4.4.4 Základní procesy v plazmatu	21
<b>5 Přehled metod depozice a povrchových úprav</b>	<b>23</b>
<b>6 Technologie napařování</b>	<b>26</b>
6.1 Realizace vakuového napařování	26
6.2 Epitaxe z molekulárních svazků (MBE)	27
<b>7 Chemické metody depozice z plynné fáze</b>	<b>28</b>
7.1 Chemická depozice z plynné fáze	28
7.1.1 Epitaxe pomocí chemické depozice z plynné fáze	29

7.1.2	Kontrola provozních podmínek . . . . .	31
7.2	Vysokoteplotní termické formování substrátu v plynné fázi . . . . .	32
7.2.1	Termická oxidace . . . . .	32
<b>8</b>	<b>Magnetronové naprašování</b>	<b>33</b>
8.1	Úvod . . . . .	33
8.1.1	Úvodní pojmy . . . . .	33
8.1.2	Historie: . . . . .	33
8.2	Fyzika Rozprašování . . . . .	34
8.2.1	Vliv energie dopadající částice: . . . . .	35
8.2.2	Výpočet výtěžnosti rozprašování: . . . . .	36
8.2.3	Vliv úhlu dopadu na výtěžnost rozprašování: . . . . .	37
8.3	Vlastnosti rozprašených částic . . . . .	37
8.3.1	Energie a směr rozprašených částic: . . . . .	37
8.3.2	Transport rozprašených částic: . . . . .	38
8.4	Systémy využívající plazma . . . . .	38
8.4.1	Fyzikální základy: . . . . .	38
8.4.2	Realizace v praxi: . . . . .	41
<b>9</b>	<b>Praktická cvičení v laboroři</b>	<b>44</b>
9.1	Depozice vrstev magnetronovým naprašováním . . . . .	44
9.1.1	Popis experimentální aparatury . . . . .	44
9.1.2	Dílčí úlohy laboratorního cvičení: . . . . .	44
9.2	Depozice vrstev plazmochemickou metodou (PECVD) . . . . .	45
9.2.1	Popis experimentální aparatury . . . . .	45
9.2.2	Dílčí úlohy laboratorního cvičení . . . . .	46

# Kapitola 1

## Přehled Literatura

### 1.1 Technologické přehledy

- Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, ed. K. K. Schuegraf, Noyes Publications 1988
- Handbook of Plasma Processing Technology (Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interaction), ed. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo a W. D. Westwood, Noyes Publications 1989
- Handbook of Ion Beam Processing Technology (Principles, Deposition, Film Modification and Synthesis), ed. J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, H. R. Kaufman, Noyes Publications 1989
- Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition, Wiley 2000
- Thin-Film Deposition, Principles and Practice, by Donald L. Smith, (McGraw-Hill, 1995)
- Handbook of Thin Film Deposition Techniques (Materials and Processing Technology), by Krishna Seshan, (Noyes Publications 2002)

### 1.2 Knihy s obecnou problematikou

- Thin Films Phenomena, K. L. Chopra, McGraw-Hill 1969
- Chemical reactor, analysis and design, G. F. Froment a K. B. Bischoff, John Wiley 1990
- Ion-Solid Interactions, Fundamentals and Applications, M. Nastasi, J. W. Mayer a J. K. Hirvonen, Cambridge University Press 1996

### 1.3 Knihy orientované na určitý materiál nebo techniku

- Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications, by Christophe Donnet and Ali Erdemir, (Springer, 2008)
- Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, by Guozhong Cao, (Imperial College Press, 2004)
- Course notes on interpretation of infrared and Raman spectra, by D.W. Mayo, F.A. Miller, R.W. Hannah (Wiley 2004)
- Handbook of nanotechnology, 3rd edition, B. Bushan (Springer 2010)

### 1.4 Vědecké články

Existuje celá řada elektronických informačních zdrojů:

- databáze vědeckých publikací, které shromažďují informace nezávisle na vydavateli a obsahují často odkazy na plné texty článků
  - Web of Science (přístup z domény sci.muni.cz)
  - Scopus
  - INSPEC
- databáze vědeckých publikací od určitého vydavatelství - vždy spojeno s plným textem článku, který ovšem nemusí být zadarmo přístupný
  - Science Direct (přístup z domény sci.muni.cz)
  - Web of Science (přístup z domény sci.muni.cz)

# Kapitola 2

## Úvod do problematiky

### 2.1 Základní definice

#### 2.1.1 Tenké vrstvy a povrchy

- Definice tenké vrstvy (thin film) - řádově 10 nm až 10  $\mu\text{m}$  Tenká vrstva není přesně definovaný pojem a vnímání toho, co je, a co není tenká vrstva se postupně vyvíjí
- Definice povrchu? - záleží na názoru, problematika reálného (drsného) povrchu Povrchem se myslí prostorový fázový přechod mezi pevným skupenstvím a kapalným, nebo plynným skupenstvím

#### 2.1.2 Opracování materiálu

Obecně existují tři základní postupy aplikované v rámci opracování materiálu

- odstraňování materiálu,
- depozice tenkých vrstev,
- modifikace nebo formování materiálu.

### 2.2 Základní postupy

#### 2.2.1 Odstraňování materiálu

- čištění
- vytváření 3D struktur
- leptání

#### 2.2.2 Depozice tenkých vrstev

- polovodiče (c-Si, a-Si, GaAs)
- kovy (hliník, měď, slitiny)
- dielektrika (oxid křemíku, nitrid křemíku, oxidy kovů, low-k dielektrika)
- tvrdé a supertvrdé vrstvy (diamant, c-BN, nitridy kovů, DLC, CN)
- polymerní vrstvy (organosilikonové vrstvy)

### 2.3 Základní postupy

#### 2.3.1 Modifikace nebo formování materiálu

- změna drsnosti povrchu,
- změna povrchové energie (smáčivost, adheze),
- navázání funkčních skupin.

## Kapitola 3

# Průmyslové aplikace

### 3.1 Příklady z praxe

- Mikroelektronika: integrované obvody obsahující polovodičové součástky (tranzistory, diody) a pasivní komponenty
- Automobilový průmysl: antikorozní vrstvy a povrchové úpravy, antireflexní vrstvy, senzory
- Textilní průmysl
- Další spotřební zboží, např. sportovní potřeby
- Obráběcí průmysl
- Obalová technika
- Lékařství

### 3.2 Mikroelektronika I

Mikroelektronika = elektronika v mikro-měřítku (tranzistory, diody, kondenzátory, indukčnosti, odpory a samozřejmě vodiče a izolanty) = integrované obvody (tvořeny hlavně tranzistory):

- Small-Scale Integration (SSI) - pouze několik tranzistorů,
- Medium-Scale Integration (MSI) - koncem 60tých let, stovky tranzistorů na čipu,
- Large-Scale Integration (LSI) - polovina 70tých let, desítky tisíc tranzistorů,
- Very Large-Scale Integration (VLSI) - stovky tisíc začátkem 80tých let,  $10^9$  v roce 2007

Převážná většina technologie je založena na křemíku, tj. substrát je monokrystal Si. Některé speciální aplikace (LED, lasery, solární články, velmi rychlé IO) využívají polovodiče III-V (např. GaAs).

### 3.3 Mikroelektronika II

V integraci VLSI se používají integrované obvody CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor), protože se příliš nezahřívají. V této i jiných technologiích (bipolární křemíková technologie nebo GaAs MESFET) se používá celá řada procesních kroků:

- Epitaxní růst dopované vrstvy Si nebo GaAs na Si nebo GaAs substrátu.
- Iontová implantace dopantů (B a P do Si, Si do GaAs) do určitého místa a hloubky. Implantační poškození se musí odstranit zahřátím.
- Iontová implantace nedopantů (např. protonů) za účelem způsobení mírného poškození, a tím snížení vodivosti tak, aby došlo k elektrické izolaci součástek.

### 3.4 Mikroelektronika III

- Depozice dielektrických vrstev kvůli oddělení vodivých částí. V MOS technologii roste oxid hradla termální oxidací Si. Dielektrické vrstvy ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , někdy dopované B, P), které se připravují jinou metodou, jsou zapotřebí v mnoha dalších krocích, kde je třeba oddělit vodivé spoje, zajistit pasivaci, ochranu proti poškrábání apod.

- Vytvoření masky (patterning) definující specifické rysy struktury. To obvykle znamená pokrytí substrátové desky fotocitlivým materiálem (rezistem), který se vystaví energetickému záření (UV, rtg fotony, elektrony nebo ionty), takže lokálně dojde ke změně jeho struktury a následným vyvoláním se vytvoří šablona.
- Leptání struktury do polovodiče, do dielektrické vrstvy nebo vrstvy kovové (např. Al).

### 3.5 Mikroelektronika IV

- Zarovnání povrchu (planarization) umožňuje další krok procesu. Fokuzální hloubka pro optickou litografii je jen  $1 \mu\text{m}$  → složité na nerovném povrchu (povrch desky může být po několika procesních krocích velmi nerovný). Planarizace může znamenat depozici organické vrstvy (polyimid), která vyplní prohlubně, v kombinaci s odstraněním materiálů z vyvýšených míst.
- Depozice polykrystalického polovodiče, především Si, jako hradla tranzistoru.
- Čištění mezi jednotlivými kroky procesu. Úspěch dalšího kroku často velmi závisí na čistotě povrchu (epitaxní růst Si na Si, ohmický kontakt mezi GaAs a Ni-Ge-Au). Realizace IO vyžaduje 10-12 úrovní maskování → různé procesy, čistý povrch (především fotolitografie a odstranění fotorezistu).

### 3.6 Tenké vrstvy pro optiku

- Antireflexní vrstvy
- Reflexní vrstvy
- Interferenční vrstvy
- Dvojlomé a polarizující vrstvy

### 3.7 Senzory

- Senzory tlaku
- Senzory zrychlení
- Senzory rotace
- Senzory plynů, toxických látek, těžkých kovů

### 3.8 Úprava povrchových vlastností

- Pasivace povrchů (antikoroziční vrstvy, chemicky odolné vrstvy)
- Tribologické aplikace (snížení tření, ochrana před mechanickým poškozením, tvrdé a supertvrde vrstvy)
- Dekorativní aplikace (změna barvy, barevné efekty ...)
- Hydrofobní nebo hydrofilní povrchy (nemlžící se skla, nešpinící se materiály, aplikovatelnost nátěrů ...)



# Kapitola 4

## Přehled procesů

### 4.1 Vakuové napařování

#### 4.1.1 Zopakování vztahů

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$f(V) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mV^2}{2kT} \right). \quad (4.1)$$

Předpokládáme, že  $\mathbf{u} = 0$  nebo se pozorovatel pohybuje střední rychlostí plynu  $\Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{V}$ :

$$f(v)d^3v = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) d^3v. \quad (4.2)$$

Protože M.-B. rozdělení je izotropní, můžeme definovat rozdělení *velikosti rychlosti*  $v \equiv |\vec{v}|$ . Přejdeme do sférických souřadnic

$$d^3v = v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv. \quad (4.3)$$

Rozdělovací funkce velikosti rychlosti  $F(v)$

$$F(v)dv = \int_{\theta} \int_{\phi} f(v)v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv \quad (4.4)$$

a tedy

$$F(v) = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (4.5)$$

*Střední hodnota velikosti rychlosti*

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int_v f v d^3v = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v) v dv \quad (4.6)$$

a po výpočtu

$$\langle v \rangle = (8/\pi)^{1/2} (kT/m)^{1/2}. \quad (4.7)$$

*Tok částic*

$$\Gamma_n = n \langle v_n \rangle = \int_v f \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d^3v \quad (4.8)$$

je pro náhodný pohyb částic roven nule. Jaký je tok na jednu stranu myšlené plochy?

$$\Gamma = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (4.9)$$

Stavová rovnice

$$\frac{pV}{T} = Nk_B \rightarrow \frac{p}{T} = nk_B \quad (4.10)$$

Z této rovnice dosadíme za  $n$  v (4.9) a dostáváme

$$\Gamma = p(2\pi k_B T m)^{-1/2}. \quad (4.11)$$

### 4.1.2 Procesy spojené s vakuovým napařováním

Vysokoteplotní, nebo vakuové napařování (čistě fyzikální proces) se skládá z několika po sobě jdoucích kroků:

1. Získání par vypařováním nebo sublimací kapalných nebo pevných materiálů  $\Rightarrow$  nutno zahřívat na dostatečně vysokou teplotu.
2. Transport par od zdroje k substrátu.
3. Kondenzace par v podobě tenké vrstvy na chlazeném substrátu.

Vytváření tenké vrstvy uhlíku napařováním bylo pravděpodobně poprvé pozorováno Edisonem. První nanášení tenkých vrstev roztavením drátu velkým proudem je historicky přisuzováno Faradayovi. První využití vakua pak Nahrwoldovi, Pohlovi a Pringsheimovi.

Kvůli srážkám se zbytkovým plynem dochází k rozptýlení části par. Se vzrůstající vzdáleností  $d$  tak dochází k postupné randomizaci směru pohybu částic. Závislost toku částic, u kterých nedošlo ke srážce, na vzdálenosti od zdroje  $d$  lze zapsat jako

$$\Gamma(d) = \Gamma_0 \exp(-d/\lambda). \quad (4.12)$$

Zde  $\lambda$  je střední volná dráha. Pro molekuly vzduchu při teplotě 25 °C a tlacích  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  Pa činí přibližně 60 a 6000 cm. *Tlak nižší než  $10^{-3}$  Pa je nutný*, aby byla zaručena přímá dráha pro velkou většinu částic plynu v aparatuře se vzdáleností substrátu od zdroje v rozmezí 10 až 60 cm.

Rychlost vypařování z čistého povrchu v jednotkách  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  je popsána **Langmuirovým vztahem**:

$$\Gamma_{\text{evap}} = p_{\text{ev}}(2\pi k_{\text{B}} T_{\text{ev}} m_{\text{ev}})^{-1/2}, \quad (4.13)$$

kde  $p_{\text{ev}}$  je rovnovážný tlak plynu,  $T_{\text{ev}}$  je teplota vypařovaného materiálu,  $m_{\text{ev}}$  hmotnost molekul vypařovaného materiálu a  $k_{\text{B}}$  je Boltzmannova konstanta. Jde o stejnou rovnici jako pro tok částic (4.11), neboť tok se musí zachovávat.

Rychlost vypařování může být alternativně vyjádřena v jednotkách  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Gamma'_{\text{evap}} = p_{\text{ev}} \left( \frac{m_{\text{ev}}}{2\pi k_{\text{B}} T_{\text{ev}}} \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Rychlost depozice z *bodového zdroje* na rovinnou plochu se mění s parametrem  $\cos\theta/r^2$  (Knudsenův kosinový zákon), kde  $r$  je vzdálenost zdroje od plochy a  $\theta$  je úhel mezi kolmicí k ploše a spojnicí zdroje s vyšetřovaným bodem. Jestliže  $t_0$  je tloušťka vrstvy přímo pod zdrojem, který je ve vzdálenosti  $h$  od plochy a  $t$  je tloušťka vrstvy ve vzdálenosti  $x$  od kolmice, pak tloušťkové rozložení (za předpokladu stejného kondenzačního koeficientu) lze vyjádřit jako

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^{3/2}}. \quad (4.15)$$

Při vypařování z malé oblasti na paralelní plochu je depoziční rychlost úměrná  $\cos^2\theta/r^2$  a rozložení tloušťky je dáno vztahem

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^2}. \quad (4.16)$$

V obou případech klesne tloušťka vrstvy o přibližně 10% ve vzdálenosti  $x = h/4$ .

Důležitým parametrem pro porozumění vlivu zbytkového plynu na vlastnosti vrstvy je rychlost adsorpce atomů či molekul. Lze ho určit z toku na jednotkovou plochu substrátu na základě kinetické teorie plynů a za předpokladu rovnovážných podmínek (4.11)

$$\Gamma_{\text{g}} = p_{\text{g}}(2\pi k_{\text{B}} T_{\text{g}} m_{\text{g}})^{-1/2}. \quad (4.17)$$

Zde index  $g$  odkazuje na parametry par za rovnovážných podmínek.

Tabulka 4.1 ukazuje střední volnou dráhu, rychlost růstu monovrstvy a další důležité parametry molekul vzduchu za různého tlaku. Za konstantního tlaku a teploty vypařování je zřejmé, že podíl toků  $\Gamma_{\text{g}}/\Gamma_{\text{evap}}$  odpovídá přibližně  $p_{\text{g}}/p_{\text{evap}}$ . Tabulka 4.1 naznačuje, že za obvyklých experimentálních podmínek ( $\sim 10^{-3}$ ) a depoziční rychlosti ( $\sim 1 \text{ \AA}/\text{s}$ ) je adsorpce atomů zbytkového plynu poměrně velká. Pokud není koeficient ulpění atomů zanedbatelně malý, může docházet k vázané poměrně velkého množství molekul zbytkového plynu.

Tabulka 4.1: Střední volná dráha, frekvence dopadu na substrát a rychlost růstu monovrstvy pro různé tlaky. Rychlost růstu je počítána za předpokladu jednotkového kondenzačního koeficientu.

Tlak [Pa]	Střední volná dráha [m]	Srážková frekvence [s <sup>-1</sup> ]	Frekvence dopadu na substrát [cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Rychlost růstu vrstvy [s <sup>-1</sup> ]
$1,3 \cdot 10^5$	0,005	$9 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{18}$	4400
$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,51	$9 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^{16}$	44
$1,3 \cdot 10^{-3}$	5,1	$9 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^{15}$	4,4
$1,3 \cdot 10^{-5}$	510	$9 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$1,3 \cdot 10^{-7}$	51000	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

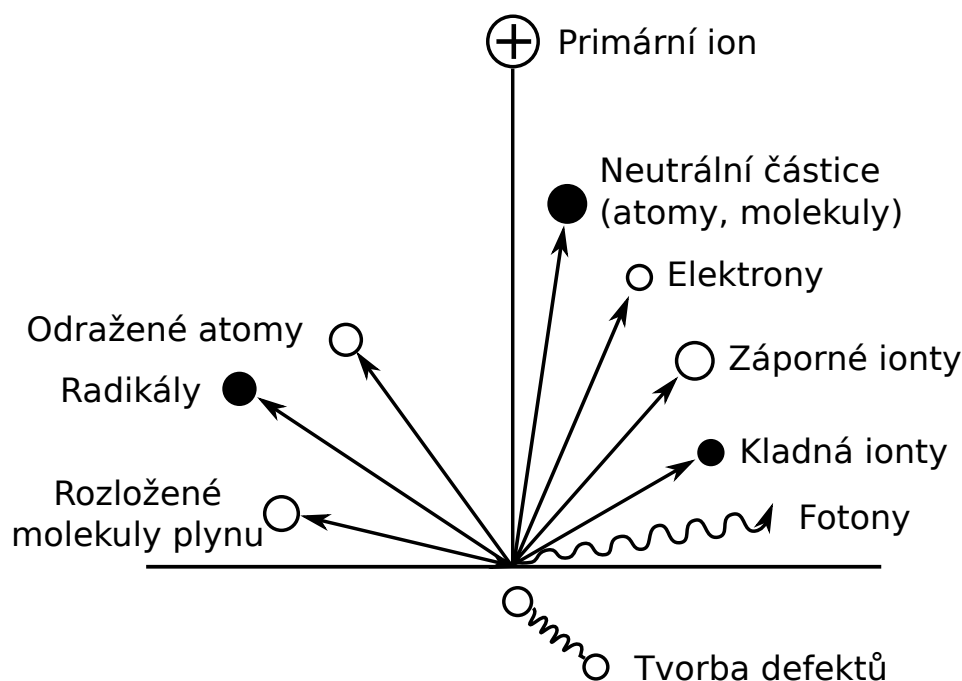
## 4.2 Interakce iontů s povrchem pevných látek

Interakce iontů a atomů s pevnými látkami je základem mnoha technologických procesů materiálového inženýrství, protože může vyústit ve strukturální změny materiálu, implantaci dopadající částice, či k rozprášení pevné látky. Také mnoho metod charakterizace povrchu materiálů je založeno na detekci odražených nebo emitovaných částic při iontovém bombardu. Emitované částice mohou být atomy či ionty pevného materiálu, elektrony, fotony, nebo produkty jaderných reakcí. Všechny procesy způsobené dopadem atomu či iontu na pevný materiál jsou schematicky naznačeny na obrázku Fig. 4.1.

Který proces nastane po dopadu atomu či iontu na povrch záleží na mnoha faktorech, jako je energie dopadající částice ( $E_0$ ), úhel dopadu, tok dopadajících částic ( $\gamma_i$ ), hmotnost a atomové číslo dopadající částice ( $M_1$  respektive  $Z_1$ ), hmotnost a atomové číslo atomů terče ( $M_2$  respektive  $Z_2$ ) a náboj dopadajících částic a částic terče. Za podmínek obvyklých pro opracovávání materiálů lze interakci projektilu a terče rozdělit na dva odlišné mechanismy

- Jaderné srážky, například elastické srážky atomů
- Elektronické srážky, při nichž jsou excitovaný, nebo emitovány elektrony z materiálu.

Za vyšších energií je nutné uvažovat i nukleární srážky.



Obrázek 4.1: Důsledky iontového bombardování.

### 4.2.1 Kinematika dvojnásobné srážky

V případě jaderných srážek jsou hmotnosti interagujících částic poměrně blízké. V případě elastické srážky tak může docházet k velké ztrátě kinetické energie dopadající částice, velkému rozptylu dopadající částice a vzniku energetických zpětně odražených atomů.  $E_{i,1}$  a  $E_t$  jsou dány vztahy

$$\begin{aligned} E_1 &= K E_0 \\ E_2 &= (1 - K) E_0 \end{aligned} \quad (4.18)$$

kde  $K$  je kinetický faktor daný poměrem hmotností  $M_1/M_2$  a úhlem rozptylu v laboratorní soustavě  $\theta$ . Pokud je hmotnost dopadajícího atomu větší, než hmotnost zasaženého atomu,  $M_1/M_2 > 1$ , je kinetický faktor daný vztahem:

$$K = \left[ \frac{\cos \theta \pm \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta}{\frac{M_2}{M_1} + 1} \right]^2. \quad (4.19)$$

Pokud  $M_1/M_2 \leq 1$  výraz se zjednoduší na tvar

$$K = \left[ \frac{\cos \theta + \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta}{\frac{M_2}{M_1} + 1} \right]^2. \quad (4.20)$$

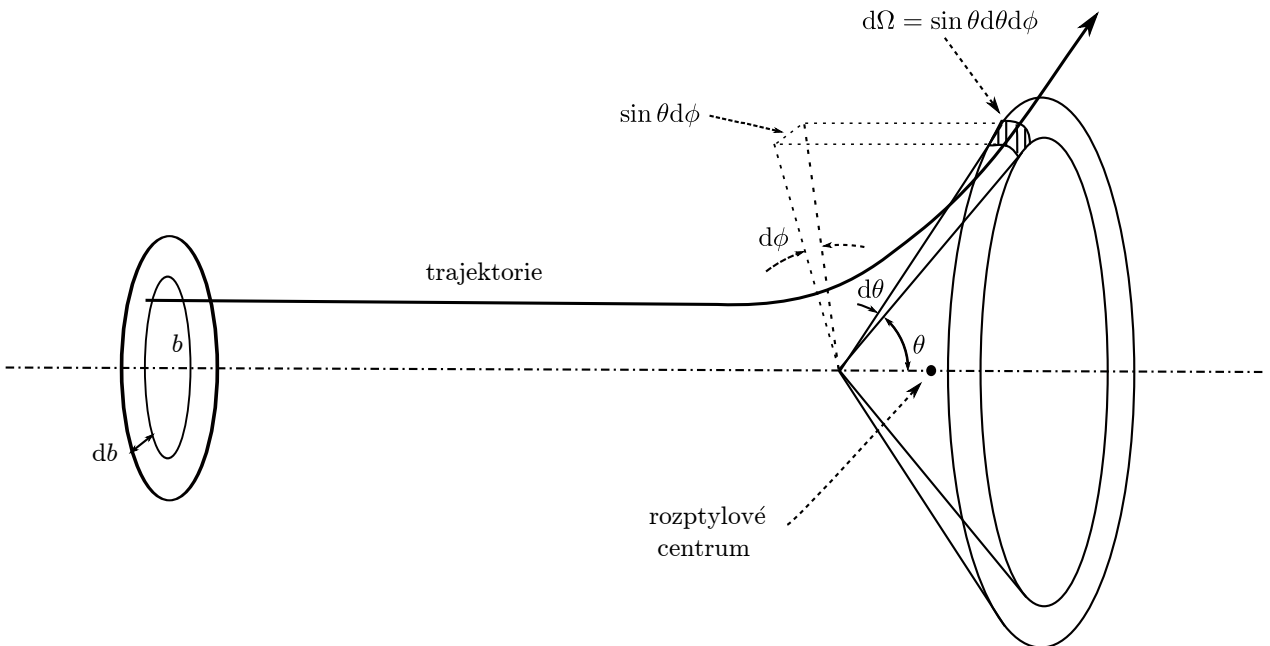
Energie předaná zasaženému atomu lze vyjádřit zjednodušením rovnice (4.19) jako

$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta_c}{2} E_0, \quad (4.21)$$

kde  $\theta_c$  je rozptylový úhel v těžiškové soustavě.

### 4.2.2 Účinný průřez

Vystavení materiálu proudu atomů, či iontů vede k vzájemné interakci velkého množství částic. Proto je obvyklé popisovat tento děj pomocí pravděpodobnostních veličin, založených na pravděpodobnosti rozptylu částic. Uvažujme částici mířící do bodu ve vzdálenosti  $b$  od středu jiné částice. Schéma odklonění této částice je na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Schéma rozptylu lehké částice

Veličina  $b$  je jeden ze srážkových parametrů, tzv. záměrná vzdálenost. Tok částic bude značen  $\Gamma$ . Částice vstupující do srážky z diferenciální oblasti  $b db d\phi_i$  opouštějí s určitou pravděpodobností srážku skrze diferenciální prostorový úhel  $\Omega$  definovaný pomocí rozptylového úhlu  $\theta_i$  a orientace roviny srážky  $\phi_i$  jako

$$d\Omega = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i. \quad (4.22)$$

Konstantou úměrnosti je diferenciální účinný průřez  $\sigma(\theta_i, \phi_i)$ :

$$\Gamma b db d\phi = \sigma(\theta_i, \phi_i) \Gamma d\Omega. \quad (4.23)$$

Protože obě strany rovnice (4.23) odpovídají množství částic rozptýlených za jednotku času, tedy výrazu  $dN/dt$ , lze diferenciální účinný průřez považovat za množství částic rozptýlených za jednotku času a vstupního úhlu do prostorového úhlu  $d\Omega$ :

$$\sigma(\theta_i, \phi_i) = \frac{dN}{dt \Gamma d\Omega} \quad (4.24)$$

Diferenciální účinný průřez lze vyjádřit z rovnic (4.22) a (4.23) jako

$$\sigma(\theta_i, \phi_i) = \frac{b}{\sin \theta_i} \left| \frac{db}{d\theta_i} \right|. \quad (4.25)$$

Velikost  $db/d\theta$  je určena interakční silou, která vyvolává rozptyl. Absolutní hodnota je použita, protože  $\theta$  obvykle klesá se vzrůstajícím  $b$  a  $\sigma(\theta_i, \phi_i)$  jsou kladné veličiny.

Celkový účinný průřez  $\sigma_t$  lze vypočítat integrací  $\sigma$  přes celý prostor

$$\sigma_t = \int_{\Omega} \sigma(\theta_i, \phi_i) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma(\theta_i, \phi_i) d\theta d\phi. \quad (4.26)$$

Veličiny  $\sigma(\theta_i, \phi_i)$  a  $\sigma_t$  závisí na velikosti vzájemné rychlosti částic. V případě centrálně působící síly závisí vzájemný interakční potenciál pouze na vzájemné vzdálenosti částic  $r$ . Takový potenciál je izotropní, takže výsledný diferenciální účinný průřez nezávisí na  $\phi$ :

$$\sigma_t = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\theta_i) d\theta. \quad (4.27)$$

Například Coulombova síla splňuje toto kritérium.

Uvažujme nepohybující se částice rozmístěné s hustotou  $n_t$ . Pokud ke srážkám s dopadajícím svazkem částic dochází poměrně zřídka, lze počet částic, které projdou srážkou během průletu oblastí  $dx$  lze vyjádřit jako

$$dn = -\sigma_{\text{tot}} n n_t dx. \quad (4.28)$$

Při studiu zastavení iontů v materiálu bývá užitečné znát pravděpodobnost, že projektil s energií  $E_{i,0}$  předá zasaženému atomu množství energie v rozmezí  $E_t$  a  $E_t + dE_t$ . Tato pravděpodobnostní funkce definuje účinný průřez pro přenos energie  $\sigma_E(E_t)$ , který je ve vztahu s účinným průřezem  $\sigma(\theta_i, \phi_i)$  jako

$$\sigma_E(E_t) dE_t = \sigma(\theta_i, \phi_i) d\theta_i d\phi_i. \quad (4.29)$$

### 4.2.3 Dynamika elastické srážky

Aby bylo možno určit diferenciální účinný průřez z rovnice (4.25) je nutné najít závislost mezi parametrem rozptylu  $b$  a úhlem rozptylu  $\theta_i$ . Závislost lze stanovit i bez konkrétní znalosti přesné závislosti interakční síly působící mezi částicemi. Za předpoklady centrálně působící síly  $\mathbf{F}(r) = F(r)\hat{\mathbf{r}}$  lze využít potenciální energie  $U(r)$  díky vztahu

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla U(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \hat{\mathbf{r}}. \quad (4.30)$$

Úhel rozptylu  $\theta_i$  pak lze zapsat ve tvaru

$$\theta_i(b, v) = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b}{r^2} \left[ 1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2U(r)}{\mu v^2} \right]^{-1/2} dr \quad (4.31)$$

kde  $v$  je relativní rychlost částic a  $r_{\min}$  je nejmenší vzájemná vzdálenost, která je dána vztahem

$$r_{\min} = b \left[ 1 - \frac{2U(r_{\min})}{\mu v^2} \right]^{-1/2}. \quad (4.32)$$

## 4.2.4 Meziatomový potenciál

### Stínící potenciál

Interakce dvou atomových jader je dána coulombovskou potenciální energií

$$U_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_t e^2}{r}. \quad (4.33)$$

Interakce dvou atomů je však složitější, neboť zahrnuje i vliv elektronového obalu a jeho závislost na vzdálenosti. Existují dvě užitečné veličiny, které ohraničují problém a to Bohrov poloměr  $a_0$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad (4.34)$$

a meziatomová vzdálenost v krystalu  $r_0$ . Bohrov poloměr  $a_0 = 0.053$  nm, označuje dosah elektronové slupky atomu. Meziatomová vzdálenost, typicky  $r_0 = 0.25$  nm, je vzdálenost mezi dvěma vázanými atomy daná minimem potenciální energie krystalu. Náboj jádra je na vzdálenost  $r \gg r_0$  velmi dobře odstíněn elektrony z elektronového obalu. Jak se atomy k sobě přibližují, začnou se elektronové obaly překrývat a může dojít k přitahování atomů a vzniku vazby. V extrémním případě  $r \ll a_0$  se jádra stanou vzájemně nejbližšími nabitými částicemi v systému. V takovém případě jejich Coulombovská interakce dominuje a potenciální energie je velmi dobře popsána rovnicí (4.33).

Ve střední vzdálenosti  $a_0 < r \leq r_0$ , má kladná interakční energie, vedoucí na odpudivou sílu, dvě složky (i) elektrostatická odpudivá interakce mezi dvěma jádry (ii) zvýšení energie na základě Pauliho vylučovacího principu.

Ačkoliv přesný popis meziatomové interakce zahrnuje komplikované efekty elektronového obalu, předchozí diskuze ukazuje, že stačí uvažovat rovnici (4.33) upravenou vhodnou limitující funkcí. Ve výsledku je stíněný Coulombovský potenciál popisován tvarem

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_t e^2}{r} \chi(r) \quad (4.35)$$

kde  $\chi$  je stínící funkce. Za ideálních podmínek by  $\chi(r)$  mělo jít k nule pro velké vzdálenosti a k jedničce pro malé vzdálenosti.

V podstatě existují dva způsoby vyjádření stínící funkce, (i) jednoduchý statistický a (ii) kvantově-mechanický Hartee-Fockův atomový model.

### Thomas-Fermiho statistický model

Statistický Thomas-Fermi (TF) popis předpokládá, že se elektrony chovají jako ideální plyn složený z částic o energii  $E$ . Elektrony podléhají Fermi-Diracově statistice a vyplňují potenciálovou jámu v okolí pozitivně nabitého jádra. Tento model evidentně nebere v potaz různé elektronové hladiny.

Přesné řešení TF modelu stínící funkce je obvykle získáno numericky. Avšak pro mnoho aplikací je výhodné mít k dispozici analytické řešení, které přibližně odpovídá TF rovnici. Nejstarší a neznámější je Sommerfeldův asymptotický výraz:

$$\chi(x) = \left[ 1 + \left( \frac{x}{a} \right)^\lambda \right]^{-c} \quad (4.36)$$

kde konstanty  $a$ ,  $\lambda$  a  $c$  jsou voleny následujícím způsobem:  $a = 12^{2/3}$  a  $c\lambda = 3$ . Normalizovaná meziatomová vzdálenost  $x = r/a_{\text{TF}}$  je následně modifikována pomocí TF stínícím poloměrem pro srážky mezi atomy

$$a_{\text{TF}} = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{a_0}{Z_{\text{eff}}^{1/3}} \quad (4.37)$$

kde  $Z_{\text{eff}}$  je efektivní náboj při interakci dvou rozdílných atomů

$$Z_{\text{eff}} = (Z_i^{1/2} + Z_t^{1/2})^2. \quad (4.38)$$

Sommerfeld zjistil, že pro velké  $x$  jsou přibližné hodnoty  $\lambda$  a  $c$   $\lambda = 0.772$  a  $c = 3.886$ . Tím dává konečný tvar rovnice (4.39) jako

$$\chi(x) = \left[ 1 + \frac{x^{0.772}}{12^{2/3}} \right]^{-3.886} \quad (4.39)$$

Další častou používanou aproximací stínící funkce je tvar odvozený Molierem ve formě tří exponenciál:

$$\chi(x) = 7p \exp(-qx) + 11p \exp(-4qx) + 2p \exp(20qx) \quad (4.40)$$

kde  $p = 0.05$  a  $q = 0.3$ . Matematicky jednoduché analytické řešení stínící funkce lze vytvořit při využití inverzní  $x = r/a_{\text{TF}}$  s exponentem pro různé rozsahy  $r/a_{\text{TF}}$ :

$$\chi(r) = \frac{k_s}{s} \left( \frac{a_{\text{TF}}}{r} \right)^{s-1} \quad (4.41)$$

kde  $s = 1, 2 \dots$  a  $k_s$  je numerická konstanta.

### Univerzální meziatomový potenciál - kvantově mechanické odvození

Stínící funkce odvozená za použití kvantové mechaniky vytváří tvar, který je obvykle nazýván jako *univerzální meziatomový potenciál*. Díky práci Zieglera, Biersacka a Littmarka byla odvozena stínící funkce ve tvaru:

$$\chi_U = 0.1818 \exp(-3.2x) + 0.5099 \exp(-0.9423x) + 0.2802 \exp(-0.4028x) + 0.02817 \exp(-0.2016) \quad (4.42)$$

kde je redukováná délka  $x$  dána jako

$$x = \frac{r}{a_U} \quad (4.43)$$

a  $a_U$ , univerzální stínící délka, je definována jako

$$a_U = \frac{0.8854a_0}{Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23}}. \quad (4.44)$$

Aplikujeme-li meziatomový potenciál se stínící funkcí Eq. (4.41) na rozptylový proces, získáme diferenciální účinný průřez pro rozptyl ve tvaru

$$\sigma_E(E_i) = \frac{C_m}{E_i^m E_t^{1+m}}, \quad (4.45)$$

kde  $m = 1/s$  v rovnici (4.41) a konstanta  $C_m$  je dána jako

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a_{\text{TF}}^2 \left( \frac{Z_i Z_t e^2}{2\pi \epsilon_0 a_{\text{TF}}} \right)^{2m} \frac{M_1^2}{M_2}, \quad (4.46)$$

kde  $\lambda_m$  je definováno

$$\lambda_{1/3} = 1.309 \quad \lambda_{1/2} = 0.327 \quad \lambda_{0.5} = 0.5. \quad (4.47)$$

### 4.2.5 Brzdění iontů

Jak bylo uvedeno dříve, projektil pronikající pevnou látkou je brzděn díky interakci s elektrony a atomy materiálu. Ztráta energie při průniku o vzdálenost  $dx$

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (4.48)$$

se nazývá brzdná síla, nebo, méně často, specifická ztráta energie. Účinný průřez pro brzdění je definován jako

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{n} \frac{dE}{dx} \quad (4.49)$$

nebo

$$\mathcal{S} = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (4.50)$$

kde  $n$  je objemová hustota v atomech/cm<sup>3</sup> a  $\rho$  je hustota v kg/cm<sup>3</sup>. Veličina  $\mathcal{S}$  se občas také nazývá brzdná síla.

Obecně lze celkovou ztrátu energie projektilu pohybujícího se v materiálu získat jako součet atomového a elektronového příspěvku:

$$S = S_n + S_e. \quad (4.51)$$

Pohybuje-li se projektil počáteční rychlostí  $v_{i,0}$ , která je podstatně menší, než Bohrova rychlost elektronů ( $v_0$ ), je projektil schopen si nést svoje elektrony s sebou. Jedná-li se o iont bývá poměrně brzy neutralizován záchytem elektronu. Za těchto rychlostí tak převládají elastické srážky s jádry terče. Když je rychlost větší, začne být důležitější vliv elektronů v materiálu terče a tím i neelastické brzdění pomocí elektronů. termín neelastické brzdění je použit proto, že srážka může vyústit jak v excitaci vázaných elektronů materiálu. tak v excitaci elektronového obalu iontu.

### Jaderné brzdění

Průměrná ztráta energie částice při pohybu o vzdálenost  $dx$  lze získat pomocí diferenciálního účinného průřezu pro přenos energie  $\sigma_E$ . Ten je definován z rovnice (4.29) jako

$$\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = n \int_{E_{t,\min}}^{E_{t,\max}} E_t \sigma_E dE_t, \quad (4.52)$$

kde  $E_{t,\min}$  a  $E_{t,\max}$  jsou minimální, respektive maximální energie předané zasaženému atomu.

Aplikujeme-li diferenciální účinný průřez ze vztahu (4.45), bude účinný průřez pro nukleární zastavování dán

$$S_n(E) = \frac{C_m E^{1-2m}}{1-m} \left[ \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \right]^{1-m}, \quad (4.53)$$

kde  $C_m$  je definováno v rovnici (4.46).

Účinný průřez pro jaderné brzdění roste pro nízké hodnoty energie a dosahuje maxima pro jednotky keV pro lehké ionty a stovky keV pro těžké ionty. Lze ho spočítat pro iont s energií  $E$  na základě vztahu odvozeného Zieglerem a kolektivem jako

$$S_n = \frac{8.462 Z_i Z_t S_n(E_r)}{(M_i + M_t) + (Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23})} \text{eVcm}^2/10^{15} \text{atomů}, \quad (4.54)$$

kde  $E_r$  je redukovaná energie vyjádřená jako

$$E_r = \frac{32.53 M_t E}{Z_i Z_t (M_i + M_t) Z_i^{0.23} + Z_t^{0.23}} \quad (4.55)$$

a  $S_n(E_r)$  je redukované nukleární brzdění definované jako

$$S_n(E_r) = \frac{\ln(1 + 1.1383 E_r)}{2(E_r + 0.01321 E_r^{0.21226} + 0.19593 E_r^{0.5})} \quad \text{pro} \quad E_r \leq 30 \text{ keV} \quad (4.56)$$

nebo

$$S_n(E_r) = \frac{\ln E_r}{2E_r} \quad \text{pro} \quad E_r > 30 \text{ keV}. \quad (4.57)$$

Nad 200 keV/amu je příspěvek nukleárního brzdění malý, typicky pod 1 % elektronového brzdění.

### Elektronové brzdění

Množství srážek s elektrony, které podstoupí iont při průletu pevnou látkou je obrovské. Zároveň může velmi často docházet ke změně náboje iontu. Je proto velice obtížné popsat všechny možné interakce pro všechny možné stavy iontu. Místo toho se brzdění obvykle vyjadřuje jako průměrná ztráta energie pro různé stavy iontu. Tímto přístupem lze teoreticky určit výsledek s chybou odpovídající několika málo procentům při energiích kolem stovky keV. Nejpřesnější je Betheho formule:

$$S = \frac{4\pi}{m_e c^2} \frac{n z^2}{\beta^2} \left( \frac{c^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \left[ \ln \left( \frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 \right], \quad (4.58)$$

kde  $v$  rychlost iontu,  $c$  je rychlost světla,  $\beta = v/c$ ,  $ze$  je náboj iontu,  $m_e$  je klidová hmotnost elektronu,  $n = N_A Z \rho / A$  je elektronová hustota terče a  $I$  excitační potenciál terče.

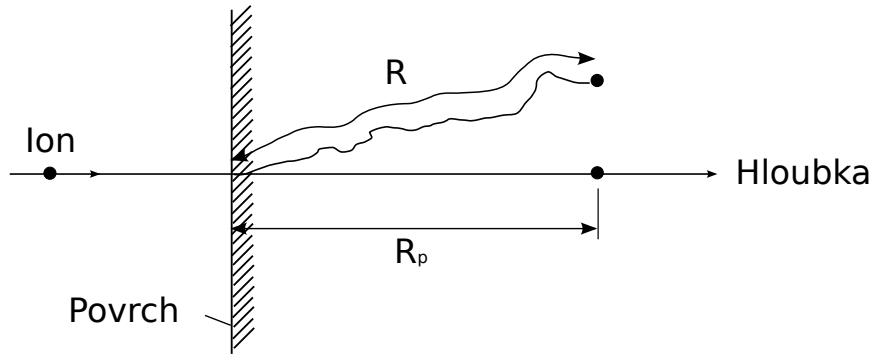
Pro nižší energie pod přibližně 100 keV na nukleon, bývá obtížnější určit brzdný účinek z teorie

Pro rychlosti iontu v rozsahu  $\approx 0.1v_0$  to  $Z_i^{2/3} v_0$  je ztráta energie díky elektronům přibližně úměrná  $E^{1/2}$ , jak odvodil Lindhard a kolektiv. Při vyšších rychlostech  $v_{i,0} \gg v_0$  dochází k postupné ztrátě elektronů z obalu iontu až je nakonec zcela ztratí. V takovém případě je ztráta energie úměrná druhé mocnině náboje iontu.

#### 4.2.6 Dolet iontů

Jeden z nejdůležitějších parametrů jakékoliv interakce mezi ionty a pevnou látkou je rozložení hloubky (vzdálenosti), ve které se ionty zastaví. Obvyklé rozložení v amorfní látce iontů majících stejnou energii je přibližně gaussovské. Může proto být obvykle charakterizováno projekcí dráhy  $R_p$  a šířkou rozptylu  $\Delta R_p$  kolem této střední hodnoty, jak je zobrazeno na obrázku 4.3.





Obrázek 4.3: Iont dopadající na pevnou látku se v ní pohybuje po dráze  $R$ , která vytváří projekci dráhy  $R_p$  do původního směru přilétajícího atomu.

#### 4.2.7 Radiační poškození

Přilétající ion s energií odpovídající 100 keV, se v pevné látce zastaví za čas řádově  $10^{-13}$  s díky elektronovému a nukleárnímu brzdění. Během své dráhy v pevné látce vykoná dopadající iont mnoho srážek s atomy pevné látky. Když se jedná o krystalickou látku, může být energie předaná při srážce dostatečná k vyražení atomu z jeho polohy v mřížce.

Takto primárně vyražený atom může následně vyrazet další atomy (sekundární, terciární), čímž vytvoří kaskády atomových srážek. Takovéto srážky vedou k vytvoření prázdných míst, uvěznění atomu mimo mřížku a dalším typům krystalových poruch podél dráhy dopadajícího iontu. Tato sekvence mnoha srážek je obvykle nazývána srážkovou kaskádou.

Teorie popisující radiační poškození v pevných látkách je založena na předpokladu, že atom vyražený ze svého místa v krystalu buď iontem, nebo jiným odskočeným atomem musí během srážky získat určitou minimální energii. Dislokační energie  $E_d$  je energie kterou musí atom získat, aby byl vyražen z mřížky.

#### 4.2.8 Termální ohřev

Během srážkové kaskády postupně nastane situace, kdy vyražené atomy vyšších řádů již nebudou mít dostatek energie, aby vyrazily další atomy z jejich poloh v mřížce. Další srážky s atomy pevné látky tak pouze způsobí rozvibrování zasažených atomů s velkou amplitudou výchylky. Tyto vibrace se postupně přenáší na další atomy a energie je rozložena do vibrace mřížky, tedy tepla.

Po přibližně  $10^{-12}$  s je dosažen stav termodynamické rovnováhy, kdy se rozdělení vibračních energie začne blížit Maxwell-Boltzmanově rozdělení. Tato fáze srážkové kaskády se nazývá termální ohřev a může trvat i několik pikosekund, než dojde k poklesu na původní teplotu.

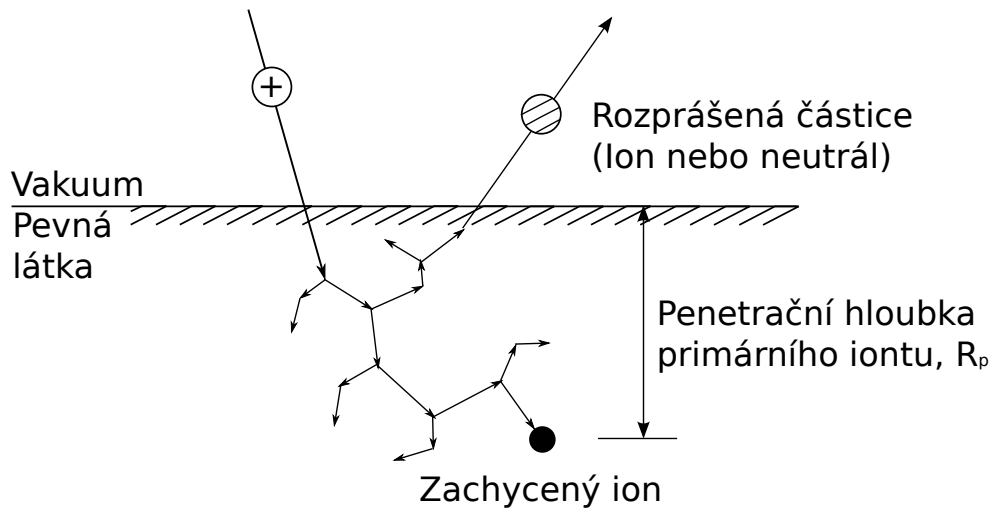
#### 4.2.9 Rozprašování

Výtěžnost  $Y$  popisuje, kolik atomů je vyraženo během rozprašovací události. Celková výtěžnost je pak definována jako průměrný počet rozprašených atomů připadající na jeden dopadající atom.

Celkové chování atomů terče po dopadu částice lze rozdělit do pěti rozdílných skupin podle  $E_i$ ,  $Z_i$  a  $M_i$ ,  $Z_t$  a  $M_t$ . V lineární kaskádní teorii předává počáteční iont energii atomům v mřížce, které jsou v klidu. Produkuje tak velké množství rychlých atomů, které následně produkuje další pomalejší atomy. Vzniká tak izotropická kaskáda. Přibližně za  $1-5 \times 10^{13}$  s po dopadu iontu již energie na hranici kaskády klesne pod limitní energii nutnou k vyražení dalšího atomu (přibližně 10 eV). Kaskáda tak zanikne rozptýlením energie do vibrací mřížky. Použijeme-li tuto teorii, lze výtěžnost spočítat pomocí analytického vztahu.

$$Y(E_i, \theta_i) = \frac{K_{it}}{U_0} S_n(E_i/E_{it}) f(\theta_i), \quad (4.59)$$

kde  $U_0$  je velikost potenciálového valu na povrchu (v eV),  $K_{it}$  a  $E_{it}$  jsou škálovací konstanty závislé na chemickém složení terče a dopadajícím iontu,  $S_n(E_i/E_{it})$  je redukovaný účinný průřez pro jaderné brzdění, ( $\epsilon = E_i/E_{it}$  je redukovaná energie) a  $f(\theta_i)$  je funkce popisující sklon, pod nímž došlo k nárazu.



Obrázek 4.4: Rozprašování

### 4.3 Chemické reakce

Chemické reakce mohou zahrnovat reakce mezi plyny, kapalinami nebo pevnými látkami. Reakce se nazývá homogenní, pokud jsou reaktanty ve stejném skupenství a heterogenní pokud jsou reaktanty z dvou nebo více různých skupenství. Reakce probíhající na povrchu katalyzátoru jsou také považovány za heterogenní. Tudíž reakce mezi dvěma tekutinami je homogenní, zatímco reakce mezi plynem a pevnou látkou je heterogenní.

#### 4.3.1 Reakční rychlost

Budeme uvažovat izolovanou část reaktoru, která obsahuje pouze jednu látku (plynnou či kapalnou). V této části je uniformní rozložení složení a teploty. Pokud je celkový objem reaktoru prostorově uniformní pak zvolenou část můžeme uvažovat jako reprezentativní. Pokud tomu tak není, musíme uvažovat diferenciální element objemu. Rychlost homogenní reakce je dána složením reakční směsi, teplotou a tlakem. Tlak lze určit ze stavové rovnice spolu s teplotou a složením reakční směsi. Dále se budeme soustředit na teplotu a složení reakční směsi.

Uvažujme reakci



Lze napsat, že A a B reagují rychlostí

$$r'_A = -\frac{dN_A}{dt} \quad r'_B = -\frac{dN_B}{dt} \quad (4.61)$$

a Q a S se vytvářejí rychlostí

$$r'_S = \frac{dN_S}{dt} \quad r'_Q = \frac{dN_Q}{dt}, \quad (4.62)$$

kde  $N_j$  reprezentuje molární množství reakční složky (v kilomolech) a  $t$  je čas. Mezi reakčními rychlostmi existují tyto vztahy

$$-\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dN_Q}{dt} = \frac{1}{s} \frac{dN_S}{dt}. \quad (4.63)$$

Přičemž každou část této rovnice lze považovat za reakční rychlost. Toto lze zobecnit na případ  $N$  chemických látek, které se účastní  $M$  nezávislých chemických reakcí.

$$\alpha_{i1}A_1 + \alpha_{i2}A_2 + \dots + \alpha_{iN}A_N = 0 \quad (4.64)$$

nebo

$$0 = \sum_{j=1}^N \alpha_{ij}A_j \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (4.65)$$

Používáme konvenci, že stechiometrické koeficienty  $\alpha_{ij}$  bereme jako kladné pro produkty a jako záporné pro reaktanty. Reakční rychlost je obecně vztažena k nějakému množství, například objemu, pak když  $V$  reprezentuje objem, který zabírá reakční směs, pak

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{1}{\alpha_{ij}} \left( \frac{dN_j}{dt} \right)_i. \quad (4.66)$$

Nebo v jednodušším případě,

$$r = \frac{-1}{aV} \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{aV} \frac{d}{dt}(C_A V) = \frac{-1}{aV} \left( V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} \right), \quad (4.67)$$

kde  $C_A$  reprezentuje molární koncentraci A (kmol/m<sup>3</sup>). Pokud se objem reakční směsi nemění

$$r = \frac{-1}{a} \frac{dC_A}{dt}. \quad (4.68)$$

V tomto případě by pro získání reakční rychlosti stačilo měření koncentrace.

### 4.3.2 Konverze a rozsah reakce

Často se místo koncentrací v rovnicích užívá pojem konverze a vyjadřuje se jako

$$x'_A = N_{A0} - N_A \quad x'_B = N_{B0} - N_B \quad (4.69)$$

nebo pro konstantní objem,

$$x''_A = C_{A0} - C_A \quad x''_B = C_{B0} - C_B. \quad (4.70)$$

Dolní index 0 označuje počáteční množství chemické látky. Nejčastěji se setkáváme s pojmem relativní konverze

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}, \quad x_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}, \quad (4.71)$$

kteřá nám říká, jak daleko reakce postoupila. Je důležité dávat si pozor o jaký druh konverze (celková či relativní) se v konkrétním případě jedná. Následující vztahy si lze snadno odvodit z rovnic (4.69)–(4.71):

$$x'_j = N_{j0} x_j \quad (4.72)$$

$$\frac{x'_A}{a} = \frac{x'_B}{b} = \dots = \frac{x'_Q}{q} \dots \quad (4.73)$$

$$x_B = \frac{b}{a} \frac{N_{A0}}{N_{B0}} x_A. \quad (4.74)$$

Alternativní koncept ke konverzi je stupeň rozvoje reakce (4.65), který definujeme jako

$$\xi = \frac{N_j - N_{j0}}{\alpha_j}. \quad (4.75)$$

Jde o množství, které je stejné pro jakoukoli chemickou látku. Také,

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j \xi, \quad (4.76)$$

kde  $N_{j0}$  je počáteční množství  $A_j$  které se vyskytuje v reakční směsi. Pro vícenásobné reakce pak

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^M \alpha_{ij} \xi_i. \quad (4.77)$$

Rovnice (4.71) a (4.76) mohou být zkombinovány a získáme

$$N_j = N_{j0} + \alpha_j \frac{N_{A0}}{a} x_A. \quad (4.78)$$

Jestliže látka  $A$  je limitující reaktant (zastoupen v nejmenším množství), pak maximální rozsah reakce najdeme pomocí

$$0 = N_{A0} + \alpha_A \xi_{\max} \quad (4.79)$$

a relativní konverze definovaný v rovnici (4.71) přechází na

$$x_A = \frac{\xi}{\xi_{\max}}. \quad (4.80)$$

Jak konverze, tak rozsah reakce mohou být použity k určení míry reakce, která nastala. Zatímco v průmyslu je častější použití termínu konverze, ve vědeckých aplikacích se častěji setkáváme s pojmem rozsahu reakce. Můžeme vyjádřit reakční rychlost (viz. rovnice 4.66) pomocí rozsahu reakce

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{1}{\alpha_{ij}} \left( \frac{dN_j}{dt} \right)_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi_i}{dt}. \quad (4.81)$$

Touto rychlostí je dána změna v molech všech látek v reakci. Pro jednoduchou reakci platí

$$\frac{dN_j}{dt} = \alpha_j V r \quad (4.82)$$

a pro více reakcí

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{i=1}^M \alpha_{ij} V r_i = V R_j. \quad (4.83)$$

### 4.3.3 Rychlostní konstanta a řád reakce

Na základě experimentálních pozorování (později vysvětleno pomocí kolizní teorie) bylo zjištěno, že rychlost reakce v rovnici (4.60) lze vyjádřit jako

$$r = k_c C_A^a C_B^b. \quad (4.84)$$

Člen  $k_c$  se nazývá rychlostní konstanta nebo koeficient. Z definice je rychlostní konstanta nezávislá na množství jednotlivých reakčních látek, ale je závislá na jiných proměnných, které ovlivňují reakční rychlost. Pokud  $r$  je vyjádřena v  $\text{kmol m}^{-3} \text{hr}^{-1}$ , pak  $k_c$  má rozměr

$$(\text{kmol m}^{-3})^{1-(a+b+\dots)} \text{hr}^{-1} \quad (4.85)$$

Fyzikální rozměr rychlostní konstanty používaný v konverzi je stejný jako ten, co se používá při práci s koncentracemi. Parciální tlaky mohou být také použity k měření množství reakčních látek

$$r = k_p p_A^a p_B^b. \quad (4.86)$$

V tomto případě jsou pak rozměry rychlostní konstanty  $k_p$

$$(\text{kmol m}^3) \text{hr}^{-1} \text{Pa}^{-(a+b+\dots)} \quad (4.87)$$

V souladu s rovnicí ideálního plynu

$$C_i = \frac{p_i}{RT}, \quad (4.88)$$

takže

$$k_c = k_p (RT)^{a+b+\dots}. \quad (4.89)$$

Mocniny  $a, b, \dots$  se nazývají “parciální řády” reakce ve vztahu k  $A, B, \dots$ . Součet  $a + b + \dots$  můžeme nazvat “celkovým řádem” nebo jen “řádem” reakce. Ve skutečnosti by měly být řády v předchozích reakcích nahrazeny veličinami  $a', b', \dots$ , které nejsou nezbytně nutně ve shodě (pouze pro jednoduché procesy) se stechiometrickými koeficienty  $a, b, \dots$  a musí být zjišťovány experimentálně. Pouze u jednoduchých reakcí je řád reakce 1, 2 nebo 3. V případě, že stechiometrická rovnice (4.60) je pouze obecnou rovnicí procesu, který zahrnuje několik kroků, tak nelze řád reakce určit na základě stechiometrických koeficientů. Pro nevratnou reakci prvního řádu při konstantním objemu máme

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A. \quad (4.90)$$

Pokud tedy známe rychlostní konstanty  $k$  ( $\text{hr}^{-1}$ ), tak z rovnice (4.90) můžeme spočítat reakční rychlost  $r_A$  pro jakoukoli koncentraci reakčních složek. A naopak pokud známe funkci změny koncentrace na čase (4.90), tak můžeme spočítat rychlostní koeficient. Tato metoda pro získání koeficientu  $k$  je známá jako diferenciální. Integrací rovnice (4.90) získáme,

$$kt = \ln \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right) \quad (4.91)$$

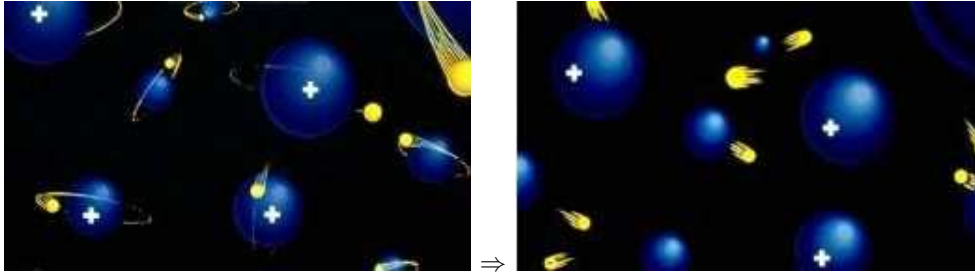
a semilogaritmičtý graf  $C_{A0}/C_A$  v závislosti na čase  $t$  nám také dává  $k$ .

$$\begin{array}{ll} A \rightarrow Q & r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad kt = \ln \left( \frac{C_{A0}}{C_A} \right) \\ 2A \rightarrow Q + S & r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \end{array}$$

## 4.4 Procesy v plazmatu

### 4.4.1 Co je plazma

Plazma lze považovat 4. skupenství hmoty, které dostaneme, když dostatečně zahřejeme plyn. Tato dostatečně vysoká teplota vede k tomu, že atomy ztratí některé své elektrony a stanou se z nich pozitivní ionty. Uvolněné elektrony vytvářejí

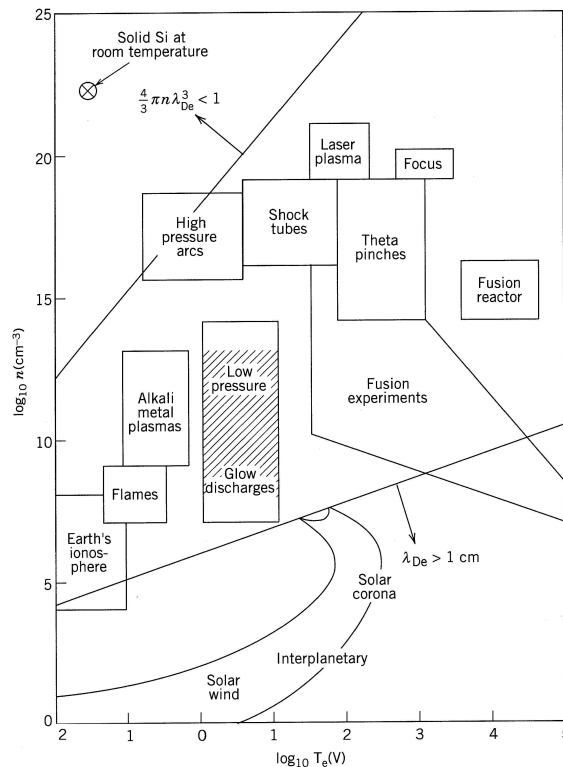


Obrázek 4.5: Plazma

mrak volných elektronů. Není přitom nutné, aby všechny atomy byly ionizovány. Platí, že čím vyšší teplota plazmatu, tím vyšší stupeň ionizace.

Plazma se obvykle skládá ze tří složek, pozitivních iontů, negativních elektronů a neutrálních atomů. Bývá obvyklé, že tlak, za kterého je plazma používáno, je podstatně nižší, než tlak atmosférický. Nedochází proto ke dostatečně často ke srážkám mezi jednotlivými komponentami plazmatu a můžeme uvažovat různé teploty pro elektrony, ionty a neutrální plyn. Pro jednoduchost se někdy předpokládá, že rychlostní rozdělení každé složky plazmatu odpovídá Maxwell-Boltzmanovu rozdělení. Znamená to mimo jiné, že srážky v rámci jedné komponenty jsou dostatečně časté, aby došlo k nastolení termodynamické rovnováhy. Za tohoto předpokladu bývá obvyklé udávat teplotu nikoliv v kelvinech, ale v elektronvoltech, přičemž platí

$$1 \text{ eV} = 11600 \text{ K.} \quad (4.92)$$



Obrázek 4.6: Plazma za různých parametrů

#### 4.4.2 Základní parametry plazmatu

Exaktní popis plazmatu bývá velmi obtížný. Důvody jsou ve své podstatě dva. Prvním je skutečnost, že plazma je tekutina skládající se ze dvou z velkého množství nabitých částic, které spolu interagují nejen pomocí srážek, ale také díky dalekodosahovým elektromagnetickým silám. Druhým důvodem je, že koncentrace částic v plazmatu bývá poměrně nízká v porovnání s kapalinou, či plynem za atmosférického tlaku. Není proto obvykle možný popis plazmatu jako spojitě tekutiny.

Ve fyzice plazmatu se tak zavádějí některé veličiny, které se jinde nepoužívají. První z nich je Debyova délka. Tato veličina popisuje schopnost plazmatu odstínit elektrický náboj do něho vložený. Uvažujme případ, kdy do plazmatu vložíme kladně nabitou částici. V takovém případě k ní budou volné elektrony přitahovány a kladné ionty odpuzovány. kolem kladné částice tak vznikne mrak záporně nabitých elektronů, který efektivně od určité vzdálenosti od částice, kompletně vyruší elektrické působení této částice. Vzdálenost na kterou se toto stane se nazývá Debyova délka.

Pro odvození lze použít Maxwellovy rovnici

$$\nabla \vec{E} = e \frac{(n_i - n_e)}{\varepsilon_0} \quad (4.93)$$

Pro zjednodušení výpočtů se obvykle používá elektrický potenciál  $\vec{E} = -\nabla V$ . Dostaneme tak rovnici

$$\nabla^2 V = \frac{e(n_e - n_i)}{\varepsilon_0}. \quad (4.94)$$

Nyní zavedeme předpoklad, že elektrické pole má dosah maximálně Debyovy délku  $\lambda_D$ . Pak můžeme při zjednodušení nahradit  $\nabla^2$  za  $1/\lambda_D^2$ . Zároveň se obvykle nepoužívá závislost na elektrickém potenciálu, ale na teplotě elektronů, tedy vztahu  $eV = k_b T_e$ . Elektrony se uvažují proto, že mají podstatně větší pohyblivost. Ve vztahu se proto vynechává i koncentrace iontů. Dosadíme-li do rovnice (4.94), získáme výraz pro Debyovu délku:

$$\lambda_d = \left( \frac{\varepsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.95)$$

Plazma se na venek chová neutrálně. Aby toho mohlo být dosaženo, musí být celkový náboj plazmatu nulový. Zároveň platí, že na větší vzdálenost, než je Debyova délka, je veškerý elektrický náboj odstíněn. Aby toho mohlo být dosaženo, musí platit, že na vzdálenost větší, než je  $\lambda_D$ , je koncentrace iontů a elektronů stejná  $n_i = n_e$ . Tento jev se nazývá kvazineutralita je důležitou vlastností plazmatu.

Plazma obsahuje elektrony, ionty a neutrální částice. Hmotnost iontů a neutrálních částic je přibližně srovnatelná. Naproti tomu elektrony jsou podstatně lehčí a pohyblivější. Dojde-li k vychýlení elektronů z jejich rovnovážných pozic, začnou se elektrony vracet, přeletí svoji rovnovážnou pozici na druhou stranu a tím se rozkmitají. Frekvence, se kterou budou kmitat, se nazývá plazmová frekvence a je dána jako

$$\omega_p = \left( \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.96)$$

Význam této frekvence je především pro šíření vln v plazmatu. Pokud je do plazmatu přivedena elektromagnetická vlna s frekvencí nižší, než plazmová frekvence, elektrony jsou schopny na ni reagovat a odstínit ji, takže se v plazmatu nešíří. Vlnu o vyšší frekvenci elektrony odstínit nedokáží a je schopná se šířit plazmatem.

Jiným způsobem se chovají ionty. Při jejich vychýlení z rovnovážné pozice elektrony stíhají jejich pohyb a jsou schopny tuto výchylku vykompenzovat. Díky náhodnému tepelnému pohybu elektronů ale není kompenzace vždy dokonalá a iontové akustické vlny se v plazmatu mohou šířit s rychlostí

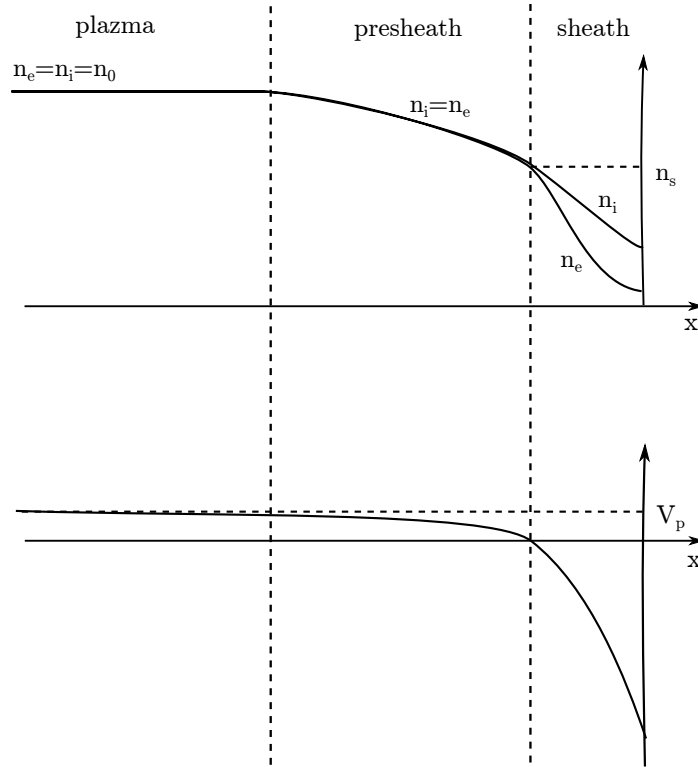
$$c_s = \left( \frac{k_b T_e}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.97)$$

kde  $M$  je hmotnost iontů a  $T_e$  je teplota elektronů.

### 4.4.3 Interakce plazmatu s povrchem pevné látky

Díky nižší hmotnosti a větší pohyblivosti jsou elektrony schopné podstatně rychleji unikat z objemu plazmatu. Na okraji plazmatu se tedy vytvoří vrstva, která brání tomuto úniku elektronů z plazmatu. Obvykle se nazývá stěnová vrstva (sheath) a má tloušťku řádově  $5\lambda_D$ . Aby tato vrstva bránila úniku elektronů z plazmatu, musí v ní být elektrické pole orientováno tak, že urychluje elektrony zpět do plazmatu. Tedy potenciál musí směrem k okraji plazmatu klesat. Potenciál uvnitř plazmatu musí být tedy kladný oproti potenciálu vně plazmatu. Z rovnice (4.94) pak plyne, že uvnitř této stěnové vrstvy není zachována kvazineutralita, ale je zde vyšší koncentrace iontů.

Lze se na tento problém dívat i jiným způsobem. Po vytvoření ideálního plazmatu z něho na okrajích začnou unikat elektrony. Pomalejší ionty zůstanou pozadu a budou brzdit unikající elektrony. Z plazmatu jako celku ale uniklo více elektronů než iontů. Zároveň ale uvnitř plazmatu musí být zachována kvazineutralita. Tento rozdíl bude tedy dán rozdílem koncentrace uvnitř stěnové vrstvy a kladným potenciálem plazmatu.



Obrázek 4.7: Sheath a presheath v plazmatu

Koncentraci elektronů uvnitř stěnové vrstvy lze za předpoklady jejich maxwellovského rozdělení zapsat ve tvaru

$$n_e = n_s e^{\frac{eV}{k_b T_e}}, \quad (4.98)$$

kde  $n_s$  je koncentrace elektronů na vnitřním okraji stěnové vrstvy.

Pro ionty platí, že jsou ve stěnové vrstvě urychlovány směrem z plazmatu. Pro jednoduchost uvažujme, že ionty vstupují do stěnové vrstvy s počáteční rychlostí  $v_s$ . Pak z rovnice kontinuity  $n_i v_i = n_s v_s$  a zákona zachování energie  $1/2 M v_i^2 + eV = 1/2 M v_s^2$  (pozor, potenciál směrem k okraji klesá, takže  $V$  je záporný):

$$n_i = \frac{n_s}{\left[1 - \frac{2eV}{M v_s^2}\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.99)$$

Má-li uvnitř stěnové vrstvy platit  $n_i > n_e$  i pro malý pokles potenciálu  $V$ , musí platit podmínka

$$v_s > \left(\frac{k_b T_e}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = c_s \quad (4.100)$$

Rychlost s jakou vstupují ionty do stěnové vrstvy z plazmatu musí být vyšší, než jejich akustická rychlost. Tato podmínka se nazývá Bohmovo kritérium stěnové vrstvy.

Aby tato podmínka byla splněna, musí na okraji plazmatu u stěnové vrstvy existovat pole, které urychluje ionty směrem ke stěnové vrstvě. Tato oblast se nazývá presheath. Pole může být dostatečně slabé, takže nemusí dojít k porušení kvazineutality a v této oblasti bude koncentrace elektronů rovná koncentraci iontů. Vstupují-li ale ionty do této oblasti z plazmatu s průměrnou rychlostí  $c_s$  a mají vystupovat s vyšší rychlostí  $v_s > c_s$  a zároveň má platit rovnice kontinuity,  $n_0 c_s = n_s v_s$ , kde  $n_0$  je koncentrace iontů v plazmatu, musí koncentrace iontů v presheathu (a tím i koncentrace elektronů) postupně klesat. Přechod mezi stěnovou vrstvou a presheathem není ostrý. Obvykle se udává hodnota  $n_0 \approx 2n_s$ .

#### 4.4.4 Základní procesy v plazmatu

Elektrony jsou ovlivňovány elektrickým polem, které je přivedeno na výboj a získávají z něho energii. Většina přítomných iontů je elektrickým polem ovlivněna jenom minimálně, kvůli jejich relativně velké hmotnosti. Urychlené elektrony ztrácejí pouze malou část své energie během elastických srážek, díky velkému rozdílu hmotnosti. Navíc zpočátku ztrácí pouze zanedbatelnou část energie během neelastických srážek (excitace, ionizace), dokud jejich energie nedosáhne určité

mezní hodnoty (11.56 eV excitace a 15.8 eV ionizace pro argon). Ve své podstatě tak elektrony velice rychle získají z pole značné množství energie. Tato energie je předávána plynu v průběhu excitačních a ionizačních srážek. Druhý typ srážky produkuje další elektrony které jsou také urychlovány elektrickým polem. Pro zachování plazmatu je potřeba, aby elektrony byly produkovány ionizací a dopadem kladných iontů na stěny v míře odpovídající jejich ztrátám v důsledku rekombinace a dopadem na stěny. Protože objemová rekombinace vyžaduje trojitou srážku, dochází k ní za nízkého tlaku obvyklého pro doutnavý výboj, jen velice zřídka. K většině rekombinace tak dochází na stěnách.

V plazmatu nastává široká škála chemických a fyzikálních reakcí. Zde je uveden seznam těch významnějších, zahrnující reakce mezi elektrony a atomy a meziatomové reakce:

Excitace	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^* + e^-$
Disociace	$A_2 + e^- \rightarrow 2A + e^-$
Záchyt elektronu	$A_2 + e^- + M \rightarrow A_2^- + M$
Disociativní záchyt	$A_2 + e^- \rightarrow A^- + A$
Ionizace	$A_2 + e^- \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
Fotoemise	$A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu$
Abstrakce	$A + B_2 \rightarrow AB + B$

kde  $A_2^*$  je excitovaný stav molekuly  $A_2$ .

Rychlost s jakou jsou vytvářeny v plazmatu nové ionty, radikály a další excitované částice lze vyjádřit pomocí rychlostní konstanty

$$d[n_j]/dt = k_{ij}[e^-][n_i], \quad (4.101)$$

kde  $d[n_j]/dt$  je rychlost vzniku částic  $n_j$  z prekursoru  $n_i$ ,  $[e^-]$  je koncentrace elektronů, a  $[n_i]$  je koncentrace neutrálních částic prekursoru. Rychlostní koeficient  $k_{ij}$  lze spočítat z účinného průřezu pro danou srážku  $\sigma_{ij}(E)$ . Tento účinný průřez vlastně popisuje pravděpodobnost že během srážky částice  $n_i$  a elektronem s energií  $E$  dojde k reakci  $j$ . Pokud má elektron energii nižší, než je potřebná pro reakci  $j$ , je účinný průřez nulový. Účinný průřez je funkcí energie a tedy

$$k_{ij} = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sigma_{ij}(E) f(E) dE, \quad (4.102)$$

kde  $f(E)$  je rozdělovací funkce pro elektrony, popisující rozdělení elektronů podle energie, a  $m_e$  je hmotnost elektronu. Obvykle se pro jednoduchost používá Maxwell-Boltzmanovo rozdělení. Znamená to mimo jiné, že velké množství elektronů má nižší, než střední energii, a pro vyšší energie množství elektronů exponenciálně klesá. V doutnavém výboji získávají elektrony poměrně vysokou střední energii kolem 1–10 eV, přičemž nejrychlejší elektrony mohou mít až 10–30 eV.

Energie elektronů je především uvolňována při nepružných srážkách s molekulami plynu, čímž vznikají různé reaktivní částice, jako excitované atomy a radikály. Tímto způsobem dochází ke vzniku vysoce reaktivních částic bez toho, že by docházelo k podstatnému ohřevu plynu. V PECVD jsou tyto reaktivní částice využívány na nanášení tenkých vrstev za nižších teplot, než by bylo možné v teplotně závislém CVD. Navíc povrch na který je přivedený potenciál a je ve styku s plazmatem je bombardován ionty (viz sekce 4.2). Lze tak dosáhnout mnoha dalších procesů během růstu vrstvy:

- Iont může být odražen, přičemž obvykle dojde k jeho neutralizaci.
- Dopad iontu způsobí uvolnění elektronu z materiálu.
- Iont je uvězněn uvnitř materiálu terče. Tento jev se nazývá implantace.
- Dopad iontu může způsobit změnu struktury v rostoucí vrstvě. Změna se může týkat jednoduché díry (chybějící atom) až po změny krystalické mřížky a rekrytalizaci.
- Iont může vyvolat sérii srážek mezi atomy materiálu, které mohou vést až k vyražení jednoho, či více atomů materiálu. Tento proces se nazývá rozprašování.



## Kapitola 5

# Přehled metod depozice a povrchových úprav

V podstate jsou tři rozdílné aktivity používané pro opracovávání materiálů

- odstraňování materiálu,
- nanášení tenkých vrstev,
- modifikace a formování materiálu.

Odstraňování tenkých vrstev z povrchu, které se používá například v litografii, lze dosáhnout několika způsoby (i) leptání odprašovým pomocí inertních atomů, tedy čistě fyzikální proces, (ii) leptání chemikálií, tedy čistě chemický proces, (iii) kombinace obou předchozích, například leptání reaktivními ionty (RIE). Výhoda reaktivního leptání je především v podstatně větší leptací rychlosti, než čistě chemické, či fyzikální leptání. Interakce reaktivních iontů s povrchem lze buď použitím iontového svazku, nebo použitím plazmatu. Díky tomu spadá poslední kategorie jak do opracovávání iontovým svazkem, tak do opracovávání plazmatem, kde lze rozdělit dále podle použitého zdroje iontů, či plazmatu. Stejně rozdělení lze také aplikovat na nanášení vrstev.

Tabulka 5.1: První část přehledu technologií pro depozici tenkých vrstev. Klasifikované podle použitého procesu (napařování, MBE, máčění, CVD (chemical vapour deposition – depozice z plynné fáze), fyzikálně-chemické procesy).

metoda/proces	<i>metody napařování:</i> specifikace
teplotní (vakuové) napařování	ohřev proudem jiskrové napařování obloukové napařování technika explodujícího drátu laserové napařování vf ohřev napařování elektronovým svazkem
epitaxe molekulárním svazkem (MBE – molecular beam epitaxy)	
metoda/proces	<i>chemické metody z kapalné fáze:</i> specifikace
elektro procesy	electroplating electrolytická anodizace
mechanické metody epitaxe kapalinou	spray pyrolysis
metoda/proces	<i>chemické metody z plynné fáze</i> specifikace
chemical vapor deposition (CVD)	CVD epitaxe metaloorganické CVD (MOCVD) nízkotlaké CVD (LPCVD) CVD za atmosférického tlaku (APCVD) nanášení jednotlivých vrstev (atomic layer deposition – ALD)
metoda/proces	<i>fyzikálně-chemické techniky:</i> (s výjimkou plazmatu a iontových svazků) specifikace
modifications of CVD	hot filament CVD (HFCVD) laserové CVD (PCVD) photo-enhanced CVD (PHCVD) electron enhanced CVD

Tabulka 5.2: Druhá část přehledu nanášení tenkých vrstev klasifikovaná podle použitého procesu: iontové a plasmové techniky.

<i>Techniky využívající plazma:</i>	
metody/procesy	specifikace
Naprašování	dc naprašování vf diodové naprašování magnetronové naprašování
PECVD v nízkoteplotním plazmatu	dc výboj vf kapacitně vázané plazma (CCP) vf induktivně vázané plazma (ICP) mikrovlnná ECR depozice mikrovlnný rezonátorový reaktor bariérový výboj za atmosférického tlaku (DBD) homogenní bariérový výboj (APGD) povrchový bariérový výboj za atmosférického tlaku atd.
Plazmové opracování ve vysokoteplotním plazmatu	vakuový oblouk dc torch mikrovlnný torch etc.
<i>Technika iontového svazku:</i>	
metody/procesy	specifikace
naprašování	naprašování iontovým svazkem reaktivní naprašování
iontová depozice	iontová depozice depozice iontových clusterů (ICB)
duální procesy	depozice za asistence iontového svazku (IBAD) naprašování dualním iontovým svazkem

Obecná klasifikace technologií používaných pro nanášení vrstev v tloušťce od několika nanometrů po deset mikrometrů je stejná, jako pro odstraňování materiálu. Techniky nanášení materiálu jsou (i) čistě fyzikální, jako například vakuové naprašování, či naprašování, (ii) čistě chemické, (iii) kombinující obě předchozí metody. Velké množství technologií používá kombinaci chemických i fyzikálních procesů. Fyzikálně-chemický přístup zahrnuje využití iontového svazku kombinovaného s chemickou reakcí, či různé úpravy chemické depozice z plynné fáze (CVD) v nichž jsou použity fyzikální procesy pro usnadnění chemické reakce. Značné množství CVD metod je založeno na využití elektrického výboje a vytváří tak samostatnou skupinu nazývanou PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition). Přehled všech metod používaných pro depozici tenkých vrstev lze nalézt v tabulkách 5.1 a 5.2.

Metody modifikace a formování povrchu zahrnují velké množství různých oblastí. Zahrnují tepelné a plazmatické procesy jako jsou oxidace a nitridace. Jsou často používány pro úpravu polymerů. Obvykle se používají takové procesy jako modifikace povrchové energie, nebo roubování nových funkčních skupin na povrch. Používají se i iontové procesy jako je implantace iontu, či modifikace iontovým svazkem.

Jak bylo popsáno dříve, plazmové procesy mohou být použity pro leptání, reaktivní leptání, naprašování, PECVD a modifikace povrchu. Tyto procesy již hrají klíčovou roli v mnoha odvětvích průmyslu, jako jsou mikroelektronické přístroje, solární články, ochranné a antikorozivní povlaky na nářadí a v automobilovém průmyslu. V mnoha dalších odvětvích má tato technologie obrovský potenciál. POřád je ale nutné lépe pochopit plazmochemické procesy a otestovat různé depoziční podmínky a nové směsi.

Jednou z nejdůležitějších plazmových procesů je PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition). Jde o komplexní metodu kombinující fyzikální a chemické procesy jak v plazmatu, tak při styku plazmatu s povrchem. Je založena na disociaci molekul v plynné fázi díky nárazu energetických elektronů a metastabilních atomů následovanou chemickou

reakcí s plynem ve formě radikálů. Při porovnání s klasickým CVD, PECVD má řadu výhod: nízká teplota substrátu (nutná podmínka pro mnoho substrátů), možnost produkovat materiály s novými vlastnostmi, možnost měnit vlastnosti vrstvy pouhou změnou depozičních podmínek, produkce vrstev bez toxického odpadu a mnoho dalších.

## Kapitola 6

# Technologie napařování

### 6.1 Realizace vakuového napařování

Termické napařování, nebo vakuové napařování (čistě fyzikální metoda) je jedna z nejstarších technik nanášení tenkých vrstev. Je široce používána v laboratořích a průmyslu pro nanášení tenkých vrstev kovů a slitin.

Existuje několik různých napařovacích postupů:

- **Odporové zahřívání.** Teto metoda je založena na ohřívání materiálu voužitím lodičky nebo drátu z odporového, těžko tavitelného materiálu, jako je W, Mo, Ta, Nb. Někdy se používá i keramické úpravy povrchu těchto držáků.
  - K přímému napařování dochází v okamžiku, kdy je napařovaný materiál:
    - Zavěšen například na drátěné spirále ve formě svorky tvaru U (odpařovaný materiál musí smáčet spirálu, aby se na něj po roztavení nalepil),
    - Je vložen do drátu tvaru košíku (napařovaný materiál nesmí smáčet lodičku, aby po roztavení vytvořil kapku, která nevyteče z košíku)
    - je vložen do lodičky. lodička je přibližně 0,3 cm hluboká, 10 cm dlouhá a 1 až 2 cm široká. Výkon potřebný pro tyto zdroje je podstatně větší, než v případě drátového uchycení, ale lze deponovat tlustší vrstvy.
    - Je uvnitř uzavřené nádoby (pece) určené k tomu, aby zabránila vytváření napařených skvrn na substrátu. Píčka má tvar uzavřené nádoby s malými otvory, kterými proudí napařovaný materiál.
  - Kelímek z křemene, grafitu, keramiky se používá pro nepřímé zahřívání.

⇒ *Sublimace.* Pokud má materiál dostatečně vysokou tenzi par před tavením, začne sublimovat a následné kondenzát vytváří tenkou vrstvu. Nevýhodou je nízká depoziční rychlost.

⇒ *Napařování několika komponent* Pokud je napařována slitina, nebo několik složek, může být rozdílná napařovací rychlost pro jednotlivé komponenty, díky rozdílné tenzi par, tendenci reagovat s nosným materiálem nebo možné tepelné dekompozici materiálu. Pro případ rozdílu tenze par lze pro určit koeficient pro složku slitiny A a B z Lungmuirova vztahu (4.13) za předpokladu, že tlak plynu každé složky je měrná relativní koncentraci  $C_A, C_B$ :

$$\frac{j_A}{j_B} = \frac{C_{AP}A}{C_{BP}B} \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}. \quad (6.1)$$

Technicky zajímavé je to, že za čím vyšší napařovací teplota pro slitinu složenou ze sloučenin s velmi rozdílnou tenzí par, tím blíže je složení vrstvy podobné složení původní slitiny.

- **Jiskrové napařování** Rychlé napařování slitin, či několikasložkových sloučenin, které se normálně mají tendenci rozpadat na složky, lze dosáhnout kapáním malinkých kapek na horký povrch. Dojde tak k separátnímu odpařování na mnoha místech kdy se ale v každém místě odpaří všechny složky.
- **Obloukové napařování.** Zapálením elektroického oblouku mezi dvěma vodivými elektrodami dochází v místě dopadu oblouku k velkému ohřevu materiálu. Teplota je dostatečná i k odpařování Nb a Ta. Tato metoda je také často používá k napařování uhlíku na vzorky pro elektronový mikroskop.
- **Technika explodujícího drátu.** Tato technika je založení na explozi drátku způsobené prudkým ohřevem díky průchodu velkého proudu, řádově  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>. Takového efektu je dosaženo polem kondenzátorů ( $\approx 10$  to  $100 \mu\text{F}$ ) nabitým na napětí  $\approx 1$  to  $10$  kV.
- **Laserové napařování.** Obrovská intenzita laserového svazku může být použita k ohřevu a odpařování materiálu. Laserový zdroj může být mimo vakuový systém a svazek bývá zaostřen na povrch napařovaného materiálu.

- **RF ohřev.** Pro ohřev materiálu lze použít elektromagnetickou indukci. Ohřev lze aplikovat buď přímo na napařovaný materiál, nebo nepřímo na kelímek v němž je napařovaný materiál uložen.
- **Napařování elektronovým svazkem** Napařování použitím odporového zahřívání má velkou nevýhodu v tom, že napařovaný materiál bývá kontaminován materiálem držáku. Také je napařování limotováno vstupním výkonem (došlo by k tavení držáku), což značně ztěžuje napařování materiálů s vysokou teplotou tání. ⇒ lze to obejít pomocí elektronového bombardu materiálu.

Nejjednodušší uspořádání sestává z Wolframového vlákna, které je žhaveno a emituje elektrony. Ty jsou následně urychlovány díky přivedení kladného napětí na napařovaný materiál. Elektrony v něm ztrácejí svou energii, čímž materiál ohřívají a dochází k jeho vypařování.

## 6.2 Epitaxe z molekulárních svazků (MBE)

Epitaxe z molekulárních svazků (MBE z anglického molecular beam epitaxy) je sofistikovaná, přesně kontrolovaná metoda pro růst monokrystalické epitaxní vrstvy ve velmi vysokém vakuu ( $10^{-9}$  Pa). Vrstvy jsou vytvářeny na monokrystalickém substrátu pomalým napařováním jednotlivých atomů či molekul. Substrát je a rostoucí vrstva jsou udržovány na přesně dané teplotě. Aparatura pro MBE se skládá z následujících částí:

- **Vakuový systém** je velice podobný uspořádání, které je používáno pro analýzu povrchů a kompatibilní s technikou vysokého vakua. Typický systém pro MBE je složen ze čtyř oddělených komor: vstupní komora pro vkládání a vyjímání substrátů, depoziční komora, komora pro analýzu a pomocná komora pro přípravné procesy.
- **Zdroje materiálu** jsou základem každého MBE systému. Musí být schopné poskytovat dostatečnou čistotu a rovnoměrnost napařovaného materiálu.
  - *Knudsenovy cely* jsou standartním zdrojem pro napařování. Vypadají jako hluboké tyglíky uvnitř pece. Pec je vybavena chlazením stěn a termočlánkem. Jsou většinou vyrobeny z odolného kovu jako je Ta, Mo nebo keramiky.
  - *Solid Source Cracking Cells.* Některé materiály jako arsen a fosfor se odpařují ve více molekulárních formách. Obvykle platí, že větší molekuly mají vyšší tenzi par a nižší koeficient ulpění při dané teplotě substrátu než menší molekuly ⇒ výtěžnost lze zvýšit rozbitím větších molekul již ve zdroji. Konstrukce zdroje materiálu v tomto případě odpovídá obvyklé Knudsenově cele s tím rozdílem, že je přidán další ohřev na výstupu z cely, který slouží k rozkladu molekul.
  - *Kontinuální zdroj* je typ zdroje pro tekuté materiály (např. rtuť).
  - *Zdroj s elektronovým ohřevem* je používán pro těžko tavitelné materiály (W, Co, Ni, Si, Ge).
  - *Implantační zdroj* Plyn ze zdroje je ionizován, v některých případech jsou ionty separovány podle hmotnosti. Následně jsou ionty urychleny směrem k substrátu.
  - *Clona* Jedním ze základních prvků, nutných pro správnou funkci MBE, je clona umístěná na zdroji. Spolu s pomalou rychlostí růstu vrstvy umožňuje kontrolu nad procesem růstu. Požadavkem je schopnost zavřít se během 0,1 s.
- **Manipulace se vzorky.** Vzorky pro MBE jsou uchyceny v molybdenovém držáku pomocí indiového tmelu. Za teploty obvyklé pro MBE je indium tekuté a zajišťuje dobrou přilnavost a převod tepla. Teplota substrátu bývá kontrolována buď termočlánkem, nebo pyrometrem. Obvyklé bývá velké substráty (> 5 cm) nechat během depoziace rotovat.

## Kapitola 7

# Chemické metody depozice z plynné fáze

Chemickými procesy v plynné fázi jsou metody vytváření tenkých vrstev s využitím čistě chemických procesů, jedná se o reakci plynné fáze nebo par na jedné straně a pevné látky na straně druhé. Tato metoda zahrnuje chemickou depozici z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition – CVD) a růst vrstev vysokoteplotním termickým formováním (oxidace, nitridace).

### 7.1 Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (dále CVD) je proces, při kterém jednotlivé plynné složky reagují na nebo blízko povrchu vzorku a vytvářejí pevný produkt.

Většina procesů při CVD by měla být **heterogenní**. **Homogenní** reakce v plynné fázi vedou k nukleaci částic, které mohou pak tvořit prášek a znečišťovat depozit.

Ovládáním depozičních podmínek lze kontrolovat jak chemické složení vzorku, tak jeho fyzikální strukturu. Pro CVD je nutná znalost chemických reakcí v plynné fázi, termodynamiky, kinetiky, transportních mechanismů a teorie růstu vrstev.

- chemické reakce při CVD: pyrolýza (tepelný rozklad), oxidace, redukce, hydrolýza, tvorbu nitridů a karbidů, syntetické reakce, chemické transportní reakce. Přičemž se může jednat o sérii takových reakcí.
- parametry depozice: teplota, tlak (od několika Pa – Low Pressure CVD (LPCVD) po atmosférický tlak – Atmospheric Pressure CVD (APCVD)), koncentrace, průtoky plynů, geometrie reaktoru, principy fungování. Kinetika reakcí může také záviset na faktorech jako materiál vzorku, jeho struktura nebo orientace.
- výchozí materiály: anorganické, organometalické a organické reaktanty. Plyny jsou vhodnější díky snadné manipulaci a distribuci do reaktoru. Kapalné a plynné reaktanty je třeba nejprve zplynit, aniž by došlo k jejich rozkladu vlivem vysoké teploty a následně transportovat do reaktoru pomocí nosného plynu skrze vyhřáté vedení.
- materiál tenkých vrstev: obecně se jedná o široké spektrum prvků a sloučenin. Materiály deponované za nízkých teplot (pod 600 °C v případě křemíku) mají většinou amorfní strukturu. Při vyšších teplotách začínají vznikat polykrystalické fáze a pro růst monokrystalických vrstev jsou nutné vysoké teploty (typicky 900–1100 °C v případě křemíku).
- aplikace
  - realizace mikroelektronických součástek – dielektrika (oxidy, nitridy, silikáty), polovodiče (Si, GeAs, atd.), vodiče (W, Mo, Al)
  - technologie pro výrobu nástrojů – tvrdé a otěru odolné vrstvy (bór, polykrystalický diamant, boridy, karbidy, nitridy)
  - metalurgické aplikace – antikoroziční vrstvy (oxidy, nitridy)

**Chemické reaktory** musí poskytovat několik základních funkcí:

- transportovat reakční a případné ředící plyny na místo reakce
- poskytovat reaktantům dostatečnou aktivační energii (teplo, záření, plazma)
- udržovat potřebný tlak a teplotu
- zajistit optimální podmínky pro proces depozice tenkých vrstev
- odstraňovat vedlejší produkty a přebytečné plyny

v metodě CVD se nejčastěji používají průtočné chemické reaktory. V těchto reaktorech jsou vlastnosti deponovaných vrstev ovlivňovány prouděním plynů, které je dáno geometrií reaktoru. Dva základní typy průtočných reaktorů jsou:

- Reaktor s pístovým tokem (plug flow reactor), ve kterém vstupující plyn vytlačuje plyn, který se v reaktoru nachází, aniž by docházelo k směšování po sobě jdoucích složek. Pístové proudění je idealizovaná představa proudění plynu, při které se veškeré prvky pohybují stejnou rychlostí po paralelních drahách.

Poměr hmotnosti reaktantu A který se účastní reakce, dostaneme snadno jako:  $F_A - (F_A + dF_A) = r_A dV$ .

- **Reaktor s dokonalým směšováním** je opakem posuvného reaktoru. Aby bylo dosaženo ideálního promíchání, je třeba, aby čas, za který dojde úplnému smíchání přiváděných reakčních plynů s obsahem reaktoru, byl mnohem kratší než doba setrvání plynu v reakční komoře. Zásadní je předpoklad, že v reakční komoře je naprostá homogenita rozložení koncentrace a teploty.

Různé druhy CVD technik:

- CVD epitaxe a organometalická CVD  
CVD epitaxe nebo také epitaxe z plynné fáze (vapour-phase epitaxy (VPE)) a organometalická CVD (metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD)) jsou používány k růstu epitaxních vrstev (např. křemíku nebo příměsových polovodičů), kde je potřeba vyrábět vrstvy s velmi přesnou tloušťkou a poměrem příměsí.
- nízkotlaké a atmosférické CVD  
Tyto dvě metody jsou používány pro depozici polykrystalických nebo amorfních materiálů jako, polymorfního křemíku, nitridu křemíku a nízkoteplotních oxidů (Low Temperature Oxide (LTO)). Depozice tenkých vrstev pro polovodičová zařízení pomocí CVD metod za atmosférického tlaku (APCVD) byla široce používána do roku 1976 kdy byla na trh uvedena nízkotlaká CVD metoda (LPCVD). Do té doby byly používány především 3palcové wafery (destičky) a větší wafery byly využívány jen vzácně. V několika následujících letech se stalo LPCVD preferovanou metodou CVD pro tvorbu tenkých vrstev. Ačkoli transformace od APCVD k LPCVD vyžadovala obrovské náklady za nové zařízení, přechod samotný byl velmi prudký. Důvodem byla výrazně lepší kvalita vrstvy, výrazné snížení nákladů a zvýšení kapacity výroby. Zvýšená kvalita vrstev také znamenala zvýšený výnos na jednotku ceny v době, kdy se toto odvětví průmyslu stávalo silně konkurenčním.

### 7.1.1 Epitaxe pomocí chemické depozice z plynné fáze

Slovo epitaxe je odvozeno z řeckého “epi” - na povrchu “taxis” -uspořádat. Tudíž depozice epitaxí vyžaduje schopnost uspořádat atomy do monokrystalického povrchu. Epitaxí se rozumí uspořádaný růst jedné krystalické, orientované látky na látce jiné. Specifické aplikace vyžadují bezdefektní krystalinitu a přesný poměr příměsí ve vrstvě. Rozeznáváme dva druhy epitaxe:

- Homo-epitaxe je růst epitaxní vrstvy stejného materiálu, jakým je materiál substrátu.
- Hetero-epitaxe je růst, ve kterém je složení vrstvy odlišné od složení substrátu.

Epitaxní vrstvy mohou být připravovány širokou škálou technik zahrnujících např.: napařování, rozprašování nebo tvorbu molekulárním svazkem. Epitaxní depozice pomocí CVD využívá transportu plynných reaktantů a chemické reakce. Důležitou aplikací CVD epitaxe je produkce krystalického křemíku (c-Si). S pomocí křemíkové epitaxe lze dosáhnout výrazných změn ve vlastnostech materiálu na velice malých vzdálenostech a přitom v rámci jedné krystalické struktury. Tato schopnost umožňuje růst lehce obohacených c-Si vrstev na povrchu silně obohacených c-Si vrstev, křemíku n-typu na p-typu nebo naopak s přesnou kontrolou příměsí atd. Pro úspěšnou křemíkovou epitaxi je důležitá:

- vysoká povrchová mobilita dopadajících atomů,
- dostatek ekvivalenčních nukleačních center,
- komerčně využitelná rychlost růstu.

Pro epitaxní růst c-Si vrstev se využívá chlorosilanů ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) a  $\text{SiH}_4$  ve  $\text{H}_2$  atmosféře. Reakce je heterogenní a zahrnuje následující kroky:

- Doprava reaktantů
  - objemový transport reaktantů do reakčního prostoru
  - difuzi plynných reaktantů k povrchu
  - adsorpci reaktantů na povrch
- Povrchové reakce
  - povrchové reakce (k reakci může také dojít již v plynné fázi těsně nad povrchem vzorku)

- difúze po povrchu
- usazení do rostoucí krystalické mřížky
- Odstranění vedlejších produktů reakce
  - desorpce vedlejší produktů reakce
  - transport vedlejších plynných produktů reakce
  - objemový transport vedlejší produktů reakce z reakční komory

Rychlost CVD je primárně dána rychlostí následujících kroků:

- rychlost dodávání reaktantů,
- povrchová reakční rychlost,
- rychlost odstraňování vedlejších produktů.

Pro typickou epitaxi (takovou, při které je preferována co nejlepší krystalinita), jsou podmínky nastaveny tak, aby rychlost dodávání reaktantů kontrolovala růstovou rychlost. Kvalita krystalické struktury epitaxní vrstvy je kontrolována především:

- povahou povrchu před samotnou epitaxi – Pokud je povrch kontaminován (například oxidy), nebo je jeho krystalická struktura defektní, dochází k tvorbě defektů. Proto je povrch připravován chemickým a mechanickým leštěním a odleptáváním nativních oxidů. Vypékání v  $H_2$  atmosféře při  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 10 minut odstraní nativní oxidy a vyhřívání a leptání pomocí plynného  $HCl/H_2$  (směs 0.1%  $HCl/H_2$  při  $1150\text{ }^\circ\text{C}$   $\Rightarrow$   $0.1\text{--}0.3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ) odstraní svrchní křemíkovou vrstvu. Pokud je však rychlost leptání pro danou teplotu příliš vysoká, dochází k tvorbě „děr“ místo k leštění substrátu.
- rychlost dodávání reaktantů v poměru k jejich difúzi k povrchu - Jestliže je rychlost dodávání reaktantů výrazně vyšší než rychlost jejich difuze k povrchu pak difundující atomy nemohou dosáhnout pozic s nejnižší energií  $\Rightarrow$  defekty.
- povaha růstu krystalové mřížky - rychlost růstu je funkcí krystalografické orientace, protože hustota míst pro umístění atomů je závislá na směru mřížky substrátu. Např. nízká rychlost růstu v případě (111) vrstev způsobuje defekt zvaný "faceting" nebo pomerančová kůra. Aby k tomuto defektu nedocházelo jsou (111) povrchy řezány mírně mimo krystalografickou rovinu (111).

Systémy pro funkční komerčně využitelnou křemíkovou epitaxi:

V případě *horizontálního reaktoru* je vhodné rozdělit profil tloušťky ve směru proudění plynů na přední a zadní polovinu. Každá polovina se pak dá popsat jako tenká nebo tlustá vrstva, vpředu nebo vzadu. Změny uniformity tloušťky pak popisujeme podobným způsobem.

*Ve válcovém reaktoru*

- Tloušťka na přední části se zvyšuje zvyšováním teploty nebo koncentrace reaktantu
- a v zadní části zvýšením celkového průtoku, natočením plynových trysek do spodní části nebo snížením tlaku procesu a zvýšením tlaku za vzorkem.
- Rovnoměrnost tloušťky se zvyšuje v rámci vzorku vyvažováním proudění ze dvou trysek, snižováním teploty a zvyšováním vzdálenosti mezi vzorkem a zdmi reakční komory.
- Rozdíly v tloušťce jsou obecně srovnávány pomocí rotace vzorku.

V reaktoru typu *zvonové nádoby* je uniformita vrstvy v libovolné vzdálenosti získávána rotací držáku substrátů. Příčné rozdíly jsou pak funkcí průtoku plynů: nízký průtok  $\rightarrow$  ztenčení ve směru ke krajům, vysoký průtok  $\rightarrow$  vrstva je tlustší u krajů  $\Rightarrow$  je třeba najít optimální hodnotu.

Nastavení parametrů pro "*tapered cavity*" reaktor je obdobné jako u horizontálního reaktoru- Rotace kruhového systému kónických dutin průměruje počáteční rychlosti a koncentrace z několika vstupů plynů.

### Defekty v epitaxních vrstvách

- *Zamlžení* které se objeví v odraženém světle je projevem jemného dírkování nebo texturace povrchu v důsledku přítomnosti oxidačních činidel v reaktoru nebo poškození podpovrchové poruchy krystalinity substrátu



- *Díry* jsou lokace s odprášeného substrátu nebo defekty způsobené zpomaleným růstem epitaxní vrstvy často způsobeným kontaminací povrchu před zahřátím vzorku.
- *Odlupování* je zdrsněný povrch, toto je způsobeno příliš rychlým růstem v poměru k depoziční teplotě. Podpovrchové defekty krystalické struktury substrátu také mohou způsobovat odlupování.
- *Fasetovaný růst* je neuspořádaný, schodovitý růst na povrchu způsobený růstem na (111) substrátu. Křemíkový substrát musí být nařezán pod úhlem 3–5° k (111) rovině směrem k nejbližší (110) rovině.
- *Růst na hraně* nastává ve chvíli kdy je rychlost růstu na krajích substrátu výrazně vyšší než na jeho zbytku.
- *Leptané díry* jsou vytvořeny pomocí dekorativní leptové techniky a odhalují krystalografické dislokace produkované posunem nebo jinými defekty.
- *Krystalografický posun* je dislokační posun který je odpovědí na teplotní napětí v průběhu epitaxe.
- *Vrstevné poruchy* jsou geometrické defekty vznikající na krystalograficky defektních pozicích na nebo blízko povrchu vzorku. Rovnoměrná velikost vrstevných poruch poukazuje na přítomnost poruch na vzorku před epitaxí.
- *Bodliny a kopečky* jsou vážné defekty, které jsou také způsobeny pozicemi s narušenou krystalografií. Větší defekty jsou pak často výsledkem kontaminace vzorku částicemi.
- *Mělké díry a zamlžení* se projeví při dekorativním leptání nebo jenom leptání následovaném oxidačním cyklem a indikují přítomnost částic těžkých kovů.

### 7.1.2 Kontrola provozních podmínek

- *Testování netěsností* zahrnuje testování pomocí bublinového testu, hmotnostních spektrometrů, vysoce citlivých detektorů spalin a senzorů změny tlaku.

$$\text{rychlost natékání } \{sccm\} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{p_{\text{atm}}} \quad (7.1)$$

- *Kontrola průtoku plynů* se provádí pomocí
  - plováčkových průtokoměrů – kalibrace je funkcí tlaku v trubičce

$$\frac{\text{skutečný průtok}}{\text{kalibrovaný průtok}} = \sqrt{\frac{\text{skutečný tlak}}{\text{kalibrovaný tlak}}} \quad (7.2)$$

- hmotnostní průtokoměry jsou založeny na principu měření průtoku plynu o známé tepelné kapacitě.
- Průtokoměry pro tekutiny (probublávačky). V tomto případě je plyn (např. H<sub>2</sub>) probubláván skrz tekutinu (např. SiCl<sub>4</sub>)

$$Q(\text{SiCl}_4) = \frac{Q(\text{H}_2) p(\text{SiCl}_4) [\text{eff.}]}{p_{\text{celkové}}} \quad (7.3)$$

Probublávačky vyžadují konstantní teplotu a tlak. Efektivita probublávaček je závislá na velikosti bublin a délce dráhy, kterou bublina urazí v tekutině.

- *Zvýšování teploty* se dosahuje pomocí:
  - Indukčního ohřevu, využívá frekvence 3–400 kHz, s cívkami umístěným buď vně nebo uvnitř reakční komory.
  - Radiačního ohřevu, využívá silných infračervených lamp o vysoké intenzitě, které jsou umístěny vně reaktoru.
  - Odporového ohřevu, využívá topná tělesa umístěná v reakční komoře.
  - Kombinací předchozích metod.

Teplota je kontrolována měřením. V případě epitaxe Si vrstev je třeba dosáhnout přesnosti na několik °C v rozsahu teplot 900–1300 °C a jedinou metodou, jenž umožňuje tak přesná měření je pyrometrické měření jelikož termočlánky jsou ve H<sub>2</sub> prostředí nestabilní.

- Pyrometrie na principu mizejícího vlákna: svítivost žhaveného vlákna je srovnávána se svítivostí vzorku v úzkém rozsahu vlnových délek (650 nm).
- Elektronické pyrometry: intenzita světla v úzkém profilu vlnových délek je přímo měřena pomocí fotovoltaických článků (Si fotočlánky - 0.8 μm, PbS fotočlánky 2.2 μm) nebo termočlánků v sérii (soustavy termočlánků, na které je záření fokusováno).

- *Tlak* v rozsahu 5–760 Torr implikuje viskózní proudění plynů a pro konstantní tok hmotnosti má pouze malý vliv na přísun reaktantů  $\Rightarrow$  vliv průtoku plynů na uniformitu vzorku je stejný. To kolikrát se objem vymění za jednotku času, je tudíž inverzně proporcionalní k tlaku  $\Rightarrow$  silný efekt na vlastnosti materiálu (začlenění příměsí, krystalinita).

## 7.2 Vysokoteplotní termické formování substrátu v plynné fázi

V plynné fázi, termální oxidace a nitridace je proces, při kterém je vrstva vytvářena přímo z materiálu vzorku (kovu, polovodiče) jeho nitridizací nebo oxidací. Tato technika je pochopitelně mnohem více více limitovaná při použití než CVD.

### 7.2.1 Termická oxidace

Termická oxidace je velmi důležitá pro mikroelektronické součástky založené na křemíku kde jsou vyžadovány tenké, velice čisté vrstvy Si/SiO<sub>2</sub>. **Termická oxidace křemíkových** povrchů produkuje sklovité vrstvy SiO<sub>2</sub>, které slouží k ochraně vysoce citlivých p-n můstků a vytváření dielektrických vrstev pro zařízení MOS. Teplota procesu je rozsahu od 700 °C do 1200 °C při použití buď suchého kyslíku, nebo vodních par jako oxidantu. Oxidace pomocí vodních par probíhá výrazně rychleji než oxidace pomocí suchého kyslíku. Rychlost oxidace je funkcí parciálního tlaku oxidantu a je ovládána převážně rychlostí difúze oxidantu skrz rozhraní rostoucí SiO<sub>2</sub> vrstvy, což vede k snížení rychlosti růstu s nárůstem tloušťky oxidové vrstvy. Proces se často provádí za přítomnosti par HCl nebo organických sloučenin obsahujících chlór. Páry HCl fungují jako účinný odstraňovač nečistot, čímž zlepšují vlastnosti a stabilitu Si/SiO<sub>2</sub> rozhraní. **Oxidace křemíku za zvýšeného tlaku** je technologický postup který lze aplikovat při požadavku minimální teploty procesu, jako například ve VLSI zařízeních. Jelikož rychlost oxidace křemíku je přibližně úměrná tlaku, lze zvýšit rychlost růstu vrstvy nebo snížení teploty. V komerčních systémech se využívá jako oxidant H<sub>2</sub>O, které se produkuje pyrogenézí z H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Obvyklý tlak je 10 atm a teplota se pohybuje od 750 °C do 950 °C.

Plynná **oxidace jiných materiálů** má omezené technické využití. Jako příklad může sloužit oxidace tenkých vrstev tantalu, ten se konvertuje na pentoxid tantalu, který se používá jako antireflexní povlak.

## Kapitola 8

# Magnetronové naprašování

### 8.1 Úvod

**Motto:** nejjednodušší způsob, jak změnit povrchové vlastnosti materiálu je pokrýt jej tenkou vrstvou (*Kdysi:* lovec opaloval hrot kopí v ohni, *Nyní:* nejrozšířenější metodou je magnetronové naprašování)

#### 8.1.1 Úvodní pojmy

Rozprašování kovového (či keramického, dielektrického) terče, kdy z rozprášených částic roste vrstva - nový materiál je naprášen na materiálu, který chceme pokrýt. Rozlišujte – naprašování vrstvy × odprašování terče × rozprašování terče.

Nejedná se o CVD nebo PECVD metodu, kde molekuly částečně disociované v plynné fázi chemicky reagují na povrchu za vzniku kondenzátu a případně je tento proces doprovázen emisí nestabilních meziproduktů.

Jedná se o PVD (Physical Vapour Deposition) proces

- techniky atomární povahy
- vrstva je deponována z jednotlivých atomů maximálně z clusterů atomů
- pokud probíhá nějaká chemická reakce tak zásadně na povrchu rostoucí vrstvy (nezávisle na zdroji atomů)
- patří sem
  - obloukové metody
  - napařování
  - naprašování

To sputter

- prskat
- kašlat, prskat (motor)
- zadržávat, dodělávat, zastavovat se
- mluvit zmateně, drmolit
- rozprašovat

Nezdá se vám, že význam slov jsou si podobné, jenom to rozprašování poněkud vybočuje?

#### 8.1.2 Historie:

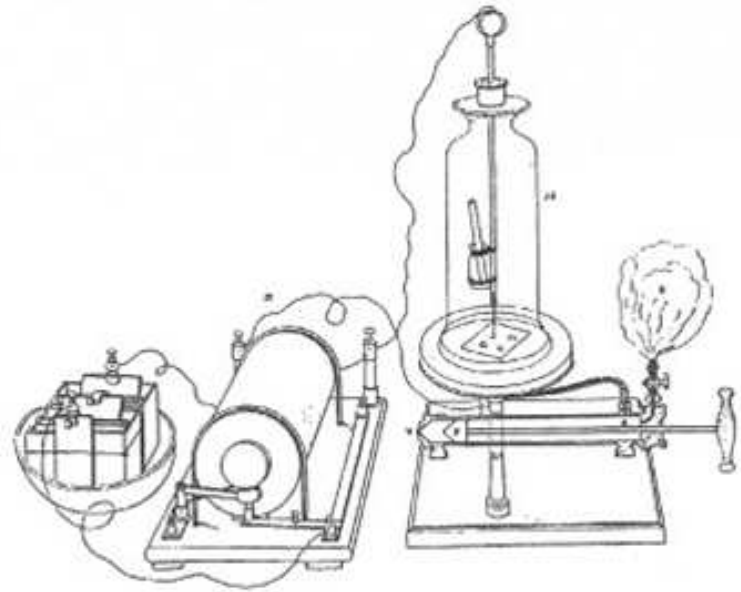
**1852** Sir William Robert Grove

- měděná elektroda pokrytá stříbrem
- ruční vývěva schopná vyčerpávat aparaturu jen na 1000 Pa
- byl pozorován růst vrstvy na stěnách aparatury a ničení katody (katoda se ničí a na anodě roste vrstva).  
Při změně polarity deponovaná vrstva na anodě, nyní na katodě po krátké době zmizí.

**1921** Sir John Thompson

- rapid ejection of small particles like as “frying bacon splutter fat” → spluttering

**1923** Sir John Thompson



Obrázek 8.1: Sir William Robert Grove a jeho aparatura

- vypouští ve svém článku “I” a od té doby se ujímá do té doby zastaralá varianta → sputtering

**konec 19. století** kovové vrstvy pro zrcadla

**první polovina 20. století** zlaté vrstvy pro fotografické desky

**1970** napařování plně vytlačilo napařování na trhu

- lze napařovat i materiály s vysokou teplotou tání (např. Ti 1670°C)
- napařujeme z plochy, napařujeme z bodu
- napařování slitin je téměř nemožné protože depoziční rychlost komponent slitiny se liší  $\times$  při napařování se zachovává stochiometrie slitiny v rostoucí vrstvě

**od konce 2. světové války** po objevu tranzistoru se PVD a magnetronové napařování stává technologií mikroelektroniky, kde magnetronové napařování dominuje ve výrobě spojů.

tranzistor je skrze v podložce vyleptané otvory a zářezy vyplněné kovem (via – díra, trench – zákop) napojen na jiné tranzistory a i na zdroje signálu a vytváří tak síť, kde má vše své místo a účel.

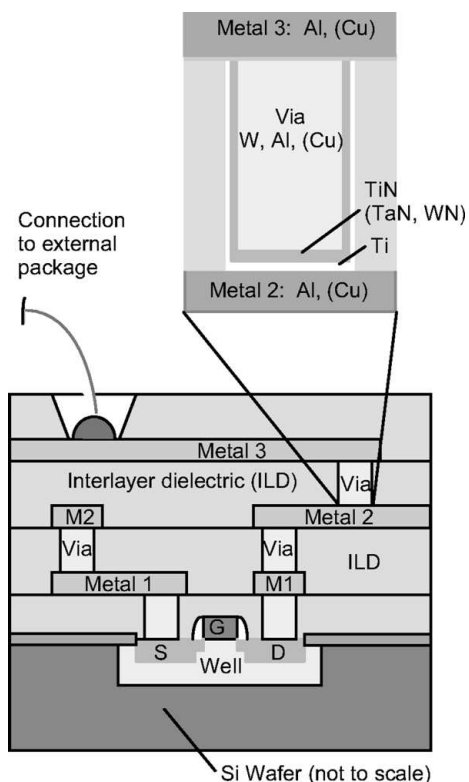
## 8.2 Fyzika Rozprašování

- pro tenké vrstvy, pro analytické účely (rozprašují materiál a studují jeho hmotnostní spektrum)
  - odprašování stěn termojaderného fúzního reaktoru a kontaminace paliva
1. Přímý proces nastává většinou pro velké úhly dopadu a pro případ, kdy je materiál vystaven toku lehkých iontů. K vyražení atomu z povrchu terče dochází po jediné srážce s dopadající částicí.
  2. Nepřímý proces nastává, dopadá-li relativně těžká částice, která předá svoji energii oblasti blízko povrchu a dochází ke vzniku srážkové kaskády, při které může být emitovaný atom z povrchu. Dopadá-li relativně lehká částice, při srážce s povrchovým atomem, nemůže předat dostatečnou energii pro vznik srážkové kaskády.

Výtěžnost napařování

$$f = \frac{\text{množství vyražených částic}}{\text{množství dopadajících částic}} \quad (8.1)$$

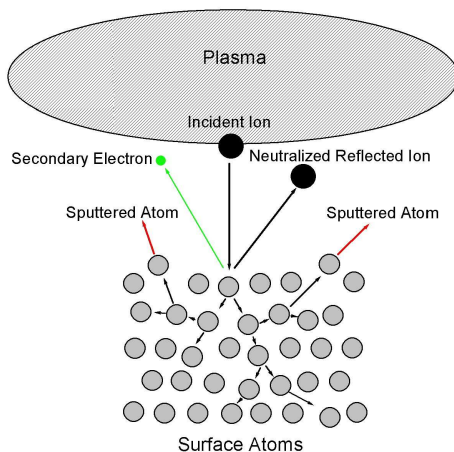
kde dopadající částice mohou být atomy, iontu, elektrony, atd.



Obrázek 8.2: Příklad zasíťování pouze ve dvou hladinách. Nyní (2010) se používá zasíťování až v 10 hladinách.

### 8.2.1 Vliv energie dopadající částice:

- Nízká energie  $0 < E < 20 - 50 \text{ eV}$ 
  - subthreshold (podprahový režim)
  - sputtering yield  $\sim 10^{-6}$
  - bylo experimentálně prokázáno, že i částice s velice nízkou energií  $< 1 \text{ eV}$  (menší než energie vazby) dokáží vyrazit povrchový atom
- Střední energie  $50 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$ 
  - “knock-on sputtering regime” – kulečnickový režim. Řetězec srážek (kolizní kaskáda), který vyústí v odprášení atomů z povrchu terče.
  - simuluje TRIM program



Obrázek 8.3: Schéma procesů probíhajících po dopadu iontu na povrch materiálu (kolizní kaskáda, vyrazení sekundárního elektronu, ...)

- závisí na: hmotnosti dopadající částice, hmotnosti částice tvořící terč, úhlu dopadu, čistotě terče
- nezávisí na teplotě terče
- Velká energie  $1 \text{ keV} < E < 50 \text{ keV}$ 
  - nejlépe teoreticky popsána oblast
  - prakticky se pro magnetronové naprašování tato oblast energií nepoužívá
  - původní částice způsobí tak velkou kaskádu, že v určité oblasti se potrhají všechny vazby a atomy se uvolní
- Velmi velké energie  $E > 50 \text{ keV}$ 
  - atom proniká velmi hluboko do materiálu beze srážek
  - první srážka se děje hluboko pod povrchem a tedy většinou její účinky neproniknou na povrch
  - implantace, dopování v polovodičovém průmyslu

### 8.2.2 Výpočet výtěžnosti rozprašování:

$$f(E) = 0,042 \frac{Q(E)\alpha(M_2, M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0,3}} \left[ 1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s, \quad (8.2)$$

kde  $E$  je energie projektilu,  $M_1$  a  $M_2$  jsou hmotnosti projektilu a atomu terče v a.m.u.,  $U_s$  je povrchová vazebná energie terče,  $W(Z_2)$ ,  $Q(Z_2)$  a  $s$  jsou bezrozměrné tabulkové parametry. Parametry  $\Gamma$  a  $\alpha(M_2, M_1)$  jsou definovány jako

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + (M_1/7)^3} \quad (8.3)$$

a

$$\alpha(M_2, M_1) = \begin{cases} 0,249 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0,56} + 0,0035 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1,5} & \text{pro } M_1 \leq M_2 \\ 0,0875 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{-0,15} + 0,165 \left(\frac{M_2}{M_1}\right) & \text{pro } M_1 \geq M_2 \end{cases}. \quad (8.4)$$

Další použité parametry jsou:

Minimální energie pro rozprašování

$$E_{th} = \begin{cases} 6.7U_s/\gamma, & \text{pro } M_1 \leq M_2 \\ (1 + 5.7(M_1/M_2))/\gamma, & \text{pro } M_1 \geq M_2 \end{cases} \quad (8.5)$$

Energetický faktor pro elastickou srážku

$$\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2. \quad (8.6)$$

Lindhartův koeficient pro elektronové zastavování

$$k_e = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{\frac{3}{2}}}{M_1^{\frac{2}{3}} M_2^{\frac{1}{2}}} \frac{Z_1^{\frac{2}{3}} Z_2^{\frac{1}{2}}}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{3}{4}}} \quad (8.7)$$

Účinný průřez pro jaderné brzdění

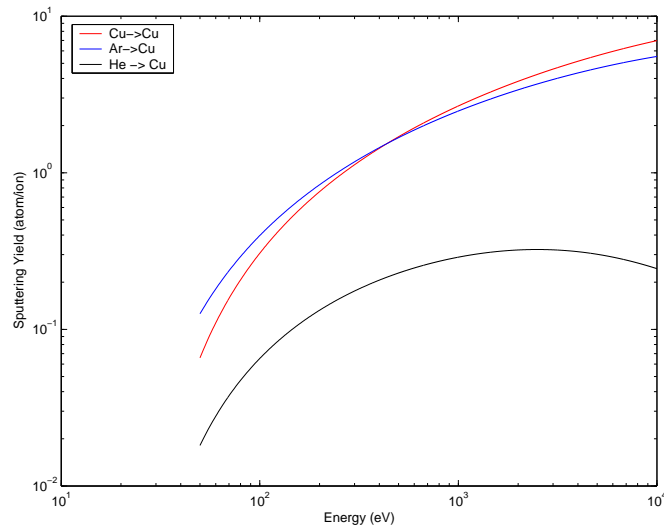
$$S_n(E) = \frac{84.78Z_1Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n^{TF}(\epsilon) \quad (8.8)$$

Redukovaný brzdňý účinek

$$s_n^{TF}(\epsilon) = \frac{3.441\sqrt{\epsilon} \ln(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355\sqrt{\epsilon} + \epsilon(6.882\sqrt{\epsilon} - 1.708)}. \quad (8.9)$$

Redukovaná energie

$$\epsilon = \frac{0.03255}{Z_1Z_2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E(\text{eV}). \quad (8.10)$$



Obrázek 8.4: Závislost výtěžnosti naprašování na energii dopadající částice na povrch mědi.

### 8.2.3 Vliv úhlu dopadu na výtěžnost rozprašování:

- při kolmém dopadu si lze oblast, kam dopadající částice předá svou energii představit jako kouli, jejíž pouze malá část dosáhne k povrchu, z kterého lze uvolnit rozprášenou částici
- pro ostřejší úhly se zasažená oblast přesouvá blíže k povrchu a výtěžnost roste
- pro velmi velké úhly se částice od povrchu terče spíše odrazí
- velké úhly nemají praktické využití, v plazmatu dopadají ionty na povrch katody kolmo

## 8.3 Vlastnosti rozprášených částic

### 8.3.1 Energie a směr rozprášených částic:

- při magnetronovém naprašování se rozprašují atomy, maximálně malé clustery
- je-li povrch pokryt oxidem či nitridem, i v tomto případě se rozprašování děje na atomární úrovni
- závislost množství rozprášených částic na energii je rozdělovací funkce, jejíž integrál odpovídá výtěžnosti naprašování
- maximum rozdělení energie rozprášených částic  $\sim 1-5$  eV
- střední energie rozprášených částic  $\sim 10-20$  eV. Pokud by částice s touto energií (beze srážky) dopadly na substrát, budou velkou měrou přispívat k jeho zahřívání. Dále je třeba uvažovat sublimační energii, která je ale stejná u všech PVD procesů a iontový bombard rostoucí vrstvy.
- pro velké energie (ocas rozdělení) platí Thompsonova formule  $f(E)dE \sim \frac{E}{(E+E_{\text{vazebné}})^3}dE$

#### Prostorové rozložení rozprášených částic

- je-li srážková kaskáda náležitě rozvinutá, pro kolmé dopady energetické částice na povrch lze očekávat rozdělení kosinového typu
- tok iontů při plazmovém odprašování téměř neovlivňuje rozložení rozprášených částic (v sheathu nedochází ke srážkám iontů-rozprášená částice)

Situace, je-li rozprašován terč tvořený sloučeninou (několika prvky), dochází k rychlému ustavení dynamické rovnováhy, kdy složení povrchu terče se liší od složení objemového, ale tok rozprášených částic odpovídá složení terče

- preferenční rozprašování
- srážkové mixování

### 8.3.2 Transport rozprášených částic:

- rozprášená částice s energií  $\sim 10$  eV (rychlost  $\sim 10$  km/s) může dopadnout na substrát buď beze srážky (balistický transport), či jen po absolvování několika, či mnoha srážek (difúzní transport)
- hlavní parametr určující typ transportu je koncentrace částic v prostoru mezi terčem a substrátem (tlak). Tlak 1 Pa odpovídá řádově střední volné dráze rozprášených částic několik cm. Je-li vzdálenost terč – substrát cca 5 cm pak balistický transport nastává pro  $p < 1$  Pa a difúzní transport pro  $p > 5$  Pa.
- tlak je tedy parametr umožňující kontrolu energie dodávané rostoucí vrstvě skrze rozprášené částice a tedy i vlastnosti vrstev

#### Balistický transport

- částice je po rozprášení transportována prakticky beze srážky. Částice mohou mít kinetickou energii 10 eV i více. Dochází k implantování částice do povrchové vrstvy rostoucího materiálu. Vznikají defekty u krystalického materiálu, případně lokální natavení materiálu.
- velký bombard vede na hutné vrstvy s malými zrny
- podmínky růstu jsou jiné, než u “termálních” metod. Lze tedy připravit i ne zcela běžné materiály, které při termální depozici by byly nestabilní
- směrovost depozice je velmi dobrá, lze ještě zlepšit filtrováním

#### Difúzní transport

- srážky v průběhu transportu vedou k ochlazování rozprášených částic a zahřívání pracovního plynu
- účinný průřez pro přenos hybnosti je závislý na energii částice. Řádově částice s energií 1 eV je “dvakrát větší”, než částice s energií 10 eV. Čím více srážek, tím je pravděpodobnost další srážky větší (pomaleji se pohybující částice mají více času aby jejich elektronové obaly vzájemně interagovaly)
- vrstva roste z částic, jejichž energie je malá – vrstvy rostoucí z rozprášených atomů za vyššího tlaku jsou jako napařené → velká zrna, lze připravovat jen stabilní materiály
- ztrátový proces
  1. redepozice – jednou rozprášený atom se při difúzním transportu může vrátit na katodu, kde jsou ale oblasti, které se nerozprašují.
  2. snižuje se pravděpodobnost, že rozprášená částice dopadne na substrát, který bývá umístěný naproti terči. Zvyšuje se naopak pravděpodobnost, že rozprášená částice dopadne na stěnu (ztráta částice a nutné časté čištění aparatury, okének, atd.)
- rychlost depozice řádově nm/s
- gas rarefaction (ředění plynu) při magnetronovém naprašování (sputtering wind)
  - paralelní proces k ochlazování rozprášených částic
  - ředění plynu (snižování koncentrace v místech, kde dochází k předávání energie) – atomy pracovního plynu jsou zahřívány srážkami s rozprášenými částicemi a zvýšení jejich teploty vede k poklesu jejich koncentrace.
  - pro obvyklé podmínky je v blízkosti katody pracovní plyn zředěn  $\sim 5\times$
  - problém při škálování – více rozprašovaný terč → více ředění → efektivně jakoby byl nižší tlak

## 8.4 Systémy využívající plazma

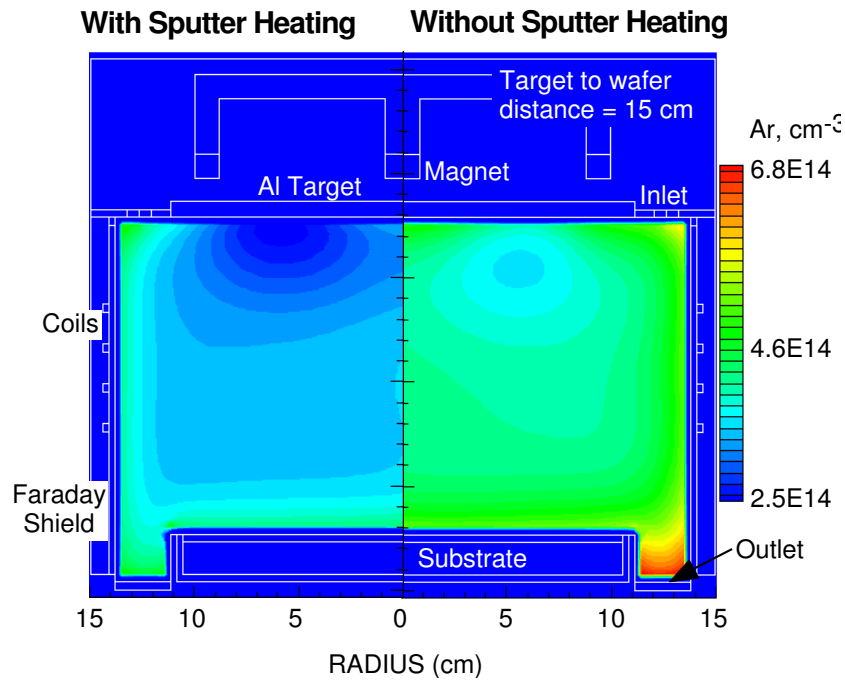
### 8.4.1 Fyzikální základy:

Plazma – částečně ionizovaný plyn (přítomnost elektronů a iontů), který splňuje určitá kritéria (např. kvazineutralita, kolektivní chování) Tyto ionty z plazmatu lze využít k bombardování terče a jeho rozprašování (Ar, Ne, Xe, Kr – inertní plyny, případně v kombinaci s reaktivním plynem). Ionizační stupeň pro průmysl použitelného plazmatu je malý: 1 ion na 100–10000 atomů.

#### Používané jednotky

- $\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- $10^{15} \text{ atomů/cm}^3 = 30 \text{ mTorr} = 4 \text{ Pa}$





Obrázek 8.5: Model zobrazující rozložení koncentrace pracovního plynu v depoziční komoře uvažující a nebo zanedávající efekt ředění plynu vlivem srážek s rozprášenými částicemi

	Ar, 100 eV	Ar, 1 keV
Ag	0,05	0,07
Cu	0,05	0,30
Mo	0,07	0,10
W	0,01	0,10
Si (100)	0,03	0,04
Si (111)	0,04	0,7

Tabulka 8.1: Příklady koeficientů sekundární emise

- 760 Torr = 1 atmosféra
- AMU – Atomic Mass Unit (v periodické tabulce)

Obvyklé parametry naprašování:

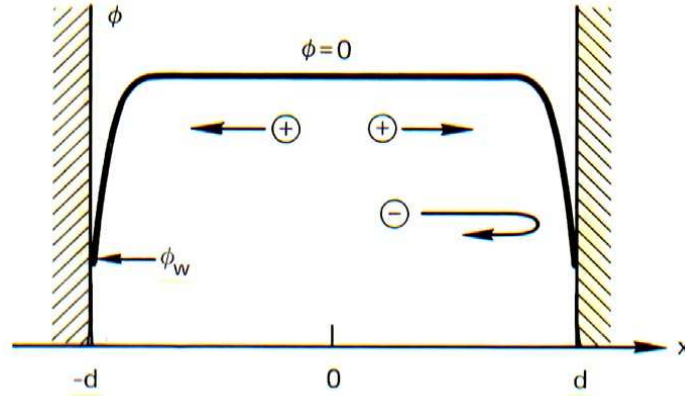
- elektroda ~ desítky cm až metry
- tlak 0,01 Pa – 10 Pa, lze i 0 Pa – self-sputtering (samoodprašování terče, samonaprašování vrstvy)
- vzdálenost substrát – terč ~ jednotky až desítky cm
- turbomolekulární vývěvy, suché vývěvy

Udržení výboje:

- sekundární emisí (dopadem iontu) se vyrazí elektron → ten je urychlován od katody k anodě a ionizuje pracovní plyn
- $\gamma$  pravděpodobnost sekundární emise
- 1 elektron musí vytvořit minimálně  $1/\gamma$  nových elektron-iontových párů (ztráty difúze, rekombinace)
- $\gamma$  závisí na typu materiálu i energii dopadajícího iontu
- v rozmezí energií vhodných pro naprašování je  $\gamma = f(E)$  lineární
- kontaminace, zejména oxidace povrchu, mění  $\gamma$  o 20-100%

Vznik sheathů u povrchu katody i anody díky faktu, že plazma je vodivé a tedy vývoj potenciálu v něm musí být malý. Pokles potenciálu se tedy děje tedy jen u elektrod.

Při naprašování je anodou obvykle celý reaktor vyjma katody. Z bezpečnostních důvodů je uzemněn. Na katodě je napětí v řádu stovek voltů. U katody je velký vývoj potenciálu → urychluje ionty z plazmatu.



Obrázek 8.6: Typický průběh potenciálu v depozičním reaktoru. a) sheath v blízkosti katody, b) kladný potenciál plazmatu, který balancuje kvazineutralitu (elektrony jsou pohyblivější, jejich ztrátu na anodu, která je zemněná je třeba brzdit), c) sheath u anody

Pro magnetronové naprašování je klíčové vědět, jaké velké množství elektronů a iontů lze vytahovat z plazmatu. Zcela jistě bude existovat určitý limit daný schopností plazmatu se přeskupovat a jeho koncentrací.

Bohm tuto otázku vyřešil ve 40. letech 20. století a zjistil (odvodil), že

$$j = 0,6n_e \sqrt{\frac{kT_e}{M}} j \left[ \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right] = 8,9 \cdot 10^{-11} n_e \sqrt{\frac{T_e [\text{eV}]}{W [\text{AMU}]}} \quad (8.11)$$

Příklad: chceme-li slušnou depoziční rychlost naprašování, je třeba, aby terčem o  $100 \text{ cm}^2$  (5,6 cm poloměr) tekla proud 1 A. otázkou je, jak husté plazma je třeba generovat?

$$j = 10 \text{ mA/cm}^2 T_e = 3 \text{ eVW} = 40(\text{argon})n_e = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad (8.12)$$

Takto velkou koncentraci elektronů není jednoduché zajistit, např. klasickým doutnavým výbojem. Jde to jen v podmínkách blízkých optimu zapálení a udržení výboje, to jest ale pro tlak stovky pascalů → nevhodný tlak pro naprašování → snížím tlak → mnoho sekundárních elektronů při své cestě a anodě nevyrobí dostatek e-I párů → zvýším napětí → zvětším množství sekundárních elektronů, ale vzhledem k maximu účinného průřezu pro energii  $\sim 100 \text{ eV}$  zase snížím pravděpodobnost srážky. Ve výsledku jsem si vůbec nepomohl. Tento požadavek tedy klasickým stejnosměrným výbojem za nízkého tlaku nelze zajistit.

Klasifikujme problém: Za nízkého tlaku, který je vhodný pro balistický transport rozprášených částic je střední volná dráha sekundárních elektronů velká.

Hledám řešení, které

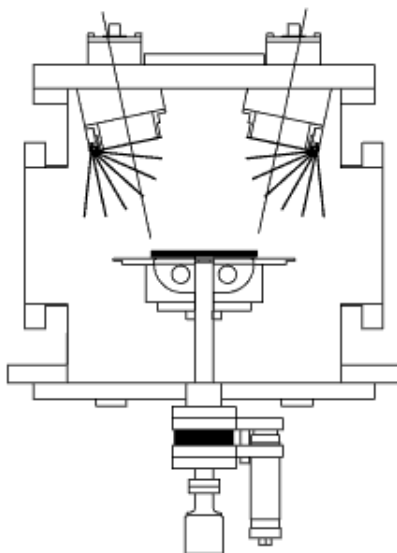
- bude fungovat za nízkého tlaku
- zajistí sekundárním elektronům lepší účinnost ionizace
- neovlivní ionty dopadající na katodu
- neovlivní rozprášené částice

Řešením je využít magnetické pole o vhodné konfiguraci, které bude fungovat jako past zachycující sekundární elektrony.

Lorentzova síla  $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ . Je-li  $B \perp v$ , částice je nucena obíhat po kružnici a obíhá tak kolem magnetické siločáry a její pravděpodobnost srážky zůstává stejná, avšak čas po který zůstane v plazmatu roste. Takto uvězněný elektron vytvoří za cestu mezi katodou a anodou více e-I párů.

$$r = \frac{mv}{eB} \quad \omega = \frac{eB}{m} \quad (8.13)$$

- 100 eV elektron, 100 gauss (0,01 T)  $\rightarrow r = 3 \text{ mm}$
- 100 eV  $\text{Ar}^+$ , 100 gauss  $\rightarrow r = 66 \text{ cm}$  (magnetické pole prakticky neovlivňuje dráhu iontů dopadajících na katodu)
- elektron v  $B = 5 \text{ gauss} \rightarrow f = 13,5 \text{ MHz}$
- elektron v  $B = 875 \text{ gauss} \rightarrow f = 2,45 \text{ GHz}$



Obrázek 8.7: Schéma zařízení pro magnetronové naprašování – dva terče jsou současně odprašováni na substrát.

### 8.4.2 Realizace v praxi:

#### 3 konfigurace

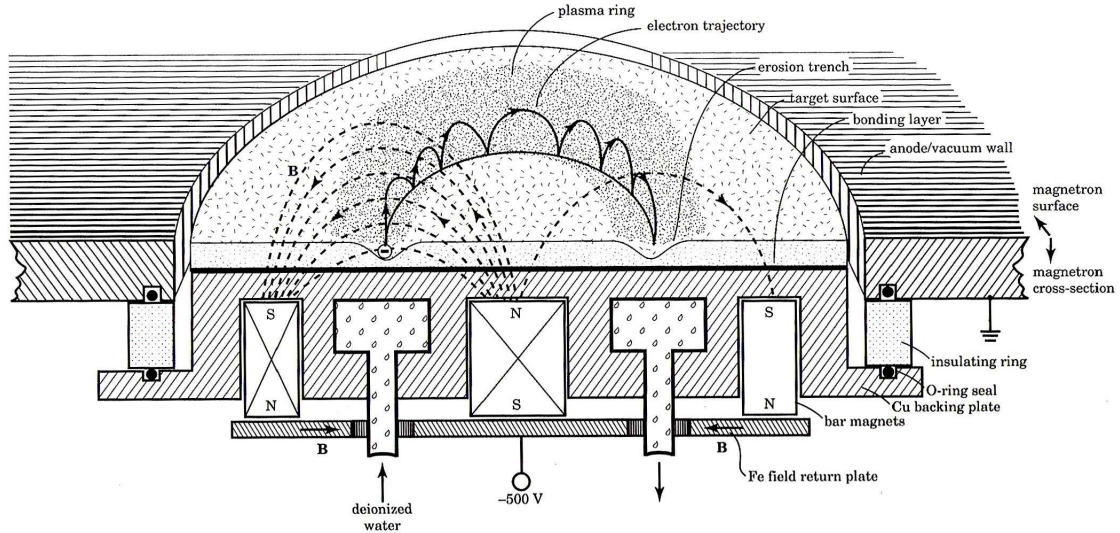
1. magnetické indukční čáry směřují od katody k anodě – dráha sekundárních elektronů je zakřivena. Efektivně se zvýší vzdálenost katoda – anoda
2. zařízení využívající  $E \times B$  drift. Nevýhodou je, že u těchto zařízení pozorujeme hromadění náboje na jedné straně zařízení, tedy takzvaný Hallův efekt. Řešení je udělat pomoci 4 cívek vhodně sfázovaných rotující magnetické pole.
3. magnetronová konfigurace. Smyčka, která pro dobře navržený magnetron zajistí, že elektrony se otočí nad katodou cca 10krát a i po opuštění oblasti sheathu se budou nacházet v magnetickém poli, což jejich uvěznění posílí. U magnetronu nejme limitováni na kruhové elektrody.

technické řešení magnetronové konfigurace (cca od roku 1970 zhruba stejné)

- DC, nebo RF výboj zhuštěný přítomností magnetického pole tak, že z něj lze vytahovat dostatečné množství  $\text{Ar}^+$  pro rozprašování katody
- elektrony jsou uvězněny  $\vec{E} \times \vec{B}$ ,  $\vec{B}$  polem
- ionty nejsou téměř vůbec ovlivněny

Schéma rovinného magnetronu

- lze kruhový, obdélníkový, lichoběžníkový, atd
- magnetické pole je pro kruhový magnetron vytvořené prstencem permanentního magnetu umístěným kolem centrálního magnetu. Centrální magnet a prstenec mají opačnou orientaci pólů
- zespodu plát materiálu (železo) s velkou permeabilitou, který stíní spodní část od účinků magnetického pole

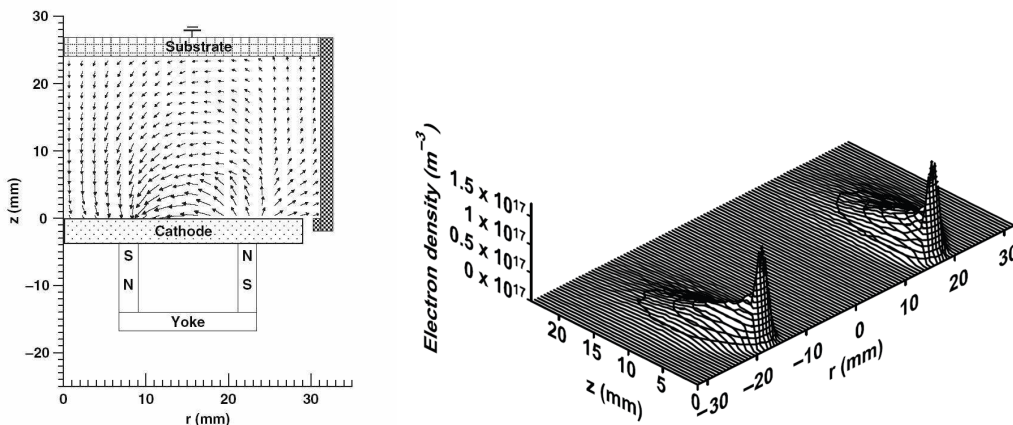


Obrázek 8.8: Schéma rovinného magnetronu

- lze místo permanentních magnetů použít i elektromagnety (výhody – lze pole měnit, nevýhody – hřeje, hrozí nebezpečí zkratu, hmotnost, objem)
- oblasti eroze se říká racetrack
- magnetronová konfigurace působí erozi jen někde, tedy materiál není rozprašován rovnoměrně podél terče. Navíc jak se materiál rozprašuje, mění se velikost magnetického pole, hustota plazmatu a tedy mírně i tok rozprášených částic. Nerovnoměrné rozprašování terče bývá řešeno rotací magnetů vhodného tvaru.

Vliv konfigurace magnetického pole na provoz magnetronu – konfigurace

- elektrony jsou uvězněny magnetickým polem, což umožňuje zvýšit  $n_e$  a snížit  $p$
- nevýhodou magnetické pasti je velmi malá hustota iontů u substrátu a tedy i nízký bombard rostoucí vrstvy ionty z plazmatu (kvazineutralita plazmatu). Pro otěruvzdorné a tvrdé vrstvy je třeba snížit vyváženost magnetického pole
- v mikroelektronice je tlak  $\sim 0,1$  Pa stále velký, je tedy třeba dbát na použití extrémě dobře vyváženého magnetického pole

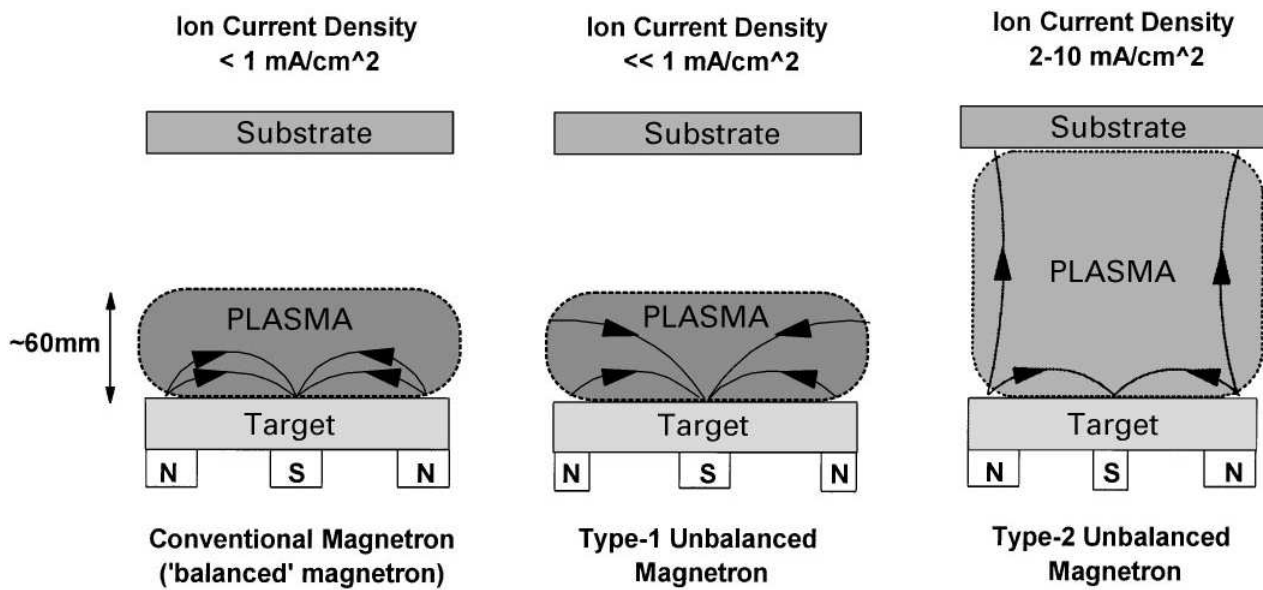


Obrázek 8.9: Typické vyvážené magnetické pole a prostorové rozložení hustoty plazmatu, kde je dobře partná oblast racetracku.

Silně vyvážené magnetické pole (nízkotlaké naprašování)

- vytvoření dalšího magnetického pole, které funguje jako přídatná bariera pohybu elektronů směrem k anodě
- u silně vyvážených konfigurací magnetického pole bývá tok iontů na substrát  $< 1$  mA/m<sup>2</sup>

Nevyvážené magnetické pole (zvýšení toku iontů na substrát)



Obrázek 8.10: Schéma základních typů magnetického pole.

- nevyvážená konfigurace magnetického pole vznikne posílením vnějších magnetů
- v této konfiguraci hustota toku iontů na substrát je typicky  $2-10 \text{ mA/m}^2$
- zvýším-li proud magnetronem, zvýší se tok iontů, ale poměr toku iontů ku neutrálním na substrát bude konstantní
- posílením vnitřního magnetu naopak snižuje bombardování vrstvy ionty, ale nezvyšujeme vyváženost magnetického pole

Při použití více terčů se využívá tzv. closed-field konfigurace magnetického pole pro zvýšení toku iontů a homogenizaci depozice. Ztráty elektronů a iontů na stěny jsou velmi nízké a substrát leží v oblasti relativně vysoké koncentrace iontů ( $3\times$  více, než u unbalanced magnetronu). Zvyšují-li vzdálenost terčů od substrátu, podíl toku iontu na substrát ku toku neutrálních částic se zvyšuje (neutrály se ztrácí rychleji).

## Kapitola 9

# Praktická cvičení v laboratoři

### 9.1 Depozice vrstev magnetronovým naprašováním

#### 9.1.1 Popis experimentální aparatury

Experiment bude probíhat s využitím průmyslového magnetronu Alcatel SCM 650. Pracovní komora má tvar válce o průměru 65 cm a výšce 35 cm. Obsahuje chlazený držák substrátu a čtyři vodou chlazené terče o průměru 200 mm. Čerpání komory zajišťuje turbomolekulární pumpa předčerpávaná rootsovou vývěvou. Při depozici může být čerpací rychlost snížena pomocí škrcení pumpy. Pracovní plyny jsou do komory přiváděny přes regulovatelné průtokoměry, celkový tlak je měřen baratronem.

Dále k zařízení přísluší tři kontrolní skříně. Skřín s jedním ss. generátorem o max. výkonu 3,5 kW a jedním vf. generátorem o max. výkonu 1,2 kW. Skřín se dvěma vf. generátory (jedním o výkonu max. 1,2 kW a jedním o max. výkonu 0,5 kW) a kontrolní skřín, která obsahuje řídicí prvky a výstupy měřících prvků zařízení. Vysokofrekvenční generátor o max. výkonu 500 W se používá pro přivádění výkonu na držák substrátu, ostatní generátory jsou připojeny k terčům.

Zařízení je napájeno střídavým o frekvenci 50 Hz a napětí 400 V. Chlazení je uzavřeným chladícím systémem vodou o teplotě 11-15 °C při tlaku 3 bary.

Alcatel SCM 650 je poloautomatický s řadou bezpečnostních jistění. Veškeré ovládání je vyvedeno na kontrolní panel. Terče jsou připevněny na podstavci, ve kterém je umístě vodou chlazený magnet o průměru 190 mm.

Mezi terčem a držákem substrátu se nachází 3/4 clona, která je otevřena pouze na 1/4 plochy, a tedy za statického režimu může být deponován materiál pouze z jednoho terče. Depozice může probíhat i v režimu rotace držáku substrátu, ve kterém držák substrátu rotuje rychlostí 30 otáček za minutu. V tomto režimu můžou být deponovány multivrstvy (vrstvy složené z několika vrstev z různých materiálů). Pokud používáme rotaci substrátu při depozici z jednoho terče, získáme tak za cenu nižší (v našem případě přibližně čtvrtinové) depoziční rychlosti homogennější vrstvy.

Napětí je na terč přiváděno přes přízpusobovací člen. Protože je obtížné vyrobit cívku s proměnnou indukčností, je v praxi volena konfigurace s pevnou indukčností a měnitelnou kapacitou. Napětí je možné také přivádět přímo na držák substrátu, které způsobí, že vzroste tok iontů na substrát a střední energie iontů.

#### 9.1.2 Dílčí úlohy laboratorního cvičení:

1. Vložení substrátu do komory a zapnutí čerpacího systému, zdokumentování experimentálního uspořádání do protokolu k praktiku (textem a fotografiemi)
2. Snížení čerpací rychlosti a připouštění argonu tak aby byl tlak v komoře 1 Pa - zdokumentování postupu a nalezené hodnoty do protokolu
3. Čištění terče - zdokumentování postupu a důvodů proč provádíme tento krok
4. Čištění substrátu - zdokumentování postupu a důvodů proč provádíme tento krok
5. Depozice vrstvy - zdokumentování postupu
6. ukončení depozice, vytažení vzorku

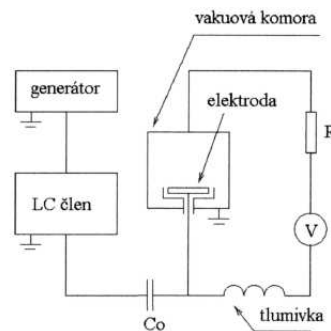
## 9.2 Depozice vrstev plazmochemickou metodou (PECVD)

### 9.2.1 Popis experimentální aparatury

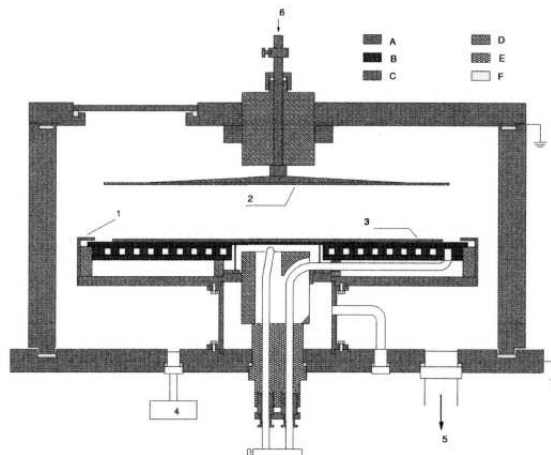
Pro depozici bude použit válcový reaktor planárního typu, se dvěma rovnoběžnými vnitřními elektrodami. Výboj je buzen vysokofrekvenčním generátorem pracujícím na frekvenci 13.56 MHz s maximálním výkonem 300 W. Výkon dodávaný do plazmatu je během depozice měřen wattmetrem generátoru. Vysokofrekvenční signál je ze zdroje veden přes přizpůsobovací LC člen a oddělovací kondenzátor C0. Stejnosměrného předpětí měří elektronika generátoru. Elektrické schéma je na obrázku 9.1. Horní elektroda reaktoru o průměru 38 cm je pohyblivá. Její vzdálenost od dolní elektrody je možné měnit v rozmezí 1.0 až 6.5 cm. V našem případě bude vždy použita maximální vzdálenost 6.5 cm. Elektroda je zemněná. Spodní buzená elektroda o průměru 40 cm je měděná a slouží zároveň jako nosič substrátu. Reakční komora je čerpána systémem turbomolekulární a rotační vývěvy. Mezní tlak dosažitelný v komoře je řádově 10<sup>-2</sup> Pa. Tlak byl měřen kapacitronem DM 22. Tlak během depozic se pohybuje od 1 Pa do 32 Pa. Průtoky užívaných plynů jsou řízeny elektronickými regulátory průtoku Hastings HFC. Páry HMDSO jsou získávány odpařováním kapalného organosilikonu ze skleněné baňky ponořené do vodní lázně termostatu. Průtok monomeru je regulován jehlovým ventilem a vypočítáván z nárůstu tlaku  $p$  za čas  $t$  po uzavření čerpacího otvoru. Výsledný průtok je dán vztahem

$$Q = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V}{p_{atm}}, \quad (9.1)$$

kde  $V$  je objem komory a  $p_{atm}$  je atmosférický tlak. Jestliže je tlak vyjádřen v Pa, objem v cm<sup>3</sup> a čas v minutách, pak je jednotkou průtoku standardní kubický centimetr sccm. Plynů jsou směřovány a promíchávány mimo reaktor ve směšovači a do reakční komory jsou vedeny přes otvory horní elektrody. Otvory jsou v elektrodě rozloženy středově symetricky v kruhu o průměru 18 cm. Celé experimentální uspořádání je na obrázku 9.2.



Obrázek 9.1: Schéma zapojení depoziční aparatury



Obrázek 9.2: Depoziční aparatura. A - ocel, B - měď, C - mosaz, D - teflon, E - flexon, F - těsnění. 1 - stínění, 2 - horní elektroda se sprchovou hlavou, 3 - spodní elektroda - držák substrátu, 4 - kapacitron, 5 - čerpání, 6 - přívod plynů.

### 9.2.2 Dílčí úlohy laboratorního cvičení

1. zapnutí čerpacího systému, porozumnění funkci ventilů (čerpání přes odbočku a vymrazovačku nebo přímo vakuovou linií) - zdokumentování experimentálního uspořádání do protokolu k praktiku (textem a fotografiemi)
2. stanovení nulové hodnoty kapacitronu - zdokumentování postupu a nalezené hodnoty do protokolu
3. stanovení natékání do aparatury - zdokumentování postupu a nalezené hodnoty do protokolu
4. nastavení průtoku kyslíku pomocí elektronického průtokoměru - zjištění tlaku v aparatuře pro několik různých hodnot průtoku (5 až 45 sccm)
5. nastavení průtoku par hexametyldisiloxanu přes jehlový ventil (průtok přibližně 4sccm) - zdokumentování postupu do protokolu zaznamenání tlaku
6. připravení 10% směsi hexametyldisiloxanu v kyslíku - zdokumentování postupu
7. zapálení vř. výboje, manuální přizpůsobení výboje, testování různých výkonů (50 až 250 W) - zaznamenání samopředpětí pro různé výkony
8. ukončení depozice, vytažení vzorku