

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD

**Monte Carlo simulace napouštění reaktivního  
plynu pro reaktivní magnetronové naprašování  
vrstev**

Bc. Michal Šula

diplomová práce

Školitel: Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

katedra fyziky

Plzeň 2016

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

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

V Plzni dne 30.5.2016

Rád bych poděkovat za skvělou spolupráci svému vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D, a Mgr. Andree Pajdarové, Ph.D která mi během seznámení se s FORTRANem poskytla nejednu cennou radu.

## **Anotace**

Předkládaná diplomová práce se zabývá, v úvodu, shrnutím současného stavu technologie reaktivního magnetronového naprašování. Stručně prochází historický vývoj, moderní poznatky a problémy naprašovacího procesu. V další části práce je popsán přístup k numerické simulaci transportu reaktivního plynu uvnitř vakuové komory pomocí Monte Carlo metod. Následně je popsán návrh algoritmu numerické simulace transportu částic a příslušný užitý matematický model, při uvažování pouze kinetických interakcí reakčního plynu, a zanedbání vlivu přítomnosti plazmatu během naprašovacího procesu. Na konci práce jsou prezentovány výsledky simulací a diskuze, rozebírající vliv tlaku, velikosti průtoku a vzdálenosti výpusti napouštěcího zařízení reaktivního plynu na prostorové rozložení hustoty reaktivního plynu a rozložení dopadů na substrát a terč ve stacionárním stavu.

## **Klíčová slova**

Reaktivní magnetronové naprašování, Monte Carlo metoda, numerická simulace transportu za nízkého tlaku

## **Abstract**

The presented diploma thesis, at the beginning, focuses on the theory reactive magnetron sputtering. It briefly discusses historical development, modern trends and possible issues with the application of the technology. In the next part, it describes a model using Monte Carlo methods for numerical simulation of the problem of reactive gas transport inside a vacuum chamber. The model assumes only kinetic interactions between the inert gas and the reactive gas in the vacuum chamber, and omits effects of plasma discharge induced in the chamber. In the next part, an algorithm, used for the gas transport simulation, is discussed and presented. In the final chapter, results from the numerical simulations are presented, and influence of gas pressure, flow rate of the reactive gas and the distance of the reactive gas inlet from the target are discussed.

## **Key words**

Reactive magnetron sputtering, Monte Carlo method, numerical simulation of reactive gas transport in a vacuum chamber

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Současný stav problematiky</b>	<b>2</b>
2.1	Reaktivní magnetronové naprašování . . . . .	2
2.1.1	Historický vývoj magnetronového naprašování . . . . .	2
2.1.2	Reaktivní magnetronové naprašování . . . . .	3
2.1.3	Problémy a omezení reaktivního magnetronového naprašování . . . . .	5
2.1.4	Pulzní naprašování . . . . .	7
2.1.5	Duální magnetron . . . . .	8
2.2	Programovací jazyk Fortran a metody Monte Carlo . . . . .	10
2.2.1	Fortran . . . . .	10
2.2.2	Metody Monte Carlo . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Cíle diplomové práce</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>Návrh programu</b>	<b>18</b>
4.1	Definice a předpoklady úlohy . . . . .	18
4.2	Algoritmus programu . . . . .	22
4.3	Detaily matematického modelu . . . . .	25
4.3.1	Výpočet času do srážky . . . . .	25
4.3.2	Srážka atomu Ar a molekuly O <sub>2</sub> . . . . .	28
4.3.3	Interakce s povrchy . . . . .	31

## OBSAH

---

4.4	Vstupy a výstupy programu . . . . .	32
4.4.1	Vstupy . . . . .	32
4.4.2	Výstupy . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	<b>36</b>
5.1	Parametry výpočtů . . . . .	36
5.2	Vliv otočení výpustí reaktivního plynu . . . . .	38
5.3	Vliv tlaku pracovního plynu . . . . .	42
5.3.1	Vliv vzdálenosti napouštěcí trubičky od terče . . . . .	49
5.3.2	Vliv velikosti průtoku reaktivního plynu . . . . .	49
5.4	Vliv koeficientu ulpění molekul reaktivního plynu . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>Citace a užití materiály</b>	<b>60</b>

# 1 Úvod

Depozice založená na plazmovém odpařování („Plasma Vapour Deposition“, PVD) našla za dobu své existence široké využití v průmyslu. Stala se běžně užívaným postupem pro pokrývání materiálů tenkými vrstvami. Příklady takových tenkých vrstev jsou vrstvy odolné vůči korozi, s nízkou drsností, vysokou tvrdostí či se specifickými optickými nebo elektrickými vlastnostmi.

Ač se jedná ekonomicky a vědecky významnou a zajímavou technologii, jednotlivé experimenty mohou být časově a finančně náročné. Díky dnes již běžnému užívání numerických simulací pro odhadování potenciálních výsledků experimentace existuje i v této disciplíně zájem odklánět co největší množství úkonů do této roviny.

O výsledku depozičního procesu rozhodují podmínky, za kterých je depozice prováděna. Je tedy důležité znát přesně, jak na výsledek působí tlak inertního pracovního plynu, tak i přípouštěného reaktivního plynu, jak se na výsledku projeví místo uvnitř vakuové komory kde je reaktivní plyn napouštěn, či s jakou rychlostí je reaktivní plyn do komory čerpán. Pro správné pochopení významu jednotlivých parametrů je zapotřebí provést značné množství experimentů. Je tedy výhodné co největší počet těchto pokusů provádět pomocí numerické simulace.

Smyslem této práce je tak vytvořit matematický model, využívající Monte Carlo metodiky, pro daný problém simulace transportu reakčního plynu uvnitř vakuové komory během depozičního procesu. Tento model bude poté implementován jako počítačový algoritmus, a přispět tak k lepšímu poznání depozičního procesu.



## 2 Současný stav problematiky

Tato kapitola je obsahově a tematicky rozdělena na dvě části. V první části je rozebrán současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování, je krátce popsáno zařízení pro přípravu vrstev touto metodou a popsány významné vlastnosti pulzního magnetronového naprašování.

V druhé části je stručně popsán užitý přístup pro sestavení počítačového simulačního modelu metodou Monte Carlo. Jsou uvedeny základní vlastnosti MC přístupu k částicovým výpočtům.

### 2.1 Reaktivní magnetronové naprašování

#### 2.1.1 Historický vývoj magnetronového naprašování

Magnetronové naprašování je dnes považováno za běžně užívaný proces depozice tenkých vrstev na substrát. Princip odprašování materiálu z terče vlivem dopadu částic s vysokou energií je znám již od poloviny devatenáctého století, ovšem v té době teorie značně předbíhala technické možnosti doby, především z hlediska udržování nízkého tlaku uvnitř komory. V průběhu 50. a 60. let dvacátého století se vakuová technika dostala do stadia, kdy aparatury začaly umožňovat dosažení dostatečně nízkých tlaků pro praktické použití.

Základní myšlenka naprašování spočívá v zapálení doutnavého výboje mezi substrátem a terčem (katodou) za sníženého tlaku v pracovní komoře. Ten je zdrojem ionizovaných částic, které následně bombardují terč a odprašují z něj materiál. Problém v takovéto sestavě spočívá v nutnosti použít vysoké napětí (v řádu kilovolt), a zejména vysoký tlak pracovního plynu (řádově stovky Pa), tak aby docházelo k

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

dostatečné míře následné ionizaci pracovního plynu uvolněnými sekundárními elektrony a díky tomu se udržel výboj. Vysoký tlak ale zároveň vede většímu k rozptylu rozprášených atomů a snižuje tak účinnost přenosu atomů z terče na substrát. Penning [6] navrhl použití magnetronu, tedy katody s magnetickým polem. Magnetron, uspořádaný tak aby jím tvořené magnetické pole navádělo elektrony podél povrchu terče, značně zvýšil efektivitu ionizace v prostoru nad terčem.

Následující vývoj vedl ke vzniku konvenčních magnetronových aparatur v 70. letech, užívajících jeden magnetron až k vícemagnetronovým soustavám v 90. letech, které zaznamenaly průlom v průmyslové aplikaci naprašovacího procesu. Dalším významným milníkem je zavedení tzv. Pulsed Magnetron Sputtering (PMS), procesu, ve kterém při užití speciálního zdroje dochází k rychlému pulzování napětí na magnetronu. Tento přístup řeší některé problémy, které jsou významné např. u naprašování dielektrických vrstev nebo reaktivního naprašování oxidů. [8]

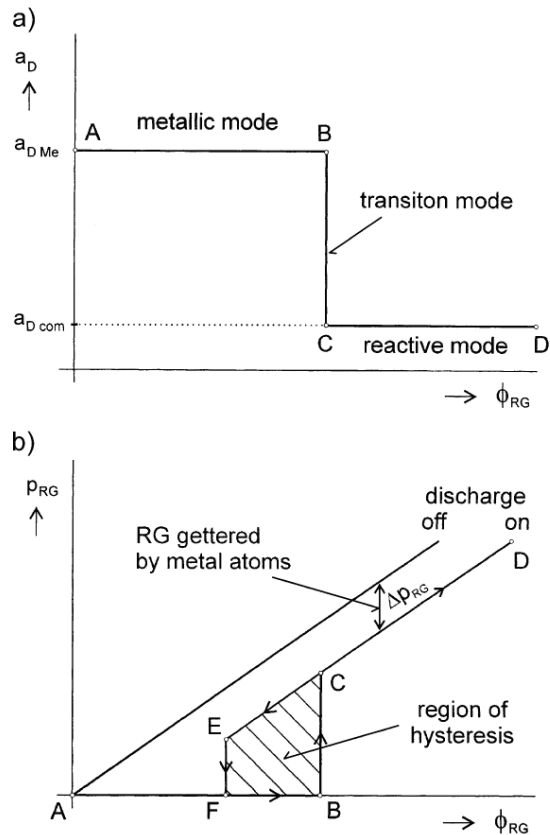
### 2.1.2 Reaktivní magnetronové naprašování

Mezi významné segmenty technologie magnetronového naprašování patří, přibližně od 80.let minulého století, naprašování reaktivní. Význam reaktivního magnetronového naprašování spočívá v naprašování sloučeninových vrstev, například nitridů, oxidů, karbidů či jejich kombinací. [8; 16].

Reaktivní naprašování může probíhat ve třech základních módech, v závislosti na použitém množství reaktivního plynu: metalickém, přechodném a reaktivním (compound). Pro naprašování v reaktivním módu je charakteristická nízká rychlost depozice sloučeninových vrstev  $a_{DCom}$  v porovnání s rychlostí depozice kovových nebo slitinových vrstev  $a_{DMe}$ . Poměr  $a_{DMe}/a_{DCom}$  je nižší při depozici nitridů(3–4), ale pro oxidy dosahuje vysokých hodnot(10–15).

Pokles  $a_D$  v reaktivním módu je způsoben reakcí reaktivního plynu (RG) s povrchem odprašovaného terče a následné přeměně ve sloučeninu, např. Ti na TiN nebo TiO<sub>2</sub>. V důsledku toto způsobí snížení rozprašovacího výtěžku (sputtering yield)  $\gamma_{Me} > \gamma_{Com}$ , resp.  $\gamma_{Ti} > \gamma_{TiN}$ . Dále, v závislosti např. na použitém materiálu a s

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY



Obrázek 2.1: a) schéma průběhu depoziční rychlosti  $a_D$  jako funkce průtoku reaktivního plynu  $\Phi_{RG}$ , b) schéma průběhu parciálního tlaku reaktivního plynu  $p_{RG}$  jako průtoku RG  $\Phi_{RG}$ , [16]

tím se pojícími parametry (např. koeficient sekundární emise), může dojít ke snížení výbojového napětí  $U_D$ . Při změně průtoku reaktivního plynu je obvykle pozorováno hysteretzní chování procesu (viz. obr. 2.1).

Míra poklesu  $a_D$  závisí významně na materiálových vlastnostech materiálu terče, a na použitém reaktivním plynu. Pokud je výsledná sloučenina elektrický izolátor, dochází navíc ke dvěma dalším negativním jevům. Neodprašované plochy na terči (významné především pro planární magnetrony) se pokrývají dielektrickou vrstvou, na kterých se hromadí náboj. Při nahromadění dostatečně velkého náboje může dojít ke vzniku mikrovýbojů (oblouků), které mohou negativně ovlivnit kvalitu vrstvy. Obdobně, anoda sestavy se pokrývá dielektrickou vrstvou (problém mizející anody).

### 2.1.3 Problémy a omezení reaktivního magnetronového naprašování

#### Hystereze

Při reaktivním naprašování lze pozorovat hysterezní jev (viz. obr. 1). Jeho vznik lze vysvětlit především snížením rozprašovací rychlosti na terči pokrytém sloučeninou. To způsobí snížení spotřeby reaktivního plynu na stěnách komory, což má za následek zvýšení parciálního tlaku reaktivního plynu v komoře a pokrývání stěn komory sloučeninou. Druhý jev způsobí snížení spotřeby reakčního plynu na stěnách komory, a z toho vyplývající změny parciálního tlaku reakčního plynu.

Hystereze je přítomna pouze při zapnutém výboji. V metalickém módu odpovídajícímu  $\Phi_{RG}$  v rozmezí bodů A-B je reaktivní plyn plně spotřebováván reakcí na stěnách komory a na povrchu terče. V bodě B dojde k plnému vyrovnání rychlosti spotřeby a rychlosti přítoku plynu do komory. Zvýšení rychlosti přítoku plynu do komory mezi body C-D způsobí zvýšení parciálního tlaku  $p_{RG}$ , následně otrávení terče a snížení rychlosti depozice  $a_D$ . Další zvyšování  $\Phi_{RG}$  vede k lineárnímu zvýšení tlaku, přičemž  $a_D$  se dále nemění. Při snížení tlaku  $p_{RG}$  v rozmezí bodů D-E je přestup do metalického módu částečně zpomalen v rozmezí C-E. Toto zpomalení je způsobeno vrstvou materiálu na povrchu terče, které ještě nebyl odprašený vlivem nízké rozprašovací rychlosti. Rozprašené atomy dopadají na stěny, ale nestíhají navazovat (getterovat) velké množství reaktivního plynu. [16]

Hystereze je negativním jevem. Brání vzniku  $MeRG_x$  filmů se stochiometrií  $x$  odpovídající  $p_{RG}$  v intervalu B-C. Dále působí nestabilní naprašování při  $\Phi_{RG}$  v blízkosti přechodu B-C. Maniv et. al [13] navrhl umístit mezi terč a substrát mřížku, přičemž výpust pro argon byla na straně terče a výpust pro RG na straně substrátu. Tato modifikace ovšem přinesla tři problémy: mřížku je třeba často čistit, brání průchodu kovů k substrátu a snížení míry bombardování rostoucího filmu plazmatem pokud je mřížka uzemněna. Přístup s mřížkou je ovšem nepoužitelný pro průmyslové využití, kde je třeba jednoduchého systému bez překážek. Je tedy třeba hysterezi

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

jako takovou eliminovat, nebo zajistit stabilní naprašování v přechodovém módu.

Jedním z možných řešení kontroly hystereze je použití vysokorychlostních čerpacích systémů. Podmínku pro eliminaci hysterezního jevu lze odvodit z rovnovážného stavu mezi množstvím reaktivního plynu vázaného na odprašovaný materiál a množstvím odčerpávaného reaktivního plynu z komory [7]

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

kde  $S_{\text{RG}}$  je čerpací rychlost reakčního plynu vývěvou,  ${}^S \Phi_{\text{RG}}$  je tok reakčního plynu spotřebovaný reakcí s rozprašenými atomy na terč. Za podmínky

$$S_{\text{RG}} > S_c = \max\left(\frac{\partial \Phi_{\text{RG}}}{\partial p_{\text{RG}}}\right) \quad (2.2)$$

kde  $S_c$  je kritická čerpací rychlost systému, je systém stabilní.

### Přechod z metalického do reaktivního módu naprašování

Pro podmínku  $S_{\text{RG}} > S_c$  je možné stabilně naprašovat sloučeninové vrstvy. Ve velkém množství systémů tato podmínka ovšem není splněna, především v systémech pro průmyslovou výrobu, nastává v nich tedy hystereze. V těchto systémech lze pozorovat skok mezi body B – C, v závislosti na hodnotě  $p_{\text{RG}}$ . V tomto rozmezí nelze naprašovat sloučeninové filmy při konstantní hodnotě parciálního tlaku reakčního plynu.

Experimenty ovšem prokázaly, že pro tyto 'zakázané' hodnoty  $p_{\text{RG}}$  odpovídají filmy s  $x=1$  a podstechiometrické filmy s  $x<1$ . Dále bylo zjištěno, že stechiometrické filmy s  $x=1$  jsou v této oblasti deponovány se značně vyšší rychlostí depozice  $a_{\text{D}}$ . Existuje tedy zájem, vyvinout systémy, které umožňují stabilní nanášení vrstev za těchto podmínek.

Skok mezi B-C je velmi ostrý. Je ovšem možné operovat v přechodovém módu, pokud je systém schopný kontrolovat jak  $p_{\text{RG}}$ , tak  $\Phi_{\text{RG}}$ . Tohoto je možno docílit například následujícími způsoby: aktivním řízením  $\Phi_{\text{RG}}$  se zpětnou vazbou získanou

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

pomocí Plasma Emission Monitoring (PEM), nebo variací  $\Phi_{Ar}$  ve velmi jemných krocích.[16]

### **Arcing a problém mizející anody**

Během naprašování dielektrických sloučenin se na povrchu terče, mimo hlavní oblast bombardování ionty, vytváří vrstva sloučeniny, která má nižší rozprašovací koeficient a může se elektricky nabíjet a následně umožnit vznik mikrooblouků na jejím povrchu. Oba tyto jevy jsou značně nežádoucí. Mikrooblouky způsobují vystřelení kapiček materiálu terče. To může způsobit vystřelení kapiček sloučeniny. Toto může negativně ovlivnit stechiometrii nanášeného filmu či vytvořit defekty v připravované vrstvě a ovlivnit její morfologii. Tento jev je silně nežádoucí zejména u optických a korozi odolných vrstev [8]. Zároveň mohou kapičky působit jako kondenzační jádra a způsobit nechtěnou kondenzaci materiálu.

Potlačení nebo odstranění těchto jevů lze řešit dvěma přístupy. Zamezit vzniku dielektrických vrstev, popř. terč od nich nějak očišťovat. Pokud už dojde k nahromadění náboje na dielektrické vrstvě, umožnit kontrolovanou disipaci náboje.

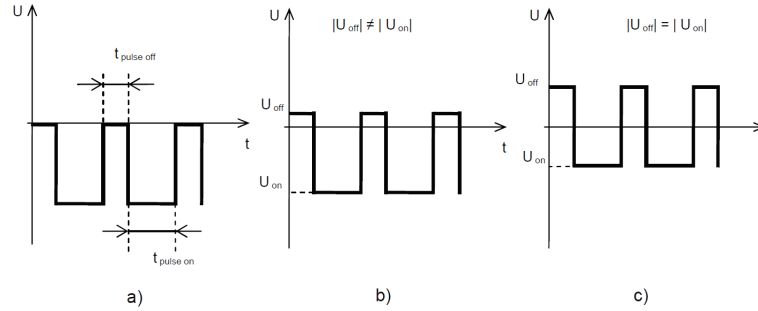
Vhodným řešením pro neutralizaci náboje je použití duálního magnetronu, kdy jsou v systému umístěny dva magnetrony, mezi kterými dochází k periodické výměně polarit napětí. Pokud je  $U_D$  záporné, je terč odprašován. Pokud je  $U_D$  kladné, vlivem bombardování elektrony je dielektrická vrstva vybíjena. Vznik mikrooblouků může být eliminován, pokud je dielektrická vrstva vybita před tím, než náboj dosáhne kritické hodnoty.

### **2.1.4 Pulzní naprašování**

Pulzní naprašování se jeví jako vhodné pro potlačení problémů spojených s naprašováním dielektrických vrstev. Během pulzního naprašování se používá zdroj stejnosměrného napětí (DC), přičemž průběh napětí dávaného zdrojem je upraven do obdélníkových pulzů.

V intervalu zapnutého pulzu (pulse-on) je na terč přivedeno záporné napětí

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY



Obrázek 2.2: Schéma průběhu napětí během obdélníkových pulzů při pulzním naprašování: a) unipolární, b) bipolární asymetrické ( $U_{\text{pulse-on}} > U_{\text{pulse-off}}$ ), c) bipolární symetrické ( $U_{\text{pulse-on}} = U_{\text{pulse-off}}$ )

$U_{\text{pulse-on}}$  a materiál terče je odprašován. Délka trvání zapnutého pulzu je dána tak, aby se na dielektriku nestačilo nahromadit množství náboje vyšší, než je kritická hodnota a nedošlo k vytvoření mikrooblouku. V režimu intervalu vypnutého pulzu (pulse-off) je napětí na terči buď úplně vypnuto ( $= 0 \text{ V}$ , unipolární mód), nebo je naopak na terč přivedeno kladné napětí ( $> 0 \text{ V}$ , bipolární módy), většinou kolem  $10 \text{ V}$ . V módu vypnutého pulzu je tak zabráněno dalšímu hromadění náboje na dielektriku, a ten je neutralizován dopadem elektronů z plazmatu. V závislosti na frekvenci zdroje  $f$  lze formulovat podmínku na zabránění vzniku oblouků při kritické frekvenci  $f_{cr}$

$$f_{cr} = \frac{J_i}{\epsilon_i \epsilon_0 E_B} \quad (2.3)$$

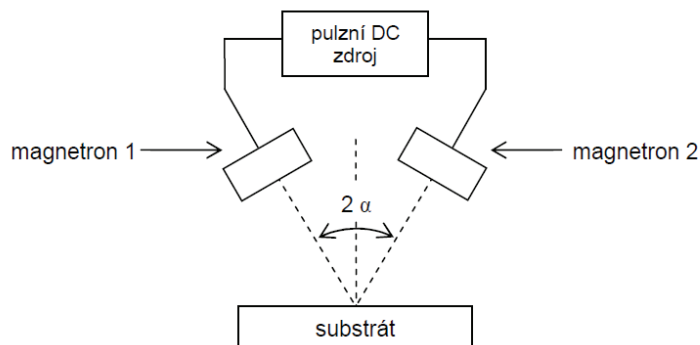
kde  $E_B$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_0$ ,  $J_i$  jsou dielektrická pevnost nevodivé vrstvy na terči, relativní permitivita vrstvy, permitivita vakua a proudová hustota na terči během pulzu (pulse-on) [16].

### 2.1.5 Duální magnetron

Jak bylo zmíněno výše, duální magnetron je jedno z perspektivních zařízení a úspěšně se používá např. při depozici nanokompozitů, oxidových a vícefázových vrstev. Mezi hlavní výhody patří potlačení efektu mizející anody, zvýšení rychlosti depozice a

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---



Obrázek 2.3: Schéma zapojení duálního magnetronu

možnost lepší kontroly nad složením deponované vrstvy.

V depoziční komoře jsou umístěny dva magnetrony, natočené ke společnému substrátu. V 'pulse on' módu magnetronu 1 se pulzním zdrojem na magnetron 1 přivádí záporné napětí, a na magnetron 2 buď nulové nebo kladné napětí. Terč na magnetronu 1 je rozprašován, magnetron 2 slouží jako anoda. Po skončení pulzu na prvním magnetronu se role a polarity magnetronů prohodí, magnetron 1 je anoda a terč na magnetronu 2 je odprašován. Jelikož se tento stav neustále střídá po celou dobu naprašovacího procesu, dochází k odprašování materiálu z obou magnetronů, čímž zároveň dochází k čištění obou magnetronů. Efektivně tak jde odstranit jev mizející anody, jelikož dielektrická vrstva je během záporného pulzu z magnetronu odprášena.

V případě použití terčů z různých materiálů lze deponovat kompozitní vrstvy. Individuálním nastavením na jednotlivých magnetronech lze kontrolovat růst kompozitní vrstvy na substrátu, a ovlivňovat její složení. Je možné tak nanášet např. dvoufázové krystalické systémy. Pokud jsou oba terče ze stejného materiálu, rychlost depozice navíc vzroste oproti systému s pouze jedním magnetronem.



### 2.2 Programovací jazyk Fortran a metody Monte Carlo

Tato sekce stručně popíše vlastnosti a užití programovacího jazyka Fortran, který byl zvolen pro vytvoření simulačního programu pro napouštění plynu do vakuové komory. Dále budou stručně rozebrány principy Monte Carlo metodiky.

#### 2.2.1 Fortran

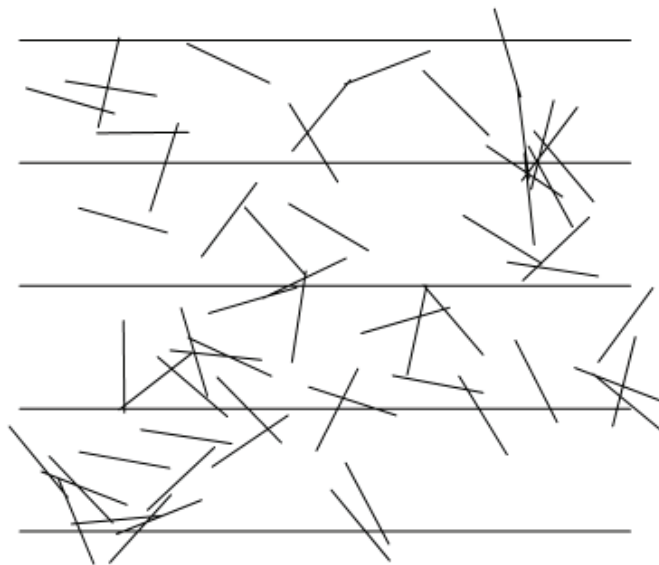
Jméno Fortran vzniklo jako zkrácenina 'Formula-Translation'. Kompilátor s tímto jménem byl v roce 1957 vydán firmou IBM pro užití v počítačích v matematických a vědeckých výpočtech. Od svého vydání prošel Fortran několika významnými revizemi, především verze Fortran77, Fortran90 a Fortran2003, přičemž poslední revize vyšla v roce 2008 jako Fortran2008. V průběhu let se postupně přidávaly rozšíření, nové funkce a postupně odprošťování od svých základů jazyka psaného na děrných štítcích. V současné době se jedná o moderní a rychlý jazyk, podporující jak procedurální tak objektivě orientované programování [15].

#### 2.2.2 Metody Monte Carlo

Monte Carlo metody jsou široký soubor matematických algoritmů, založených na náhodném vzorkování pravděpodobnostních jevů daného systému. MC přístup umožňuje, při znalosti pravidel systému na mikroskopické úrovni simulovat chování a časový vývoj tohoto systému na makroskopické úrovni. Jedná se o sérii výpočtů (pokusů) obsahující určitou míru náhodnosti. Při dostatečném počtu opakování těchto pokusů dostáváme statistický soubor výsledků, který nám dává informaci o makroskopickém chování systému. [1].

#### Historie metod Monte Carlo

Jako první aplikaci myšlenky použití vzorkování náhodného jevu se považuje tzv. Buffonova jehla. Hrabě Buffon navrhl pokus, kdy se papír s rovnoběžnými linkami



Obrázek 2.4: Simulace Buffonova pokusu s 50 jehlami [1]

vzdálenými od sebe  $d$  opakovaně házela jehla o délce  $L$ , za podmínky  $d > L$ . Pravděpodobnost, že jehla dopadne tak, že protne linku je

$$p = \frac{2L}{\pi d}. \quad (2.4)$$

Později, Laplace navrhl, že lze tímto způsobem vypočítat hodnotu konstanty  $\pi$ , ač se jednalo o poněkud zdlouhavý proces[1]. První moderní užití metod Monte Carlo spadá do čtyřicátých let minulého století, kdy John von Neumann a Stanislaw Ulam využili MC přístup pro výpočty ve výzkumu jaderných zbraní, který probíhal v Los Alamos. Zde také tento přístup dostal své jméno, na počest Ulamova strýce který si s oblibou půjčoval peníze od příbuzných a následně je obratem prohrál, neboli „just had to go to Monte Carlo“.

Von Neumann myšlenku statistického přístupu k problémům, se kterými se tamní výzkum setkal, vyjádřil v dopise Robertu Richtmeyerovi. Na počátku je koule štěpného materiálu. Dále uvažujme množství neutronů v nějaké počáteční distribuci prostorem a rychlostmi. Cílem je sledovat vývoj velkého množství individuálních řetězových reakcí neutronů, s uvažováním rozptylových, absorpčních, fúzních a únikových jevů.

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

V každém kroku je nutné udělat soubor rozhodnutí, založených na statistických pravděpodobnostech systému vzhledem k jeho fyzikálním a geometrickým vlastnostem. K prvním dvěma rozhodnutím dojde v  $t = 0$ , kdy je danému neutronu přidělena určitá rychlost a určitá pozice v prostoru. Dalším rozhodnutím je pozice ve které dojde k další srážce a vlastnosti této srážky. Pokud při této srážce dojde ke štěpení, musí dojít k rozhodnutí, kolik neutronů bude štěpnou reakcí uvolněno, přičemž pro každý z uvolněných neutronů musí být určeny hodnoty rychlosti a pozic, stejným způsobem jako pro neutron na začátku procesu. Pokud při kolizi nedojde ke štěpné reakci, ale k odrazu, neutron má po odrazu upravenou hybnost podle příslušných statistických funkcí pro odraz. Pokud neutron přejde do nového prostředí, je nutné upravit vlastnosti daných statistických funkcí tak, aby správně popisovaly chování neutronu uvnitř nového média. Tímto způsobem je možné vytvořit časový vývoj života neutronu, přičemž tento postup je postupně aplikován na všechny neutrony v souboru, dokud není možné si utvořit statistický pohled na daný systém [14].

Tuto filozofii přístupu k simulaci systému částic lze dobře aplikovat i mimo jadernou fyziku. Díky úspěchu, který s tímto řešením Ulam a von Neumann přinesli, byla metoda s tím, jak se rozvíjely možnosti počítačů (a společně s tím i ostatními numerické přístupy) postupně rozšiřována do dalších vědních disciplín. Monte Carlo metody je možné použít prakticky v jakékoliv aplikaci využívající pravděpodobnostní interpretaci. V dnešní době je tak možné Monte Carlo přístupy najít v matematice, fyzice, biologii, umělé inteligenci či počítačové grafice.

### **Generování pseudonáhodných čísel**

Součástí každého Monte Carlo výpočtu, díky jejich statistické povaze, je určitý náhodný prvek, který je jakýmsi „srdcem“ celého procesu. Využití náhodných hodnot je právě to, co imituje stochastickou povahu skutečných „náhodných“ procesů probíhajících v reálné přírodě. Implementace Monte Carlo metod tedy položila důležitou otázku: jak spolehlivě generovat náhodná čísla?

Je třeba si uvědomit úskalí „pravého“ generátoru náhodných čísel, a z toho

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

plynoucích důvodů používání tzv. generátorů pseudonáhodných čísel. Je možné náhodná čísla určovat například z šumu uvnitř vhodného elektrického obvodu, nebo z rozpadu radioaktivních prvků. Potíž s takovými aplikacemi je dvojitá. Je nepraktické taková zařízení propojit s počítačem. Alternativou je uchovávat velká pole takto vygenerovaných čísel, a je pravdou že se dříve vydávaly sborníky náhodných čísel, ale i tak se jedná o nepraktické řešení pro užití v počítačových výpočtech. Nejdůležitějším negativem takového přístupu je ovšem opakovatelnost a reprodukovatelnost výpočtů. Zdrojový kód je psán člověkem, a i nejzkušenější programátor se může dopustit chyby v syntaxi kódu. Po dokončení programu tedy přichází na řadu testování a odhalení možných chyb, a je tak nutné být schopen výpočet zopakovat a sledovat sekvenci kroků které vedly do bodu kde dochází k chybě v programu. Dalším významným faktorem je samotné množství nezbytných náhodných hodnot během jednoho Monte Carlo výpočtu, běžně zasahující do desítek milionů. Je mnohem snazší vygenerovat toto množství dle potřeby, než uchovávat tabulku náhodných čísel takovýchto rozměrů.

Generátor pseudonáhodných čísel je algoritmus, jehož výstupem je množina čísel s vlastnostmi podobnými množině náhodných čísel. Výstupní pseudonáhodná sekvence závisí na určitém počátečním nastavení algoritmu, zvaném „seed“, a tudíž není skutečně náhodná. Seed jako takový může obsahovat skutečně náhodné veličiny, a lze tak zabránit reprodukci stejných množin pseudonáhodných čísel, což je významný jev především v kryptografické aplikaci.

Další významnou vlastností generátoru je jeho periodičita, tedy maximální délka množiny vygenerovaných pseudonáhodných čísel bez opakování. Pokud počet vnitřních stavů generátoru je  $n$  bitů, potom délka periody tohoto generátoru nemůže být delší než  $2^n$  výsledků.

Mezi nejběžnější generátory pseudonáhodných čísel patří lineární kongruentní generátor(LCRNG). Je založen na rekurentním vzorci

$$X_{n+1} = (aX_n + c) \pmod{m}, \quad (2.5)$$

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

přičemž pro počítač s 32-bitovou architekturou, podporující dvojkový doplněk, ho lze zapsat jako

$$X_{n+1} = \text{mod}(aX_n + c, 2^{32}). \quad (2.6)$$

$a$  je zde tzv. „magické číslo“, a  $c$  liché číslo. Takto popsany generátor generuje 32 bitů dlouhý string náhodných bitů  $X_{n+1}$  z předchozího výpočtu  $X_n$ . Po součtu nebo násobení, bity vyššího řádu než 32 jsou ztraceny, a bývající bity jsou smíchány do pseudonáhodného stavu. Všechny operace uvažují  $X_{n+1}$ ,  $X_n$ ,  $a$  a  $c$  jako 32-bitová celá čísla.

„Magická“ konstanta  $a$  je určena experimentálně z předchozího výzkumu. Mezi doporučené hodnoty patří  $a = 663608941$  a  $a = 69069$ .

Pokud je  $c$  liché číslo, délka cyklu generátoru je  $2^{32}$ , tedy přibližně 4 miliardy. Efektivně tak vzniká dostatečný rozsah náhodných celých čísel. Pokud je  $c = 0$ , LCRNG přechází na multiplikativní kongruentní generátor náhodných čísel (MCRNG), s délkou cyklu  $2^{30}$ , čili zhruba 1 miliarda. MCRNG je oproti LCRNG rychlejší, protože neopotřebuje operaci vyhledávání a součtu celých čísel. Seed,  $X_0$ , může být libovolné celé číslo pro LCRNG. Pro MCRNG je nutné použít liché celé číslo. Běžně se používá dostatečně velké liché číslo, nebo dostatečně velké prvočíslo.

Výstup algoritmu je běžně převáděn na reálná čísla rovnoměrně rozložená v intervalu  $(0, 1)$ . Tento převod se běžně provádí jako

$$r_n = 1/2 + X_n/2^{32}. \quad (2.7)$$

Je ovšem vhodné si uvědomit, že takovýto zápis dá rozsah  $0 \leq r_n < 1$ , vlivem asymetrického rozdělení celých čísel: v záporné části  $X_n$  je o jednu hodnotu víc než v kladné, a je třeba dle toho upravit implementaci generátoru náhodných čísel.

### **Použití Monte Carlo metod při simulaci naprašování tenkých vrstev**

V současné době se při simulacích pohybu a interakcí iontů uvnitř terče používá rodina programů vycházející z programů TRIM („transport of ions in matter“) a

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

SRIM („stopping and range of ions in matter“), který obsahuje funkcionalitu TRIMu a rozšiřuje jí o další funkce. Pro simulaci transportu iontů v prostoru se započtením vlivu binárních srážek je užíván program SIMTRA. Je běžné používat tyto softwary v tandemu, např. použít SRIM pro výpočet rozdělení vektorů rychlostí rozprašovaných částic, a tuto informaci poté předat do programu SIMTRA pro simulaci jejich transportu plynou fází. [12; 17]

SRIM umožňuje výpočet dopadů a zastavení iontů v pevné látce pro ionty s energií do 2 GeV/amu. Program používá aproximaci binárních srážek mezi dopadajícím iontem a atomy pevné látky. Výpočet je efektivní díky užití statistických algoritmů, díky kterým lze pohyb iontů počítat jako soustavu skoků mezi vypočítanými místy kolizí. Tato data jsou poté zprůměrována přes příslušnou dráhu mezi skoky. Během kolizí mají atom a ion Coloumbický potenciál, včetně výměnné a korelační interakce mezi překrývanými elektronovými obaly. Ion má uvažované interakce na velkou vzdálenost, které způsobují elektronové excitace a vznik plasmonů uvnitř terče. Tyto jsou popsány jako celkový popis kolektivní elektronové struktury terče a meziatomových vazeb při započtení výpočtu. Rozložení náboje iontů uvnitř terče je popsán jako velikost efektivního náboje iontů, včetně rychlosti iontů závislé na náboji a celkového elektronového moře terče.

TRIM umožňuje simulování komplexních terčů až o osmi vrstvách tvořených z různých sloučenin. Program vypočítá výslednou 3D distribuci iontů a všechny příslušné kinetické jevy působící ztrátu energie iontu: poškození terče, odprašování, ionizaci a produkci fotonů. Všechny atomové kaskády v terči jsou detailně sledovány. Program umožňuje přerušit simulaci v jakémkoliv momentu a pokračování později. Dále umožňuje práci s vykreslením získaných dat a jejich analýzu. [21]

SIMTRA je program založený na generování testovacích částic pro Monte Carlo výpočty, vyvinutý pro simulaci toku kovových částic během magnetronového naprašování. Pohyb částic, generovaných z počátečních podmínek pozice, energie a směru pohybu, z povrchu terče, je sledován dokud neprotne uživatelem definovanou plochu, ohraničující sledovanou oblast. Software umožňuje nastavit parametry

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

---

geneze částic a jejich transport plynou fází, např. počáteční energii, úhlovou distribuci, difuzi plynu. Program také umožňuje uživateli vybrat z několika možných interakčních potenciálů binárních srážek částic. [17]

Pro výpočty rozprašovacího výtěžku (sputtering yield) během naprašování tenkých vrstev se používá varianta TRIMu SDTrimSP. Předpona SD znamená zkratku „static-dynamic“, tedy že program umožňuje jak statické tak dynamické výpočty. Přípona SP znamená „sputtering yield“, tedy že program obsahuje funkce pro výpočty naprašovacích procesů. Program SDTrimSP užívá metod Monte-Carlo k výpočtům binárních kolizí v amorfních materiálech. Program je spojením předchozích programů TRIM a TRIDYN. Program je vhodný pro všechny systémy pro které je dostupný kompilátor Fortranu 90 a knihovna MPI (Message Passing Interface).

SDTrimSP je Monte-Carlo program, předpokládající amorfní (náhodnou) strukturu terče, při nulové teplotě a nekonečné ploše povrchu terče. Aproximace binární kolizí je pak použita pro řešení atomárních kolizí mezi dopadajícími atomy a atomy terče. Toto znamená, že změna ve směru pohybu vlivem kolize je dána asymptotami skutečné pohybové trajektorie. Pro toto vyhodnocení je třeba zvolit interakční potenciál pro zjištění odrazového úhlu pohybujícího se atomu a úhel zpětného rázu atomu uvedeného do pohybu. Následně je možné spočítat ztrátu energie vlivem odrazu a zpětného rázu. Dále ztrácí pohybující se atom energii vlivem interakce s elektrony terčového materiálu (ztráta vlivem neelastické srážky). Program pak sleduje implantované a odražené atomy v 3-D dokud jejich energie neklesne pod určitou úroveň (standardně 5 eV), nebo neopustí terč. Program obsahuje databázi prvků, ve které jsou uloženy všechny potřebné údaje pro výpočty, jako např. atomová čísla, hmotnosti prvků, hustoty prvků v pevném a kapalném stavu, povrchové vazebné energie a další. [4]

### 3 Cíle diplomové práce

1. Studium literatury o reaktivním magnetronovém naprašování a literatury o simulaci transportu částic metodou Monte Carlo.
2. Navrhnout a vytvořit počítačovou simulaci (metodou Monte Carlo) napouštění reaktivního plynu k terči nebo substrátu používaného v systémech pro reaktivní magnetronové naprašování vrstev.
3. Provést simulace napouštění reaktivního plynu k terči a substrátu. Vypočítat tok reaktivního plynu na terč a substrát v závislosti na poloze a orientaci napouštěcí trubičky. Provést diskusi výsledků s ohledem na limity použité metody.



# 4 Návrh programu pro simulaci napouštění reaktivního plynu využívající Monte Carlo metody

Tato kapitola popisuje návrh programu, který byl vytvořen pro provedení výpočtů potřebných ke splnění cílů této práce. Popisuje zvolenou logiku řešení úlohy simulace pohybu částic reakčního plynu, vstupy a výstupy programu, a předpoklady na kterých je program založen.

## 4.1 Definice a předpoklady úlohy

Program, který je jedním ze zadaných cílů této práce, má za úkol simulovat transport reaktivního plynu uvnitř depoziční aparatury. Vzhledem k implementaci problému pomocí Monte Carlo metody bylo nutné přijmout některá zjednodušení simulovaného fyzikálního problému.

Aparaturou je zde myšlena vakuová komora obsahující magnetron(terč) a substrát. Do vakuové komory je nereaktivní plyn (argon) přiváděn klasicky napouštěcím otvorem na stěně komory, zatímco reaktivní plyn (kyslík) je přiváděn před terč pomocí tenkých trubiček z korundu. Rozměry vakuové komory, umístění otvorů napouštěcích trubiček, terče a substrátu odpovídají depozičnímu systému použitému v . [20], [19].

Během naprašování tenkých vrstev je prostor uvnitř aparatury vyplněn pracovním plynem (Ar). Tlak plynu je čerpacím zařízením udržován na konstantní

#### 4. NÁVRH PROGRAMU

---

hodnotě. V rámci výpočtů programu, který je součástí této práce, nejsou tyto jevy uvažovány a program tak uvažuje tlak pracovního plynu rovnoměrně rozložený po celém simulovaném prostoru.

Uvnitř komory pomocí magnetronu vytvořeno magnetické pole. V tomto prostředí se poté zapálí doutnavý výboj, který je zdrojem ionizovaných částic reaktivního plynu. Ty jsou poté napětím naváděny na katodu magnetronu, kde bombardují terč a do prostoru z něj odprašují materiál, který následně kondenzuje do vrstvy na protilehlém substrátu.

Při simulaci transportu reaktivní plynu byly zanedbány interakce související s přítomností plazmatu, elektrického napětí a magnetického pole. Uvnitř reálné aparatury může docházet k jevům, které lokálně ovlivňují tlak pracovního plynu (zředování před terčem vlivem rozprášených atomů terče). Metoda se omezuje se pouze na modelování interakcí molekul reaktivního plynu s pracovním plynem a s dopadem molekul reaktivního plynu na povrch terče a substrátu. Neuvažuje tedy např. disociaci a ionizaci částic.

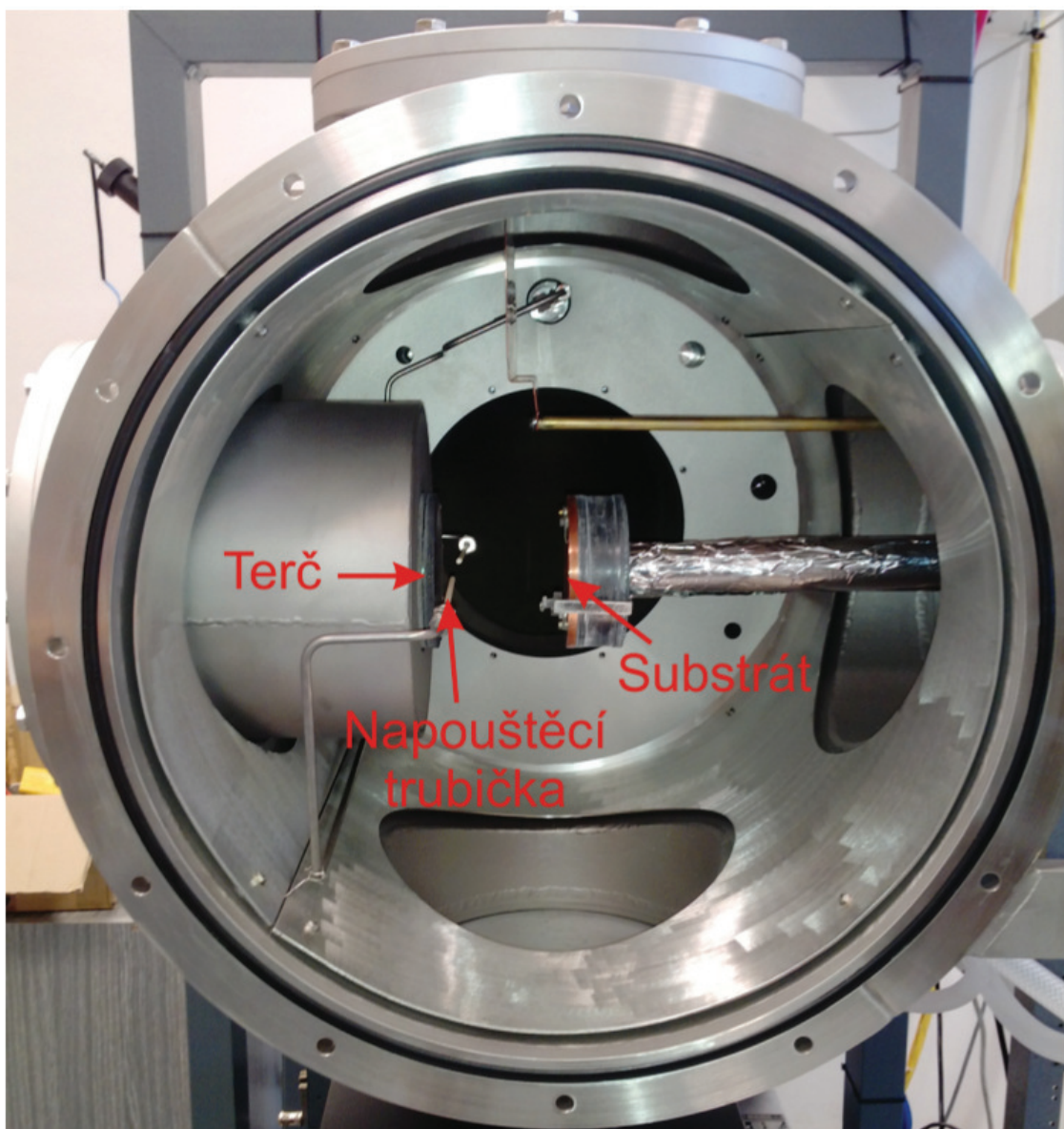
Uvažovaný model uvažuje tyto interakce molekul reaktivního plynu:

1. Srážka molekuly reaktivního plynu ( $O_2$ ) s atomem pracovního plynu (Ar) podle metodiky převzaté z [9] a [2].
2. Dopad molekuly reaktivního plynu na povrch terče/substrátu. V závislosti na pravděpodobnostním rozdělení dané hodnotou sticking koeficientu dojde k jedné ze dvou situací: částice se chemisorbuje na povrch, nebo se odrazí s energií danou teplotou na povrchu.
3. Částice ztratí energii v takové míře, že ji je možné uvažovat jako termalizovanou. V rámci použitého modelu toto nastává poklesem energie částice pod danou hodnotu vlivem srážek s pracovním plynem, dopadem na stěny vakuové komory nebo po daném množství srážek s pracovním plynem.

Dalším cílem této práce je převzít takto definovaný matematický model a s jeho pomocí provést sérii výpočtů zaměřených na sledování dopadů molekul  $O_2$  na terč

#### 4. NÁVRH PROGRAMU

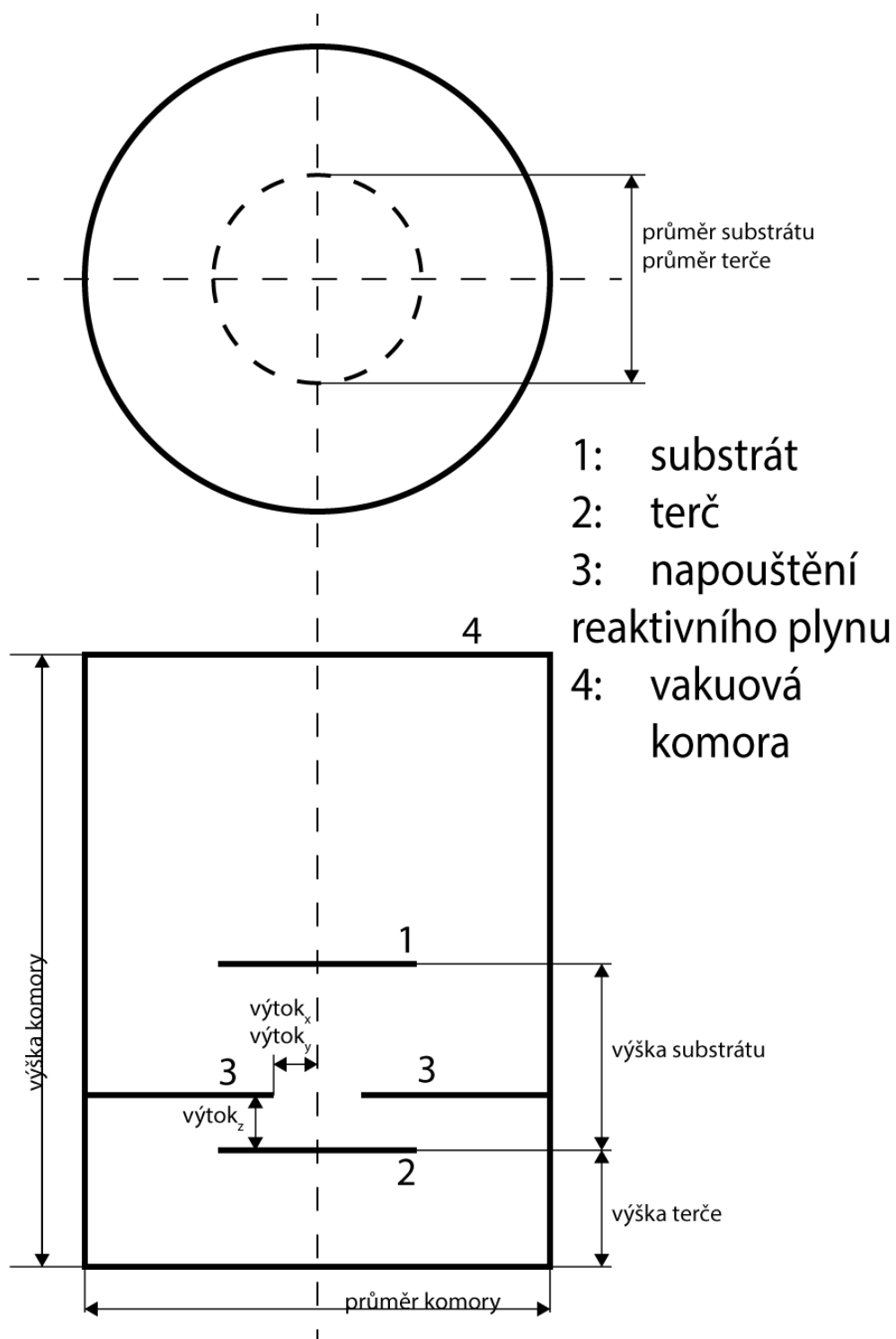
---



Obrázek 4.1: Vzor simulované geometrie - komora pro reaktivní magnetronové naprašování. Převzato z [10].

#### 4. NÁVRH PROGRAMU

---



Obrázek 4.2: Schéma geometrických parametrů simulovaného systému.

pro různé vzdálenosti otvoru napouštění reaktivního plynu a pro různé hodnoty průtoku reaktivního plynu proudícího otvorem. Výsledky těchto výpočtů a jejich diskuze jsou prezentovány v 5. kapitole této práce.

### 4.2 Algoritmus programu

V rámci úkolů této práce byl výše uvedený matematický model implementován do výpočetního programu v programovacím jazyce FORTRAN. V této části jsou popsány jednotlivé kroky výpočtu numerické simulace transportu částic reaktivního plynu uvnitř vakuové komory. Samotný zdrojový kód programu a zkompileovaný program je umístěn na CD, které je přílohou k této práci.

Po spuštění programu souborem 'main.exe' program v prvním kroku vyhledá soubor 'vstup.txt', který obsahuje parametry popisující simulaci, kterou má program provést. Konkrétní popis parametrů výpočtu a formátování souboru 'vstup.txt' je rozepsán v části 4.3.1 této práce.

#### Počáteční generování částic

Po načtení počátečního nastavení program vygeneruje zadané množství částic reaktivního plynu v počáteční pozici. Program uvažuje dva otvory napouštěcí trubičky reaktivního plynu. Na každé výpusti se tak vygeneruje polovina zadaného množství simulačních částic. Složky vektoru rychlosti částic na výpusti jsou

$$v_1 = f_B(T, m_{rg}), \quad (4.1)$$

$$v_2 = f_B(T, m_{rg}), \quad (4.2)$$

$$v_3 = O \cdot \left( f_B(T, m_{rg}) + \frac{q}{2p_v A} \right), O \cdot v_3 \geq 0 \quad (4.3)$$

kde  $T$  je teplota kyslíku přiváděného do napouštěcí trubičky,  $q$  je celkový průtok kyslíku (pV proud) trubičkami (ve výrazu pro rychlost je jedna polovina, protože průtok je rozdělen do dvou otvorů),  $p_v$  je tlak u výpustí,  $A$  je plocha otvoru výpustí a  $O$  je parametr otočení výpustí (1 k substrátu, -1 k terči).  $f_B$  je funkce vracející

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

hodnotu rychlosti generovanou s pomocí náhodného čísla z jednorozměrného Boltzmannova rozdělení rychlostí

$$f_B(T, m_{rg}) = \frac{\operatorname{erf}^{-1}(2U - 1)}{\sqrt{m_{rg}/(2k_B T)}}, U \in [0, 1], \quad (4.4)$$

kde  $\operatorname{erf}^{-1}$  je inverzní chybová funkce,  $m_{rg}$  je hmotnost molekuly reaktivního plynu,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $U$  je náhodné číslo a  $T$  je teplota plynu.

### Termalizace a chemisorbce

Z hlediska vnitřního chodu a výpočetní logiky program nerozlišuje mezi chemisorbcí a termalizací. V obou případech je částice nastavena nulová energie, resp. nulová rychlost a částice není dále sledována během výpočtu. Program provádí kontrolu energie částice na začátku hlavního cyklu, a neprovádí výpočet transportu částic s nulovou energií, čímž urychluje výpočet.

### Hlavní cyklus programu

Po vygenerování rychlostí všech částic program přejde k hlavnímu cyklu, který zpracovává výpočet rovnic popisujících transport molekul reaktivního plynu uvnitř komory. Hlavní cyklus lze rozložit na tyto kroky:

1. Vygenerování rychlosti atomu Ar jako srážkového partnera.
2. Výpočet dráhy molekuly reaktivního plynu do další srážky s vygenerovaným partnerem, v závislosti na rychlosti srážkového partnera a rychlosti molekuly.
3. Kontrola, zda-li přesunem do bodu srážky nedošlo ke kolizi molekuly reaktivního plynu se stěnami vakuové komory nebo k dopadu na terč či substrát.
4. Srážka a výpočet rychlosti molekuly reaktivního plynu po srážce.

Zároveň je hlavní cyklus součástí dvou dalších cyklů, které kontrolují intervaly ukládání mezivýsledků a celkovou dobu běhu simulace. Na konci každého cyklu hlavního výpočtu pro danou částici program porovná vnitřní dobu běhu simulace

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

pro momentálně simulovanou částici s parametrem  $\delta t$ . Pokud se simulační čas pro částici rovná nebo převyšuje  $\delta t$ , hlavní cyklus se již neopakuje, místo toho se uloží hodnota simulačního času převyšující  $\delta t$  pro danou částici a pozice částice v čase  $\delta t$ . Výpočet přejde na simulaci další částice, dokud simulace neproběhne pro celý soubor částic. Výpočet tak postupně posune všechny částice v čase o hodnotu kroku  $\delta t$  simulačního času.

Následně program do souboru zapíše pozice, složky vektoru rychlosti a počet srážek pro všechny částice. Po dokončení zápisu program zkontroluje, zda-li celková uběhlá simulační doba nepřekročila parametr  $\delta t_{\text{max}}$ . Pokud ano, program se ukončí, pokud ne, dojde k dalšímu výpočtu transportu částic o délku času  $\delta t$ . Vývojový diagram běhu programu je vyobrazen na obrázku 4.4.

### **Kolize částice s terčem či substrátem**

Program používá pro detekci kolize částice s terčem a substrátem následující postup:

1. Kontrola z-složky pozice částice před a po proběhnutí hlavního cyklu. Pokud na začátku hlavního cyklu byla částice nad terčem a po skončení pod terčem (resp. pod a nad substrátem), proces pokračuje bodem 2. V opačné případě částice nemohla kolidovat s kontrolovanou plochou, a kontrola dále nepokračuje.
2. Kontrola, zda-li dráha částice v momentě, kdy procházela z-hladinou kontrolované plochy, zároveň protla uvažovanou kruhovou plochu terče, resp. substrátu. Pokud ano, částice dopadla na terč či substrát, a proces pokračuje bodem 3. Pokud ne, částice nedopadla na kontrolovaný objekt, a kontrola dále nepokračuje.
3. Rozhodnutí, zda-li částice chemisorbovala na povrch, nebo se od povrchu odrazila, v závislosti na nastavené hodnotě sticking koeficientu. Pokud se chemisorbovala, jsou složky jejího vektoru rychlosti nastaveny na nulovou hodnotu, resp. její kinetická energie je nastavena na nulovou hodnotu, a částice se dále v průběhu simulace již nepohybuje. Pokud se částice odrazila, je jí vygenerován

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

nový vektor rychlosti podle rovnic (4.20) - (4.25), a pokračuje výpočet jejího transportu uvnitř komory.

4. Uložení informací o dopadu (místo, energie, odraz/chemisorbce) do souborů 'matice\_dopadu\_terc.txt', resp. 'matice\_dopadu\_subs.txt'.

Úpravou vstupních parametrů v souboru 'vstup.txt' lze měnit velikost a pozici terče a substrátu.

### Kolize se stěnami vakuové komory

Program definuje prostor uvnitř simulované vakuové komory parametricky, přičemž částice musí splňovat podmínku na pozici uvnitř tohoto prostoru. Pokud tento prostor opustí, je to analogie s dopadem na stěnu komory. Taková částice je považována za termalizovanou, a je jí nastavena nulová rychlost.

## 4.3 Detaily matematického modelu

### 4.3.1 Výpočet času do srážky

Kolize mezi atomem Ar a molekulou O<sub>2</sub> jsou považovány za náhodný proces, chováající se podle Poissonova rozdělení. Dráha částice do další srážky  $\lambda^*$  je tedy získána vzorkováním tohoto rozdělení za pomoci náhodného čísla

$$\lambda^* = \lambda \ln(1/U), U \in [0,1], \quad (4.5)$$

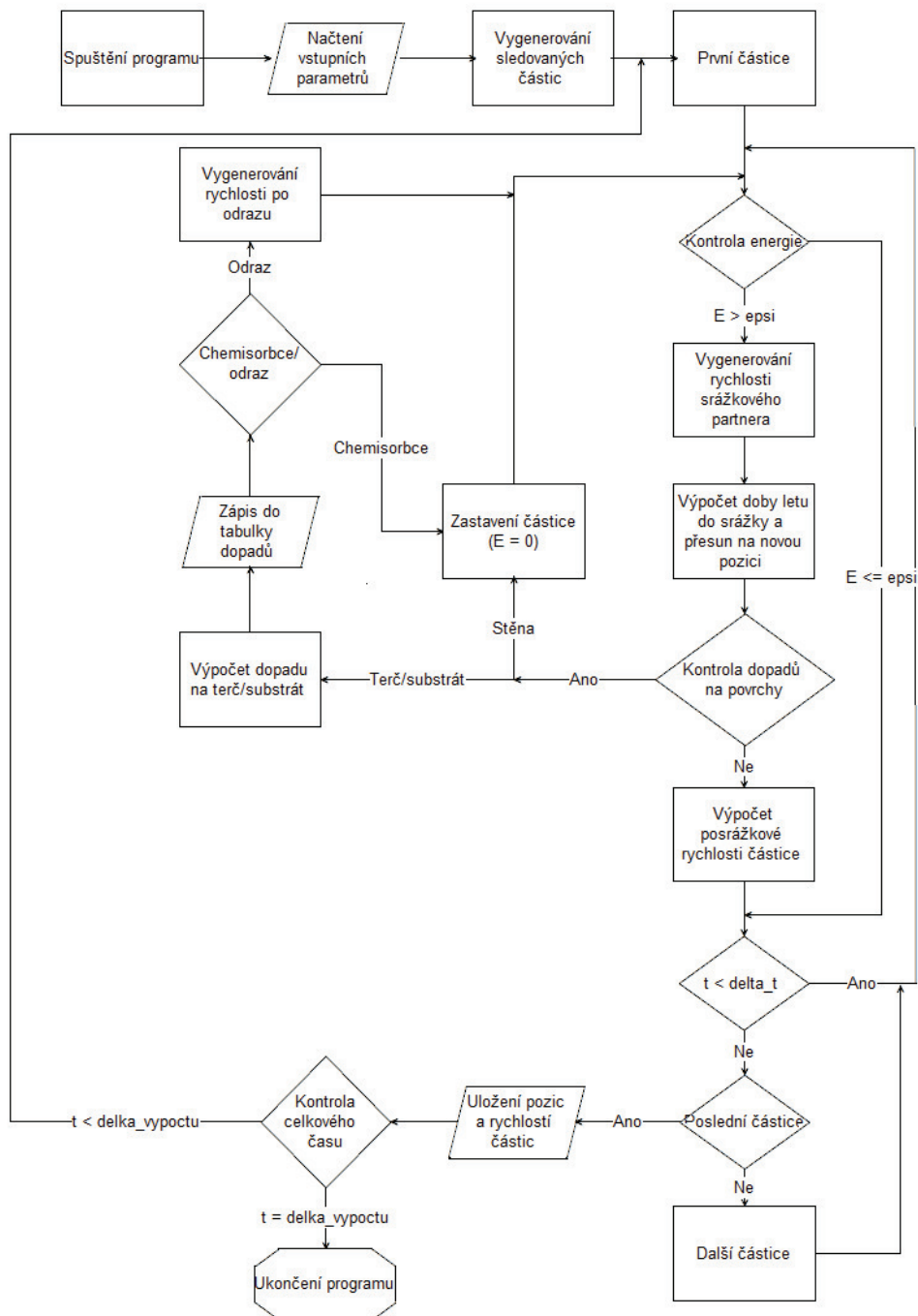
kde  $U$  je náhodné číslo z intervalu (0,1) a  $\lambda$  je střední volná dráha molekuly O<sub>2</sub>. Střední volná dráha  $\lambda$  je funkcí, mimo jiné, účinného průřezu  $\sigma$

$$\lambda = \frac{1}{n_g \sigma} = \frac{k_B T}{p \sigma}, \quad (4.6)$$

kde  $n_g$  je hustota pracovního plynu,  $T$  jeho teplota,  $p$  jeho tlak a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta [3].



#### 4. NÁVRH PROGRAMU



Obrázek 4.3: Vývojový diagram popisující běh programu. Parametry  $\epsilon$ ,  $\Delta t$  a  $delka\_vypoctu$  odpovídají stejnojmenným parametrům ve vstupním souboru 'vstup.txt' (viz část 4.3.1).

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

Účinný průřez je aproximován pomocí modelu VSS (variable soft sphere). VSS model vychází z modelu nedeformovatelných tvrdých koulí („variable hard sphere“, VHS), a z VHS přebírá výpočet efektivního průměru srážejících částic a navíc zahrnuje přesnější popis rozptylu částic než je tomu u VHS uvažující pouze izotropní rozptyl.

Nejjednodušší hard sphere model uvažuje nerealistický izotropní rozptyl částic a také uvažuje, že účinný průřez je nezávislý na vzájemné rychlosti částic.

Krom situací za velmi nízkých teplot, efektivní účinný průřez reálných molekul klesá s rostoucí vzájemnou rychlostí částic. Rychlost klesání je přímo úměrná změně koeficientu viskozity v závislosti na změně teploty. Koeficient viskozity u hard sphere modelu je úměrný odmocnině z teploty, resp.  $T^{0.5}$ . Je třeba zavést proměnný účinný průřez tak, aby závislost na teplotě odpovídala úměrnosti  $T^{0.75}$  jako je tomu u reálných plynů. Bylo zjištěno že důsledky změny molekulárního modelu v analytických a numerických studiích silně koreluje se změnou efektivního účinného průřezu. Oproti tomu, důsledky změn v rozptylovém zákoně jsou jen velmi malé.

Tato pozorování vedla k zavedení modelu aproximující částice jako nedeformovatelné koule s proměnnou velikostí („variable hard sphere“, VHS). Ten uvažuje účinný průřez ve tvaru  $\sigma = \pi d^2$  a průměr uvažované interakce  $d$  jako funkci vzájemné rychlosti částic  $c_r$ . Tato funkce je definovaná jako

$$d = d_{ref}(c_{r,ref}/c_r)^v, \quad (4.7)$$

kde index  $_{ref}$  označuje referenční hodnoty. Parametr  $v$  je definovaný jako

$$v = \omega - 1/2, \quad (4.8)$$

kde  $\omega$  je index viskozity pro daný plyn. VHS model tak aproximuje efektivní průřez pomocí viskozity, ale poměr hybnosti k takto získané hodnotě účinného průřezu zůstává konstantní, ovšem správně by se poměr měl měnit exponenciálně v závislosti na viskozitě. Tento nedostatek modelu byl motivací k vzniku Variable

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

Soft Sphere modelu, který VHS rozšířil o vztah pro úhel rozptylu

$$\chi = 2 \cos^{-1} \{(b/d)^{1/\alpha}\}, \quad (4.9)$$

kde  $\alpha$  je parametr VSS modelu [2].

Ve výpočtech, uváděných v části 5 této práce, jsou parametry  $d_{ref,\omega}$  a  $\alpha$  vždy stejné, pokud není uvedeno jinak. Hodnoty parametrů jsou převzaté z [2] pro výpočet uvažující molekuly  $O_2$  a atomy Ar:

$$d_{ref} = 4,06 \cdot 10^{-10}, \quad (4.10)$$

$$\omega = 0,8, \quad (4.11)$$

$$\alpha = 1,4. \quad (4.12)$$

### 4.3.2 Srážka atomu Ar a molekuly $O_2$

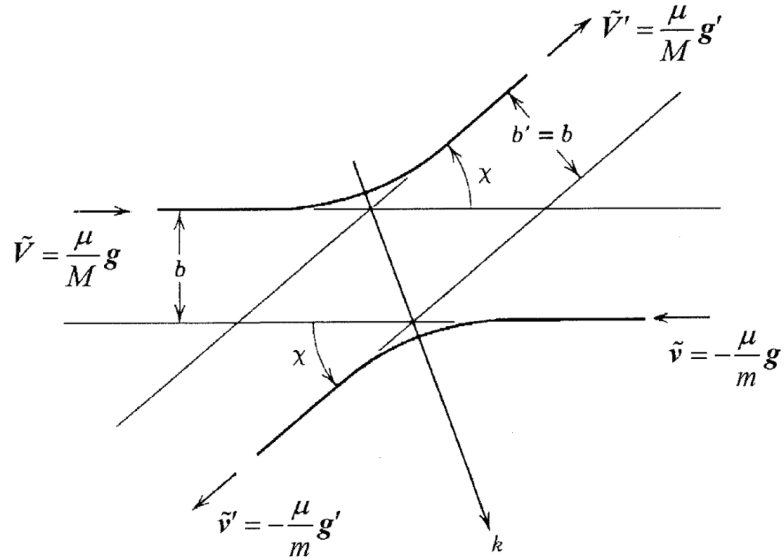
Po srážce molekuly  $O_2$  a atomu Ar dojde ke změně rychlostí obou částic. Výsledné rychlosti lze získat pomocí zákonů zachování hybnosti a energie a znalostí trajektorie částic během srážky. Pro modelování srážek částic v plynné fázi se obvykle používá předpoklad, že interakční potenciál je sféricky symetrický. Zachování hybnosti lze snadno odvodit v tzv. „center of mass“ (CoM) souřadnicového systému, tedy systému souřadnic pohybujícího se konstantní rychlostí  $\mathbf{w}$  vůči laboratornímu systému

$$\mathbf{w} = \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} \quad (4.13)$$

kde  $m$  a  $\mathbf{v}$  jsou hmotnost a rychlost před srážkou atomu Ar,  $M$  a  $\mathbf{V}$  jsou hmotnost a rychlost před srážkou molekuly  $O_2$ . Rychlosti před srážkou v CoM systému  $\tilde{\mathbf{v}}$  a  $\tilde{\mathbf{V}}$  jsou potom

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} - \mathbf{w} = \frac{M}{m + M} \mathbf{g} \quad (4.14)$$

$$\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{V} - \mathbf{w} = \frac{m}{m + M} \mathbf{g}. \quad (4.15)$$



Obrázek 4.4: Trajektorie srážky v CoM systému souřadnic. Úhel  $\chi$  je úhel rozptylu. Symbol  $b$  je parametr dopadu. Vektor  $k$  je apsida. Převzato z [9].

Zde  $\mathbf{g}$  značí relativní rychlost  $\mathbf{g} = \mathbf{V} - \mathbf{v}$ . Zavedením redukované hmotnosti

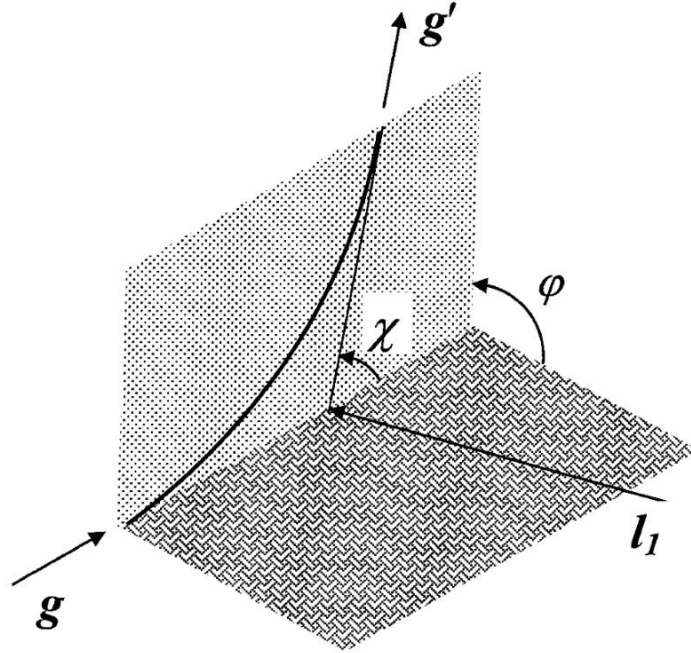
$$\mu = \frac{mM}{m + M}, \quad (4.16)$$

lze zapsat hybnosti částic před srážkou jako

$$m\tilde{\mathbf{v}} = -\mu\mathbf{g} \quad (4.17)$$

$$M\tilde{\mathbf{V}} = \mu\mathbf{g}. \quad (4.18)$$

Rovnice (4.2,4.3) říkají, že rychlosti dvou srážejících se částic v CoM systému souřadnic jsou rovnoběžné. Počáteční hybnosti v tomto systému jsou také rovnoběžné (4.5,4.6). Síla působící na každou částici je stejné velikosti a jejich vektory jsou opačné v každém okamžiku. Lze tak odvodit, že výsledné hybnosti po srážce budou také stejné velikosti a působící na opačné strany. V důsledku toho vektory rychlostí částic zůstávají rovnoběžné v průběhu srážky. V CoM systému souřadnic tedy celá kolize proběhne v jedné rovině.



Obrázek 4.5: Úhel  $\phi$ . Rovina  $\mathbf{g}$  a  $\mathbf{g}'$  je rovina zobrazená na obr. 4.2. Převzato z [9].

Při zakreslení vektoru apsidy  $\mathbf{k}$ , tedy vektoru rovnoběžného k linii symetrie obou trajektorií, složky vektoru rychlostí a hybností kolmých na apsidu se nezmění během srážky, zatímco u složek rovnoběžných s vektorem dojde k obrácení jejich směru. Lze tak odvodit vztah pro vektory rychlostí po srážce v laboratorním systému souřadnic pomocí rychlostí před srážkou, rozptylového úhlu a složek vektoru  $\mathbf{k}_\perp$ . Vektor  $\mathbf{k}_\perp$  vznikne rozepsáním vektoru  $\mathbf{k}$  do složek rovnoběžných a kolmých k  $\mathbf{g}$ .

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{2M}{m+M} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) (\mathbf{g} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) + |\mathbf{g}| \mathbf{k}_\perp) \quad (4.19)$$

$$\mathbf{V}' = \mathbf{V} - \frac{2m}{m+M} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) (\mathbf{g} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) + |\mathbf{g}| \mathbf{k}_\perp) \quad (4.20)$$

Pro získání složek vektoru  $\mathbf{k}_\perp$  je třeba definovat rovinu, ve které bude srážka probíhat. Úhel  $\phi$  definuje inklinaci srážkové roviny vůči ose  $l_1$  laboratorního systému souřadnic, definovaného bází  $(l_1, l_2, l_3)$  na obr. 4.3.

Pokud přeznačíme normu relativní rychlosti  $g = |\mathbf{g}|$ , přičemž  $g_1, g_2, g_3$  jsou složky vektoru relativní rychlosti, lze vektor  $\mathbf{k}_\perp$  zapsat

$$\mathbf{k}_{\perp 1} = \cos\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos\phi \sqrt{1 - g^2_1/g^2} \quad (4.21)$$

$$\mathbf{k}_{\perp 2} = -\cos\left(\frac{\chi}{2}\right) \left( \frac{g_1 g_2 \cos\phi + g g_3 \sin\phi}{g \sqrt{g^2 - g_1^2}} \right) \quad (4.22)$$

$$\mathbf{k}_{\perp 3} = -\cos\left(\frac{\chi}{2}\right) \left( \frac{g_1 g_3 \cos\phi + g g_2 \sin\phi}{g \sqrt{g^2 - g_1^2}} \right) \quad (4.23)$$

Soustavy rovnic (4.7,4.8) a (4.9,4.10,4.11) tak popisují rychlosti po srážce dvou částic jako funkci úhlů  $\phi$  a  $\chi$ . Úhel  $\phi$  je volitelný, protože neovlivňuje fyzikální dynamiku popisovaného jevu. Jako takový může být definován náhodným číslem  $U$

$$\phi = 2\pi U, U \in [0,1]. \quad (4.24)$$

### 4.3.3 Interakce s povrchy

V případě, že částice dopadne na substrát nebo terč, v závislosti na sticking koeficientu  $\gamma$  a náhodném čísle  $U$

$$U \in [0,1], \quad (4.25)$$

dojde, v případě že  $U > \gamma$ , k odrazu, a pokud  $U \leq \gamma$  k chemisorpci molekuly na terč.

Pokud se částice odrazí, velikost a směr vektoru rychlosti jsou určeny podle kosinového zákona. Úhel  $\phi$  je, stejně jako u srážky, generován podle

$$\phi = 2\pi U, U \in [0,1]. \quad (4.26)$$

Úhel  $\chi$  je generován podle [5]

$$\chi = \sin^{-1}(\sqrt{U}), U \in [0,1]. \quad (4.27)$$

Velikost vektoru rychlosti částice odražené od terče je dána pouze teplotou na terči, a model neuvažuje vliv rychlosti molekuly před dopadem na terč. Absolutní hodnota vektoru rychlosti je daná Boltzmannovským rozdělením rychlosti daným

teplotou terče. Při přeznačení vektoru rychlosti molekuly odražené od terče  $v = |\mathbf{v}|$ , přičemž  $(v_1, v_2, v_3)$  jsou složky vektoru rychlosti, lze jednotlivé rovnice pro složky vektoru rychlosti po odrazu zapsat jako

$$v_1 = v \sin(\chi) \cos(\phi) \quad (4.28)$$

$$v_2 = v \sin(\chi) \sin(\phi) \quad (4.29)$$

$$v_3 = v \cos(\chi) \quad (4.30)$$

## 4.4 Vstupy a výstupy programu

### 4.4.1 Vstupy

Vstupní parametry programu jsou načítány ze strukturovaného textového souboru 'vstup.txt' pomocí funkce „namelist“. Soubor 'vstup.txt' umožňuje definovat následující proměnné:

```
&VSTUP
pocet_castic      : počet sledovaných částic RG
delka_vypoctu     : maximální délka výpočtu [s]
delta_t           : délka mezikroku [s]
polomer_komory    : poloměr komory [m]
vyska_komory     : výška komory [m]
vyska_terce      : výška umístění terče nade dnem komory [m]
polomer_terce     : poloměr terče [m]
vyska_subs       : vzdálenost substrátu od terče [m]
polomer_subs     : poloměr substrátu [m]
prutok           : průtok reaktivního plynu na výpusti [sccm]
p                : tlak pracovního plynu [Pa]
p_v              : tlak reaktivního plynu na výpusti [Pa]
plocha_vytoku    : plocha výtokového otvoru, v [m^2]
```

## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

<code>vytok_x</code>	: x pozice výtokového otvoru nad terčem v [m]
<code>vytok_y</code>	: y pozice výtokového otvoru nad terčem v [m]
<code>vytok_z</code>	: z pozice výtokového otvoru nad terčem v [m]
<code>otoceni</code>	: otočení výtokového otvoru, 1 k terči, -1 k substrátu
<code>stick_coef</code>	: sticking koeficient na terči a substrátu
<code>t_k</code>	: teplota plynů v komoře [K]
<code>m_ar</code>	: hmotnost částice pracovního plynu [kg]
<code>m_rg</code>	: hmotnost částice reaktivního plynu [kg]
<code>d_ref</code>	: referenční průměr částice [m]
<code>alpha</code>	: alfa parametr VSS modelu
<code>epsi</code>	: termalizační parametr
<code>max_ttl</code>	: maximální počet srážek do termalizace částice
<code>nu</code>	: upravený index viskozity VHS modelu
/	

Za lomítkem je vždy nutné nechat ještě jeden prázdný řádek, aby funkce `namelist` správně načetla soubor.

Hodnoty pro `pocet_castic`, `delka_vypoctu`, `delta_t` je dobré předem uvážit. Program vždy po uplynutí doby délky mezikroku ukládá soubory s aktuálními stavy částic v daném momentě do binárního souboru, který pro každou sledovanou částici uchovává sedm hodnot: tři pro pozici, tři pro složky rychlosti a jednu pro počet srážek s pracovním plynem. Je tedy dobré dopředu uvážit, jak často má program mezivýpisy ukládat, protože pro systém o 1 milionu částic dosahuje soubor s mezivýpisy velikosti 27MB, a celkový objem dat tak pro delší výpočet může dosáhnout značné velikosti.

Hodnoty pro `polomer_komory`, `vyska_komory`, `vyska_terce`, `polomer_terce`, `vyska_subs`, `polomer_subs`, `vytok_x`, `vytok_y`, `vytok_z` jsou popsány na obrázku 4.1, přičemž pozice výtokového otvoru trubice pro napouštění reaktivního plynu je udávána vzhledem ke středu terče. Parametr `otoceni` umožňuje zvolit směr otočení napouštěcí trubičky k terči nebo k substrátu (viz. rovnice 4.3).

Hodnoty parametru sticking koeficientu `stick_coef` jsou převzaty z [11].



## 4. NÁVRH PROGRAMU

---

Hodnoty pro  $t_k$ ,  $r_{ar}$ ,  $r_{rg}$ ,  $m_{ar}$ ,  $m_{rg}$  jsou dané dle použitých plynů. Tabulkové hodnoty použité pro simulace v této práci jsou diskutované v kapitole 5.

Hodnoty  $d_{ref}$ ,  $\alpha$ ,  $nu$  jsou převzaty z [2], dle uvedených rovnic pro VSS model a hodnot uvedených v tabulkách v příloze 'A' tamtéž.

Hodnoty  $\epsilon$ ,  $max\_ttl$  určují podmínky pro termalizaci částic reaktivního plynu vlivem ztráty energie srážkami s částicemi pracovního plynu.  $\epsilon$  určuje minimální velikost vektoru rychlosti. Pokud částice ztratí dost energie na to, aby zpomalila pod tuto hranici, je uvazována jako termalizovaná.  $max\_ttl$  určuje maximální počet srážek. Pokud částice dosáhne tohoto počtu srážek, je uvazována jako termalizovaná. Tento parametr je užitečný pro ukončení simulace v situaci, kdy uvnitř systému i po delší době zůstává pouze několik posledních částic o velmi nízké energii.

### 4.4.2 Výstupy

#### Matice částic

Program ukládá data o pozici, vektoru rychlosti a počtu srážek každé částice, v četnosti dané parametry  $\Delta t$  a  $delka\_vypoctu$ . Data jsou ukládána v binárních souborech, pojmenovaných podle vzoru 'matice\_castic\_(číslo souboru)', s číslováním počínajícím 00001.

Každý řádek odpovídá jedné částici, přičemž první tři čísla řádku odpovídají  $x$ ,  $y$ ,  $z$  složkám pozice, další tři jsou  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  složky vektoru rychlosti. Na sedmé pozici řádku program ukládá počet srážek, kterými daná částice prošla.

#### Matice dopadů na terč a substrát

Po ukončení výpočtu simulace program uloží data o dopadech částic na terč a substrát. Soubory jsou ukládány ve formátu .txt, a lze je tedy otevírat v běžných textových editorech.

Každý řádek odpovídá jednomu dopadu, přičemž první tři čísla řádku odpovídají  $x$ ,  $y$ ,  $z$  složkám pozice, další tři jsou  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  složky vektoru dopadové rychlosti. Na

#### 4. NÁVRH PROGRAMU

---

sedmé pozici řádku program ukládá informaci, zda li došlo k chemisorbci (1), nebo k odrazu (-1).

#### **Délka výpočtu**

Po ukončení výpočtu program do souboru 'delka\_vypoctu.txt' uloží simulační čas, při kterém došlo k ukončení programu.

#### **Počáteční rychlosti**

Po vygenerování souboru částic program uloží počáteční rychlosti všech částic. Jsou uloženy ve stejném formátu jako matice částic, jako binární soubor obsahující informace o pozici, rychlosti a počtu srážek všech částic.

# 5 Výsledky a diskuze

## 5.1 Parametry výpočtů

Určité počáteční parametry nastavení programu jsou společné pro všechny prezentované výpočty. Jedná se například o parametry velikosti komory nebo parametry definující vlastnosti plynů. V následujících podsekcích jsou prezentovány výsledky výpočtů, v závislosti na počátečním nastavení programu. Pokud není v textu specifikováno jinak, výpočty mají následující společné počáteční nastavení:

```
pocet_castic      : 100000
delka_vypoctu     : 3e-3
delta_t           : 2e-5
polomer_komory    : 0.2535
vyska_komory      : 0.520
vyska_terce       : 0.10
polomer_terce     : 0.05
vyska_subs        : 0.10
polomer_subs      : 0.05
p_v               : 2
plocha_vytoku     : 0.79e-6
vytok_x           : 0.025
vytok_y           : 0
otoceni           : -1
t_k               : 300
m_ar              : 66.3e-27
```

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---

m_rg	: 53.12e-27
d_ref	: 4.06e-10
alpha	: 1.4
epsi	: 1
max_ttl	: 500
nu	: 0.3

Ve všech výpočtech byl jako reaktivní plyn uvažován molekulární O<sub>2</sub>, a jako pracovní plyn Ar. Tlak v ústí napouštěcí trubičky  $p_v = 2$  Pa je pro všechny výpočty společný. Tato hodnota je klíčová pro přepočet průtoku reaktivního plynu (snadno měřitelného při experimentech) na rychlost molekul v ústí napouštěcí trubičky. V době psaní této práce nebyla k dispozici příslušná data tak, aby bylo možné aproximovat chování  $p_v$  v závislosti na tlaku pracovního plynu v komoře a na průtoku napouštěcí trubičkou. Lze očekávat, že tlak uvnitř trubičky a na výpusti může být vyšší než tlak 2 Pa, tj tlak v komoře, a rychlosti v tabulce 5.1 tak mohou oproti skutečné situaci do určité míry nadhodnocené. Výzkum závislosti tlaku  $p_v$  v závislosti na toku částic reaktivního plynu, je tak jedním z možných směrů, kterým rozvíjet a upřesňovat poznatky uvedené v této práci.

Obrázky prostorového rozložení hustoty částic uvnitř komory jsou řezy prostorem vakuové komory, vedenými v rovině kolmé na terč, obsahující ústí napouštěcích trubiček. Terč je v tomto zobrazení na spodní hraně ve výšce 0 cm, substrát je umístěn ve výšce 10 cm nad povrchem terče. Pro zobrazení prostorového rozložení hustoty byl vykreslovaný prostor rozdělen do rovnoměrné sítě buněk. Na obrázcích prostorového rozdělení stupnice vyjadřuje hustotu částic v dané buňce, podle přepočtu

$$w = \frac{q_N \cdot \Delta t}{N_{celk}}, \quad (5.1)$$

$$n = \frac{N \cdot w}{V}, \quad (5.2)$$

kde  $q_N$  je množství částic protékající otvorem napouštěcí trubičky za sekundu,  $\Delta t$  je délka časového kroku,  $N_{celk}$  je celkový počet částic v simulaci,  $w$  je váha

simulační částice,  $N$  počet částic zaznamenaný v buňce za celou dobu výpočtu,  $V$  je objem buňky a  $n$  je výsledná hustota částic v buňce.

Pro obrázky, zobrazující prostorové rozložení dopadů na terč a substrát, byla sledovaná plocha rozdělena do rovnoměrné sítě čtvercových buněk. Stupnice u obrázků vyjadřuje podíly z celkového množství simulovaných částic, přepočítaných z počtu dopadů do jednotlivých buněk dle vztahu

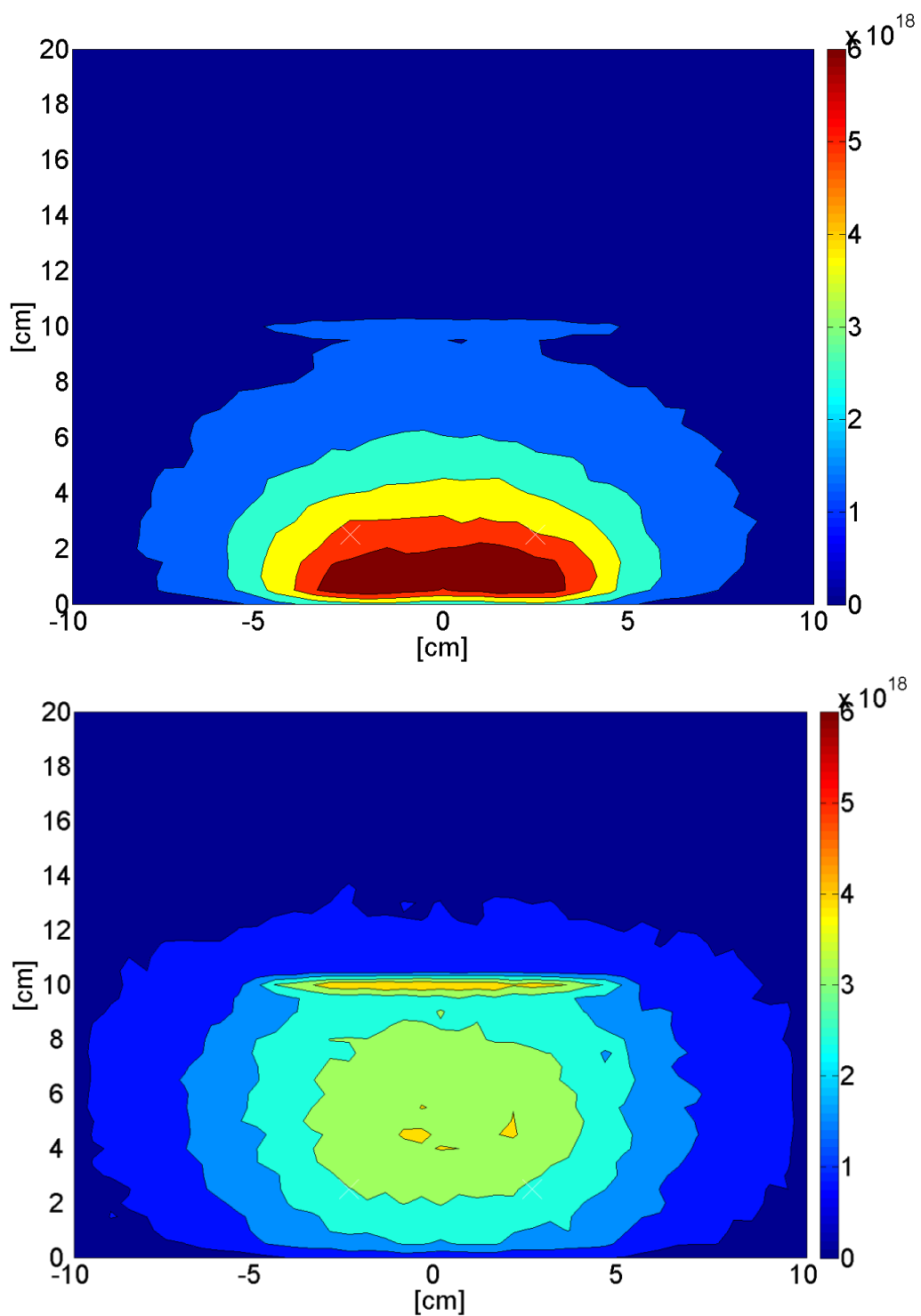
$$N_{zobr} = \frac{N}{N_{celk}}. \quad (5.3)$$

### 5.2 Vliv otočení výpustí reaktivního plynu

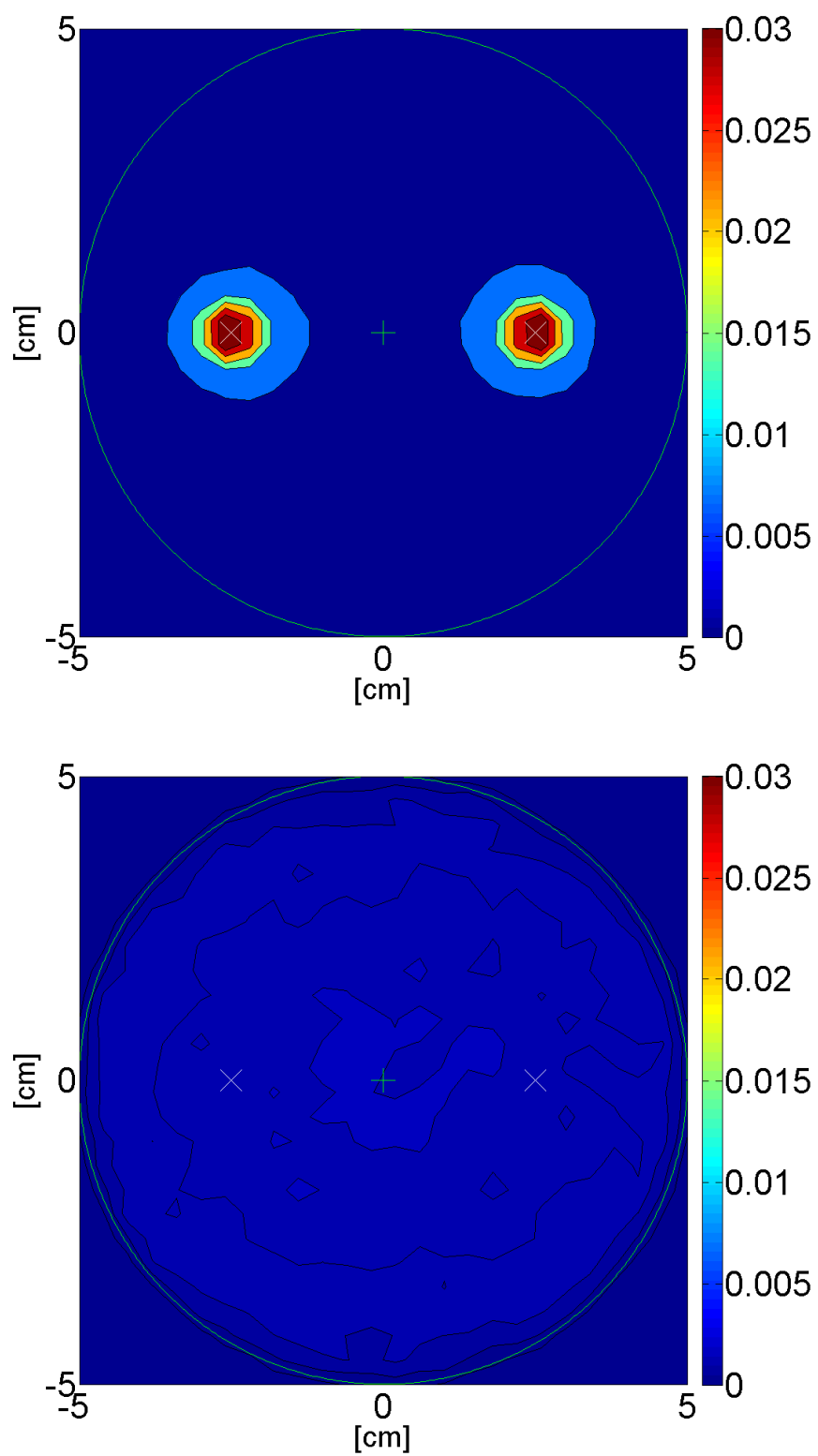
Parametr  $O$ , tedy možnost určit směr, kterým je otočen otvor napouštěcí trubičky, umožňuje významně kontrolovat počáteční rozdělení vektoru rychlosti napouštěných částic. Za účelem vizualizace významu toho to parametru byly provedeny dva výpočty se stejnými parametry, přičemž první výpočet měl výpust otočenou k terči ( $O = 1$ ), a druhý směrem k substrátu ( $O = -1$ ), se společnými parametry

```
delka_vypoctu      : 6e-3
delta_t            : 4e-5
prutok             : 10
p                  : 2
vytok_z            : 0.025
stick_coef         : 0.015
```

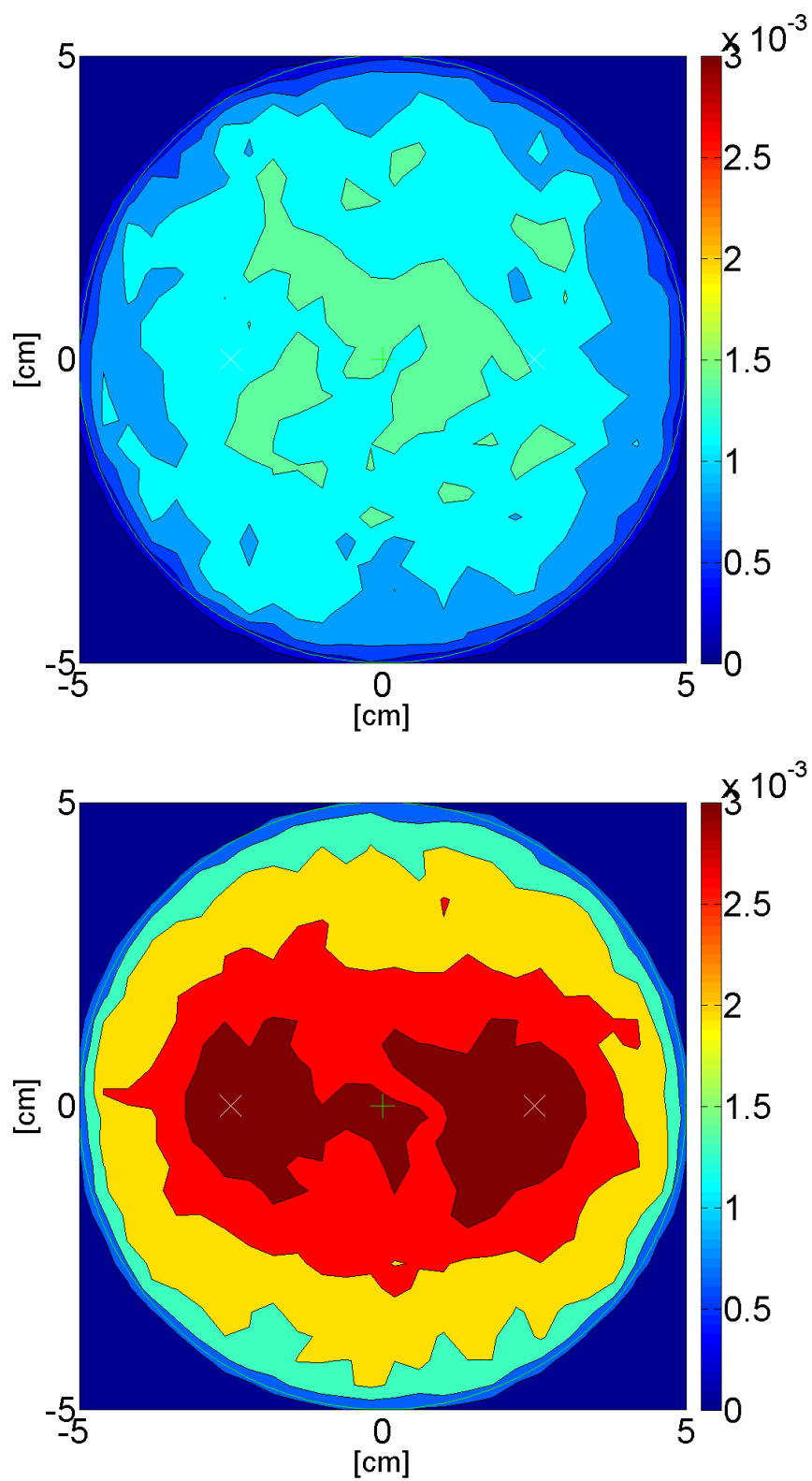
Na obrázcích 5.1, 5.2 a 5.3 jsou vyobrazeny výsledky výpočtu s uvedenými parametry. Na obrázcích 5.1 až 5.3 je dobře vidět vliv otočení na výsledné prostorové rozložení částic. Pokud jsou otvory napouštěcích trubiček otočeny směrem k terči, je největší hustota částic mezi trubičkami a terčem. Pokud jsou otvory otočeny směrem k substrátu, je největší hustota mezi trubičkami a substrátem, přičemž částice jsou rovnoměrněji rozprostřené na větším prostoru.



Obrázek 5.1: Prostorové rozložení hustoty částic ve stacionárním stavu při orientaci napouštění směrem k terči (horní panel) a k substrátu (dolní panel).



Obrázek 5.2: Prostorové rozložení dopadů na terč při orientaci napouštění směrem k terči (horní panel) a k substrátu (dolní panel)



Obrázek 5.3: Prostorové rozložení dopadů na substrát při orientaci napouštění směrem k terči (horní panel) a k substrátu (dolní panel)



## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---

Při otočení otvorů napouštěcích trubiček směrem k substrátu lze pozorovat větší počet dopadů částic reaktivního plynu na substrát než na terč. „Cesta“ částice na substrát je v této situaci geometricky mnohem jednodušší než na terč, kdy částice v důsledku srážek ztratí svoji počáteční rychlost v  $z$ -směru k substrátu a difuzí doputují zpět k terči. Obdobně při otočení otvorů směrem k terči větší počet částic dopadne na terč.

Pro stejnou hodnotu průtoku při otočení otvoru směrem k terči je tedy výsledná hustota nad povrchem terče přibližně dvojnásobná, oproti hustotě nad povrchem substrátu při otočení otvoru směrem k substrátu. Tento výsledek lze vysvětlit vzdáleností mezi otvorem a plochou, na kterou je otvor otočen. Mezi terčem a otvorem je vzdálenost 2,5 cm, zatímco mezi otvorem a substrátem je vzdálenost 7,5 cm, tj. vzdálenost třikrát vyšší. Při otočení na substrát je mezi začátkem simulace a momentem, kdy částice mohou dopadnout na substrát, přibližně trojnásobná doba oproti situaci při otočení k terči. Během této doby dochází k rozptylu částic, což se projeví celkově větším rozptylem částic na větší plochu, než pro situaci otočení k terči.

Vzdálenost trubiček od terče má vliv na rovnoměrnost rozdělení dopadů na jednotlivé plochy. Na substrátu je rozložení dopadů mnohem rovnoměrnější než na terč při porovnání případů otočení otvorů trubiček k terči a k substrátu. Při otočení směrem k terči se částice nestihnou příliš rozptýlit v krátkém časovém úseku mezi opuštěním trubičky a dopadem na terč, a dojde k vytvoření oblastí přímo pod otvory trubiček, kde se koncentruje největší množství dopadů (viz soustředné kružnice na obr. 5.2). V případě otočení na substrát je mezi trubičkou a substrátem delší dráha, a výsledné rozdělení je znatelně rovnoměrnější.

### 5.3 Vliv tlaku pracovního plynu

Tato série výpočtů zobrazuje vliv tlaku pracovního plynu uvnitř vakuové komory na transport molekul reaktivního plynu. Výpočty byly provedeny pro tlaky  $p = 0,5, 1, 1,5, 2$  Pa. Při všech výpočtech byly nastaveny parametry

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---

prutok : 10  
vytok\_z : 0.025  
stick\_coef : 1

Výsledky výpočtů jsou zobrazeny na obrázcích 5.4 až 5.7. Hlavním činitelem ovlivňujícím pozorované změny v rozložení částic je střední volná dráha molekul reaktivního plynu. Se stoupajícím tlakem se střední volná dráha molekul zmenšuje. Tím molekuly ztrácejí větší energii na kratší dráze, a více se rozptylují směrem ke stěnám komory. Zvyšováním tlaku se tak zmenšuje velikost prostoru, na který se částice rozprostřou za daný časový okamžik.

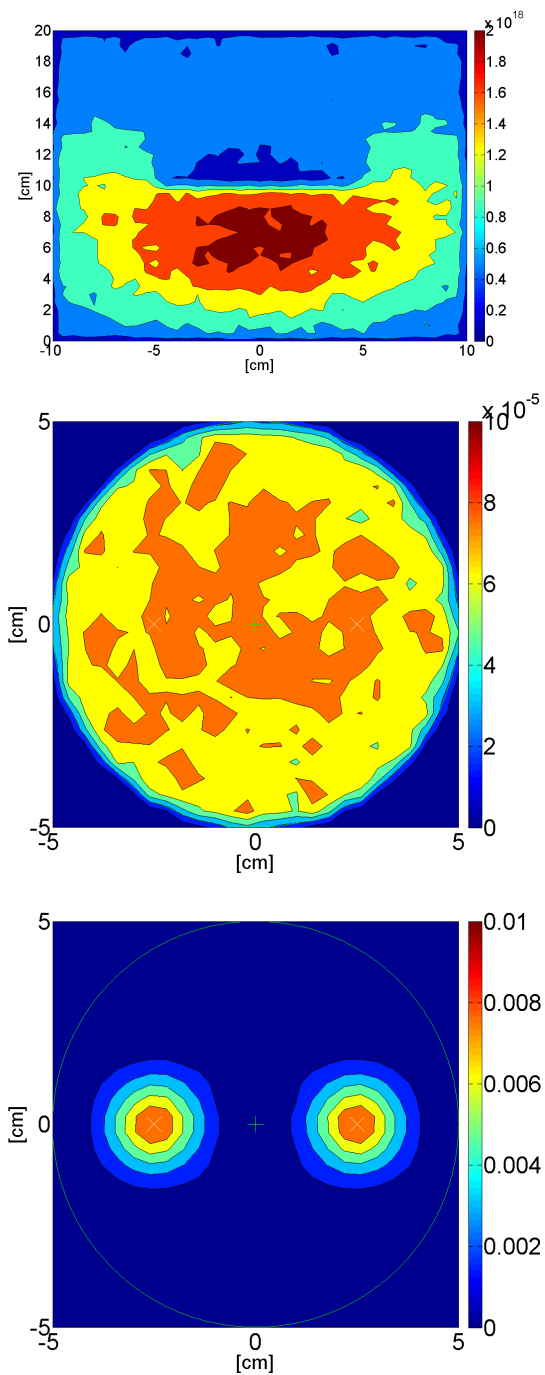
Lze tak dobře pozorovat, jak se prostor dopadů na substrát s rostoucím tlakem postupně rozšiřuje. Při nízkém tlaku  $p = 0,5$  Pa mají částice dostatečně dlouhé střední volné dráhy, aby urazily dráhu mezi otvorem napouštěcích trubiček a terčem s velmi nízkou pravděpodobností srážky. Rozložení dopadů tak kopíruje rozložení částic na otvoru napouštěcích trubiček. Se stoupajícím tlakem pracovního plynu se zkracují střední volné dráhy, a tím i zvyšuje pravděpodobnost srážky, která částici rozptýlí. Zvýšením tlaku pracovního plynu tak dojde k rovnoměrnějšímu rozprostření dopadů na substrát.

Plocha terče má ve všech případech rovnoměrné rozdělení dopadů. Se zvyšováním velikosti tlaku se zkracuje vzdálenost nad terčem, ve které je částice rozptýlena. Zvýšením tlaku se tak zkrátí vzdálenost od první srážky, kterou částice musí urazit, aby dopadla na terč. To se projeví zvyšováním počtu dopadů na terč se zvyšujícím se tlakem.

Grafy na obrázku 5.8 zobrazují vliv variace tlaku a průtoku na relativní počet dopadů na terč a substrát. Na grafu je vidět, že pro jednotlivé průtoky vždy platí, že zvyšování tlaku pracovního plynu vede ke snížení počtu dopadů na substrát, ale zvýšení počtu dopadů na terč. Zvyšování průtoku naopak zvýší počet dopadů na substrát, a sníží počet dopadů na terč.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

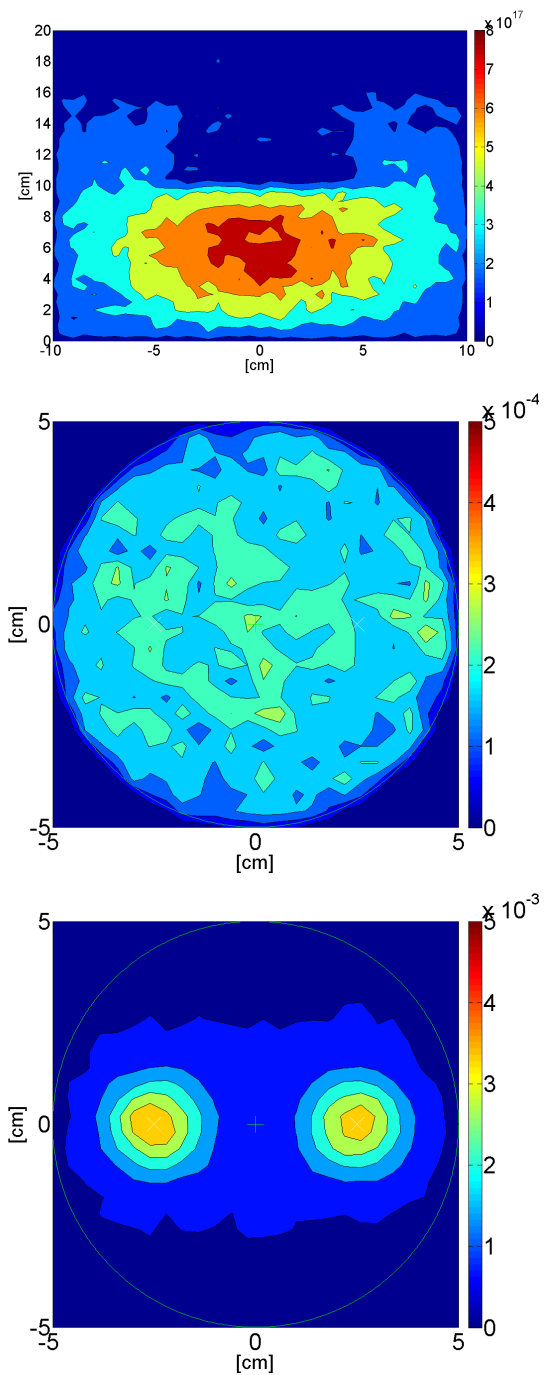
---



Obrázek 5.4: Výpočet pro tlak  $p = 0,5$  Pa, relativní prostorové rozložení hustoty částic (horní panel), relativní rozložení dopadů na terč (střední panel), relativní rozložení dopadů na substrát (dolní panel).

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

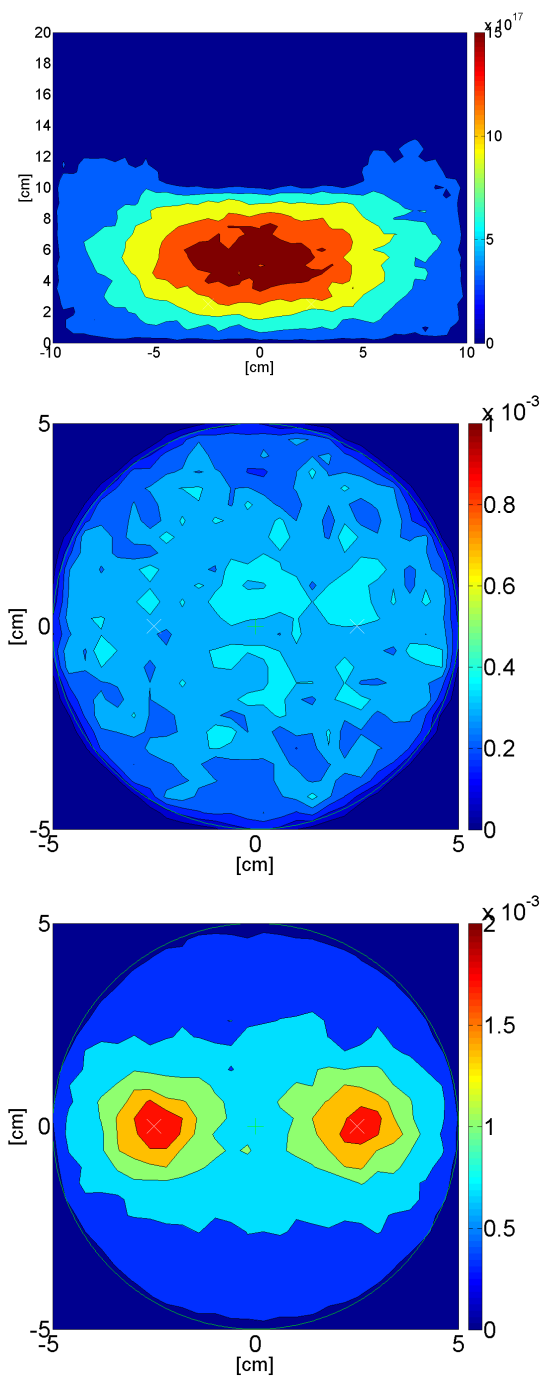
---



Obrázek 5.5: Výpočet pro tlak  $p = 1$  Pa, relativní prostorové rozložení hustoty částic (horní panel), relativní rozložení dopadů na terč (střední panel), relativní rozložení dopadů na substrát (dolní panel).

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

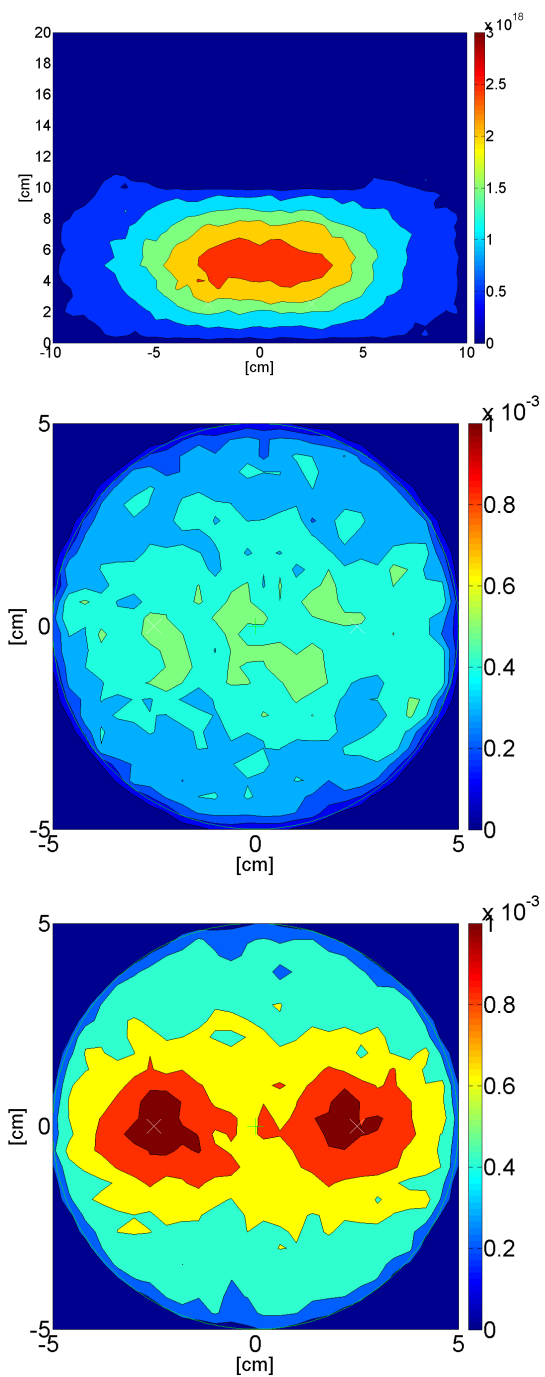
---



Obrázek 5.6: Výpočet pro tlak  $p = 1,5$  Pa, relativní prostorové rozložení hustoty částic (horní panel), relativní rozložení dopadů na terč (střední panel), relativní rozložení dopadů na substrát (dolní panel).

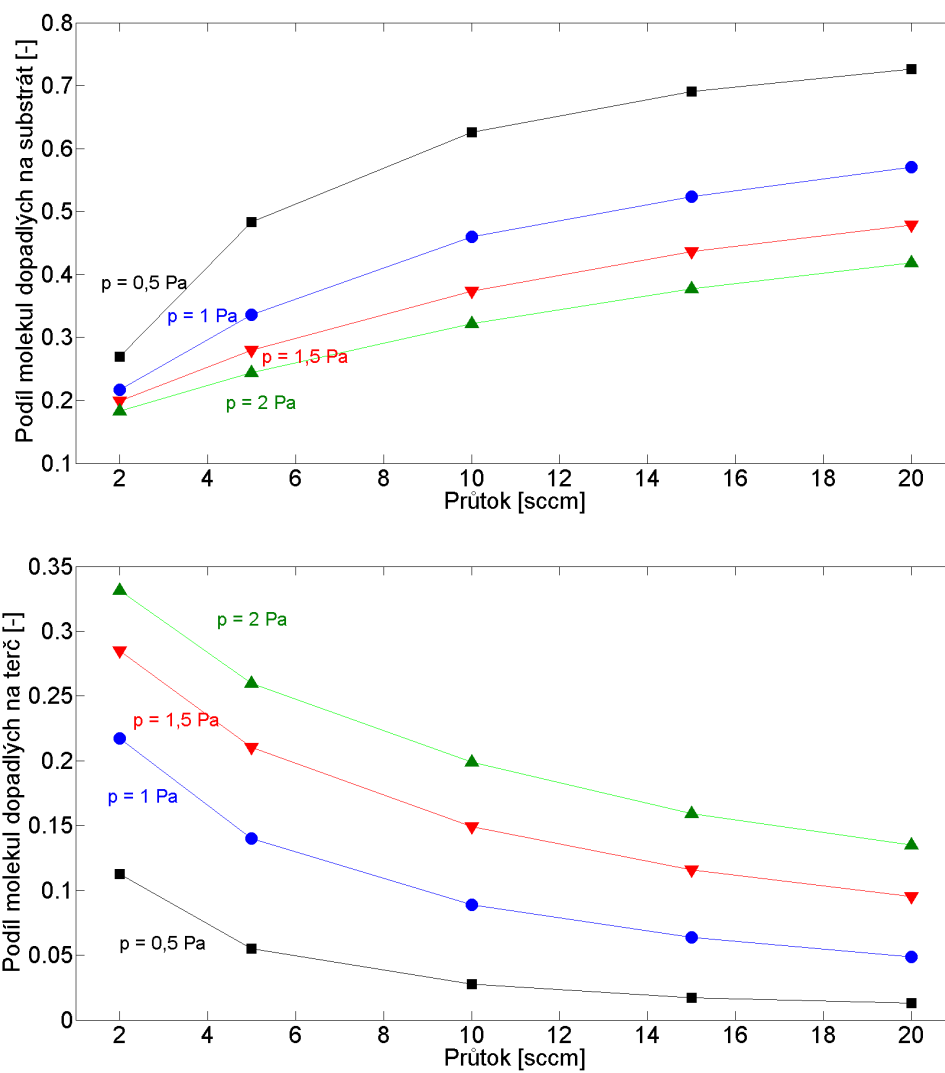
## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 5.7: Výpočet pro tlak  $p = 2$  Pa, (horní) relativní prostorové rozložení hustoty částic, (veprostřed) relativní rozložení dopadů na terč, (dolní) relativní rozložení dopadů na substrát.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE



Obrázek 5.8: Graf závislosti relativního počtu dopadů v závislosti na průtoku reaktivního plynu a tlaku pracovního plynu, při otočení ústí napouštění směrem k substrátu (horní panel), a otočení ústí napouštění směrem terči (dolní panel).

### 5.3.1 Vliv vzdálenosti napouštěcí trubičky od terče

Je žádoucí, pokud konstrukce napouštění reaktivního plynu umožňuje měnit pozici napouštění, zejména s ohledem na vzdálenost od terče. Následující výsledky simulací ukazují vliv této vzdálenosti na počet dopadů molekul kyslíku na terče a substrát.

Pro společné parametry

```
prutok          : 10
p                : 2
stick_coef      : 1
```

byly provedeny výpočty s výpustí ve vzdálenostech od terče 2 cm, 2,5 cm a 3 cm nad terčem, s výpustí orientovanou směrem k substrátu. Graf na obrázku 5.9 zobrazuje výsledky simulací. Obr. 5.7 zobrazuje prostorové rozložení reaktivního plynu a dopadů na terč a substrát pro vzdálenost 2,5 cm. Rozložení reaktivního plynu pro ostatní vzdálenosti jsou kvalitativně podobná.

Na obr 5.9 je dobře vidět, že přibližováním otvoru výpusti směrem k substrátu se zvyšuje celkový počet částic dopadlých na substrát, a snižuje počet částic dopadlých na terč. Jelikož výpočty měly vždy stejné hodnoty pro tlak pracovního plynu a průtoku reaktivního plynu, střední volná dráha molekul byla vždy stejná. Přibližování otvoru napouštěcí trubičky směrem k substrátu tak lineárně snižuje vzdálenost od první srážky kterou částice musí urazit, aby dopadla na substrát. Pro terč se naopak tato vzdálenost zvyšuje. Výsledky na obrázku 5.9 tak ukazují přibližně lineární závislost mezi pozicí otvoru trubičky a počtem dopadů na jednotlivé plochy.

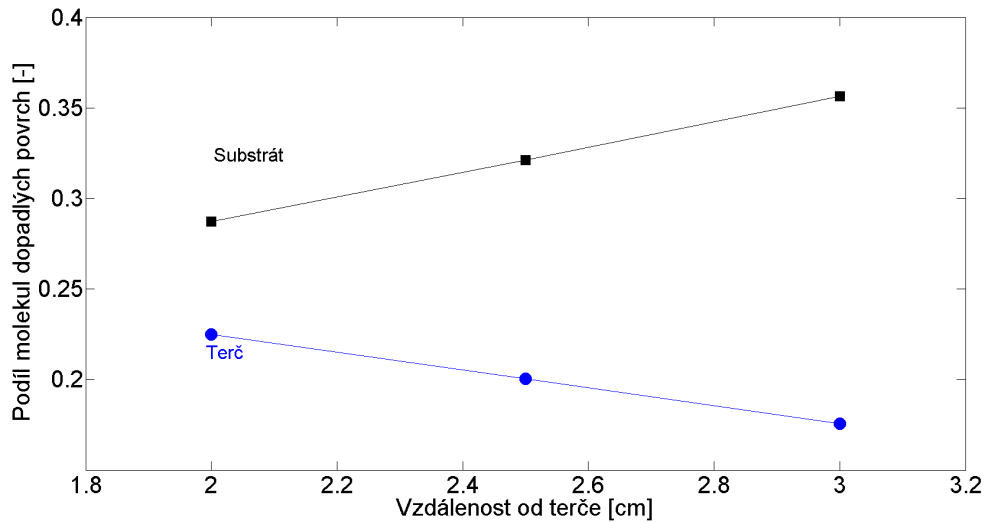
### 5.3.2 Vliv velikosti průtoku reaktivního plynu

Řídící průtokoměr, který je součástí napouštěcího systému pro reaktivní plyn, umožňuje ovládat celkový průtok plynu proudícího do vakuové komory. Pro společné parametry



## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 5.9: Graf závislosti relativního počtu dopadů v závislosti na vzdálenosti otvorů napouštěcího zařízení od terče.

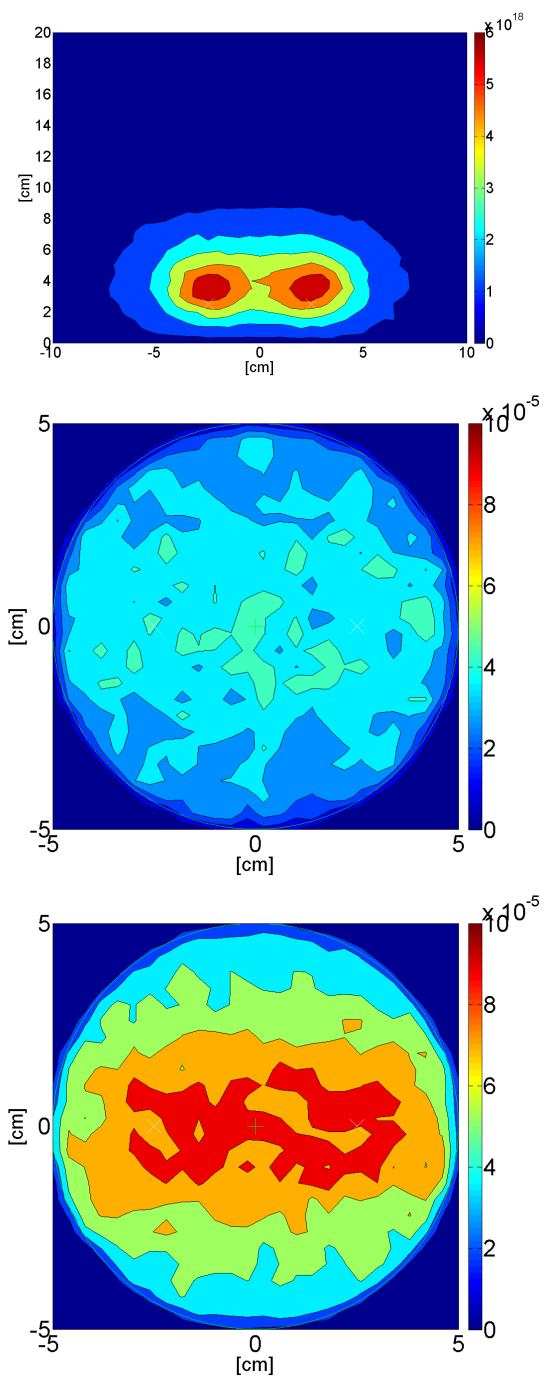
p : 2  
vytok\_z : 0.025  
stick\_coef : 1

a hodnoty průtoku reaktivního plynu  $q = 2, 5, 10, 15, 20$  sccm byly provedeny výpočty. Rozdíl mezi výpočty spočívá v počáteční velikosti  $z$ -ové složky rychlosti  $v_z$ , spočtené podle vzorce (4.3), přičemž konkrétní hodnoty střední rychlosti jsou uvedeny v tabulce 5.1. Na obrázcích 5.10 až 5.12 jsou zobrazeny výsledky výpočtů. Na výsledcích je dobře vidět, jak zvyšování střední hodnoty počáteční rychlosti ovlivní vzdálenost, na jakou se oblak simulovaných částic rozprostře ve stacionárním stavu. Vyšší počáteční rychlost odpovídá vyšší počáteční hybnosti molekul, což se projeví menším rozptylem molekul ke stěnám komory. Oblak molekul s vyšší počáteční rychlostí tak má dost energie na to, aby se rozprostřel do větší vzdálenosti od napouštěcí trubičky.

Grafy na obrázku 5.8 zobrazují vliv variace tlaku a průtočného množství na relativní počet dopadů na terč a substrát. Na grafu je vidět, že pro jednotlivé hodnoty průtoku vždy platí, že zvyšování tlaku pracovního plynu vede ke snížení počtu do-

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

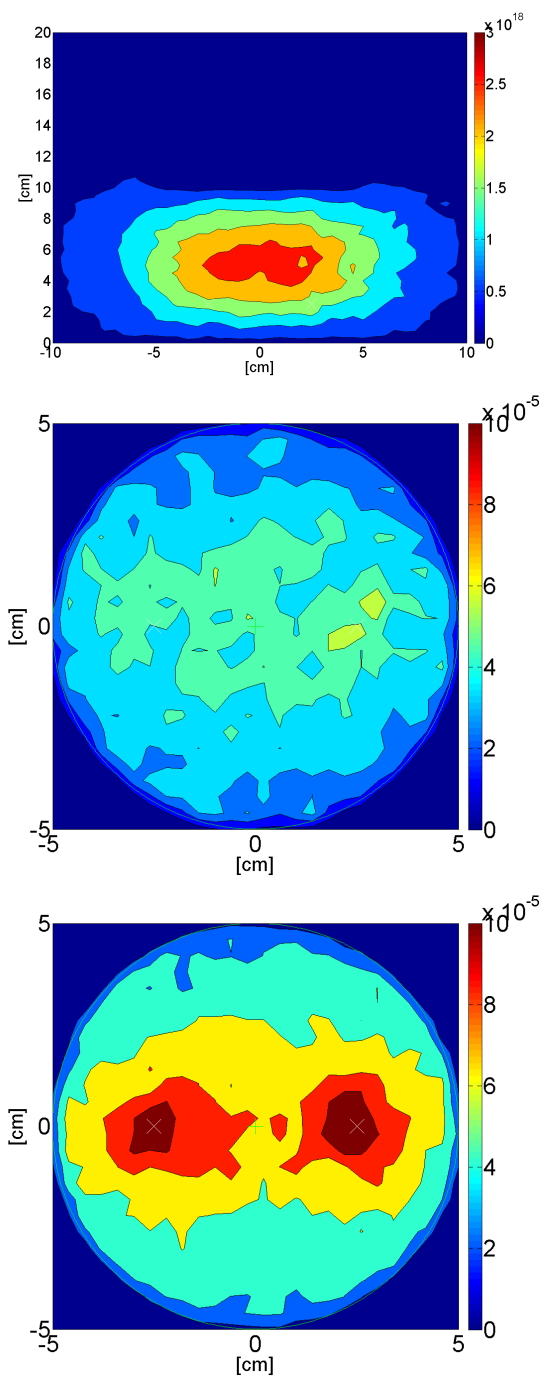
---



Obrázek 5.10: Výpočet pro průtok na výpusti reaktivního plynu  $q = 2$  [sccm], (horní) prostorové rozložení hustoty částic, (veprostřed) rozložení dopadů na terč, (dolní) rozložení dopadů na substrát.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

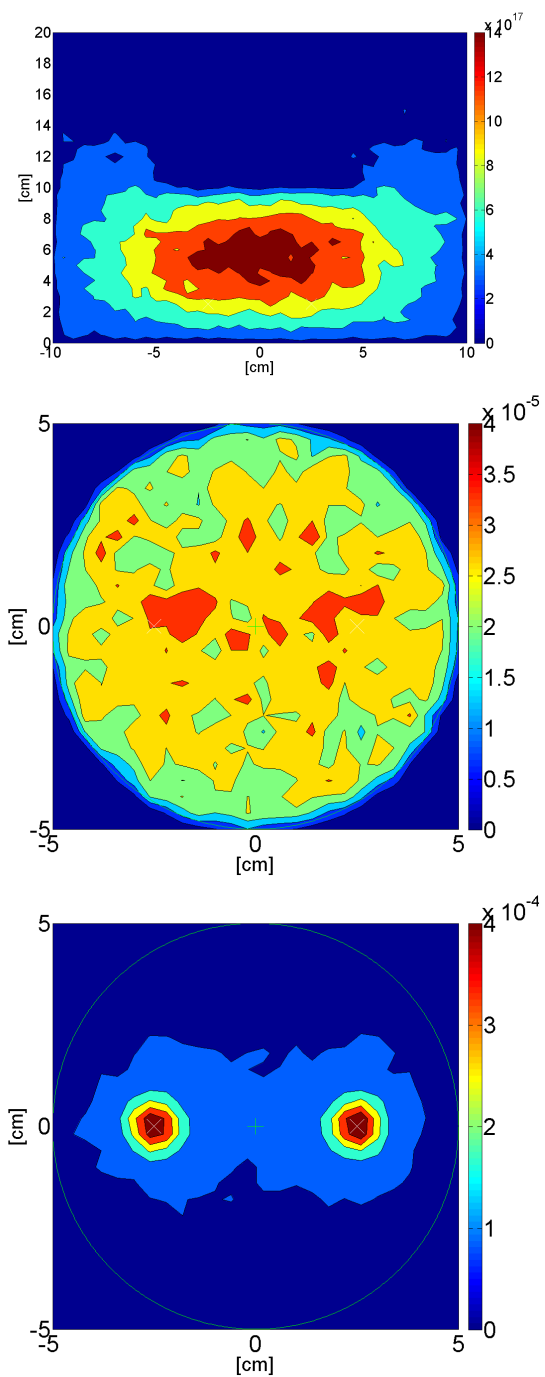
---



Obrázek 5.11: Výpočet pro průtok na výpusti reaktivního plynu  $q = 10$  [scm], (horní) relativní prostorové rozložení hustoty částic, (veprostřed) relativní rozložení dopadů na terč, (dolní) relativní rozložení dopadů na substrát.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 5.12: Výpočet průtoků na výpusti reaktivního plynu  $q = 20$  [sccm], (horní) relativní prostorové rozložení hustoty částic, (veprostřed) relativní rozložení dopadů na terč, (dolní) relativní rozložení dopadů na substrát.

Průtok [sccm]	2	5	10	15	20
Rychlost [m/s]	1069	2672	5344	8016	10688

Tabulka 5.1: Tabulka středních rychlostí molekul reaktivního plynu v ústí napouštěcí trubičky v závislosti na průtoku reaktivního plynu.

padů na substrát, ale zvýšení počtu dopadů na terč. Zvyšování průtoku naopak zvýší počet dopadů na substrát, a sníží počet dopadů na terč.

## 5.4 Vliv koeficientu ulpění molekul reaktivního plynu

Uvedený model transportu reaktivního plynu neuvažuje působení plazmatu. Plazmatem aktivované molekuly reaktivního plynu mají odlišné chemické vlastnosti, než molekuly plynu v základním stavu v komoře bez působení plazmatu.

Pro neaktivované molekuly kyslíku  $O_2$  je uvažovaný sticking koeficient  $\gamma = 0.015$  [11]. Pro aktivované molekuly kyslíku uvažujeme [3] sticking koeficient  $\gamma = 0.2$ , tedy značně vyšší hodnotu. Následující výpočty porovnávají stacionární situace pro obě nastavení, s počátečním nastavením programu

```

flow           : 10
p              : 2
vytok_z       : 0.025
    
```

Pro úplnost je uveden i výpočet pro sticking koeficient  $\gamma = 1$ , tedy případ, kdy všechny molekuly dopadlé na povrch jsou chemisorbovány.

U sticking koeficientů, které jsou menší než  $\gamma = 1$ , je dobře vidět, jak odrazy od terče ovlivňují výsledné prostorové rozložení hustoty. Molekuly, které se odrazí od substrátu, většinou nezískají po odrazu takovou rychlost, aby opustily jeho blízké okolí, a mají tak šanci že znovu dopadnou na terč. Tím se významně zvyšuje počet jednotlivých dopadů na terč, viz obr. 5.14. Pro situaci kde  $\gamma = 1$  se oblak částic v

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---

okolí terče nevytvoří, protože částice při dopadu chemisorbují a nedochází k žádným odrazům.

Pro  $\gamma = 0.2$  a obzvláště pro  $\gamma = 0.015$  lze pozorovat vyšší hustotu částic uvnitř komory. Toto je způsobeno sníženou chemisorbcí na povrch terče a substrátu, neboli tím, že v systému zůstává větší množství částic po delší dobu. Pro  $\gamma = 0.015$  je velmi dobře vidět, že oblak nad povrchem substrátu je velmi hustý. V této oblasti tedy bude i úměrně vyšší parciální tlak reaktivního plynu.

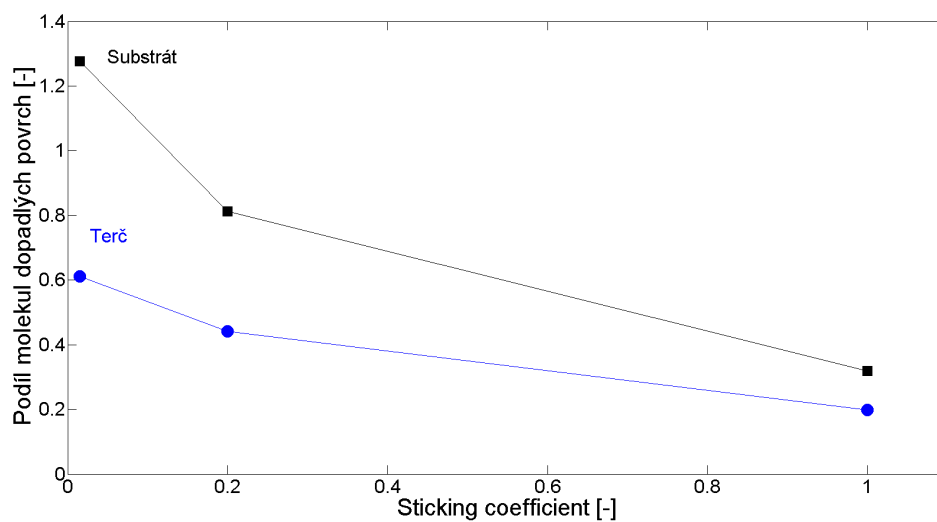
Graf na obrázku 5.13 ukazuje vliv sticking koeficientu na počet dopadů na terč a na substrát. Vyšší sticking koeficient se projeví sníženým počtem dopadů, jelikož větší množství částic chemisorbuje na terč, oproti situaci kdy se odrazí a znovu dopadnou. Je ovšem třeba si uvědomit, že graf ukazuje celkový počet dopadů, a nerozlišuje mezi odrazem a chemisorbcí. Z celkového počtu dopadů  $N_{dopad}$  ulpí na plochách pouze

$$N_{chemisorb} = N_{dopadu} \cdot \gamma. \quad (5.4)$$

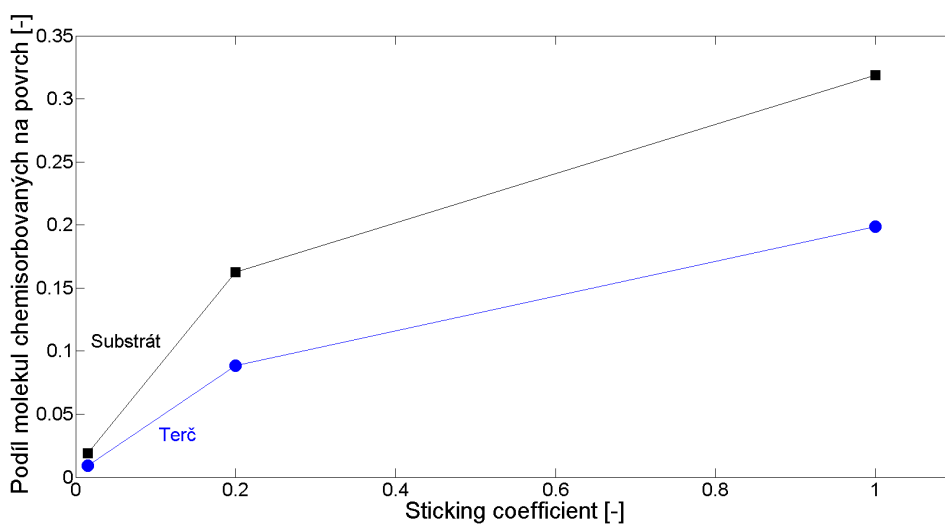
Celkový počet molekul, které chemisorbují na plochy je tedy ve skutečnosti nižší než celkový počet dopadů (viz obr. 5.14). Pro  $\gamma = 0.015$  tak došlo k největšímu počtu dopadů, ale počet chemisorbcí je velmi nízký.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



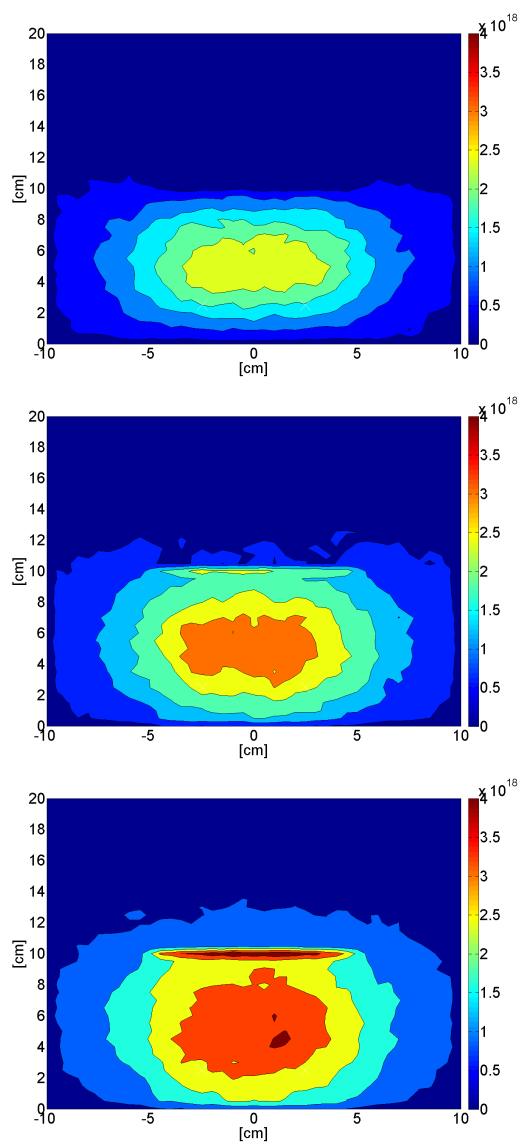
Obrázek 5.13: Graf relativního počtu dopadů v závislosti na sticking koeficientu  $\gamma$ .



Obrázek 5.14: Graf relativního počtu chemisorbcí na povrchy v závislosti na sticking koeficientu  $\gamma$ .

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

---



Obrázek 5.15: Výpočet pro sticking coefficient  $\gamma = 1$  (horní panel), pro sticking koeficient  $\gamma = 0.2$  (prostřední panel), pro sticking koeficient  $\gamma = 0.015$  (spodní panel).



## 6 Závěr

Prvním cílem této práce bylo prostudovat literaturu zabývající se technologií magnetronového reaktivního naprašování tenkých vrstev a numerickými Monte Carlo metodami. Shrnutí získaných poznatků je popsáno v kapitole 2.

Hlavním cílem práce bylo pochopení Monte Carlo metodiky při použití v numerické simulaci transportu částic reaktivního plynu uvnitř vakuové komory, vytvořit z těchto poznatků matematický model, a ten následně implementovat jako počítačový algoritmus pro užití při simulacích problému za různých podmínek.

Byly provedeny simulační výpočty pro orientaci napouštěcích trubiček k terči a substrátu. Výsledky ukazují, že při otočení otvoru napouštěcí trubičky k dané ploše se znatelně zvýší hustota reaktivního plynu nad touto plochou. Pro stejnou hodnotu průtoku při otočení otvoru směrem k terči je výsledná hustota nad povrchem terče přibližně dvojnásobná, oproti hustotě nad povrchem substrátu při otočení otvoru směrem k substrátu.

Výsledky těchto výpočtů se zaměřovaly především na snahu zjistit význam pozice a orientace napouštění reaktivního plynu, průtoku reaktivního plynu a tlaku pracovního plynu na výsledné rozložení hustoty reaktivního plynu v ustáleném stavu, a na množství molekul reaktivního plynu, které za daných podmínek dopadly na substrát a na terč.

Výsledky ukazují, že tlak pracovního plynu a průtok reaktivního plynu má významný vliv na tok reaktivního plynu na terč a substrát, jak ukazuje graf na obr. 5.8. Program nám tak umožňuje vypočítat konkrétní hodnoty toku pro různé nastavení parametrů depozice. Závislost toku reaktivního plynu na terč a substrát na vzdálenosti napouštěcí trubičky v rozmezí 2 až 3 cm od terče je přibližně lineární,

## 6. ZÁVĚR

---

jak ukazuje graf na obr. 5.9.

Na závěr byly provedeny výpočty, ukazující vliv parametru pravděpodobnosti ulpění molekuly reaktivního plynu na povrchu („sticking koeficient“). Grafy na obrázcích 5.13 a 5.14 ukazují, že snižování tohoto parametru způsobí vyšší počet jednotlivých dopadů na sledované plochy, ale také dojde k celkově nižšímu počtu ulpění molekul na terč a na substrát.

Cíle diplomové práce tak byly splněny. Závěry této práce mohou přispět k lepšímu poznání významu jednotlivých zkoumaných parametrů na charakteristiky naprašovacího procesu a vlastnosti vytvářených vrstev. Výpočet toku reaktivního plynu z trubiček napouštění na terč a substrát je možné použít v modelech reaktivního magnetronového naprašování.

Na práci je možné navázat dalším vývojem simulace. Vhodným dalším krokem je zahrnutí pohybu a nehomogenního rozložení pracovního plynu a zahrnutí jevů spojených s přítomností plazmatu.

## 7 Citace a užité materiály

### Bibliografie

- [1] Alex F. Bielajew, 2001. Fundamentals of the Monte Carlo method for neutral and charged particle transport. *Sciences, New York*, pp 1–338.
- [2] G. A. Bird, 1976. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press, Oxford.
- [3] Diederik Depla a Stijn Mahieu, 2008. *Reactive Sputter Deposition*. Springer Series in Materials Science, Vol. 109.
- [4] W. Eckstein, R. Dohmen, A. Mutzke, a R. Schneider, 2007. SDTrimSP: A Monte Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets [Online]. Poslední změna 4.1.2007 [cit. 23.5.2016]. Dostupné z: <http://edoc.mpg.de/287291>
- [5] John Greenwood, 2002. The correct and incorrect generation of a cosine distribution of scattered particles for Monte-Carlo modelling of vacuum systems. *Vacuum*, Vol. 67(2), pp 217–222.
- [6] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, a U. Helmersson, 2012. High power impulse magnetron sputtering discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 30, pp 030801–34.
- [7] S. Kadlec, J. Musil, a H. Vyskočil, 1986. Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 19(9), pp L187–L190.
- [8] P.J. Kelly a R.D. Arnell, 2000. Magnetron sputtering: a review of recent deve-

- lopments and applications. *Vacuum*, Vol. 56(3), pp 159–172.
- [9] Ivan Kolev, 2007. Particle-in-cell - Monte-Carlo collisions simulations for a direct current planar magnetron discharge. *Universiteit Antwerpen, Departement Chemie*, disertační práce.
- [10] Milada Krejčová, 2015. Počítačové modelování napouštění reaktivního plynu pro vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování oxidu kovů. *Plzeň, ZČU*, diplomová práce.
- [11] Thomas Kuschel a Achim Von Keudell, 2010. Ion-enhanced oxidation of aluminum as a fundamental surface process during target poisoning in reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, Vol. 107(10).
- [12] S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, a D. Depla, 2009. Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, Vol. 106(9).
- [13] S. Maniv, 1981. High rate deposition of transparent conducting films by modified reactive planar magnetron sputtering of Cd<sub>2</sub>Sn alloy. *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 18(2), pp 195.
- [14] N. Metropolis, 1987. The beginning of the Monte Carlo method. *Los Alamos Science*, Vol. 15, pp 125–130.
- [15] Tanja Van Mourik, 2005. *Fortran Programming Manual*. Chemistry Department, University College London.
- [16] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, a J. G. Han, 2005. Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends. *Thin Solid Films*, Vol. 475(1-2 SPEC. ISS.), pp 208–218.
- [17] K. Van Aeken, S. Mahieu, a D. Depla, 2008. The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 41(20), pp 205307.
- [18] J. Vlček a K. Burcalová, 2010. A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering. *Plasma Sources Science and*

*Technology*, Vol. 19(6), pp 065010.

- [19] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, a J. Kohout, 2015. Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films. *Vacuum*, Vol. 114, pp 131–141.
- [20] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, a R. Bugyi, 2013. Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 236, pp 550–556.
- [21] James F. Ziegler, M. D. Ziegler, a J. P. Biersack, 2010. SRIM - The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 268(11-12), pp 1818–1823.