

**UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA” IAȘI  
FACULTATEA DE FIZICĂ**

*Rezumatul tezei de doctorat*

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL  
PROCESELOR DE PULVERIZARE  
CATODICĂ ÎN STRUCTURI CU  
CONFINARE ELECTRO-MAGNETICĂ**

**Radu-Paul APETREI**

**Conducător științific:  
Prof. Univ. Dr. Gheorghe POPA**

**2012**



În atenția

.....

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI

Vă face cunoscut că în ziua de 31 august 2012, orele 11:00, în sala L1, domnul Radu-Paul APETREI va susține, în ședință publică, teza de doctorat *Contribuții la studiul proceselor de pulverizare catodică în structuri cu confinare electro-magnetică* în vederea obținerii titlului științific de doctor în domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Prof dr. Diana-Mihaela MARDARE     | <i>Președinte</i><br>Director al Școlii Doctorale de la<br>Facultatea de Fizică<br>Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași |
| Prof. dr. Gheorghe POPA            | <i>Conducător științific</i><br>Facultatea de Fizică<br>Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași                            |
| C. P. I dr. Viorel BRAIC           | <i>Referent</i><br>Institutul Național pentru Optoelectronică,<br>București  |
| C. P. I dr. Cristian Petrică LUNGU | <i>Referent</i><br>Institutul Național pentru Fizica Laserilor,<br>Plasmei și Radiațiilor,<br>București              |
| Conf. dr. Silviu GURLUI            | <i>Referent</i><br>Facultatea de Fizică<br>Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași   |

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei



## Cuprinsul tezei

Introducere .....	i
<b>Capitolul I. Descărcarea electrică la presiune joasă. Pulverizarea catodică.....</b>	<b>1</b>
<b>Descărcarea electrică la presiune joasă.....</b>	<b>1</b>
I.1. Descriere generală. Regiuni tipice ale descărcării.....	1
I.2. Importanța descărcării în aplicații practice.....	5
<b>Pulverizarea catodică.....</b>	<b>6</b>
I.3. Interacțiunea ionilor cu suprafața. ....	6
I.4. Depunerea de straturi subțiri prin pulverizare .....	9
I.4.1. Un sistem convențional de pulverizare în current continuu .....	10
I.4.2. Depunerea straturilor subțiri folosind pulverizarea catodică .....	12
I.5. Descărcarea magnetron .....	13
I.5.1. Aspecte teoretice ale pulverizării magnetron .....	14
I.5.2. Tipuri constructive de magnetron .....	17
I.5.3. Concluzii .....	20
I.6. Descărcarea cu catod cavitat .....	21
I.6.1. Considerații teoretice ale descărcării cu catod cavitat .....	22
I.6.2. Concluzii .....	26
<b>Capitolul II. Diagnoza electrică, optică și spectrală .....</b>	<b>27</b>
II.1. Măsurători ale potențialului plasmei folosind sonda Langmuir.....	27
II.2. Diagnoza plasmei cu sondă emisivă .....	30
II.2.1. Emisia termoelectronică .....	30
II.2.2. Caracteristica de sondă emisivă .....	33
II.2.3. Metoda sondei puternic emisivă .....	34
II.2.4. Metoda punctului de inflexiune în apropierea emisiei nule de electroni .....	36
II.2.5. Modificările curentului electronic de saturație al unei sonde emisivă încălzită folosind curent continuu .....	37
II.3. Analizorul electrostatic.....	39
II.3.1. Construcția și principiul de funcționare ale analizorului electrostatic cu 4 grile... ..	41
II.4. Diagnoza plasmei prin spectroscopie de emisie optică. Transformata Abel .....	43
<b>Capitolul III. Dispozitivele experimentale folosite .....</b>	<b>46</b>
III.1. Magnetronul cilindric .....	46
III.2. Construcția sondei emisivă .....	48
III.3. Circuitul sondei și sistemul de achiziție a datelor .....	50
III.4. Catodul cavitat .....	51
III.5. Magnetronul plan .....	54

<b>Capitolul IV. Considerații privind utilizarea sondei emiseve supusă fenomenului de pulverizare catodică.....</b>	<b>57</b>
IV.1. Caracterizarea descărcării magnetron pulsat. ....	59
IV.2. Sonda emisivă și țintă de wolfram. ....	62
IV.3. Sonda emisivă și țintă de oțel inoxidabil ....	65
IV.4. Sonda emisivă și țintă de TiO <sub>2</sub> ....	68
IV.5. Depunerea de filme subțiri de TiO <sub>2</sub> dopate cu fier sau azot. ....	72
<b>Capitolul V. Potențialul flotant și curentul electronic de saturație al unei sonde emiseve în plasma magnetizată.....</b>	<b>77</b>
V.1. Rezultate experimentale.....	77
V.1.1. Caracterizarea variațiilor curentului electronic de saturație ....	83
V.1.2. Magnitudinea modificărilor la creșterea curentului de încălzire ....	86
V.1.3. Supraestimarea potențialului plasmei folosind sonda puternic emisivă .....	89
V.2. Discuții .....	93
V.2.1. Caracterizarea variațiilor intensității curentului electronic de saturație .....	93
V.2.1.1. Modificări ireversibile .....	94
V.2.1.2. Variații reversibile .....	96
V.2.1.3. Magnitudinea variațiilor .....	97
V.2.2. Supraestimarea potențialului plasmei folosind sonda puternic emisivă .....	98
V.3. Concluzii .....	100
<b>Capitolul VI. Diagnoza plasmei unei descărcări cu catod cavităar în regim de pulverizare catodică .....</b>	<b>101</b>
VI.1. Regimul de funcționare în curent continuu .....	101
VI.1.1. Diagnoza electrică a plasmei din regiunea de pulverizare – depunere.....	104
VI.1.2. Diagnoza optică și spectrală.....	107
VI.2. Regimul autooscilant și regimul pulsat .....	114
VI.2.1. Regimul autooscilant.....	114
VI.2.2. Regimul pulsat.....	116
VI.3. Concluzii .....	121
<b>Capitolul VII. Concluzii.....</b>	<b>122</b>
<b>Anexă – Potențialul flotant al unei sonde puternic emiseve – model analitic. ....</b>	<b>125</b>
<b>Bibliografie. ....</b>	<b>131</b>
<b>Lista lucrărilor științifice. ....</b>	<b>137</b>

Această teză de doctorat a fost realizată pe parcursul a mai multor ani (7 ani), cu o întrerupere, din motive medicale, de aproximativ 2 ani. Pregătirea tezei s-a derulat succesiv în Laboratorul de Fizica Plasmei al Facultății de Fizică din Iași, în Laboratorul de Fizica Plasmei din cadrul Institutului pentru Fizica Ionilor și Fizică Aplicată de la Universitatea „Leopold Franzens” din Innsbruck, Austria și în Laboratorul de Fizica Plasmei al Departamentului de Știința Suprafeței și a Plasmei, Facultatea de Matematică și Fizică, Universitatea Carol din Praga, Republica Cehă.

Teza este structurată pe șapte capitole. Primele două capitole formează partea monografică, capitolele III – VI conțin contribuțiile personale ale autorului, iar ultimul capitol se referă la concluziile generale ale studiilor întreprinse.

În această teză au fost studiate în principal două sisteme de pulverizare catodică: sistemul magnetron și respectiv catodul cavitat. Pentru producerea plasmei descărcării au fost utilizate mai multe sisteme de alimentare cu energie electromagnetică ca: surse de curent continuu, surse pulsate și surse de radiofrecvență. Teza a avut ca obiectiv principal diagnoza plasmei în zona de pulverizare catodică în structuri confinate magnetic sau electric. Ca metode de diagnoză au fost folosite: sonda Langmuir și sonda emisivă, în cazul descărcării magnetron, spectroscopia de emisie optică, analizorul electrostatic și sonda Langmuir în cazul descărcării cu catod cavitat.

În studiile realizate în cadrul tezei a fost abordată, în special, problema contaminării sondei emise supusă fenomenului de pulverizare catodică și au fost aduse contribuții în stabilirea modului în care fenomenul de pulverizare catodică dintr-o descărcare magnetron produsă în argon, folosind ținte din wolfram, fier sau oțel inoxidabil și respectiv dioxid de titan, poate modifica datele obținute cu ajutorul unei sonde din wolfram. Rezultatele obținute au arătat că, în cazul când se utilizează sonda electrică pentru diagnoza plasmei din sistemele de pulverizare catodică, astfel de analize sunt necesare pentru orice alte combinații de materiale ale țintelor, ale sondelor și respectiv ale gazelor de lucru. Experimentele au fost efectuate atât în magnetron pulsant cât și în magnetron alimentat în curent continuu sau radiofrecvență.

Manuscrisul debutează cu o scurtă **Introducere** în care sunt expuse unele considerații privind procesul de pulverizare catodică și principalele motive care au dus la abordarea unei teme de acest fel în cadrul tezei. După definirea termenului de pulverizare catodică (procesul de emisie de particule de la suprafața unui material solid cu rol de catod, datorată bombardamentului cu particule energetice - atomi, ioni, electroni sau fotoni), se face o clasificare a sistemelor de pulverizare –

depunere după două criterii: **i.** materialul țintei și tipul descărcării electrice utilizate în procesul de pulverizare și **ii.** relația ce poate exista între natura materialului țintei și, respectiv, a stratului depus prin pulverizare catodică.

În general, procesul de pulverizare catodică urmat de procesul de depunere sau de condensare pe substrat a materialului pulverizat și/sau a compușilor acestuia, este caracterizat de mai mulți parametri cum ar fi: viteza, respectiv rata de pulverizare, viteza, respectiv rata de depunere a materialului pulverizat, randamentul procesului de pulverizare și depunere a materialului pe substrat. Dintre acești parametri, cel mai semnificativ, îndeosebi în aplicațiile tehnologice, este desigur *rata de depunere*, respectiv *randamentul depunerii*. Prin *rata de depunere* se înțelege cantitatea de material depus pe substrat în unitatea de timp. Cât privește *randamentul depunerii*, acesta poate fi definit ca raportul între cantitatea de material pulverizat din unitatea de suprafață a țintei și cantitatea de material depus pe unitatea de suprafață a substratului [Chapman 1980].

În general, pentru a crește atât rata de depunere cât și randamentul de depunere a materialului pe substrat trebuie mărită cantitatea de material pulverizat, trebuie îmbunătățit transportul acestuia de la catod (țintă) la substrat și trebuie mărită cantitatea de material condensat pe substrat. Folosindu-se un câmp magnetic cu o configurație specială, localizat în vecinătatea catodului (țintei) descărcării, se pot obține condiții experimentale care conduc atât la creșterea ratei de pulverizare, cât și a ratei și randamentului de depunere. Această configurație specială de câmp magnetic a condus la ceea ce, în literatura de specialitate, poartă numele de *descărcare magnetron* [Lieberman & Lichtenberg (1994)]. Într-o astfel de configurație, liniile de câmp magnetic, orientate paralel cu suprafața țintei, creează o capcană pentru electroni, aceștia fiind forțați să rămână un timp mai îndelungat în vecinătatea catodului. Descărcarea magnetron funcționează la presiuni cu cel puțin două ordine de mărime mai mici decât descărcările obișnuite, ceea ce duce la creșterea drumului liber mediu atât al ionilor din plasmă care bombardează ținta, cât și al atomilor pulverizați din țintă [Thornton (1978)]. Astfel, plasând substratul la câțiva centimetri de catod (5-6 cm), este posibil să fie obținute filme subțiri în urma bombardamentului cu atomi ce au energii de zeci de eV [Vițelaru *et al* (2010)].

Sistemele de pulverizare care folosesc confinarea magnetică de tip magnetron nu pot fi folosite pentru pulverizarea materialelor magnetice decât în condiții cu totul speciale [Kelly & Arnell (2000)]. O alternativă, propusă relativ recent, pentru pulverizarea materialelor magnetice o constituie sistemele care folosesc confinarea electrostatică. Ideea unui astfel de sistem constă în utilizarea unui catod (sau țintă) de formă specială, în mod curent un cilindru, în interiorul căruia are loc o confinare electrostatică a particulelor încărcate ale plasmei. În acest mod se realizează așa-numita *descărcare cu catod cavitat* [Little & von



Engel (1954)]. Efectul de catod cavitărilor constă în traparea electronilor într-o groapă de potențial ce duce la mărirea parcursului electronilor în spațiul intercatodic, aceștia fiind capabili să ionizeze mai mulți atomi ai gazului de lucru [Francis (1956)]. În cadrul tezei a fost folosită o geometrie modificată a catodului cavitărilor. Aceasta constă dintr-o geometrie clasică de catod cavitărilor format din două discuri metalice (ținte) dispuse paralel, la o distanță mai mică sau cel mult comparabilă cu diametrul lor, între care are loc efectul de catod cavitărilor. Electronii primari emiși de suprafața catodilor sunt trapați în spațiul intercatodic și vor fi obligați să producă ionizări și excitații ai atomilor gazului de lucru. Acești ioni vor duce la rândul lor la creșterea numărului de electroni secundari și la expulzarea mai multor atomi din țintă, crescând astfel randamentul de pulverizare. În acest mod, se obține o descărcare luminiscentă mai intensă decât o descărcare obișnuită. În centrul unuia dintre discuri este practicat un orificiu prin care vor putea ieși atât ioni cât și atomi ai metalului pulverizat în spațiul dintre cei doi catodi. Un astfel de sistem electrostatic de confinare a particulelor plasmei nu depinde de natura magnetică a materialelor din care sunt realizate cele două discuri catodice și ca urmare poate fi recomandat pentru pulverizarea materialelor magnetice [Apetrei<sup>1</sup> *et al* (2006)].

În această teză au fost studiate în principal cele două sisteme de pulverizare catodică: sistemul magnetron și, respectiv, catodul cavitărilor modificat. Principala deosebire dintre cele două sisteme studiate constă în faptul că descărcările magnetron pot funcționa la presiuni ale gazelor de lucru cu unul până la două ordine de mărime mai mici decât descărcările cu confinare electrostatică. Aceasta face ca și proprietățile straturilor de material depuse, folosind cele două sisteme, să fie diferite.

În capitolul I **Descărcarea electrică la presiune joasă, pulverizarea catodică** sunt prezentate considerațiile generale privind descărcarea electrică la presiune joasă și pulverizarea catodică, respectiv considerații despre cele două tipuri de descărcări utilizate ca sisteme de pulverizare catodică: descărcarea magnetron și descărcarea cu catod cavitărilor.

Subcapitolul *Descărcarea electrică la presiune joasă* se referă la o descriere generală a descărcărilor electrice în gaze. Gazele rarefiate devin bune conducătoare de electricitate dacă sunt supuse acțiunii unor câmpuri electrice continue sau alternative suficient de intense. Ne referim, în mod special, la descărcarea luminiscentă ce are loc la presiuni scăzute ale gazului din sistem, în general cuprinse în intervalul de la  $10^{-2}$  la  $10^{-3}$  Pa. Regiunile tipice ale descărcării electrice, folosind o configurație standard pentru producerea ei [Popa & Alexandroaei (1991)], sunt în număr de opt, patru spații întunecate și patru spații luminoase, care se succed alternativ de la catod la anod. Din cele opt regiuni, numai două au importanță deosebită în descărcarea luminiscentă: spațiul întunecat catodic și

lumina negativă. În aceste regiuni au loc procesele ce dau caracterul autonom al descărcării.

O caracteristică principală a descărcării luminescente este modul în care se distribuie potențialul în lungul tubului de descărcare. Aproape toată tensiunea aplicată între anod și catod cade pe lungimea spațiului întunecat catodic.

Descărcarea electrică la presiuni joase (luminescentă) poate fi folosită ca sursă de electroni sau de ioni. De asemenea, descărcarea luminescentă reprezintă componenta de bază a surselor de lumină care emit o radiație apropiată de cea a lumii naturale. Aceste surse sunt lămpile fluorescente. O altă aplicație importantă a descărcărilor la presiune joasă este folosirea acestora ca și surse de depunere a unor straturi subțiri. În urma bombardamentului catodului cu ionii sau atomii gazului de lucru, din acesta sunt pulverizați atomi și ioni ce se pot depune pe un substrat plasat în fața anodului.

În subcapitolul *Pulverizarea catodică* sunt prezentate principalele caracteristici ale pulverizării catodice și sunt analizate, din punct de vedere al avantajelor și dezavantajelor tehnice, o serie de dispozitive experimentale folosite pentru producerea pulverizării catodice. La interacțiunea unui ion cu o suprafață solidă, pe lângă alte procese, impactul ionului poate genera o serie de ciocniri între atomii țintei și poate duce la expulzarea unuia sau a mai multora dintre aceștia. Acest proces este cunoscut sub numele de „pulverizare” (sputtering). După expulzare, acest atom poate, în anumite condiții, să se deplaseze prin spațiu până când lovește și se condensează pe suprafața unui anumit substrat. Prin repetarea acestui proces, substratul se poate acoperi cu câteva straturi de atomi sau molecule din materialul țintei. Acest înveliș, care are, de obicei, sub 1 $\mu$ m, este numit strat subțire (film subțire), iar procesul este denumit depunere de straturi subțiri prin pulverizare catodică. De regulă, pulverizarea catodică se produce în instalații la presiuni scăzute. Într-un sistem convențional de pulverizare în curent continuu, materialul ce trebuie pulverizat este utilizat ca țintă de pulverizare. Această țintă joacă rolul catodului unui circuit electric; pe acest catod se aplică un potențial negativ  $V$  în raport cu potențialul celui de al doilea electrod cu rol de anod al descărcării electrice. Ținta este de obicei solidă deși, uneori, se folosesc fie pulberi, fie lichidele. Substratul pe care se dorește depunerea materialului pulverizat este plasat fie pe anod, de regulă conectat la masă, fie pe un alt suport aflat la câțiva cm distanță față de catod. Acești electrozi se află într-o incintă în care se introduce un gaz (de regulă argon) sau amestecuri de gaze la o presiune scăzută. Rolul câmpului electric este de a accelera electronii care vor ciocni atomii de argon, producând ioni de argon și electroni, ce vor duce în final la aprinderea unei descărcări luminescente. Această descărcare poate servi, în unele cazuri, ca sursa de ioni pentru pulverizarea catodică.

Din cauza numărului relativ mic de electroni scoși din catod, care se constituie în electronii primari rapizi necesari menținerii descărcării, presiunea de lucru în cazul pulverizării catodice este limitată la intervalul 30-120 mTorr. În acest interval de presiune a gazului din sistem, drumul liber mediu a electronilor și atomilor pulverizați de catod este mic, de ordinul milimetrilor. Acest fapt duce la împrăștierea rapidă a atomilor pulverizați și la diminuarea randamentului de depunere a starturilor subțiri. Pentru a îmbunătăți parametrii funcționali ai unui astfel de sistem de pulverizare sunt utilizate mai multe procedee care au dublu scop, pe de o parte să se mărescă drumul liber al atomilor pulverizați, pentru a mări fluxul de atomi depuși pe substart, iar pe de altă parte creșterea probabilității de ionizare a atomilor gazului de lucru prin ciocniri electronice pentru a avea un flux mai mare de electroni emiși de catod. Cele două cerințe sunt contradictorii și nu pot fi îmbunătățite simultan prin stabilirea valorii presiunii gazului de lucru. Astfel, creșterea drumului liber a atomilor pulverizați cere micșorarea presiunii gazului, în timp ce creșterea gradului de ionizare a atomilor gazului, din contra, cere creșterea presiunii [Popa & Sîrghi (2000)].

O posibilă soluție la problema pusă este utilizarea unui câmp magnetic pentru a păstra electronii într-un volum efectiv mic fără a micșora drumul liber mediu dintre două ciocniri succesive. Mișcarea elicoidală a particulelor încărcate electric în jurul liniilor de câmp magnetic fiind soluția optimă. Se obține astfel așa-numita *descărcare magnetron* care folosește acțiunea câmpului magnetic asupra electronilor pentru a mări eficiența ionizării la presiuni reduse ale gazului de lucru, în timp ce ionii, care au mase cu câteva ordine de mărime mai mari rămân prea puțin afectați de acțiunea câmpului magnetic.

Mărirea gradului de ionizare în descărcările luminescente prin acțiunea câmpurilor magnetice a fost utilizată pentru prima dată de Penning (1936), dar folosirea acestora în sistemele de pulverizare este de dată relativ recentă [Danilov (1964)], [Danilov (1966)].

O altă variantă adoptată pentru îmbunătățirea parametrilor sistemelor de pulverizare catodică o constituie așa numitul efect de *catod dublu* sau, într-o altă variantă, *catod cavitat*. „Efectul de catod cavitat” constă în creșterea intensității curentului de descărcare la valori mult mai mari decât ar rezulta într-o descărcare cu catod simplu produsă la aceeași presiune a gazului și cădere de tensiune anod-catod. În același timp se constată că în cazul realizării efectului de catod cavitat micșorarea presiunii gazului, până la o anumită limită, conduce la creșterea densității de curent, spre deosebire de descărcarea cu catod simplu unde densitatea curentului de descărcare scade odată cu scăderea presiunii gazului. Cele mai multe proprietăți ale efectului de catod cavitat rezultă din utilizarea mai eficientă a electronilor rapizi și ionilor comparativ cu alte geometrii de descărcare [Francis

(1956)], [Kolobov & Tsendin (1995)], [Arslanbekov *et al.*(1998)], [Stockhausen & Kock (2000)].

În ciuda succesului remarcabil al *pulverizării magnetron* ca tehnică de depunere, căutarea de noi configurații de pulverizare este încă de interes în multe domenii, ca de exemplu crearea de surse de ioni metalici pentru creșterea eficienței în depunerea filmelor subțiri. Sursele de pulverizare bazate pe descărcarea cu *catod cavitat*, unde amplificarea ionizării gazului este dată, în special, de confinarea electronilor în interiorul camerei catodice, s-au dovedit a fi o opțiune promițătoare. Unul din avantajele principale ale configurației cu catod cavitat constă în șansa de a depăși dificultățile specifice pulverizării magnetron legate de materialele feromagnetice. În plus, este îmbunătățită calitatea filmelor depuse datorită bombardamentului ionic intens al substratului în timpul depunerii.

În capitolul II, **Diagnoza electrică, optică și spectrală**, cu care se încheie partea monografică a tezei, sunt prezentate metodele de diagnoză a plasmei folosite: sonda Langmuir, sonda emisivă, analizorul electrostatic, diagnoza optică utilizând transformata Abel și spectroscopia de emisie optică.

În procesele de depunere a straturilor subțiri prin pulverizare catodică un parametru important al plasmei îl constituie *potențialul plasmei*. Astfel, cunoașterea valorii acestui potențial în vecinătatea substratului pe care urmează să fie efectuată depunerea permite stabilirea potențialului ce poate fi aplicat substratului pentru a putea controla, în primul rând energia dar, într-o oarecare măsură, și fuxul ionilor care se depun pe substrat. Acești parametri sunt importanți în determinarea unor proprietăți speciale ale straturilor depuse.

Potențialul plasmei, poate fi măsurat prin mai multe metode. Una dintre tehnicile bine fundamentate și utilizată frecvent o reprezintă determinarea valorii potențialului plasmei corespunzătoare trecerii prin zero a derivatei a doua a caracteristicii de sonda Langmuir.

O caracteristică tipică de sondă Langmuir, obținută într-o plasmă de temperatură joasă, poate fi divizată în trei regiuni, în funcție de curentul de particule ce curge înspre sondă:

- regiunea de accelerare a ionilor (pentru care  $U < 2U_{fl}$ ), uneori denumită regiunea curentului ionic de saturație;
- regiunea de tranziție (pentru care  $2U_{fl} < U < U_{pl}$ ), uneori denumită regiunea de frânare a electronilor;
- regiunea de accelerare a electronilor ( $U > U_{pl}$ ), denumită uneori regiunea curentului electronic de saturație, unde  $U_{pl}$  este potențialul plasmei și  $U_{fl}$  este potențialul flotant.

De regulă, se admite faptul că potențialului plasmei este marcat în caracteristica de sondă (caracteristica curent-tensiune) de valoarea potențialului

sondei la care apare o inflexiune. Acestui punct îi corespunde un punct de zero al derivatei a doua a caracteristicii de sondă. Detalii ale acestei metode, precum și determinarea altor parametri ai plasmelor din caracteristica de sondă Langmuir pot fi găsite în referințele bibliografice de bază ale fizicii plasmelor, unde se prezintă și detalii despre diagnoza plasmelor prin această metodă, de ex. [Auciello & Flamm (1989); Hippler *et al.* (2001)].

O altă metodă pentru determinarea potențialului plasmelor este aceea cunoscută sub numele de metoda *sondei emisivă*. În mod frecvent, se folosesc două tehnici pentru determinarea potențialului plasmelor folosind sondele emisive: metoda sondei puternic emisivă și metoda punctului de inflexiune la emisie zero (când nu există flux net de electroni prin sistemul sondă-plasmă) Ambele metode au în vedere efectul emisiei termoelectronice a filamentului sondei. Emisia termoelectronică este procesul în care, datorită energiei primite prin excitație termică, electronii înving forțele care-i țin în material.

Electronii termoemiși se identifică în caracteristica sondei emisivă printr-o creștere a curentului ionic de saturație în regiunea de accelerare a ionilor, deoarece curentul dat de emisia electronică se suprapune peste curentul ionic de saturație [Auciello & Flamm (1989)]. La creșterea emisiei de electroni dinspre sondă, valoarea potențialului flotant al acesteia se deplasează spre valoarea potențialului plasmelor. Acest fapt este ideea de bază a metodei de determinare a potențialului plasmelor cu o sondă puternic emisivă. Curentul electronic de saturație ar trebui să nu fie afectat de emisia electronilor de pe sondă, din moment ce electronii emiși sunt captați de sondă atunci când potențialul acesteia devine mai pozitiv decât potențialul plasmelor. Într-o primă aproximație acest fapt este adevărat în multe cazuri iar valoarea intensității curentului de saturație electronică ar putea oferi posibilitatea determinării concentrației electronilor plasmelor, mai ales în cazul plasmelor puternic magnetizate. În acest ultim caz variația curentului electronic de saturație nu poate fi neglijată. [Mahdizadeh *et al.* (2005); Wilson *et al.* (2002)]. Mai mulți autori au găsit că, pentru grade diferite de încălzire a sondei, apar variații ale curentului electronic de saturație [Madani *et al.* (2004); Mravlag & Krumm (1990)]. Variații similare au fost observate în măsurătorile de sondă emisivă în magnetronul cilindric din Praga, Cehia.

Din câte știm, această problemă nu a fost încă studiată sistematic și explicată. De aceea, *studiul variațiilor curentului electronic de saturație este unul din scopurile acestei teze*.

Intensitatea curentului colectat de sonda Langmuir fiind rezultatul contribuției componentelor electronică și ionică ale plasmelor, separarea contribuției acestor două componente se poate face utilizând un electrod grilă interpus între electrodul colector și plasmă și polarizat fie la un potențial suficient de negativ pentru a respinge electronii, fie la un potențial suficient de pozitiv pentru a

respinge ionii [Popa Sirghi (2000)]. Astfel se obține un dispozitiv denumit *analizor electrostatic*. De obicei, datorită emisiei secundare de la colector și a ionizărilor ce au loc în spațiul dintre părțile componente ale analizorului se folosesc analizoare cu mai multe grile, cu distanța dintre grile mult mai mică sau cel mult comparabilă cu drumul liber mediu al particulelor în plasmă, cu scopul de a îndepărta electronii și ionii secundari formați în analizor. Pentru a caracteriza plasma descărcării cu catod cavitat din punct de vedere al energiei ionilor a fost utilizat un *analizor electrostatic* cu patru grile [Bohm & Perrin (1993)]. Ionii pozitivi din plasmă intră în analizor prin apertura de intrare din fața primei grile și sunt accelerați datorită câmpului electric dintre prima grilă și a doua. Prima grilă este polarizată negativ pentru a respinge electronii proveniți din plasmă. După ce trec de a doua grilă, ionii sunt decelerați și filtrați după energia lor cinetică datorită câmpului variabil dintre grila 2 și 3. Ionii având energie cinetică mai mare decât bariera de potențial de pe grila 3 ajung la colector. Funcția de distribuție a ionilor după energii (IEDF) a fost dedusă folosind relația [Bohm & Perrin (1993)]:

$$f(E) \approx \frac{M_i}{e} \left( \frac{dI(E)}{dE} \right) = \frac{M_i}{e^2} \left( - \frac{dI(\varphi_r)}{d\varphi_r} \right),$$

unde  $E$  și  $M_i$  sunt energia cinetică și respectiv masa ionului în plasmă,  $e$  este sarcina electrică elementară,  $I$  este intensitatea curentului ionic cules de colector. Valoarea energiei cinetice  $E$  (eV) a ionilor poate fi calculată din produsul sarcinii elementare  $e$  cu valoarea potențialului de retardare  $\varphi_r$  al grilei 3. Valorile funcției  $f(E)$  au fost corectate apoi pentru transparența totală a analizatorului.

IEDF (funcțiile de distribuție după energii ale ionilor) au fost calculate din graficul curentului ionic în funcție de potențialul grilei de retardare.

Distribuția spațială a particulelor din plasma descărcării cu catod cavitat sau a descărcării magnetron poate fi obținută folosind, printre altele, tehnici de diagnoză cu laser, spectrometrie de masa etc. Totuși, aceste tehnici sunt greu de utilizat în multe aplicații practice. În schimb, spectroscopia de emisie optică (*optical emission spectroscopy* – OES) este o tehnică experimentală relativ simplă și ce este mai important, neperturbativă, ce poate furniza informații utile legate de plasma descărcării. Astfel, se pot măsura și analiza profilele radiale ale intensității liniilor luminoase spectrale emise de atomii gazului sau de atomii pulverizați din catod. Se poate face o corelare între intensitățile luminoase emise și anumiți parametri ai plamei, precum densitatea electronilor,  $n_e$  [Lochte-Holtgreven (1968)].

În cazul plasmelor optic subțiri și neomogene păturile diferite din plasmă, fiecare având o emisivitate (optică) particulară și o anumită grosime, contribuie diferit la intensitatea luminii observate din descărcare. Ca urmare, în diagnosticarea plamei prin măsurători ale intensității integrale ale radiației

plasmei trebuie identificate păturile de plasmă, fiecare având emisivitate diferită. Rezolvarea acestei probleme nu se poate face în mod unic, neputându-se găsi o soluție general valabilă. Totuși, se pot găsi soluții particulare dacă se cunoaște simetria sursei de lumină.

Pentru sursele de plasmă cu simetrie sferică sau cilindrică, intensitatea luminoasă proiectată pe direcția de observare poate fi transformată în distribuția radială a intensității. Considerăm că axa de simetrie a descărcării este axa  $Oz$ . Privită de deasupra, secțiunea transversală a coloanei cilindrice de plasmă este un disc, axa  $Ox$  fiind îndreptată spre observator (axa paralelă cu direcția de observare).  $I(y)$  reprezintă intensitatea radiației integrată de-a lungul direcției axei  $Ox$ , la distanța  $y$  de planul  $xz$ .  $I(y)$  este o funcție ce caracterizează distribuția energiei emise de plasmă în raport cu axa  $Oy$ . Emisivitatea locală a plasmei la distanța  $r$  de axa de simetrie este notată cu  $\varepsilon(r)$ .  $I(y)$  este legată de  $\varepsilon(r)$  prin următoarea relație:

$$I(y) = 2 \int_0^{(R^2 - y^2)^{1/2}} \varepsilon(r) dx = 2 \int_y^R \frac{\varepsilon(r) r dr}{(r^2 - y^2)^{1/2}} \quad (1),$$

unde  $R$  este raza la care  $\varepsilon(r)$  devine zero (raza coloanei de plasmă). Făcând transformata ec. (1), putem obține o relație pentru  $\varepsilon(r)$ :

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(y)}{dy} \frac{dy}{(y^2 - r^2)^{1/2}} \quad (2).$$

Ec. (1) este o ecuație de tip Abel și ec. (2) este transformata Abel corespunzătoare. Trebuie remarcat că, dacă se cunoaște funcția  $I(y)$  și derivata acesteia  $I'(y)$ , din ecuația (2) se poate calcula direct emisivitatea plasmei,  $\varepsilon(r)$ . Problema fundamentală a acestor metode optice constă în stabilirea modului în care emisivitatea măsurată a plasmei se poate exprima funcție de parametrii plasmei. În cazul plasmelor slab ionizate produse în descărcări electrice la presiune joasă, cum este cazul abordat în această teză, plasma este optic subțire așa încât fenomenele de autoabsorbție a radiației, în volumul de plasmă studiat, este neglijabil. De asemenea, partea principală a energiei radiate de volumul plasmei este rezultatul trazițiilor spontane și dezexcitării neradiative pot fi de asemenea neglijate așa încât, cu bună aproximație, se poate afirma că emisivitatea plasmei este o mărime proporțională cu densitatea electronilor plasmei  $n_e$ . Frumusețea transformatei Abel constă în exactitatea acesteia. Din moment ce transformata Abel (2) este o soluție exactă a ec. (1), aceasta poate fi calculată, în principiu, cu o acuratețe corespunzătoare.

În **capitolul III** sunt descrise cele trei **dispozitive experimentale folosite** de-a lungul cercetărilor: magnetronul cilindric, descărcarea cu catod cavitărilor cu extracavități și magnetronul plan circular.

**Magnetronul cilindric** constă din doi electrozi cilindrici coaxiali. Electrocul exterior cu un diametru de 58 mm este legat la masă și servește drept

anod. Electrocul interior, cu un diametru de 18 mm, este răcit cu apă și joacă rol de catod. Regiunea descărcării este limitată la o lungime de 300 mm, în lungul axului de simetrie a sistemului, cu ajutorul unei perechi de limitatoare aflate la potențialul catodului. Plasma descărcării magnetron este confinată de un câmp magnetic uniform și paralel cu axa descărcării. Acesta este creat de șase bobine și poate fi variat până la 40 mT. Incinta de descărcare este depresurizată folosind o pompă turbomoleculară asistată de o pompă cu membrană fără ulei. Presiunea limită inferioară în sistem este de ordinul a  $10^{-3}$  Pa. Presiunea gazului de lucru din incintă este reglată cu un controler de debit MKS. Descărcarea magnetron este aprinsă de obicei în gaze nobile la presiuni de 1 – 10 Pa. Descărcarea este alimentată cu o sursă de curent continuu ce funcționează de obicei în modul de curent constant (stabilizată în curent), intensitatea curenților de descărcare fiind fixată în intervalul de 100 – 400 mA. Parametrii plasmei pot fi determinați folosind sonde electrice introduse prin porturi distribuite echidistant de-a lungul regiunii descărcării. În acest sistem au fost obținute densități de electroni de ordinul  $10^{16}$  m<sup>-3</sup>. Temperatura electronilor din coloana de plasmă variază de la fracțiuni de electron-volt la câțiva electron-volt, în funcție de condițiile descărcării. În experimentele prezentate, plasma magnetron a fost produsă în argon, condițiile de descărcare fiind:  $p = 4$  Pa,  $B = 20$  mT,  $I = 200$  mA. Plasma a fost distribuită relativ omogen de-a lungul regiunii descărcării pentru aceste condiții, așa cum se vede, de ex., în [Holik *et al.* (2002)]. În timpul măsurătorilor cu sonde emise, stabilitatea descărcării a fost monitorizată cu o sondă Langmuir flotantă plasată în portul central al incintei. Datorită omogenității axiale a descărcării, pentru condițiile prezentate, se poate presupune că plasma are aceiași parametri, atât la nivelul sondelor emise, cât și la nivelul sondei Langmuir.

Sursa de pulverizare cu **catod cavitat**, realizată după configurația propusă de [Kazemeini *et al* (2000)] și [Kazemeini & Berezin (2000)], este formată din două discuri metalice cu forme specifice și aflate la același potențial, cu diametre de 25 mm, separate de un spațiator de sticlă, cu diametrul de 18 mm și 6 mm înălțime. Discurile delimitează o cameră catodică cilindrică de 1,4 cm<sup>3</sup>, vizibilă prin spațiatorul de sticlă în timpul măsurătorilor optice și spectrale. O cameră cilindrică adițională (5 mm în diametru), aflată în regiunea discului de jos, este folosită pentru a crește rata de ionizare în camera catodică. Ansamblul catodic a fost introdus într-o „pipă cilindrică”. Peretele incintei de descărcare cu volumul de 1 litru, conectat la masă, joacă rol de anod. În anumite experimente a fost folosit un anod adițional sub formă de inel cu diametrul de 30 mm, plasat la 6-20 mm în fața duzei catodului; de obicei, acest inel servește ca suport pentru substrat.

După depresurizarea incintei până la presiunea de bază de  $10^{-4}$  Pa a fost introdus Ar în fața duzei prin trei orificii. Presiunea totală din incintă a fost măsurată în regiunea anodului. În condiții normale de operare, din duza catodului



iese un jet conic de plasmă, forma acestuia fiind corelată cu gradientii de potențial și de presiune. În regim pulsant, sursa de alimentare în curent continuu a fost înlocuită fie cu un circuit RL, cu elemente alese pentru a asigura o rată de repetiție adecvată a pulsului de curent, în concordanță cu parametrii descărcării, fie cu un circuit extern de strobare a curentului. Un ușor drift termic datorat încălzirii electrozilor, ce duce la intrarea într-un regim instabil al descărcării, a fost observat în regimul autooscilant. De aceea, a fost testată o a doua configurație pentru a folosi sursa de pulverizare în regim pulsant. Pentru a modula intensitatea curentului de descărcare a fost folosită o sursă de curent și un chopper cu tranzistor controlat de un generator de pulsuri extern. Cu acest aranjament au fost obținute pulsuri de curent până la 200 mA cu o durată de 1 ms (sau mai mică) și frecvențe de până la 1 KHz. Aceste valori sunt corelate cu limitările sursei de alimentare și cu disiparea normală a energiei termice din descărcare.

Parametrii plasmei: (temperatura electronilor ( $Te$ ), funcția de distribuție a electronilor după energii ( $EEDF$ ), densitatea plasmei ( $n_e$ ) și potențialul plasmei ( $Vp$ )) au fost calculați din caracteristicile de sondă Langmuir, achiziționate folosind o sonda cilindrică (tungsten, fir de 0,05 mm în diametru). Folosind o tehnică analogică box-car au fost efectuate și măsurători, rezolvate în timp, pentru a achiziționa caracteristici de sondă Langmuir în secvențele de timp corelate cu evoluția temporală a pulsului curentului de descărcare. Măsurători optice au fost realizate folosind o fibră optică colimată și un senzor cu fotodiodă. „Camera” de intrare a fibrei optice, atașată unui manipulator bidimensional controlat de computer, a fost folosită pentru măsurarea intensității luminoase într-un plan perpendicular pe axa de simetrie  $Oz$  a descărcării. Datele referitoare la spectrele radiației emise de plasmă au fost achiziționate folosind o fibră optică, un monocromator și un fotomultiplicator. Distribuția spațială a unei anumite lungimi de undă a fost trasată în interiorul camerei catodice între anod și catod, folosind manipulatorul controlat de computer. În plus, folosind tehnica ”numărării fotonilor” [Alexandroaei (1987)] au fost înregistrate spectrele optice sau, respectiv, anumite linii spectrale prin rezolvarea evoluției în timp ale intensităților acestora făcând posibilă corelarea lor cu evoluția pulsului curentului de descărcare. Pentru numărătoarea secvențială a fotonilor emiși de plasmă în regim tranzitoriu și corelarea acestor date cu evoluția temporală a intensității curentului de descărcare au fost folosite un monocromator, un numărător de fotoni cu poartă tip Stanford Research SR-400 și un fotomultiplicator. Aceste date au fost folosite pentru a monitoriza parametrii plasmei în timpul evoluției pulsului de curent prin descărcarea produsă în catodul cavității.

Instalația pentru depunerea filmelor subțiri prin pulverizare catodică, folosind plasma descărcării **magnetron plan**, este constituită dintr-o incintă din oțel inoxidabil cu un volum de 30 litri, având 9 porturi de acces, o pompă rotativă

pentru obținerea vidului preliminar și o pompă turbomoleculară Edwards EXT-250 (viteza de pompare de 250 l/s, presiunea de bază  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar). Presiunea reziduală a gazului din incintă a fost de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Între pompa turbo și incinta în care este produsă descărcarea magnetron există o valvă-sertar, cu diametrul de 100 mm, cu rol de modificare a vitezei de pompare a pompei turbo-moleculare și, în caz de nevoie, pentru separarea incintei de sistemul de pompare. Debitul de argon și cel de oxigen introduse în incintă sunt stabilite cu ajutorul unor controlere de debit MKS (de tip 1179B), ce lucrează în intervalul 1 – 50 sccm. Debitul de azot a fost stabilit cu ajutorul unui controler de debit (Tylan – SUA), ce lucrează în intervalul 1 – 10 sccm. Descărcarea magnetron a fost alimentată folosind fie un generator RF (Huettinger PFG 300 RF, frecvența generată 13,56 MHz), fie o sursă de curent pulsant (Advanced Energy Pinnacle Plus+ 5 kW). În interiorul incintei se află un magnetron plan de fabricație Kurt J. Lesker („Thorus magnetron”, ce permite pulverizarea atât a țintelor metalice, cât și a celor dielectrice, ținte ce au diametrul de 3 inches). Acesta poate fi alimentat în curent continuu, în radiofrecvență sau în curent pulsant. Pentru depuneri de straturi subțiri au fost utilizate diverse tipuri de substraturi (sticlă, cuarț, siliciu, și/sau material conductor), ce sunt plasate pe un suport de probe de formă cilindrică, conținând un sistem de încălzire și monitorizare a temperaturii probelor. Suportul de probe este montat la distanță reglabilă în fața catodului și permite fixarea a 6 substraturi independente.

În capitolul IV, **Considerații privind utilizarea sondei emiseive supusă fenomenului de pulverizare catodică**, sunt prezentate rezultatele studiilor experimentale efectuate asupra influenței materialului pulverizat din țintă asupra materialului sondei emiseive și implicit asupra caracteristicilor de sondă. În studiile realizate în cadrul tezei a fost abordată această problemă și au fost aduse contribuții în stabilirea modului în care, fenomenul de pulverizare catodică dintr-o descărcare magnetron produsă în argon, folosind ținte din wolfram, fier sau oțel inoxidabil și respectiv dioxid de titan, poate modifica datele obținute cu ajutorul unei sonde din wolfram. În cazul când se utilizează sonda electrică pentru diagnoza plasmei din sistemele de pulverizare catodică, astfel de studii sunt necesare pentru orice alte combinații de materiale ale țintelor, ale sondelor și respectiv ale gazelor de lucru. Experimentele au fost efectuate atât în magnetron pulsant cât și în magnetron alimentat în curent continuu sau radiofrecvență. Aceste studii au permis precizarea precauțiilor care trebuie luate în acest caz. Sonda emisivă a fost plasată în vecinătatea substratului de depunere pentru a se măsura potențialul plasmei. Valoarea acestui potențial este importantă pentru corelarea caracteristicilor filmului subțire, depus pe substrat, cu parametrii plasmei și s-a constatat că această valoare este afectată de erori datorate contaminării sondei cu materialul pulverizat

de pe catod. În funcție de natura materialului țintei, s-a demonstrat că aceste erori sunt mai mari în cazul țintelor ale căror materiale reacționează cu materialul sondei (exemplu țintă de  $\text{TiO}_2$  și sondă din wolfram).

Sondele emise utilizate au fost confecționate din fir de W, cu diametrul de 0.125 mm, având lungimea buclei de 5 mm. Sondele au fost "formatate" [Marek *et al* (2006)] în incinta depresurizată înainte de prima utilizare. Sonda a fost plasată tot timpul în aceeași poziție, la 53 mm de țintă, în spațiul dintre țintă și substrat, la 10 mm în fața substratului. Pentru a se minimiza influența câmpului magnetic paralel cu suprafața țintei, bucla sondei a fost tot timpul așezată într-un plan paralel cu suprafața țintei.

Parametrii descărcării magnetron au fost următorii:

- presiunea limită de depresurizare a incintei a fost  $5 \times 10^{-5}$  mbar;
- gazul de lucru – argonul, debitul de gaz – 4 sccm;
- presiunea totală în incintă a fost de  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar;
- sursa de curent pulsant a funcționat în modul de putere constantă. Puterea aplicată pe catod a fost de 40 W, cu o frecvență de 5 kHz și un timp de inversare a polarității (*reverse time*) de 5  $\mu$ s.

Seriile de măsurători efectuate au constat în următoarele etape:

1. Etapa de contaminare a sondei – de la începutul aprinderii descărcării, din minut în minut, s-a înregistrat potențialul flotant al sondei ( $U_{fl}$ ). În funcție de ținta folosită, timpul de contaminare a variat între 30 și 150 min.
2. Etapa de emisie – sonda a fost apoi încălzită progresiv până la termoemisie (a fost urmărită saturarea potențialului flotant de la o anumită valoare a curentului de încălzire) și apoi a fost răcită scăzând valoarea curentului până la 0 A, urmând pașii inverși ca la încălzire. Din minut în minut a fost modificată valoarea intensității acestui curent de încălzire ( $I_{heat}$ ), înregistrându-se valoarea potențialului flotant.
3. Etapa de post-emisie – s-a urmărit, tot din minut în minut, evoluția potențialului flotant al sondei după etapa de emisie. Intervalul de timp monitorizat a fost de aproximativ 30 min.

Rezultate obținute și prezentate în acest capitol arată că:

- 1) Sondele încălzite pot fi folosite pentru măsurarea parametrilor plasmei, și în principal a potențialului plasmei, în cazul sondelor din wolfram utilizate în descărcările magnetron cu ținte tot din wolfram sau din metale care fie nu modifică potențialul de suprafață, fie nu intră în compoziția acestuia. Valorile potențialului flotant al sondei emise aproximează suficient de bine, eroare sub 0,5 V, potențialul local al plasmei.
- 2) Cunoașterea potențialului local al plasmei permite stabilirea potențialului ce trebuie aplicat pe substart pentru a putea controla energia ionilor care bombardează stratul de suprafață și, în oarecare măsură, și fluxul acestora.

3) Utilizarea sondelor din wolfram în diagnoza plasmelor descărcării magnetron cu ținte din dioxid de titan nu este recomandată din cauza proceselor de difuzie rapidă a titanului și oxizilor acestuia în volumul sondei din wolfram. Acest proces duce la o modificare continuă a proprietăților de suprafață ale sondei ceea ce duce la o variație foarte mare și cuasicontinuă a valorilor potențialelor flotante obținute de la o măsurătoare la alta. Mai mult, încălzirea sondei nu conduce la curățirea ei, ci mai curând la accentuarea procesului de difuzie și de contaminare profundă a sondei din wolfram cu titan și compuși ai acestuia.

În capitolul V, **Potențialul flotant și curentul electronic de saturație al unei sonde emise în plasma magnetizată**, sunt prezentate considerații despre variația curentului electronic de saturație al unei sonde emise. A fost identificată cauza acestor variații, studiind evoluția plasmei, influența materialului și dimensiunilor sondei.

În lucrări apărute relativ recent, a fost arătat faptul că, în cazul utilizării sondelor calde și a celor emise, valoarea intensității curentului de saturație electronică poate varia și funcție de gradul de încălzire a sondei [Marek *et al* (2006), (2007), (2008)]. Ca urmare, un prim obiectiv al studiilor întreprinse și care fac obiectul acestui capitol, îl reprezintă caracterizarea acestui fenomen.

Studiile au fost efectuate în plasma magnetronului cilindric. S-au luat în calcul două posibile explicații pentru asemenea modificări:

- a. influența sarcinii spațiale din jurul sondei cilindrice;
- b. modificarea lucrului de extracție a materialului din cauza încălzirii sondei.

În dorința de a stabili importanța acestor efecte au fost folosite sonde emise cu trei lungimi diferite ale buclei (3, 5, 10 mm) pentru a se verifica ipoteza (a) și trei materiale diferite pentru (wolfram, wolfram toriat, tantal) a se verifica ipoteza (b). De asemenea, au fost efectuate măsurători și pentru caracterizarea modificărilor curentului electronic de saturație pentru grade diferite de încălzire a sondei, fenomen care, din câte cunoaștem, nu a fost studiat sistematic și explicat.

Valoarea intensității curentului electronic de saturație prezintă, în general, o descreștere constantă până aproape de valoarea maximă de încălzire a sondei, în această stare a sondei valoarea intensității curentului electronic crește puțin. După care, pe durata descreșterii ulterioare a emisiei de electroni, intensitatea curentului electronic de saturație descrește din nou și, în final, crește până aproape de valoarea corespunzătoare sondei neîncălzite. În cazul magnetronului cilindric variațiile intensității curentului electronic de saturație au fost înregistrate atât în timpul creșterii, cât și al descreșterii ulterioare a intensității curentului de încălzire a sondei. Variațiile studiate pot fi clasificate în reversibile, care pot fi asociate

modificării emisiei de electroni de pe sondă și ireversibile, care pot fi legate de schimbarea condițiilor experimentale.

Mărimea modificărilor intensității curentului electronic de saturație a variat atât cu lungimea buclei (lungimii) sondei, cât și în funcție de materialul din care au fost confecționate acestea. Aceste variații au fost mai pronunțate în cazul sondelor mai scurte. Acest fapt s-a petrecut probabil deoarece sondele mai scurte au fost mai afectate de modificările ireversibile induse de temperatură, din moment ce transportul de căldură înspre plasmă a fost mai defectuos în cazul acestor sonde. Astfel, substratul ceramic și joncțiunile electrice au fost mai expuse la temperaturi înalte. Ca exemplu, în câteva cazuri extreme, firele de cupru chiar s-au topit la conexiunea cu filamentul sondei în substratul ceramic. În aceste cazuri ar trebui considerate alte metode de construcție a sondelor.

Variațiile au fost în mod sistematic mai puțin pronunțate în cazul sondelor din wolfram toriat (cu 0,6% Th) decât în cel al sondelor confecționate din tungsten pur. Acest fapt s-a datorat probabil lucrului de extracție mai mic al firului toriat, ceea ce a făcut posibilă funcționarea sondelor la temperaturi mai mici pentru a avea o emisie electronică suficientă. Modificările ireversibile induse de temperatura sondelor au fost reduse la temperaturi mai scăzute.

În a doua parte a acestui capitol au fost prezentate rezultatele referitoare la compararea modelului analitic cu rezultatele experimentale obținute cu sondele emise în determinarea potențialului plasmei. A fost arătat că datele experimentale supraestimează valoarea potențialului plasmei într-o măsură mai mare decât a fost prezis în modelul teoretic.

În capitolul VI, **Diagnoza plasmei unei descărcări cu catod cavitărilor în regim de pulverizare catodică**, este descrisă o nouă sursă de pulverizare cu o descărcare cu catod cavitărilor modificat. Această sursă a fost folosită atât în regim de curent continuu, cât și în curent pulsant [Apetrei<sup>1</sup> *et al* (2006)], [Apetrei<sup>2</sup> *et al* (2006)], [Bălan *et al* (2005)]

Sursa de pulverizare a fost testată în regim de operare în **curent continuu**, folosind răcirea cu aer, pentru intensități ale curenților de descărcare de până la 300 mA (putere disipată în descărcare de 125 W). O examinare a descărcării, după o direcție perpendiculară axului de simetrie a sistemului, arată că, în fața catodului, este prezentă o zonă mai întinsecată, limitată de o suprafață cu formă de asemenea conică, de o zonă luminoasă a cărei intensitate scade monoton spre anod, în lungul axului tubului de descărcare. Aceste regiuni corespund unei căderi catodice și respectiv a unei lumini negative tipice descărcării luminescente cu catod rece. O astfel de configurație a fost pusă în evidență și examinată, pentru prima dată, pentru o descărcare cu catod cavitărilor clasic de formă cilindrică și propusă în [Popa *et al* (1979)] ca sursă de fascicule de electroni de energie corespunzătoare căderii

catodice. În baza acestui model, rezultă că procesele neelastice de producere a excitărilor atomilor metalici și de argon și a ionizărilor în spațiul catod – anod sunt determinate, în principal, de electronii primari. Ca urmare, plasma fiind optic subțire, radiația emisă de plasmă va fi determinată, în cea mai mare parte, de dezexcitățile atomice spontane, așa încât poate fi considerată proporțională cu concentrația electronilor primari și cu volumul plasmei din care este emisă acea radiație.

În cele ce urmează sunt prezentate principalele rezultate experimentale obținute prin diagnoza plasmei descărcării cu catod cavitat, în regim de pulverizare catodică, folosind metode optice și spectrale în complementaritatea rezultatelor obținute prin metode electrice, urmate de interpretarea lor.

Prin utilizarea unor elemente reactive de circuit și a unei surse de tensiune până la 1500 V, au fost obținute condițiile pentru care sistemul intră într-un regim de **oscilație**. Oscilațiile generate în sistem au un pronunțat caracter de relaxare cu o rată de repetiție în intervalul 1-20 Hz. [Apetrei<sup>2</sup> *et al* (2006)]. Caracteristici *I-V* similare au fost obținute de asemenea pentru presiuni ale gazului de lucru în intervalul 0,2 – 0,8 mbar. Rezistența diferențială a descărcării s-a situat în intervalul 150 – 180  $\Omega$ . Pe durata unei oscilații au fost înregistrate valori maxime ale intensității curentului de descărcare de 1,8 A, ceea ce asigură o rată de pulverizare substanțial mărită. Această performanță a condus la ideea studierii parametrilor sistemului care funcționează în acest regim. O problemă ce poate să apară și în acest caz este aceea că sistemul poate avea tendința de a trece într-un regim de funcționare instabil datorită încălzirii locale a electrozilor.

Dezavantajul major al aranjamentului **autooscilant** este instabilitatea parametrilor de lucru pentru pulsuri de curent de durate mai lungi. Drept urmare, pentru un control mai bun al regimului pulsant, s-a folosit un al doilea aranjament. Astfel, pentru masuratori sistematice ale parametrilor plasmei a fost folosit **regimul pulsant** controlat din exterior. Pentru aceasta a fost utilizat un chopper cu tranzistor de înaltă tensiune controlat de un generator de pulsuri extern pentru modularea curentului de descărcare. Folosind această configurație, au fost obținute pulsuri de curent cu intensități de până la 200 mA, cu o durată de 1ms (sau mai mici) și frecvența de până la 1kHz.

Deoarece pulsurile de curent au fost foarte scurte, în mod corespunzător și intensitățile luminoase integrale ale unor linii spectrale din diferite domenii spectrale au fost foarte mici, mai ales la o rezoluție spectrală ridicată. Din acest motiv a fost folosită o metodă de spectroscopie rezolvată în timp, bazată pe numărarea secvențială a fotonilor. Acest fapt s-a datorat necesității de a măsura evoluția în timp a „speciilor” de particule din componența plasmei. Informațiile au fost culese din evoluția temporală a spectrelor de emisie optică din timpul pulsurilor de curent sau între aceste pulsuri, în regim de post-descărcare. În acest

scop, numărătorul de fotoni a fost trigerat (sincronizat) chiar de pulsurile de curent. Acest aranjament a fost ajustat pentru a număra fotoni într-un interval scurt de timp după o întârziere prestabilită. Numărătoarea a fost totdeauna declanșată de frontul de început al pulsului de curent.

Valorile tipice ale parametrilor plasmei, calculate din caracteristica de sondă Langmuir achiziționată în timp real sunt: temperatura electronilor de aproximativ 1 eV, densitatea electronilor - crescătoare liniar cu creșterea intensității curentului de descărcare de la  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pentru 50 mA, la  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  pentru 100 mA. Evoluția temporală a speciilor plasmei din descărcare a fost urmărită prin evoluția temporală a intensității luminoase a liniilor de Ar și Ni ce trebuie să fie corelată cu variația densității plasmei obținută prin diagnoza în timp real cu sondei Langmuir. Rezultatele obținute arată că, la creșterea presiunii gazului din tubul de descărcare mai puțini atomi de nichel scapă din catodul cavitat și ca urmare, atât fluxul de atomi pulverizați care ies din catodul cavitat și pătrund în spațiul dintre catod și anod, cât mai ales rata de depunere a acestora pe substrat scad substanțial. Saturarea intensității luminoase în fața catodului pare să indice apariția unei stări de echilibru, când efectul pulverizării este contrabalansat de retroîmprăștierea atomilor de nichel înspre catod. Investigații ulterioare sunt necesare pentru a explica particularitățile axiale ale atomilor de nichel și descreșterea densității de atomi de nichel cu presiunea gazului.

În finalul manuscrisului sunt sintetizate principalele **Concluzii** ce se desprind din capitolele III – VI:

1) Sondele încălzite pot fi folosite pentru măsurarea parametrilor plasmei, și în principal a potențialului plasmei, în cazul sondelor din wolfram utilizate în descărcările magnetron cu ținte tot din wolfram sau din metale care fie nu modifică potențialul de suprafață, fie nu intră în compoziția acestuia. Valorile potențialului flotant al sondei emisivă, încălzită la termoemisie, aproximează suficient de bine, eroare de ordinul unui volt, potențialul local al plasmei.

2) Cunoașterea potențialului local al plasmei permite stabilirea potențialului ce trebuie aplicat pe substart pentru a putea controla energia ionilor care bombardează stratul depus și, în oarecare măsură, și fluxul acestora.

3) Utilizarea sondelor din wolfram în diagnoza plasmelor descărcării magnetron cu ținte din dioxid de titan nu este recomandată din cauza proceselor de difuzie rapidă a titanului și oxizilor acestuia în volumul sondei din wolfram. Acest proces determină o modificare continuă a proprietăților de suprafață ale sondei ceea ce duce la o variație foarte mare și cuasicontinuă a valorilor potențialelor flotante obținute de la o măsurătoare la alta. Mai mult, încălzirea sondei nu

conduce la curățirea ei, ci mai curând la accentuarea procesului de difuzie și de contaminare profundă a sondei din wolfram cu titan și compuși ai acestuia. Valorile potențialelor flotante obținute în acest caz se pot abate cu peste 10 V față de potențialul plasmăi.

4) Studiile efectuate asupra variațiilor intensității curentului electronic de saturație colectat de sondele emisivă din wolfram, pentru încălziri diferite ale acestora, într-o plasmă de argon, au arătat că variațiile intensității curentului electronic de saturație pot fi împărțite în modificări ireversibile și modificări reversibile. Variațiile ireversibile au fost dominante și au fost legate de modificarea proprietăților sondei emisivă. Variațiile reversibile – legate de emisia termoelectronică de pe sondă – au fost mai puțin pronunțate.

5) Au fost discutate procese posibile ce pot conduce la aceste variații ale valorilor intensității curentului de saturație a unei sonde încălzite la termoemisie aflată într-o plasmă magnetizată. Astfel, s-a constatat că:

i) variațiile au fost mai pronunțate în cazul sondelor cu bucla mai scurtă și pentru acelea realizate din materiale cu un lucru de extracție mai mare.

ii) variațiile au fost mai puțin evidente în cazul sondelor cu filamentele mai subțiri.

iii) s-a ajuns la concluzia că aceste variații ireversibile s-au datorat modificărilor ireversibile induse materialului sondei de temperatura sistemului, din moment ce transportul de căldură către substratul ceramic al sondei a fost mai mare în toate cazurile descrise pentru care variațiile intensității curentului electronic de saturație au fost mai pronunțate.

6) De asemenea, s-a studiat și s-a comparat cu modelul analitic supraestimarea potențialului plasmăi măsurat cu o sondă puternic emisivă în plasmă de temperatură joasă. S-a arătat că datele experimentale supraestimează potențialul plasmăi într-o măsură mai mare decât a fost prezis în modelul teoretic.

7) Reversibilitatea valorilor potențialului flotant al sondei emisivă din wolfram, într-o plasmă de argon și vapori metalici tot din wolfram sau cel mult fier, la variația curentului de încălzire este o dovadă importantă a veridicității datelor și a stării sondei emisivă. Faptul că histerezisul dependenței potențialului flotant al sondei de intensitatea curentului de încălzire a fost relativ mic arată că, în condițiile experimentale precizate mai sus, sondele se mențin în stare bună de funcționare pe durata măsurărilor.

8) În ultimă instanță, se mai poate considera că acest histerezis relativ slab înregistrat în valorile potențialului flotant, obținut la creșterea și, respectiv, descreșterea intensității curentului de încălzire al sondei, poate fi datorat, cel puțin în parte, și inerției termice a tubului de ceramică Degusit, ce joacă rol de suport pentru sondă.

9) Pe durata măsurărilor efectuate cu sonda caldă descărcarea a fost stabilă și nu a fost afectată substanțial de prezența sondei emisivă, lucru atestat de



tensiunea descărcării care a suferit modificări neglijabile – circa 1% din tensiunea aplicată. Mai mult, potențialul flotant măsurat cu sonda emisivă rece, atât la începutul, cât și la sfârșitul experimentului are aceeași valoare și confirmă că parametrii plasmei nu au fost afectați și că descărcarea a fost stabilă în decursul măsurărilor.

10) În studiile efectuate asupra unei surse de pulverizare, îndeosebi a materialelor magnetice cu eficiență ridicată, a cărei parte activă este un catod cavitat, au fost constatate corelații bune între parametrii locali ai plasmei: temperatura electronilor, densitatea, funcția de distribuție după energii a electronilor și ionilor măsurate cu ajutorul sondei Langmuir și, respectiv, a analizorului electrostatic și datele obținute optic, ca emisivitatea a plasmei.

11) Prin măsurarea intensității unor linii spectrale, atât ale gazului de lucru, cât și ale metalului pulverizat, s-au putut obține informații referitoare la distribuția spațială a speciilor atomice, atât în interiorul catodului cavitat, cât și în intervalul anod-catod. Datele obținute permit proiectarea sistemului de amplasare a suportului pentru depunerea materialelor pulverizate.

12) Rezultatele experimentale demonstrează că dispozitivul cu catod cavitat poate fi folosit atât în curent continuu, cât și în regim pulsant, în cel de al doilea caz obținându-se rezultate calitativ superioare ale straturilor metalice depuse datorită bombardamentului substratului cu particule mai energetice în timpul depunerii.

13) Regimul pulsant de operare poate fi controlat din exterior folosind un generator de semnal corespunzător, dar printr-o alegere corespunzătoare a unor elemente de circuit s-a reușit operarea descărcării în regim auto-pulsant.

## Bibliografie selectivă

Alexandroaei, D. (1987), *Teză de doctorat*, Universitatea “Al. I. Cuza” din Iași.

Apetrei<sup>1</sup>, R., Alexandroaei, D., Luca, D., Bălan, P., Ioniță, C., Schrittwieser, R. & Popa, G. (2006), Optical Emission Spectroscopy Diagnostic of Discharge Plasma in a Hollow-Cathode Sputtering Source, *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (10B), 8128–8131.

Apetrei<sup>2</sup>, R., Alexandroaei, D., Luca, D., Bălan, P., Ioniță, C., Schrittwieser, R. & Popa, G. (2006), Pulsed Regime of a Hollow-Cathode Discharge Used in a Sputter Source, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** (10B), 8132 – 8136.

Arslanbekov, R.R, Kudryavtsev, A.A. & Tobin, R.C. (1998), On the hollow-cathode effect: conventional and modified geometry, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 310.

Auciello, O. & Flamm, D.L. (1989). *Discharge Parameters and Chemistry*, vol. 1 of *Plasma Diagnostics*. Academic Press, San Diego, London.

Bălan, P.C., Apetrei, R.P., Luca, D., Ioniță, C., Schrittwieser, R., Popa, G (2005), Electrical and optical diagnosis of a cavity-hollow cathode post-discharge used as a sputtering source, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7** (5), 2459-2464.

Bohm, C. & Perrin, J. (1993), Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in ion low-pressure radio frequency discharges, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1), 31-44.

Chapman, B.N. (1980) *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York.

Danilov, V.N. (1964), On the magnetron behavior near critical mode, *Radiotekhnika I elektronika (Journal of Communications Technology and Electronics)*, **9**(8), 1399-1404.

Danilov, V.N. (1966), On the theory of relativistic magnetron, *Radiotekhnika I elektronika (Journal of Communications Technology and Electronics)*, **11**(12), 2160-2175.

Francis, G. (1956), *The Glow Discharge at Low Pressure*, *Encyclopedia of Physics vol. XXII* ed. by S. Flugge, Springer-Verlag, Berlin.

Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M. & Schoenbach, K.H. (2001). *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*, chap. Langmuir Probe Diagnostics of Low-Temperature Plasmas. Wiley-VCH, Berlin.

Holik, M., Kudrna, P., Bilyk, O., Ruzs, J., Tichy, M., Behnke, J.F., Porokhova, I.A. & Golubovskii, Y.B. (2002). 2-D Experimental Study of Plasma Parameters in the Cylindrical Magnetron dc Discharge. *Czech. Jour. Phys., Suppl. D*, **52**, D673–D680.

Kazemeini, M.H., Berezin, A.A. & Fukuhara, N. (2000), Formation of thin  $TiN_xO_y$  films using a hollow cathode reactive DC sputtering system, *Thin Solid Films* **372**, 70-77.

Kazemeini, M.H. & Berezin, A.A. (2000), Reactive deposition of compounds by cavity-hollow cathode direct current sputtering system, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(6), 2908-2913.

Kelly, P.J. & Arnell, R.D. (2000), Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* **50**, 159-172.

Kolobov, V.I. & Tsendin, L.D. (1995), Analytic model of the hollow cathode effect, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 551.

Lieberman, M.A. & Lichtenberg, A.J. (1994), *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley & Sons, Inc, New York, USA.

Little, P.F. & von Engel, A, (1954), *Proc. R. Soc. A* **224**, 209.

Lochte-Holtgreven, W. (1968), *Plasma Diagnostic*, North-Holland, Amsterdam, p 134.

Madani, R., Ionita, C., Schrittwieser, R., Amarandei, G., Balan, P. & Klinger, T. (2004). A Laser-Heated Emissive Probe for Fusion Applications. *Proceedings of 31st EPS 2004 in London, ECA Vol.28G, P-5.127*, 1–4.

Mahdizadeh, N., Greiner, F., Ramisch, M., Stroth, U., Guttenfelder, W., Lechte, C. & Rahbarnia, K. (2005). Comparison of Langmuir and Emissive Probes as Diagnostics for Turbulence Studies in the Low-Temperature Plasma of the Torsatron TJ-K. *Plasma Phys. Control. Fusion*, **47**, 569579.

Marek, A., Pickova, I., Kudrna, P., Tichy, M., Apetrei, R.P., Olenici, S.B., Gstrein, R., Schrittwieser, R. & Ionita, I. (2006). Experimental investigation of the change of the electron saturation current of a dc-heated emissive probe. *Czech. Jour. Phys., Suppl B*, **56**, B932–B937.

Marek, A., Apetrei, R.P., Pickova, I., Kudrna, P., Tichy, M., Schrittwieser, R. & Ionita, I. (2007). Can a strongly emitting probe be used in a low temperature plasma? *Book of abstracts SAPP XVI conference (ed. J. Matuska, S. Matejcek and J.D. Skalny)*, ISBN: 978-80-89186-13-6, 225–226.

Marek, A., Jilek, M., Pickova, I., Kudrna, P., Tichy, M., Schrittwieser, R. & Ionita, C. (2008), Emissive probe diagnostics in low temperature plasma – effect of space charge and variations of electron saturation current, *Contrib. Plasma Phys.*, **48**, 491–496.

Mravlag, E. & Krumm, P. (1990). Space Potential Measurements With a Continuously Emitting Probe. *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 2164–2170.

Popa, G. & Alexandroaei, D. (1991) *Îndrumar de lucrări practice pentru fizica plasmei*, Editura Universității Iași.

Popa, Gh. & Sîrghi, L. (2000) *Bazele Fizicii Plasmei*, Ed. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași.

Stockhausen, G. & Kock, M. (2001), Proof and analysis of the pendulum motion of beam electrons in a hollow cathode discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1683.

Thornton, J.A. (1978), Magnetron sputtering: basic physics and application to the cylindrical magnetrons, *J.Vac. Sci. Tech.* **15**, 171.

Vițelaru, C., Aniculăesei, C., de Pouques, L., Minea, T M., Boisse-Laporte, C., Bretagne, J. and Popa, G. (2010), Tunable diode-laser induced fluorescence on Al and Ti atoms pressure magnetron discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** 124013.

Wilson, E.H., Jeong, J. & Hershkowitz, N. (2002). An Emissive Probe With a Rhenium Filament for Measuring Plasma Potential in a Radio Frequency Oxygen Plasma. *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2033–4137.

### Lucrări proprii publicate în reviste cotate ISI

1. R. Apetrei, D. Alexandroaei, D. Luca, P. Balan, C. Ionita, R. Schrittwieser, G. Popa, *Pulsed Regime of a Hollow-Cathode Discharge Used in a Sputter Source*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 10B, 2006, p. 8132 – 8136, ISSN 0021-4922.
2. R. Apetrei, D. Alexandroaei, D. Luca, P. Balan, C. Ionita, R. Schrittwieser and G. Popa, *Optical Emission Spectroscopy Diagnostic of Discharge Plasma in a Hollow-Cathode Sputtering Source*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 10B, 2006, p. 8128–8131, ISSN 0021-4922.
3. A. Marek, I. Pickova, P. Kudrna, M. Tichy, R. P. Apetrei, S. B. Olenici, R. Gstrein, R. Schrittwieser, C. Ionita, *Experimental investigation of the change of the electron saturation current of a dc-heated emissive probe*, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), Suppl. 2, p. B932 - B937, ISSN 0011-4626.
4. I. Pickova, A. Marek, P. Kudrna, M. Tichy, R. P. Apetrei, *Measurements with the emissive probe in the cylindrical magnetron*, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), Suppl. 2, p. B1002 - B1008, ISSN 0011-4626.
5. P. C. Balan, R. P. Apetrei, D. Luca, C. Ioniță, R. Schrittwieser, G. Popa, „*Electrical and optical diagnosis of a cavity-hollow cathode post-discharge used as a sputtering source*”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 5, October 2005, p. 2459, ISSN 1454-4164.
6. A. Marek, P. Kudrna, M. Holyk, O. Bilyk, I. Pickova, M. Tichy, R.P. Apetrei “*2D Particle-In-Cell simulation of dc magnetized plasma in cylindrical configuration*”, Acta Physica Slovaca, Vol. 55, No. 5, October 2005, p. 461, ISSN 0323-0465.

### Lista lucrărilor științifice din domenii conexe tezei

1. D. Mardare, A. Yildiz, R. Apetrei, P. Râmbu, D. Florea, N. G. Gheorghe, D. Macovei, C. M. Teodorescu, D. Luca, *The Meyer-Neldel rule in Fe-doped TiO<sub>2</sub> amorphous films*, Journal of Material Research (2012) – acceptată.
2. R. Frunză, D. Ricinschi, F. Gheorghiu, R. Apetrei, D. Luca, L. Mitoșeriu, M. Okuyama, *Preparation and characterisation of PZT films by RF-magnetron sputtering*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 6242-6246.
3. R. Apetrei, C. Catrinescu, D. Mardare, C.M. Teodorescu, D. Luca, *Photo-degradation activity of sputter-deposited nitrogen-doped titania thin films*, Thin Solid Films 518 (2009) 1040-1043.

4. D. Luca, C.-M. Teodorescu, R. Apetrei, D. Macovei, D. Mardare, *Preparation and Characterization of Increased-Efficiency Photocatalytic  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  Thin Films*, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8605–8610.