ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE VÝBOJE V PULZNÍM MAGNETRONU – NELINEÁRNÍ FITACE SIGNÁLU

Jiří Olejníček[1], *Hoang Tung Do*[2], *Zdeněk Hubička*[1], *Rainer Hippler*[2]

[1]Fyzikální ústav AVČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

[2]University of Greifswald, Domstraβe 10a, 17489 Greifswald

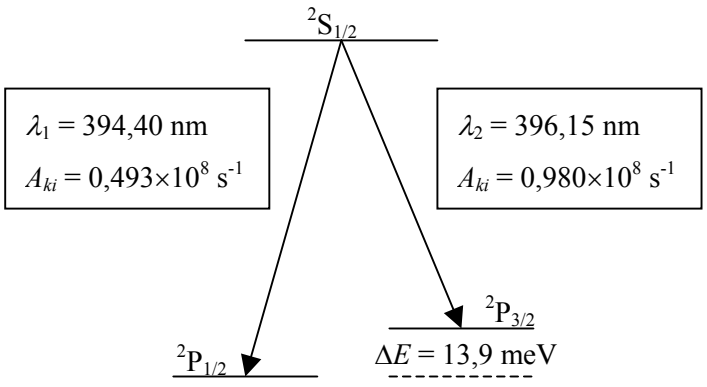
Abstrakt

Studium parametrů plazmatu pomocí absorpční spektroskopie poskytuje velké množství informací o elementárních procesech, které v plazmatu probíhají. Aby však bylo možné tyto informace získat, je třeba správně interpretovat experimentální data. Tato práce se zabývá laserovou absorpční spektroskopií výboje v pulzním planárním magnetronu a převedším nelineární fitací obdrženého absorpčního signálu, z něhož je počítána absolutní koncentrace rozprášených částic hliníku a jejich teplota. Za tímto účelem byl v Matlabu odladěn program provádějící nelineární fitaci s využitím optimalizačního Nelder-Mead algoritmu a provádějící výpočet populací jednotlivých hladin za předpokladu Boltzmannova rozdělení. V článku je dále studována závislost zkoumaných parametrů (koncentrace a teploty atomů hliníku v základním stavu) na velikosti výbojového proudu, tlaku v magnetronu, způsobu buzení (pulzní či DC) a druhu pracovního plynu (Ar, Ar+O_2, Ar+CH_4).

1 Úvod

Laserová absorpční spektroskopie (LAS) se v poslední době stává velice žádanou diagnostickou metodou při studiu parametrů plazmatu. Je založena na jednoduchém principu absorpce světelného svazku při průchodu plazmatem. Z poměru intenzit paprsků před vstupem a po výstupu ze studované oblasti lze usuzovat na hodnoty veličin, které absorpci vstupního signálu způsobí. Předmětem studia v tomto článku je výpočet absolutní koncentrace a teploty atomů hliníku rozprášených ve 2-palcovém planárním magnetronu při depozici tenkých vrstev oxidů aluminia. Atomy hliníku jsou velmi vhodným objektem ke studiu pomocí LAS. Jejich dva základní stavy $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ (oddělené navzájem energetickým rozdílem ΔE = 13,9 meV) a první excitovaný stav $^2S_{1/2}$ (E = 3,143 eV) jsou spojeny optickými přechody na vlnových délkách λ_1 = 394,40 nm a λ_2 = 396,15 nm (viz. obrázek 1), které leží v rozsahu použitého laditelného diodového laseru. Populace ostatních energetických hladin jsou při relativně nízkých depozičních teplotách v souladu s Boltzmannovým rozdělením zanedbatelné. Další výhodou je fakt, že aluminium má pouze jediný stabilní izotop.

V popisovaném experimentu byla k výpočtům hledaných veličin použita nejsilnější hliníková čára λ = 396,15 nm, odpovídající zmiňovanému přechodu $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$. Tato čára je však v důsledku hyperjemných interakcí popsaných např. ve [2] rozdělena na 6 komponent, které je třeba vzít v úvahu při fitování absorpčního signálu.



Obr. 1: Základní a první excitovaný stav atomu hliníku [1].

2 Experimentální uspořádání

Schématické uspořádání experimentu lze najít na obr. 2. K vlastnímu experimentu byl použit klasický 2-palcový planární magnetron s aluminiovým terčem čerpaný turbomolekulární a rotační pumpou. Vnitřní rozměr reaktoru korespondující s délkou dráhy laserového paprsku, na které dochází k absorpci světla, byl l = 14 cm. Pracovní tlak byl udržován v rozpětí $p \approx 1 - 10$ Pa, průtok pracovního plynu se pohyboval v závislosti na druhu použitého plynu v intervalu $Q_p \approx 0{,}05 - 50$ sccm. Maximální hodnota výbojového proudu v případě DC buzení dosahovala $I \approx 500$ mA, v případě pulzního buzení byl maximální proud v pulzu $I_p \approx 10$ A. Jako laserový zdroj byl použit laditelný diodový komerční laser Toptica DL 100.

Princip měření lze sledovat na obrázku 2. Laserový paprsek prochází polarizačním filtrem a clonou a dopadá na dělič. Paprsek, který prochází děličem rovně, je po průchodu Fabry-Perot etalonem (kvůli monitorování jeho frekvence) registrován fotodiodou. Druhý paprsek, který prochází skrz studovanou oblast, je částečně absorbován ve výbojovém plazmatu na rozprášených částicích neutrálního hliníku v základním stavu $^2P_{3/2}$ a je registrován druhou fotodiodou umístěnou za reaktorem. V případě vypnutého výboje a nepřítomnosti plazmatu signál registrovaný druhou fotodiodou v krátkém časovém okamžiku lineárně vzrůstá (obr. 3) v důsledku drobných oscilací diodového proudu, který ovlivňuje laserovou frekvenci. Tím je umožněno měřit absorpční signál i v okolí sledované frekvence a z Dopplerova rozšíření čáry určit teplotu částic absorbujících záření.

Pro intenzitu přeneseného záření můžeme podle Lambert-Beerova zákona absorpce napsat

$$I(\upsilon) = I_0 \exp\left(-\int_l \kappa(\nu, z) dz\right), \tag{1}$$

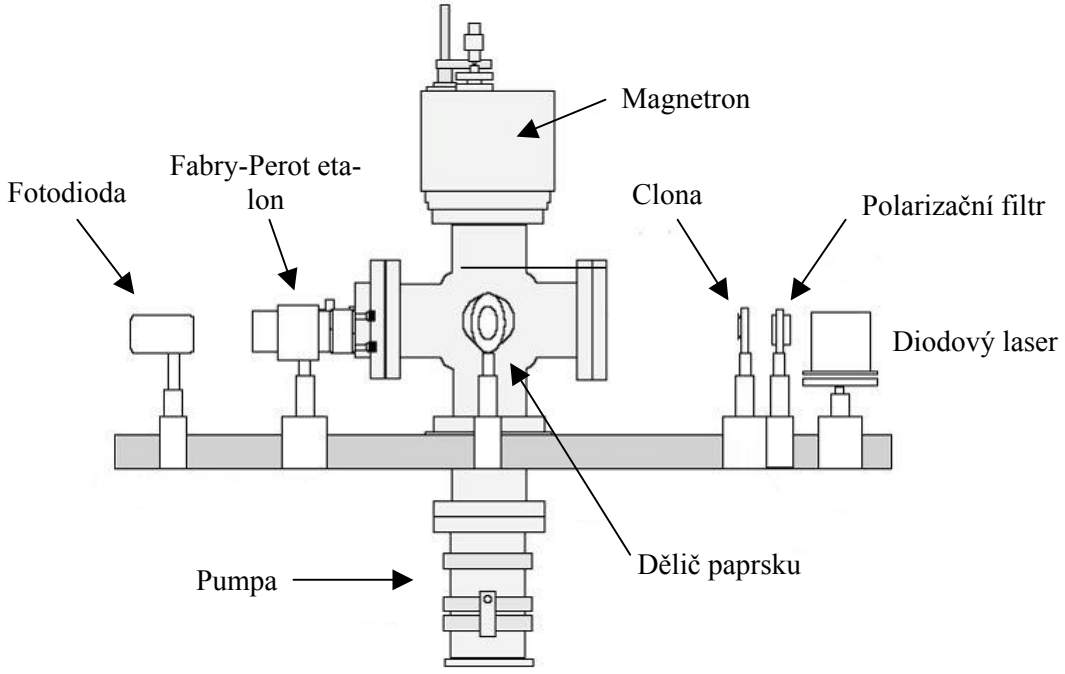
kde I_0 a I jsou původní a přenesená intenzita, ν je laserová frekvence, κ absorpční koeficient, z aktuální souřadnice podél optické osy a l absorpční délka. Rovnici (1) lze zjednodušit za předpokladu, že koncentrace částic způsobujících absorpci záření je konstantní v celém objemu reaktoru

$$I(\upsilon) = I_0 \exp\left(-l \cdot \kappa(\nu)\right). \tag{2}$$

Vztah mezi koncentrací atomů n_a a absorpčním profilem $\kappa(\nu)$ lze podle [3] vyjádřit rovnicí

$$n_a = \frac{4\pi\varepsilon_0 m_e c}{e^2 f \lambda_0} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_a}} \kappa_0, \tag{3}$$

kde κ_0 je absorpční koeficient v centru profilu, ε_0 dielektrická konstanta, c rychlost světla, m_e hmotnost elektronu, m_a hmotnost příslušného atomu, k Boltzmannova konstanta, λ_0 centrální vlnová délka stu-



Obr. 2: Experimentální uspořádání

dovaného přechodu a *f* odpovídající síla oscilátoru. Šířka absorpčního signálu v důsledku Dopplerova jevu je spojena s teplotou atomů vztahem

$$T = \frac{\lambda_0^2 m_a}{8k \ln 2} \Delta\nu^2 , \tag{4}$$

kde $\Delta\nu$ představuje šířku absorpčního píku v polovině jeho maxima. Pro výpočet koncentrace n_a a teploty T je tedy třeba znát hodnoty parametrů κ_0 a $\Delta\nu$. Za tímto účelem je obdržený absorpční signál podle [2] fitován funkcí

$$I(\nu) = \left(a + b\nu + c\nu^2\right) \cdot \exp\left\{ -\kappa_0 l \sum_{i=1}^{6} k_i \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0 - \Delta\nu_i}{0{,}6\Delta\nu} \right)^2 \right] \right\}. \tag{5}$$

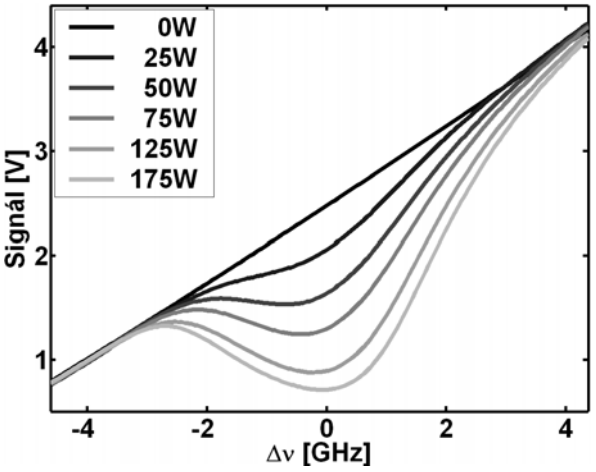
V ní parametry a, b a c představují základní signál při vypnutém plazmatu fitovaný polynomem druhého stupně, ν_0 je centrální frekvence a κ_i a $\Delta\nu_i$ jsou relativní intenzity a frekvenční posuny i-té složky hyperjemně rozdělených optických přechodů jak je popsáno ve [2]. Z uvedeného vyplývá, že měřený signál je fitován funkcí s nelineární sadou šesti parametrů a, b, c, κ_0, ν_0 a $\Delta\nu$.

3 Nelineární fitace obdrženého signálu

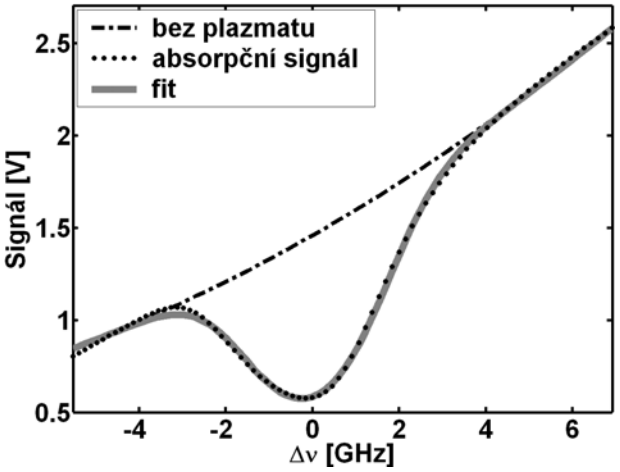
Za účelem nalézt optimální fit jsme v Matlabu odladili program, který jej hledá metodou nejmenších čtverců s využitím optimalizačního Nelder-Mead algoritmu. Protože užití toolboxů pro nelineární fitaci nevedlo v tomto případě k řešení, pracuje program následujícím způsobem. Program načte experimentální data do matice, obsahující v jednom řádku přeškálovanou frekvenci ν a ve druhém odpovídající absorpční intenzitu I' a hledání optimálního fitu je převedeno na hledání lokálního minima nelineární funkce šesti proměnných úpravou rovnice (5) na vztah

$$y = \sum_{j=1}^{n} \left(I(\nu_j) - I'(\nu_j) \right)^2 . \tag{6}$$

Ve zmíněném vztahu reprezentujícím součet čtverců odchylek aproximující funkce $I(\nu)$ podle rovnice (5) a experimentálních dat $I'(\nu)$ představuje parametr j sčítací index pro jednotlivé experimentální body a n počet měřených bodů. Minimum funkce (6) je posléze hledáno pomocí matlabovské funkce fminsearch s definovanými parametry MaxFunEvals a MaxIter. Odchylka nalezené funkce od změřených dat je velmi silně závislá jednak na zvoleném intervalu, ke kterému je hledán optimální fit, ale především na tzv. startovacím bodu ve tvaru $P_0 = [a, b, c, \nu_0, \kappa_0, \Delta\nu]$. U nevhodně nastaveného 'startpointu' řešení diverguje ke kvadratické funkci kopírující pouze velmi přibližně tvar absorpčního píku a divergující při obou okrajích studovaného intervalu. Z tohoto důvodu program používá sadu startovacích bodů, z nichž nakonec vybere ten, který vede k nejoptimálnějšímu řešení. Hledání optimální funkce nejlépe aproximující měřená data je velmi rychlé na běžném počítači konverguje ke správnému řešení v čase kratším než 5 s. Porovnání experimentálních dat a nalezeného fitu je vidět



Obr. 3: Pozorovaný absorpční signál pro různé hodnoty magnetronového výkonu.



Obr. 4: Měřený signál (tečkovaná čára) a odpovídající fit (šedá plná čára).

řešení v čase kratším než 5 s. Porovnání experimentálních dat a nalezeného fitu je vidět na obrázku 4. Tečkovaná čára představuje experimentální data reprezentující absorpční signál, čerchovaná čára signál při vypnutém plazmatu. Nalezený fit ideálně kopírující měřená data je znázorněn šedou čarou. Výsledkem fitačního procesu je optimální sestava parametrů a, b, c, ν_0, κ_0, $\Delta\nu$ funkce (5), ze kterých je již možné podle rovnic (4) a (3) dopočítat hledané veličiny T a n_a.

Protože při běžných depozičních teplotách je v souladu s Boltzmannovým rozdělením poměr v zastoupení obou základních hladin $^2P_{1/2}$ a $^2P_{3/2}$ atomu hliníku dán rovnicí

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \tag{7}$$

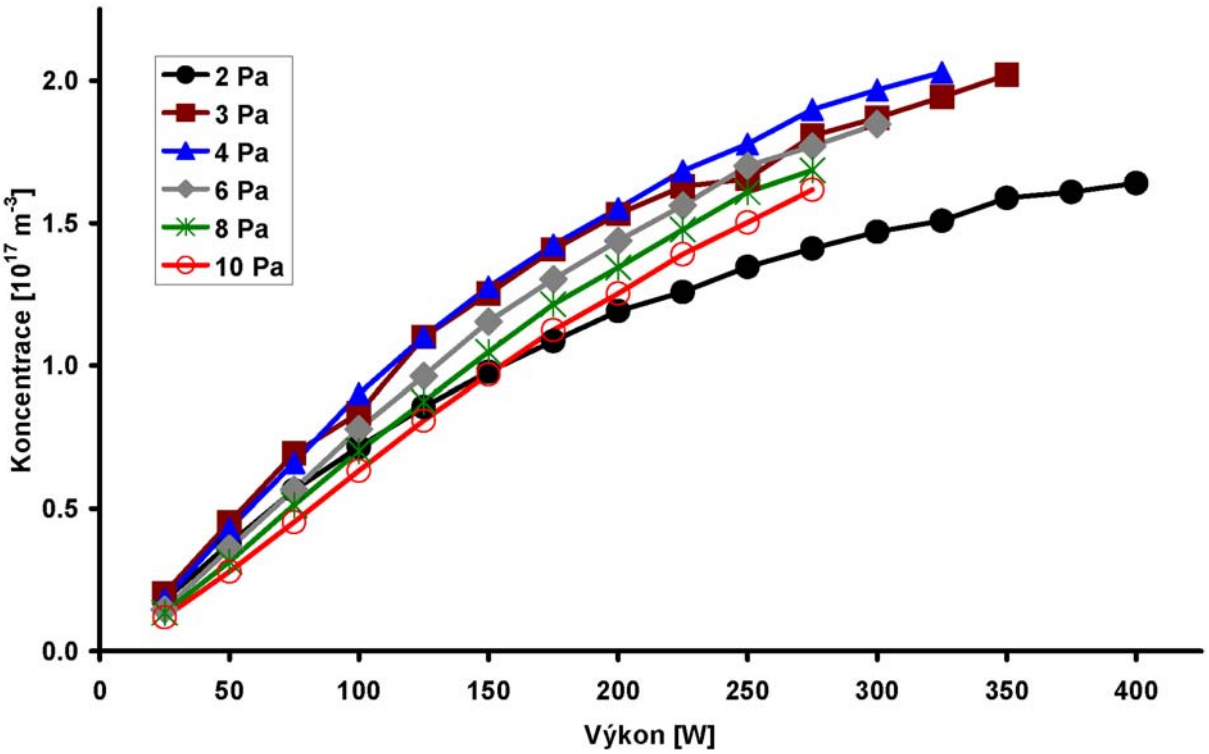
ve které g_1 a g_2 představují statistické váhy jednotlivých energetických stavů E_1 a E_2, je třeba výslednou koncentraci danou rovnicí (3) přenásobit odpovídajícím korekčním faktorem. Pokud by teplota vypočtená podle rovnice (4) byla např. 400 K, pak bude v souladu s rovnicí (7) přibližně 57,2 % atomů aluminia ve stavu $^2P_{3/2}$ a 42.8 % ve stavu $^2P_{1/2}$. Odpovídající korekční faktor je v takovém případě 1,75.

4 Výsledky a diskuse

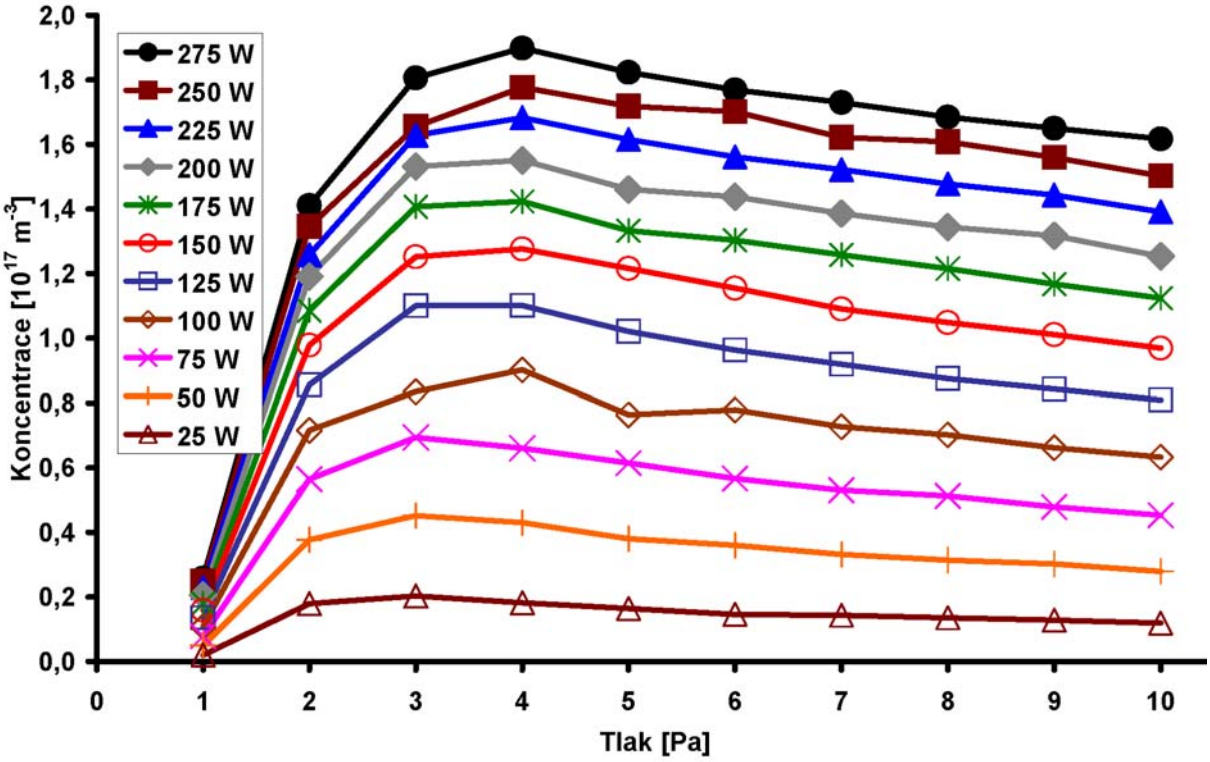
4.1 Koncentrace a teplota v DC magnetronu

Spočtené hodnoty absolutní koncentrace v případě DC buzení, je možné vidět obrázcích 5 a 6. První z nich představuje závislost koncentrace na výkonu v rozpětí 25 až 400 W pro několik různých tlaků v intervalu 2 až 10 Pa. Všechna tato měření bylo provedena při průtoku argonu Q_{Ar} = 10 sccm. Koncentrace rozprášených částic hliníku podle očekávání roste s rostoucím výkonem až do hodnoty $2{\cdot}10^{17}$ m^{-3}, kdy dochází k pozvolnému nasycení a další růst koncentrace je velmi pomalý. Měření dalších hodnot při vyšším výkonu bylo komplikováno samovolným zapálením obloukového výboje.

Mnohem zajímavější průběh je možné pozorovat na druhém ze zmíněných grafů zachycující koncentraci rozprášených částic jako funkci tlaku při konstantním průtoku argonu Q_{Ar} = 10 sccm pro různé hodnoty absorbovaného výkonu v rozmezí 25 až 275 W. Jak je z obrázku vidět koncentrace rozprášených částic prudce roste až dosahuje maxima při hodnotě tlaku p = 4 Pa (pro nižší hodnoty výkonu je maximální koncentrace dosažena už při tlaku p = 3 Pa) a poté pozvolna klesá.Uvedenou



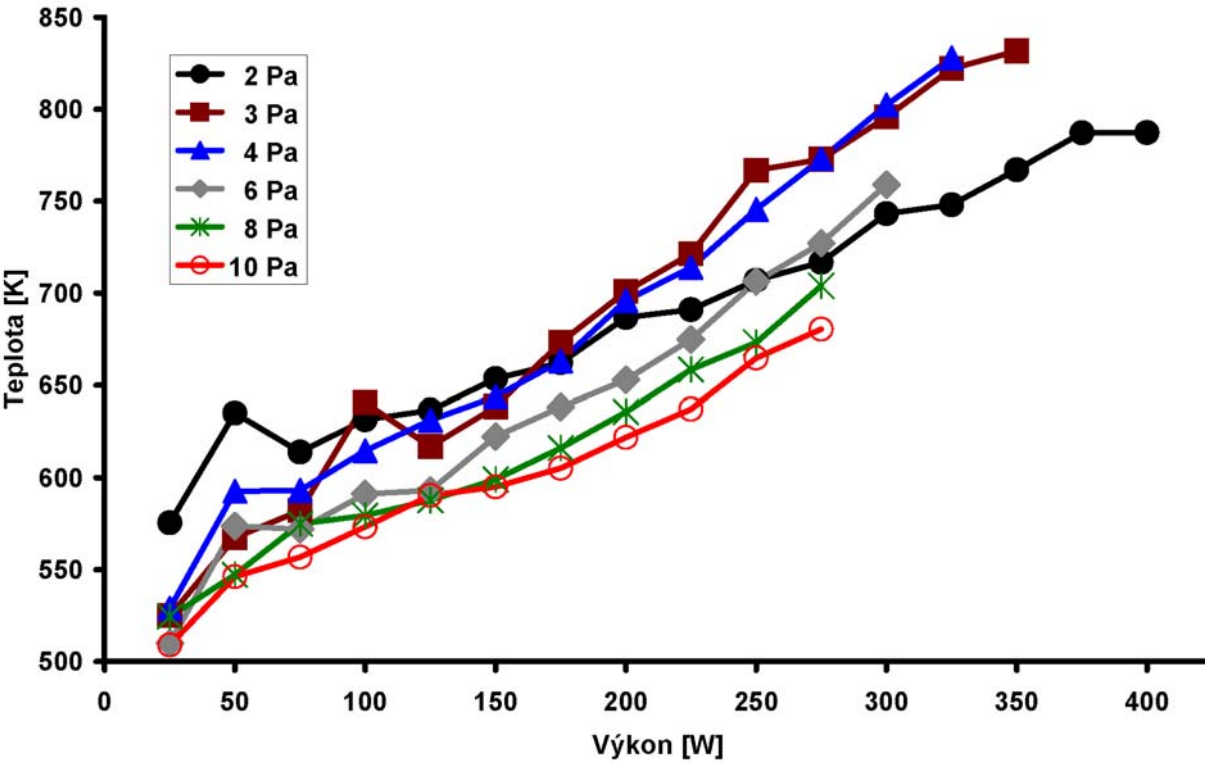
Obr. 5: Změřené absolutní koncentrace rozprášených částic Al v případě DC magnetronu jako funkce absorbovaného výkonu pro různé hodnoty tlaku.



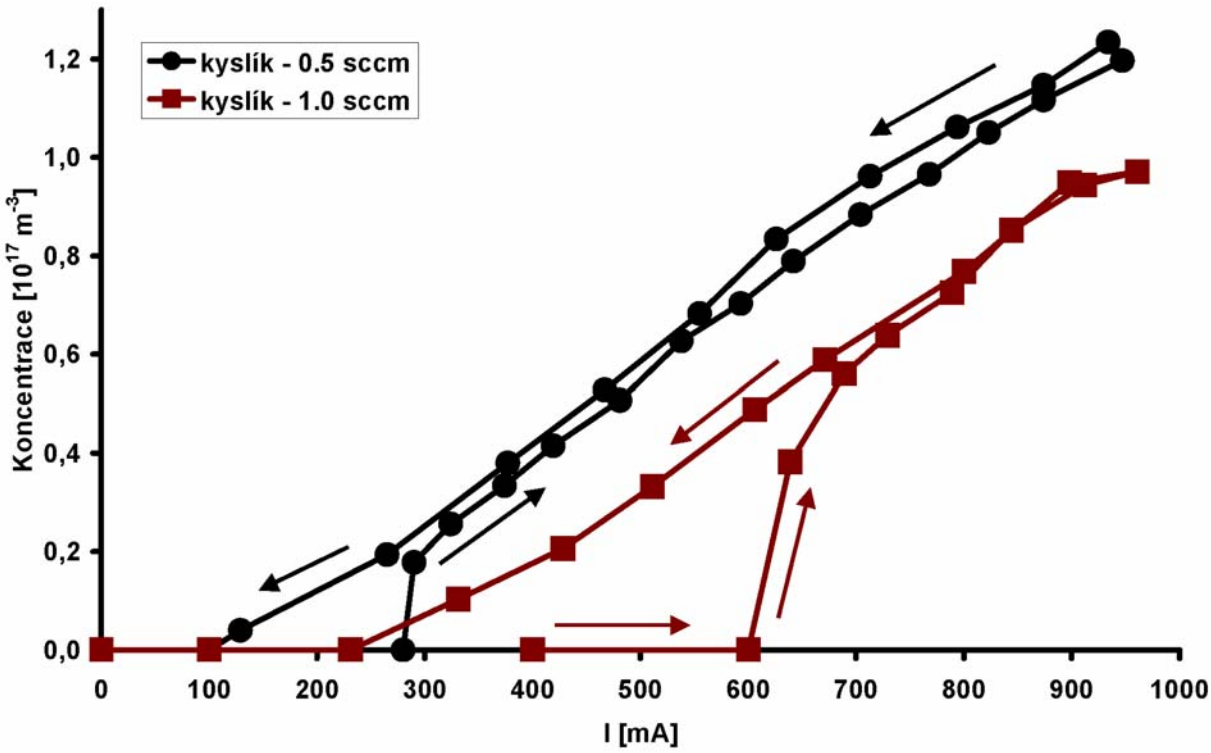
Obr. 6: Změřené absolutní koncentrace rozprášených částic Al v případě DC magnetronu jako funkce tlaku pro různé hodnoty absorbovaného výkonu.

skutečnost lze vysvětlit tak, že při vyšším pracovním tlaku dopadá sice na aluminiový terč větší počet částic, jejich energie však již v důsledku častých srážek není dostatečná k tomu, aby se z terče uvolnilo víc atomů aluminia.

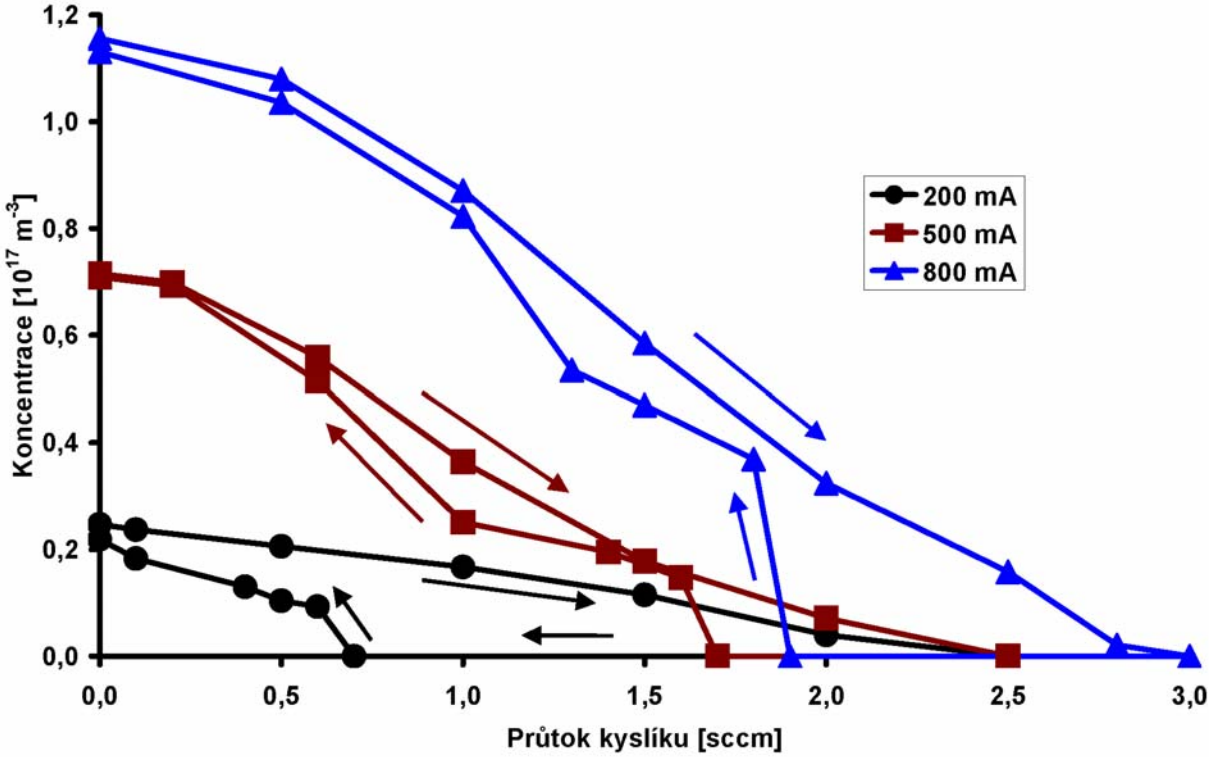
Na obrázku 7 je zobrazen průběh teploty v závislosti na výkonu pro různé hodnoty pracovního tlaku. Z grafu je zřejmé nejen to, že teplota s rostoucím výkonem téměř lineárně vzrůstá v rozmezí 500 až 800 K, ale také skutečnost, že při vyšším pracovním tlaku je teplota rozprášených částic nižší, což



Obr. 7: Teplota atomů hliníku v případě DC magnetronu jako funkce magnetronového výkonu.



Obr. 8: Koncentrace rozprášených částic aluminia v DC magnetronu ve směsi Ar + O_2 v závislosti na výbojovém proudu pro dva různé průtoky kyslíku. Pracovní tlak byl 5 Pa a průtok argonu 40 sccm. Šipky naznačují pořadí, ve kterém byly měřeny jednotlivé experimentální hodnoty.



Obr. 9: Koncentrace rozprášených částic aluminia v DC magnetronu ve směsi Ar + O_2 v závislosti na průtoku kyslíku pro tři různé hodnoty výbojového proudu. Pracovní tlak byl 5 Pa a průtok argonu 40 sccm. Šipky naznačují pořadí, ve kterém byly měřeny jednotlivé experimentální hodnoty.

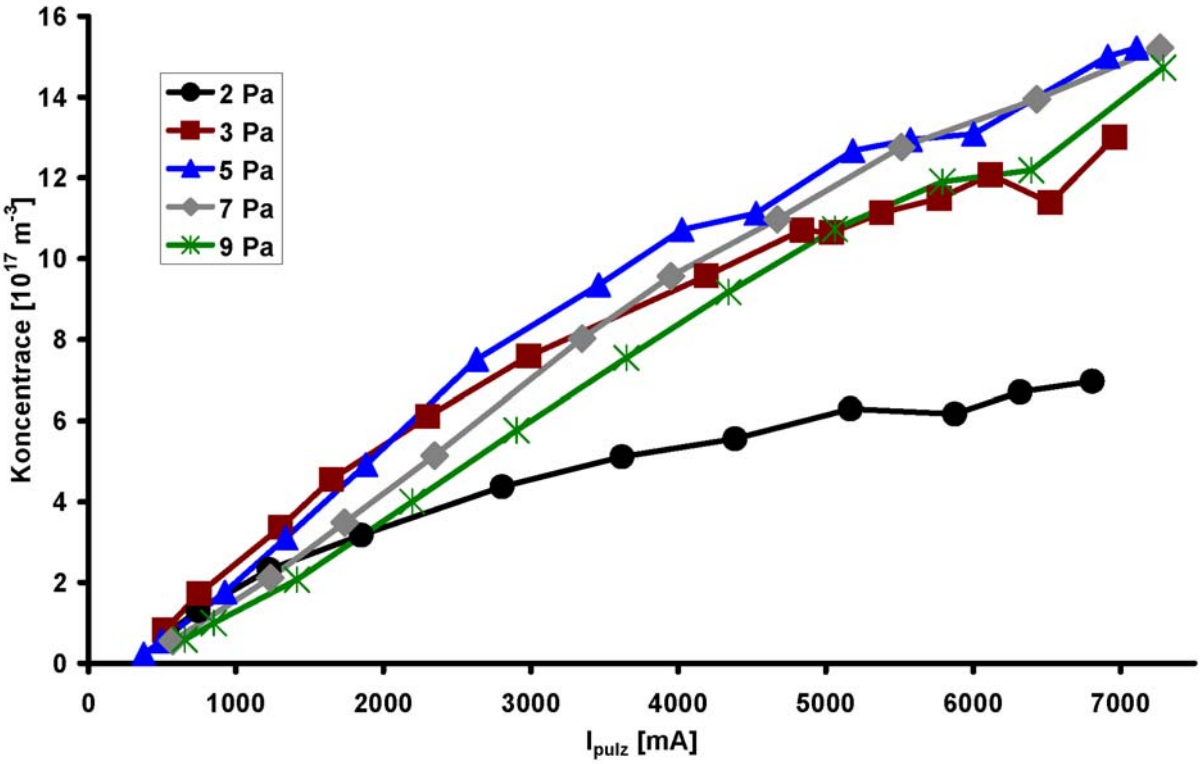
je opět v souladu s očekáváním [4].

V případě směsi Ar + O_2 je možné pozorovat pokles absorpčního signálu při rostoucím průtoku O_2. Tento jev jsme měřili ve dvou konfiguracích – při konstantním průtoku kyslíku a proměnlivé hodnotě výbojového proudu (obr. 8) a při konstantním proudu a proměnlivém průtoku O_2 (obr. 9). Hodnoty dalších parametrů byly v obou těchto experimentech stejné: pracovní tlak p = 5 Pa a průtok argonu

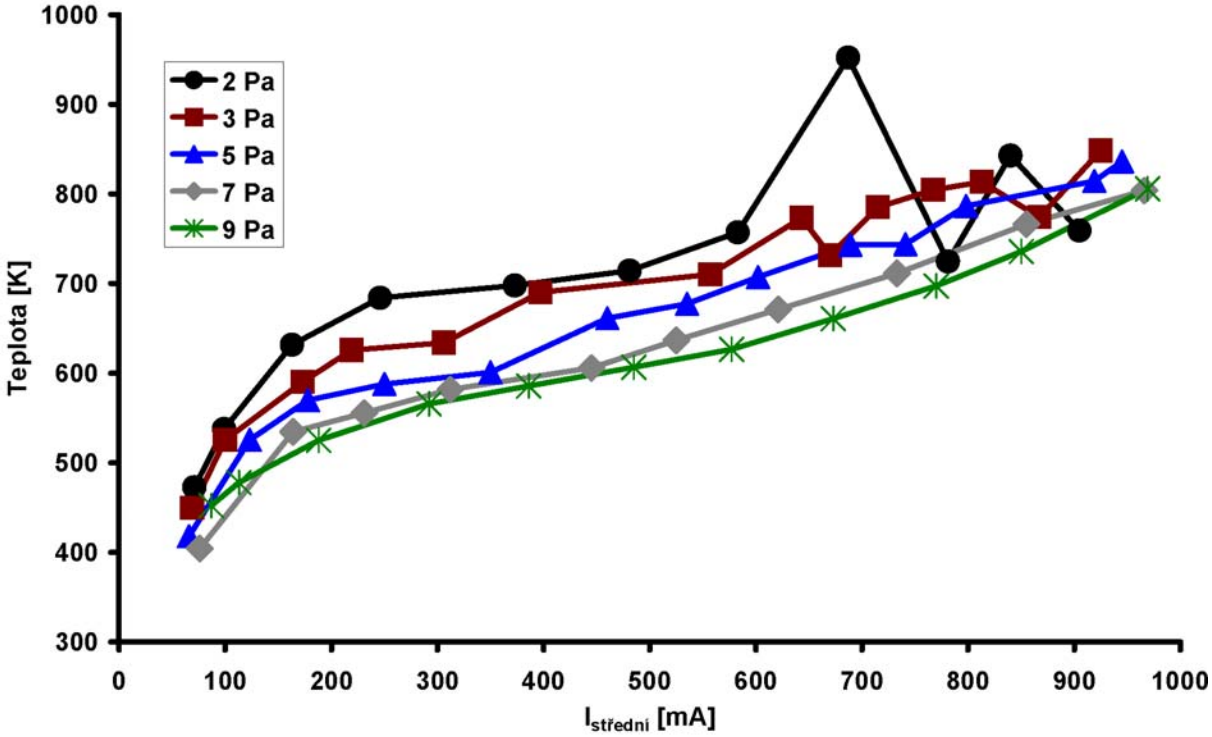
Q_{Ar} = 40 sccm. V obou případech vykazuje chování celého systému silnou hysterezi v důsledku oxidace aluminiového terče, kterou je možné pozorovat i na zmíněných grafech. Např. na obrázku 8 je vidět, že již při průtoku kyslíku pouze 1 sccm není při zvyšování proudu v magnetronu možné pozorovat žádný absorpční signál dokud proud nedosáhne alespoň 600 mA. Naopak při postupném snižování proudu absorpční signál definitivně zmizí teprve při 200 mA. V grafu 9 vede stejný proces k tomu, že při konstantním proudu a rostoucím průtoku O_2 klesá absorpční signál až zcela zmizí. Pokud zpětně snižujeme průtok kyslíku, absorpční signál zůstává stále na nule dokud nedosáhneme určitého minimálního signálu, při kterém se opět objeví. V obou případech je pravděpodobnou příčinou fakt, že aluminiový terč se již při velmi malém průtoku O_2 pokryje vrstvičkou oxidů hliníku, která brání dalšímu rozprašování atomů aluminia. Rozprášené částice hliníku pak není možné pozorovat do té doby, dokud dopadající ionty tuto vrstvu neodstraní. Tento fakt byl potvrzen i pomocí optické emisní spektroskopie sledováním spektrálních pásů molekul AlO a jejich chováním v závislosti na průtoku kyslíku a velikosti výbojového proudu.

4.2 Koncentrace a teplota v pulzním magnetronu

V grafu na obrázku 10 je znázorněna koncentrace rozprášených částic v případě pulzního buzení. Poměr aktivní části pulzu a pauzy byl přibližně 1:7, konkrétně t_{pulzu} = 0,23 ms a t_{pauzy} = 1,5 ms. Pulzní buzení je v praxi využíváno velice často. Jeho výhodou je fakt, že v aktivní části pulzu je možné dosáhnout velmi vysokých hodnot proudu a s tím souvisejících dalších veličin, zatímco průměrné hodnoty jako teplota částic ve výboji apod. zůstávají téměř nezměněny. Díky tomu bylo možné dosáhnout proudu v pulzu více jak 7 A (viz obr. 10). Tomu odpovídající koncentrace rozprášených částic v pulzu byla o řád vyšší než v případě DC buzení (graf 5). Přitom průměrná koncentrace rozprášených částic a hodnota středního proudu byly totožné. I v případě pulzního buzení je z grafu 10 vidět, že koncentrace rozprášených částic stoupá s rostoucím tlakem a dosahuje maxima přibližně při tlaku 5 Pa. Při dalším zvyšování tlaku již koncentrace rozprášených částic zvolna klesá. Průtok argonu byl 10 sccm.



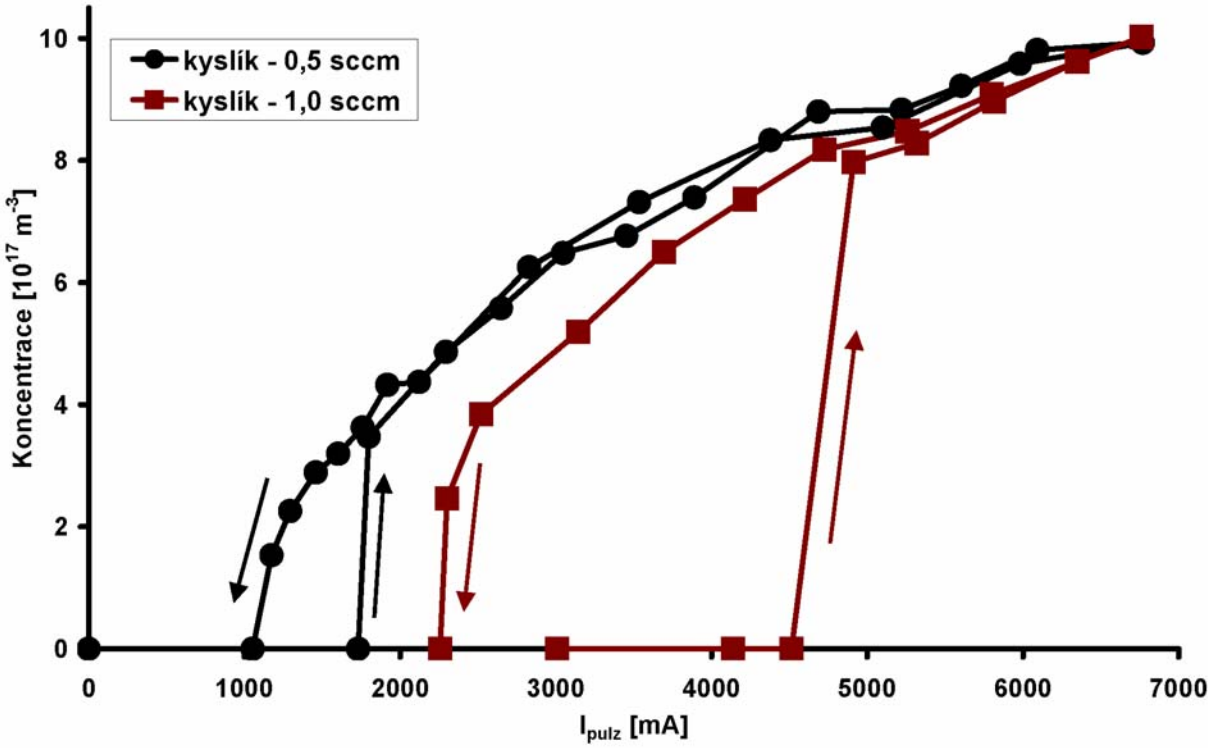
Obr. 10: Změřené koncentrace rozprášených částic Al v pulzu v případě pulzního buzení jako funkce proudu v pulzu pro různé hodnoty tlaku.



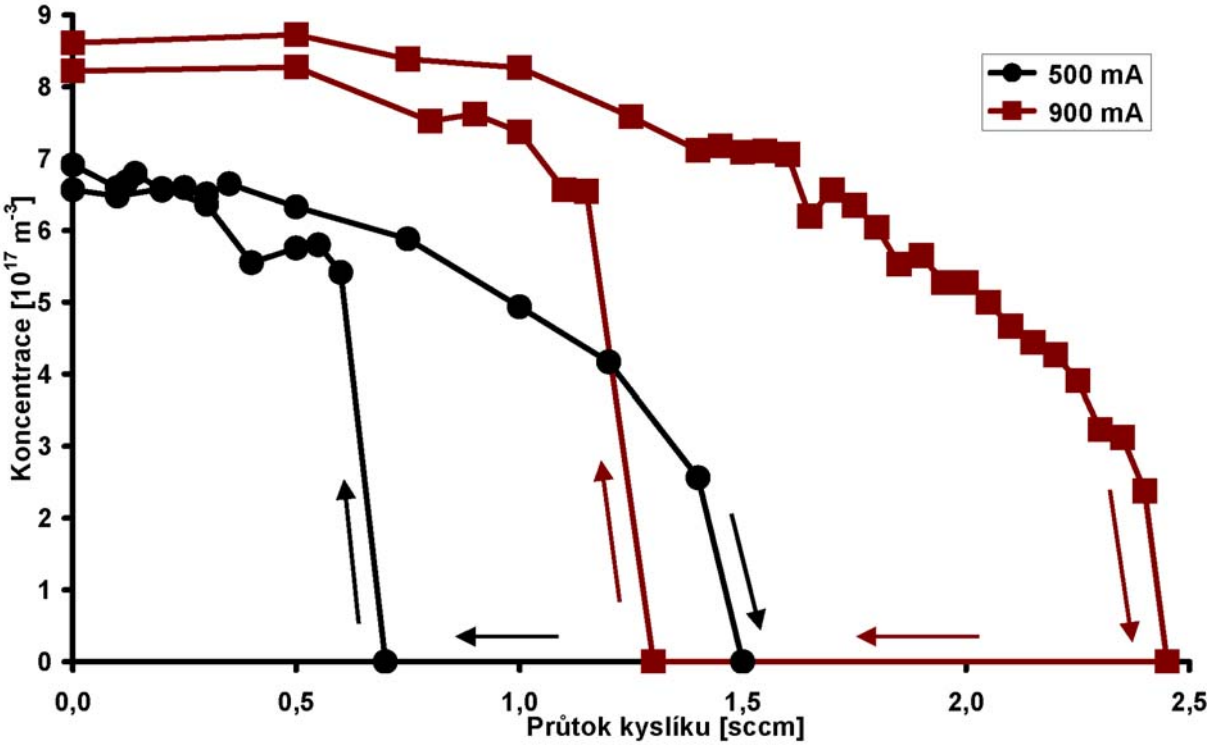
Obr. 11: Teplota rozprášených částic Al v případě pulzního buzení jako funkce středního proudu různé hodnoty tlaku.

V dalším grafu na obrázku 11 je vývoj průměrné teploty v pulzním režimu jako funkce středního proudu. Z grafu je vidět, že teplota roste s rostoucí hodnotou proudu přibližně ve stejném rozsahu jako v případě DC magnetronu od 400 do 800 K a klesá s rostoucím tlakem.

Zajímavé je srovnání hysterezního chování v případě DC a pulzního magnetronu. Zatímco v případě DC byl už v případě 2,5 % příměsi kyslíku zapotřebí minimální proud 600 mA aby bylo možné pozorovat absorpční signál (viz obr. 8) v případě pulzního magnetronu stačil tentýž střední



Obr. 12: Hysterezní chování v případě pulzního magnetronu pro dvě různé příměsi kyslíku v závislosti na proudu v pulzu..



Obr. 13: Hysterezní chování v případě pulzního magnetronu pro dvě různé hodnoty středního proudu v závislosti na průtoku kyslíku.

proud, který odpovídá proudu v pulzu 4,5 A, k objevení absorpčního signálu dokonce i při 10 % příměsi O_2 (viz obr. 12). K podobnému výsledku vede i srovnání grafů 9 a 13. Zatímco v prvním z nich při proudu 500 mA se absorpční signál ztratí už při průtoku kyslíku 2,5 sccm (6,25 %) u pulzního výboje a téhož středního proudu je absorpční signál zcela potlačen teprve při průtoku 1,5 sccm, který však odpovídá poměru 15 %. Hysterezní chování se však i v případě pulzního magnetronu vyskytuje také a průběh koncentrace rozprášených částic aluminia není při zvyšování a snižování průtoku kyslíku stejný. Totéž platí pro režim s konstantním průtokem O_2. Obojí je dobře zřetelné z grafů 12 a 13.

Kromě kyslíku byl též studován vliv metanu na koncentraci Al částic. Ukázalo se, že i příměs CH_4 vede k poklesu absorpčního signálu. Avšak v případě metanu nedošlo nikdy k úplnému vymizení signálu jako v případě kyslíku. Zároveň však v případě CH_4 nebylo pozorováno žádné hysterezní chování a koncentrace Al tak nebyla funkcí předchozího stavu jako v případě O_2.

5 Závěr

Bylo provedeno měření koncentrace a teploty rozprášených částic aluminia v DC a v pulním planárním magnetronu pomocí laserové absorpční spektroskopie. Za tímto účelem byl vytvořen jednoduchý program v Matlabu provádějící nelineární fitaci absorpčního signálu. Naměřená data ukázala, že teplota rozprášených částic aluminia se jak v případě DC tak i v případě pulzního magnetronu pohybovala v intervalu 400 – 800 K. Koncentrace rozprášených částic dosahovala v případě DC buzení $2 \cdot 10^{17}$ m^{-3}, v případě pulzního buzení byla střední hodnota rozprášených částic stejná, avšak koncentrace Al v pulzu byla přibližně 7× větší. V případě směsi Ar + O_2 byl pozorován silný pokles absorpčního signálu v důsledku oxidace Al terče a velmi výrazné hysterezní chování systému. Tento pokles byl pozorován jak v případě DC tak i v případě pulzního buzení. Ukázalo se však, že v pulzním módu je možné pozorovat absorpční signál i při mnohem vyšších příměsích O_2 než v případě DC. Experimenty s příměsí CH_4 vedly také k poklesu absorpčního signálu, nebylo však zaznamenáno obdobné hysterezní chování jako v případě kyslíku.

Poděkování

Poděkování za finanční podporu patří projektu AV0Z10100522 AVČR.

Literatura

[1] W.C. Martin, J.R. Fuhr, D.E. Kelleher, A. Musgrove, L. Podobedova, J. Reader, E.B. Saloman, C.J. Sansonetti, W.L. Wiese, P.J. Mohr, K. Olsen. *NIST Atomic spectra database*. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1999–2005.

[2] H. Scheibner, S. Franke, S. Solyman, J.F. Behnke, C. Wilke, A. Dinklage. *Laser absorption spectroscopy with a blue diode laser in an aluminum hollow cathode discharge.* Review of Scientific Instruments Vol. 73, No. 2, pp 378-382, 2002

[3] S. Franke, A. Dinklage, C. Wilke. *Absolute calibration of laser-induced fluorescence experiments by optical depth correction,* Review of Scientific Instruments Vol. 72, No. 4, pp 2048-2051, 2001

[4] M. Wolter, H.T.Do, H. Steffen, R. Hippler. *Laser absorption spectroscopy of aluminum atoms in a dc magnetron discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 38, pp 2390-2395, 2005

Jiří Olejníček
Fyzikální ústav AV ČR
Na Slovance 2
182 21 Praha 8
email: olejn@fzu.cz
telefon: +420266052127