

# F4280 Technology of thin film deposition and surface treatment

## 7. Plasma Chemical Processing

Lenka Zajíčková

Faculty of Science, Masaryk University, Brno &  
Central European Institute of Technology - CEITEC

lenkaz@physics.muni.cz

spring semester 2021



Central European Institute of Technology  
BRNO | CZECH REPUBLIC



## 7.1 Představení plazmatu

---

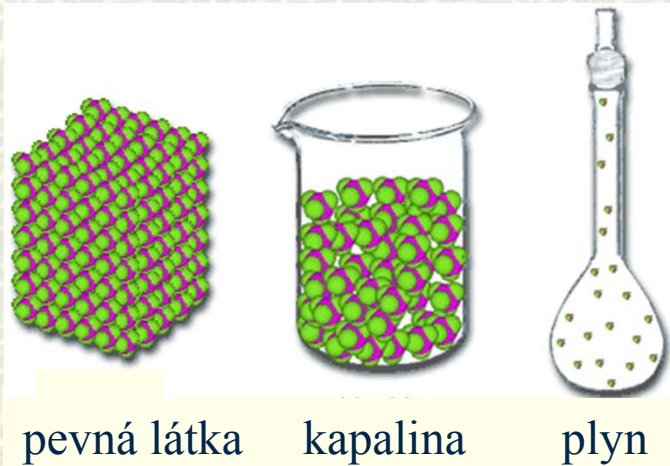
Doporučená literatura:

- Francis F. Chen, Jane P. Chang, Lecture notes on principles of plasma processing, 2003 ISBN 978-0306474972
- M. Lieberman, Principles of plasma discharges and materials processing, John Wiley & Sons 1994 (1. vydání) nebo 2005 (2. vydání)

# Co je plazma?

Plazma je čtvrté skupenství hmoty

Tři dobře známá skupenství hmoty:



✓ Tato skupenství se **odlišují silou vazeb**, které drží částice látky pohromadě – relativně silné v pevných látkách, slabé v kapalinách a téměř úplně chybí v plynech.

✓ Důležitou fyzikální veličinou je vnitřní kinetická energie (**tepelná energie**) částic látky, tj. její teplota. Rovnováha mezi touto tepelnou energií částic a vzájemnými vazebnými silami určuje skupenství látky.

✓ **Zahříváním pevné nebo kapalně látky** získávají její částice více tepelné energie až do okamžiku, kdy jsou schopné překonat vazebnou potenciální energii  
⇒ **dochází k fázovému přechodu** při konstantní teplotě.

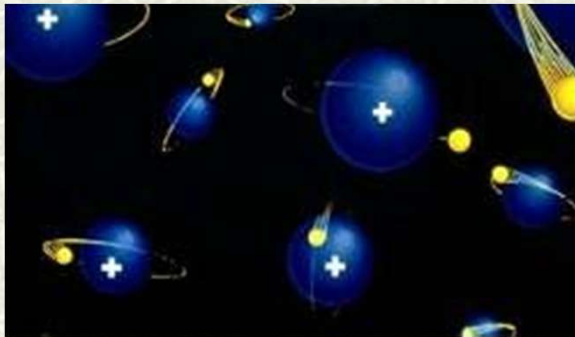
[http://www.harcourtschool.com/activity/states\\_of\\_matter/](http://www.harcourtschool.com/activity/states_of_matter/)

# Co je plazma?

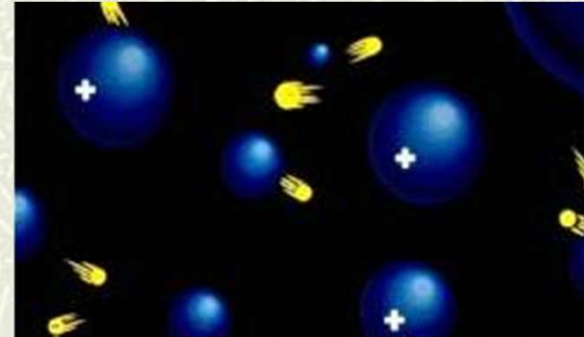
Plazma je čtvrté skupenství hmoty  
- ionizovaný plyn

Co se děje, když zahříváme plyn?

*neutrální plyn*



*ionizovaný plyn - plazma*



- ✓ Dodáním dostatečné energie molekulárnímu plynu dochází k jeho **disociaci na atomy** v důsledku srážek těch částic, jejichž tepelná energie překračuje vazebnou energii molekuly.
- ✓ Ještě větší dodaná tepelná energie způsobí překonání vazebných sil elektronů k jádru  $\Rightarrow$  **ionizace**, tj. vznik volných elektronů a iontů  $\Rightarrow$  **plazma** - kvazineutrální systém nabitých částic (electronů -  $n_e$ , iontů -  $n_i$ ), který obsahuje i neutrály ( $n_g$ )

stupeň ionizace:  $\alpha = n_i / (n_i + n_g)$

plně ionizované plazma  $\alpha \approx 1$

slabě ionizované plazma  $\alpha \ll 1$

# Jak plazma vytvořit?

Dostatečným zvýšením teploty

- ✓ Systém je v **termodynamické rovnováze** – tj. **popsán** jedním parametrem = **teplotou**  $T$
- ✓ Jestliže uvažujeme systém  $N$  slabě interagujících částic, který je uzavřený (nevyměňuje si částice s okolím), pak je průměrná hodnota počtu částic ve stavech s energií  $E_i$  dán **Boltzmanovým vztahem (faktorem)**

$$\bar{N}_i = C \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

kde  $C$  je normalizační konstanta určená ze vztahu

$$N = C \sum_i \exp(-E_i/kT)$$

Výše jsme předpokládali, že počet stavů je pro každou skupinu stavů o energii  $E_i$  stejný.

Pokud musíme vzít do úvahy statistickou váhu stavu  $g_i$

$$\bar{N}_i = C g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

- ✓ Pro plazma v termodynamické rovnováze je (elektronová) teplota a stupeň ionizace jsou svázány **Sahovou rovnicí**.

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{n} C \exp\left(-\frac{E_{ioniz.}}{kT}\right)$$

- ✓ Laboratorní plazma není obvykle v termodynamické rovnováze, v přírodě je to častější (astrofyzikální plazma).

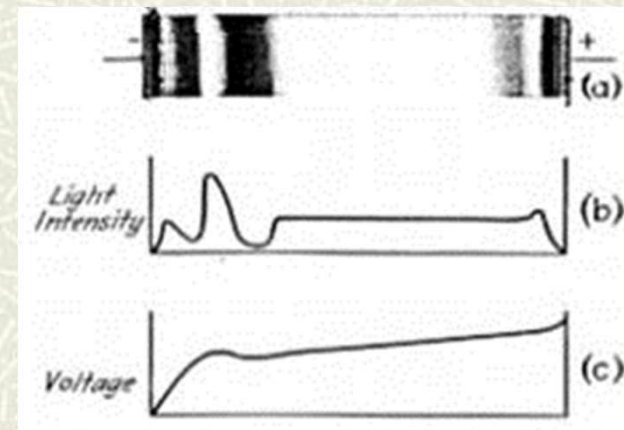
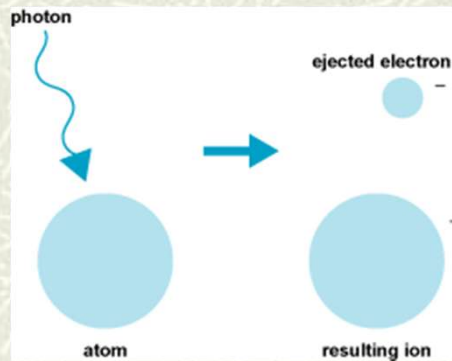
# Jak plazma vytvořit?

## Přídavným ionizačním procesem

✓ Plazma můžeme vytvořit i pomocí ionizačních procesů zvyšujících mnohonásobně stupeň ionizace nad jeho rovnovážnou hodnotu (po vypnutí zdroje ionizace dojde k dohasínání plazmatu díky rekombinaci):

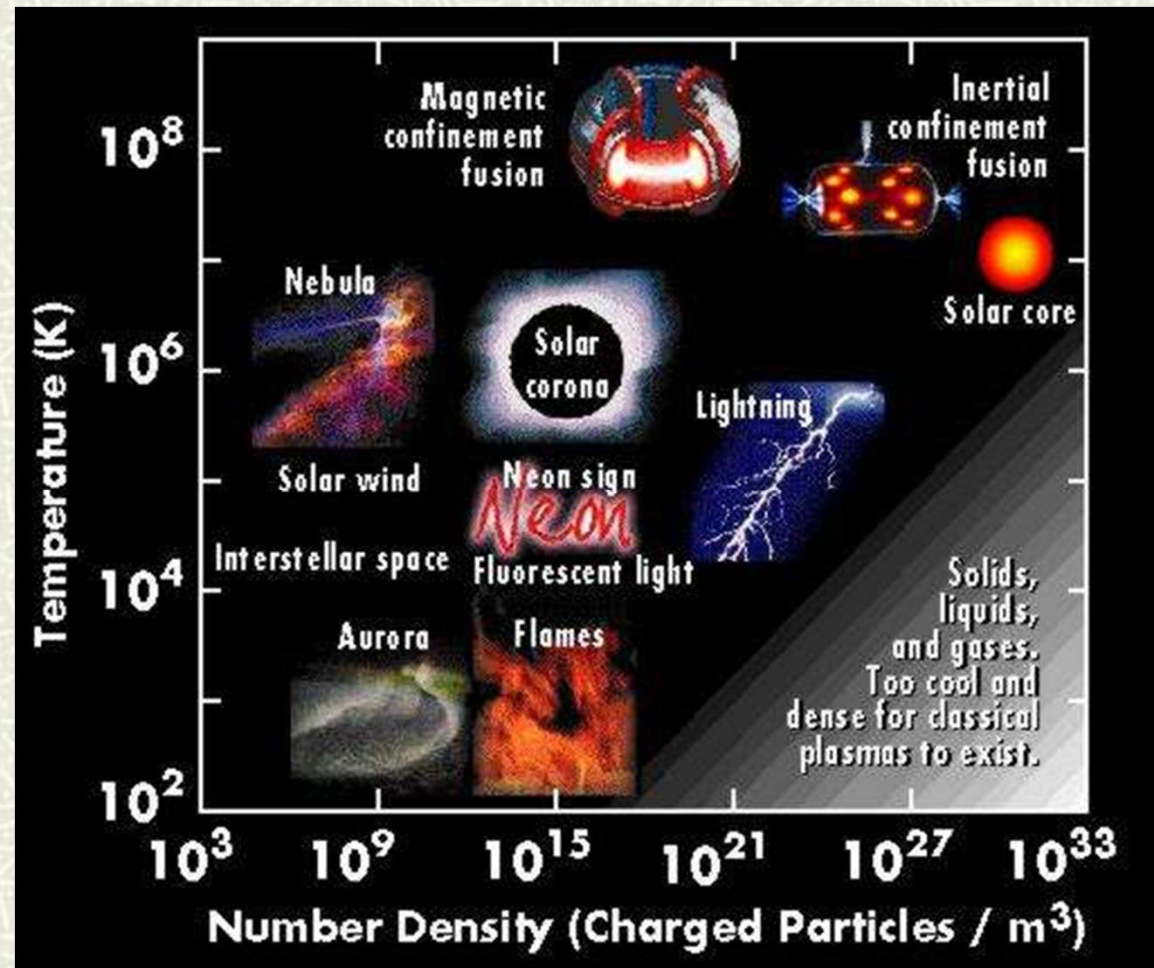
- **fotoionizace** – ionizační potenciál např. atom. kyslíku je 13,6 eV  $\Rightarrow$  foton o vlnové délce 91 nm (daleká UV oblast). Ionosféra Země - přírodní fotoionizované plazma.

- **elektrický výboj v plynu** – el. pole urychluje volné elektrony na energie dostatečné k ionizaci atomů, laboratorní plazma.

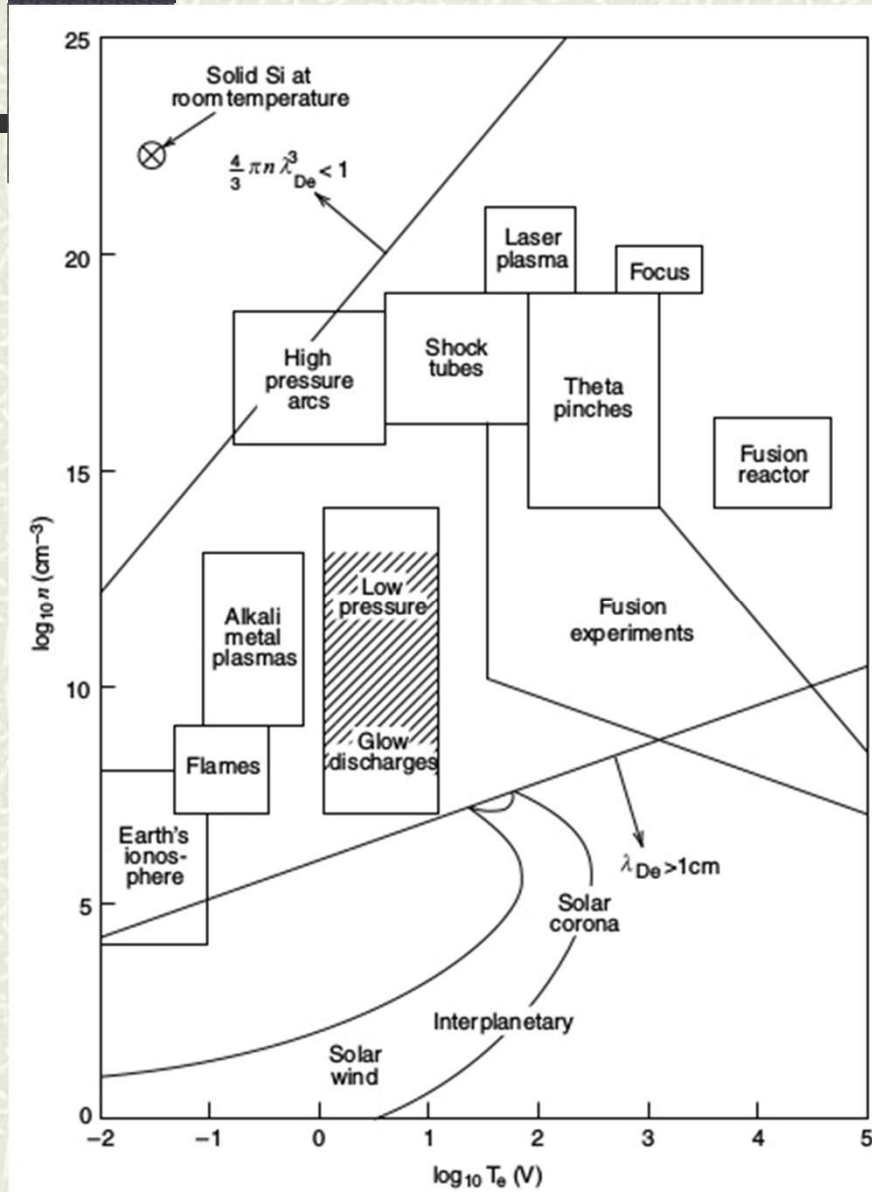


# Kde plazma najdeme?

Díváme se na něj celý den!



# Základní parametry plazmatu



$$n_e, T_e, B$$

$T_e$  se spíše udává v [eV] 1 eV = 11 600 K

Mimo termodyn. rovnováhu jsou důležité i teploty dalších typů částic ( $T_i, T_n$ )

Ze základních parametrů  $n_e, T_e, B$  jsou odvozeny další důležité veličiny:

Debyeova délka

$$\lambda_d = \left( \frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$

plazmová frekvence

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

cyklotronová frekvence  $\omega_c = qB/m$

Larmorův poloměr  $r_c = v_{\perp} / \omega_c$

tepelná rychlost atd.



# Podmínky definice plazmatu

## Kolektivní chování částic

- Plasma contains many interacting charged particles. Condition:

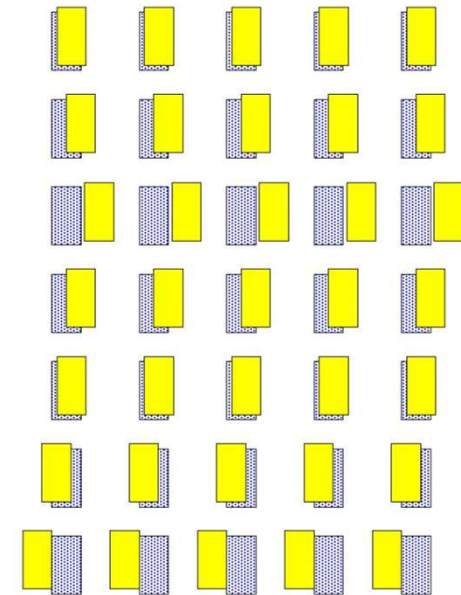
$$n_e \lambda_D^3 \gg 1.$$

- Plasma exhibits collective behavior of electrons  
(plasma frequency)

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

that is not much disturbed by electron-neutral collisions:

$$\omega_{pe} / (2\pi) > \nu_{en}$$



A plasma oscillation: displaced electrons oscillate around fixed ions. The wave does not necessarily propagate.

# Podmínky definice plazmatu

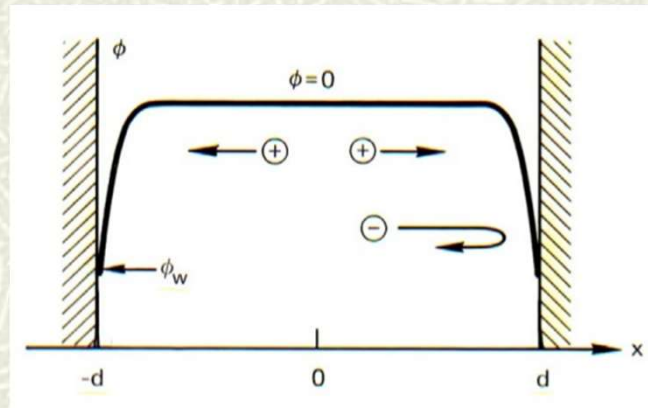
## Kvazineutralita

Quasineutrality  $n_e \approx n_i$  is fulfilled on the scale  $L \gg \lambda_D$ ,  
i.e. plasma dimensions are larger than the Debye length

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

Quasineutrality is violated in regions adjacent to walls and other solid objects in contact with plasma – plasma sheath.

These regions are very important for plasma processing. Plasma potential is always the most positive potential  $\rightarrow$  electrons are repelled by a Coulomb barrier, ions accelerated towards solid surfaces.



# Plasma/wall interaction – Plasma sheath

Plasma quasineutrality is violated in regions adjacent to walls and other solid objects in contact with plasma - **plasma sheaths**.

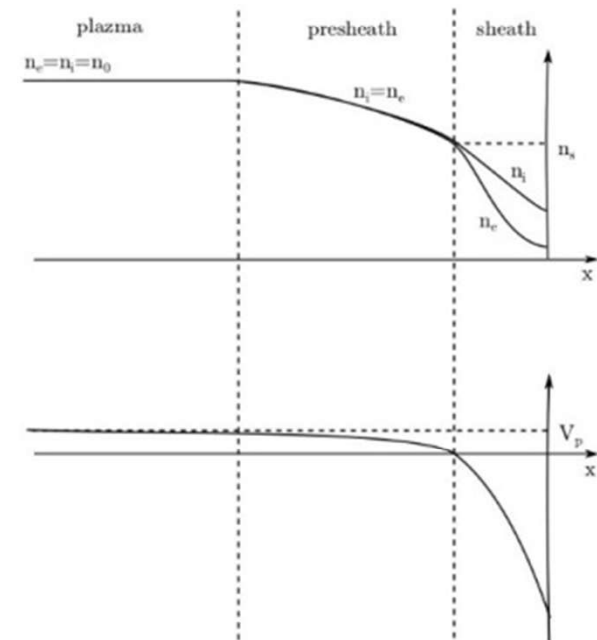
These regions are very important for plasma processing. Plasma potential is always the most positive potential  $\Rightarrow$  electrons are repelled by a Coulomb barrier, ions accelerated towards solid surfaces.

Simple model available for “Debye sheath”, i. e. collisionless sheath with low potential drop in weakly ionized plasma with  $T_e \approx \text{few eV}$ :

- ▶ density at the sheath edge:  $n_s \approx 0.5n_0$
- ▶ velocity of ions at the sheath edge (Bohm velocity):  $v_s > \sqrt{kT_e/m_i}$
- ▶ density of  $e^-$ /ions in the sheath:

$$n_e = n_s \exp(eV/kT_e) \quad n_i = n_s \left[ 1 - \frac{2eV}{m_i v_s^2} \right]^{-1/2}$$

- ▶ electron and ion flux has to equal at floating wall  $\Rightarrow$  floating potential
- $$V_w - V_p = \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{2\pi m_e}{m_i}\right)$$



Example: Ar discharge with  $T_e = 2 \text{ eV}$ ,  $n_0 = 10^8 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow$  floating potential approx.  $5T_e = 10 \text{ V}$ , sheath thickness approx.  $5\lambda_D = 0.37 \text{ mm}$

# Plasma/wall interaction – Plasma sheath

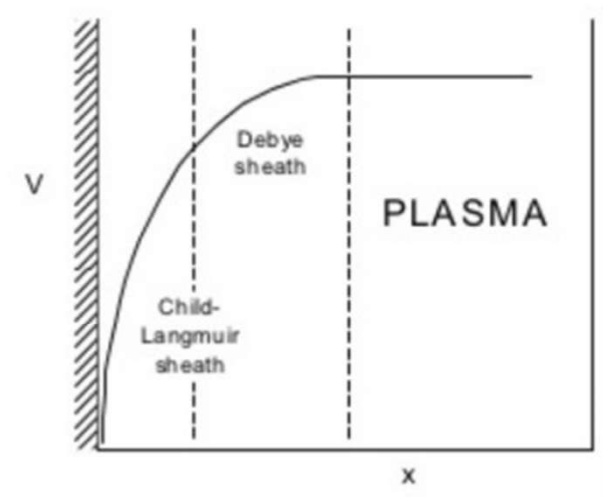
High-voltage sheath (a voltage is applied) can be approximated by a model with **Child-Langmuir sheath**:

Sheath is artificially divided into **Debye sheath** which contains electrons and high-voltage **Child-Langmuir sheath** which has ions only.

Then, current density  $j$ , voltage drop  $V_0$  and sheath thickness  $d$  are related by the Child-Langmuir Law of Space-Charge-Limited Diodes

$$j = \frac{4}{9} \left( \frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{\epsilon_0 V_0^{3/2}}{d^2} \quad d = \frac{2}{3} \left( \frac{2V_0}{kT_{eV}} \right)^{3/4} \lambda_D$$

*following previous example*  
with assumption  $V_0 = 400 \text{ V} \Rightarrow$   
 $d = 30\lambda_D$ , total sheath thickness  $35\lambda_D$ ,  
i.e. about 1 cm



An exact calculation for a plane sheath shows that C-L scaling is not followed unless the sheath is very thick (notice log-log scale)

