

Jihočeská univerzita v Českých budějovicích  
Přírodovědecká fakulta



**Optická emisní spektroskopie  
pro diagnostiku nízkoteplotního plazmatu**

Bakalářská práce

**Filip Čižmárik**

Školitel: Mgr. Martin Čada, Ph.D.

České Budějovice 2016

Čižmárik F.(2016): Optická emisní spektroskopie pro diagnostiku nízkoteplotního plazmatu. (Optical emission spectroscopy as a diagnostic low-temperature plasma. Bc. Thesis, in Czech) – 54 p., Faculty of Science, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

## Anotace

Tato bakalářská práce je zaměřena na neinvazivní diagnostickou metodu – optickou emisní spektroskopii pro diagnostiku nízkoteplotního plazmatu. Hlavním cílem této práce je implementace OES do experimentů vysoko-výkonového pulzního magnetronového napařování tenkých vrstev, základní diagnostika nízkoteplotních plazmatických výbojů a následné zpracování a vyhodnocení naměřených dat.

V rámci práce byly snímány spektrální čáry  $Ar^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Ti$ ,  $O$  v časově-rozlišeném měření. Byla sledována jejich intenzita v závislosti na průtoku reaktivního plynu  $O_2$  do depoziční komory a zda byla tato měření provedena za přítomnosti surfatronového výboje, či nikoli.

## Anottation

The thesis focuses on non-invasive diagnostic method – Optical Emission Spectroscopy for diagnostics of low temperature plasma. The main aim of the thesis is the implementation of OES into experiments of the high power impulse magnetron sputtering of thin films, basic diagnostics of the low-temperature plasma discharges and the following processing and assessment of the measured data.

Within this thesis there were sensing spectral lines  $Ar^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Ti$ ,  $O$  in time-resolved measurement. The intensity of these lines was observed depending on the flow rate of reactive gas  $O_2$  into deposition chamber. These measurement were performed here either in the presence of surfatron discharge or without it.

## Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátu.

V Českých Budějovicích 22. dubna 2016

Filip Čižmárik

## Poděkování

Mé poděkování patří Mgr. Martinu Čadovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval. Dále bych rád vyjádřil poděkování doc. RNDr. Vítězslavu Straňákovi, Ph.D. za jeho ochotu, cenné rady a odborný dohled nad průběhem praktické části práce.



# Obsah

1	Úvod	1
2	Nízkoteplotní plazma pro technologické aplikace	2
2.1	Definice plazmatu . . . . .	2
2.2	Fyzikální vlastnosti plazmatu . . . . .	3
2.2.1	Stupeň ionizace . . . . .	3
2.2.2	Teplota plazmatu . . . . .	3
2.2.3	Debyeovo stínění . . . . .	4
2.2.4	Plazmatický parametr . . . . .	5
2.2.5	Plazmová frekvence . . . . .	5
2.3	Depozice tenkých vrstev pomocí plazmatu . . . . .	6
2.4	Diagnostika plazmatu . . . . .	10
2.4.1	Langmuirova sonda . . . . .	10
2.4.2	Vysokofrekvenční diagnostika . . . . .	10
2.4.3	Optická diagnostika . . . . .	11
2.4.4	Korpuskulární metoda . . . . .	12
3	Optická emisní spektroskopie plazmatu	13
3.1	Fyzika spektroskopie . . . . .	15
3.1.1	Spektrální přechody . . . . .	15
3.1.2	Intenzita emise monochromatického záření . . . . .	16
3.1.3	Šíře spektrální čáry . . . . .	17
3.2	Spektrometr . . . . .	18
3.2.1	Monochromátor . . . . .	18
3.2.2	Difrakční mřížka . . . . .	19
3.2.3	Detektor . . . . .	22
3.3	Diagnostika plazmatu pomocí OES . . . . .	24

---

3.3.1	Atomová emisní spektroskopie . . . . .	24
3.3.2	Molekulová emisní spektroskopie . . . . .	25
4	Experimentální zařízení	<b>27</b>
4.1	Schéma a popis použité konfigurace . . . . .	28
4.2	Spektrometr Andor SR-500 . . . . .	30
4.3	Detektor Andor New iStar . . . . .	31
4.4	Pracovní režimy spektrometru . . . . .	32
4.5	Princip časově rozlišeného měření . . . . .	35
5	Diagnostika nízkoteplotního plazmatu	<b>37</b>
5.1	Průběh napětí a proudu na magnetronu . . . . .	40
5.2	Přehledová spektra . . . . .	42
5.3	Časově rozlišená měření . . . . .	45
6	Závěr	<b>52</b>
	Literatura	<b>53</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Automobilový průmysl, zdravotnictví, nanášení tenkých vrstev, získání požadovaných vlastností nástrojů, zobrazovací systémy, kosmické sondy. Toto je výčet několika zajímavých aplikací plazmatu. Zvláště pak pro aplikaci nanášení tenkých vrstev je nutná dobrá znalost složení plazmatu a přítomných plynů, znalost koncentrace konkrétních částic, elektronová hustota a teplota. Také je nezbytné získat tyto parametry systému pokud možno neinvazivně, tedy při sběru dat neovlivnit měřené plazma. K těmto účelům je velice vhodná optická emisní spektroskopie - OES. Ta je založena na detekci elektromagnetického záření (fotonů), které emitují atomy a ionty nacházejících se v excitovaných stavech.

Hlavním cílem bakalářské práce je implementace OES do probíhajících experimentů, diagnostika nízkoteplotních plazmatických výbojů a zpracování a vyhodnocení naměřených dat za použití vhodného softwaru. Kapitola 2 je zaměřena na teoretický rozbor fyzikálních vlastností nízkoteplotního plazmatu, depozici tenkých vrstev a na diagnostiku plazmatu. V kapitole 3 je podrobně popsáno složení a princip činnosti spektrometru a detektoru.

Experimentální část je složena ze dvou kapitol. V kapitole 4 je uveden důkladný popis použité konfigurace, detailní popis měřicích systémů a softwaru pro jejich ovládání, zejména pak monochromátoru Andor SR-500 a rychlé iCCD kamery Andor New Istar. Dále se v kapitole nachází popis režimů spektrometru - kontinuální a pulzní. Kapitola 5 pak obsahuje získaná naměřená data v podobě názorných grafů, a to v podobě přehledových spekter pro kontinuální snímání a časově rozlišených grafů pro pulzní snímání. Ke každému grafu je připojen komentář popisující charakter těchto dat a možnou fyzikální interpretaci.

Výsledná forma práce byla docílena pomocí systému L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

# Kapitola 2

## Nízkoteplotní plazma pro technologické aplikace

### 2.1 Definice plazmatu

Pojem plazma je ve fyzice označení pro čtvrté skupenství hmoty. Dodáme-li pevné látce jisté teplo, tato látka přechází ze stavu pevného do stavu kapalného. V tomto stavu jsou částice drženy slabými silami a již nejsou pevně uspořádány. Dalším dodáním tepla se kapalina dostává do stavu plynného. Pokud látku v plynném skupenství budeme dále zahřívat, dostáváme skupenství s velmi zajímavými vlastnostmi - plazmatické. Plyn se stane vodivým, i když navenek bude vykazovat elektricky neutrální chování. Plazma je tedy ionizovaný plyn, jehož nejčastěji uváděná definice zní:

**Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, které vykazují kolektivní chování.**[7]

**Kolektivní chování:** při pohybu nabitých částic v plazmatu se vytvářejí lokální koncentrace pozitivního nebo negativního náboje. Tyto lokace vedou ke vzniku elektrických polí. Tato pole dále ovlivňují pohyb jiných nabitých částic ve vzdálených místech. Kolektivním chováním tedy rozumíme pohyby částic, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu v oblastech vzdálených.[7]

**Kvazineutralita:** plazma se jeví jako elektricky neutrální, ačkoli obsahuje elektricky nabitě částice.

## 2.2 Fyzikální vlastnosti plazmatu

### 2.2.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace je jedním ze základních parametrů plazmatu. Jak je uvedeno výše, pro přechod do plazmatického stavu je nutné látce dodat dostatečné množství energie na to, aby došlo k takové ionizaci, kdy lze danou látku považovat za plazmatickou. V závislosti na dodané energii plynnému systému dochází k různému stupni ionizace. Rovnice, která nám popisuje stupeň takové ionizace se nazývá Sahova rovnice

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} \cdot e^{-U_i/KT}, \quad (2.1)$$

kde  $n_i$  a  $n_n$  jsou hustoty ionizovaných a neutrálních atomů,  $T$  je teplota plynu v K,  $K$  je Boltzmannova konstanta a  $U_i$  je ionizační energie atomů nebo molekul - tj. energie potřebná na odtržení vnějšího elektronu z atomu.[7]

### 2.2.2 Teplota plazmatu

Teplota plynů  $T$  může být také vyjádřena v jednotkách energie -  $eV$ . Zavedeme si základní vztah, vyjadřující teplotu plazmatu v těchto jednotkách

$$T = kT_K, \quad (2.2)$$

kde  $T_K$  je teplota udávaná v Kelvinech a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Vztah mezi střední kinetickou energií částic  $W$  a teplotou plazmatu, pokud se jedná o plyn v tepelné rovnováze, je dán následující rovností

$$W = \frac{3}{2}T, \quad (2.3)$$

z čehož plyne

$$W = \frac{3}{2}kT_K. \quad (2.4)$$

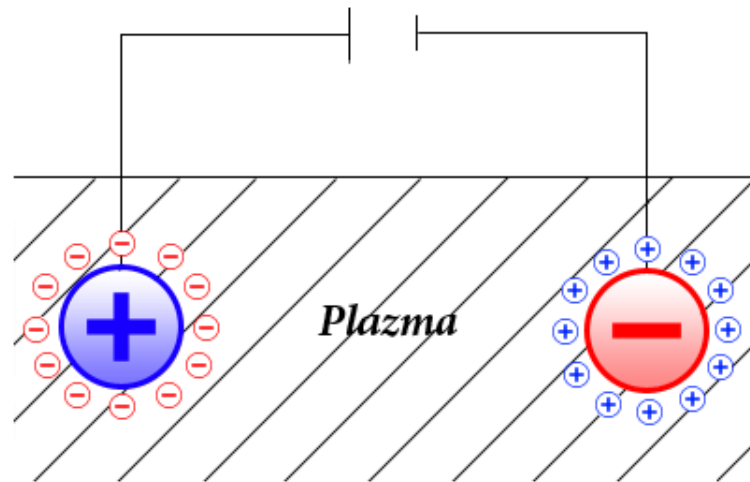
Teplotou plazmatu je ve většině případů považována teplota elektronů udávající nejen průměrnou energii nabitých částic, ale také rozdělení jejich rychlostí v plazmatu - *Maxwellovo rozdělení*. Z koncentrace a teploty plazmatu lze zjistit stupeň ionizace a koncentraci iontů. Nicméně, ne vždy může být plazma považováno za rovnovážné, což znamená, že teplota elektronů a iontů je stejná. Většina výbojů kolem nás je nerovnovážných, rovnovážné (lépe řečeno - blízko rovnováze) plazma je jen v Tokamaku nebo na Slunci.[11]

S přihlédnutím na střední energii částic v plazmatu lze plazma rozdělit na

- **vysokoteplotní plazma** - střední energie elektronů je  $> 100 \text{ eV}$
- **nízkoteplotní plazma** - střední energie elektronů je  $< 100 \text{ eV}$

S vysokoteplotním plazmatem se lze setkat při experimentech řízené termonukleární fúze a v astrofyzice - slunce, hvězdy. S nízkoteplotním plazmatem se lze setkat v osvětlovacích zařízeních, které jsou například určeny pro reklamní účely nebo v technologickém plazmatu.[14]

### 2.2.3 Debyeovo stínění



Obrázek 2.1: *Debyeovo stínění* - převzato a upraveno z [7]

Důležitým parametrem plazmatu je tzv. *Debyeova stínící délka*. Zavedeme-li do plazmatu testovací náboj o určité velikosti  $q$ , bude tento náboj svým elektrickým polem ovlivňovat nabitě částice v plazmatu: částice, které mají shodný náboj, jsou odpuzovány a částice s rozdílným nábojem jsou přitahovány, viz. obrázek 2.1.[14]

Vložení cizího náboje se plazma polarizuje a vzniká stínící vrstva náboje - elektrické pole vloženého náboje je odstíněno.[14] Tento částicový oblak zapříčiní vznik jistého, konečného potenciálu  $\varphi$ , který se vzdáleností od testovacího náboje klesá k nule.[5] Vztah, který je mírou stínící vzdálenosti neboli tloušťky částicového oblaku, definujeme jako

$$\lambda_D = \left( \frac{\varepsilon_0 K T_e}{n e^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Abychom mohli mluvit o plazmatu, které je kvazineutrální, je potřeba zdůraznit, že *Debyeova stínící délka* musí být mnohonásobně menší, než jsou celkové rozměry plazmatu

$L$ . Pokud by tato podmínka splněna nebyla, byla by každá částice plazmatu obsažena uvnitř částicového oblaku.[5] Lze tedy konstatovat, že za částicovým oblakem, jehož tloušťka je definována vztahem (2.5), je plazma opět kvazineutrální, s přihlédnutím k podmínce  $\lambda_D \ll L$ .

Tato podmínka je silně spjata s předpokladem, že hustota částic v plazmatu, které nesou určitý náboj, je dostatečně vysoká. Toto tvrzení přímo plyne z výše uvedeného vztahu 2.5.[7]

## 2.2.4 Plazmatický parametr

Aby došlo k co nejlepšímu odstínění vloženého náboje  $q$ , je nutné, aby se v nábojovém oblaku nacházelo dostatečné množství částic. Pokud by se ve vrstvách nábojového oblaku nacházelo pouze malé množství, vztah (2.5) bude platit stále, ale Debyeova stínící délka může nabývat větších rozměrů, než je rozměr plazmatu a tím pádem již není splněna podmínka kvazineutrálnosti. Pomocí níže uvedené rovnice (2.6) lze vypočítat počet těchto částic v „Debyeově sféře“.[7]

$$N_D = n \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3. \quad (2.6)$$

Tedy kromě podmínky  $\lambda_D \ll L$  je nutné počítat s další podmínkou

$$N_D \gg 1. \quad (2.7)$$

## 2.2.5 Plazmová frekvence

Představme si soubor částic plazmatu, který je složen z těžkých kationtů a lehkých elektronů a připusťme kationtům tu vlastnost, že se na ně můžeme dívat jako na nehybné částice.

Tento soubor nyní započneme ovlivňovat cizím, např. kladným nábojem. Elektrony jsou přitahovány směrem ke kladnému náboji. Zároveň na tento elektronový oblak působí Coulombovská síla vyvolaná kladnými, stacionárními kationty. Předpokládejme, že v této situaci odstraníme kladný náboj. Elektronový oblak je nyní se zrychlením přitahován kationty zpět. V okamžiku, kdy elektronový oblak prochází středem soustavy kationtů, nepůsobí na něj žádná síla. Vlivem setrvačnosti je však elektronový oblak vychýlen na druhou stranu, kde na něj opět působí elektrická síla, která jej přitahuje zpět.

Dle této představy je zřejmé, že vychýlíme-li elektronový oblak, vzniká lokální elektrické pole. Takto vzniklé elektrické pole má tendenci zachovávat kvazineutrálnost. Jsme

tedy svědky tzv. **plazmatických oscilací**, které charakterizujeme **plazmovou frekvencí**. Tato frekvence popisuje periodický pohyb elektronů na pozadí nehybných iontů v plazmatu a je definována vztahem

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (2.8)$$

kde  $N$  je koncentrace elektronů,  $\epsilon_0$  – permitivita vakua,  $e$  - náboj elektronu,  $m_e$  - hmotnost elektronu.[14]

## 2.3 Depozice tenkých vrstev pomocí plazmatu

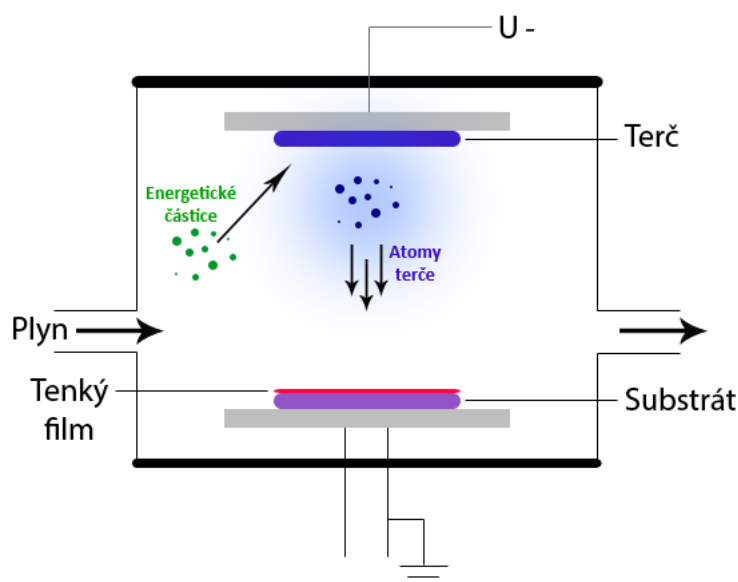
Moderní plazmové technologie dnes významnou mírou zasahují do široké škály průmyslových oborů a dalších oborů lidské činnosti. Můžeme zmínit především oblast elektroniky, strojírenství, optiky a zdravotnictví. V současnosti lze pozorovat, jak plazmové technologie zvyšují kvalitu a zdokonalují vlastnosti řady produktů a výrobních procesů. S ohledem k faktu, že spektroskopické měření plazmatu probíhalo současně s depozicí, zaměříme se zejména na plazmové nanášení tenkých vrstev. Tato technologie je využívána při úpravě povrchů speciálních nástrojů, přípravě tenkých vrstev se specifickými vlastnostmi.[4]

Dobře zavedenou technikou nanášení tenkých vrstev je tzv. **plazmové naprašování**. Tato technika je komerčně hojně využívána, jelikož touto metodou lze nanášet homogenní tenkou vrstvu materiálu na podklad (dále jen substrát), a to o velikosti až několika čtverečních metrů.[13] Naprašování spočívá v převedení pevné látky ze zdroje (dále jen terče) na substrát. Tento proces je zajištěn v důsledku dopadání energetických částic. Naprašování probíhá ve vakuové komoře za sníženého tlaku. Nízký tlak je realizován hermeticky uzavřeným systémem vakuové komory, do které proudí plyn obsahující jak netečný, tak reaktivní plyn a vakuovou pumpu.[13]

Terč je umístěn naproti substrátu, na který je nanášen tenký film. Plyn, typicky inertní argon, se zavádí do systému a jeho tlak je nastaven na hodnotu jednotek pascalů. Napájecí zdroj je připojen na terč, který slouží jako katoda - záporný potenciál - řádově tisíce voltů. Elektrické pole urychlí elektrony přítomné v prostoru komory, pryč směrem od katody. Předtím, než elektrony začnou dopadat na stěny uzemněné komory, srážejí se s molekulami inertního plynu. Prostřednictvím těchto kolizí dochází k tvorbě elektron-iontových párů, což vede ke vzniku slabě ionizovaného plynu, který dále označujeme jako plazma. Je dobré zmínit, že mimo ionizaci dochází i k jiným procesům (excitace, de-excitace, disociace, atd.), které rovněž ovlivňují depozici tenké vrstvy. [13]

Elektrony se vzhledem k jejich značné pohyblivosti přednostně shromažďují na po-





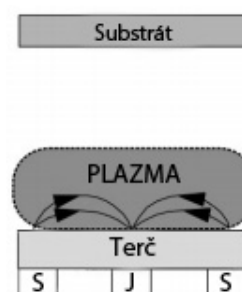
Obrázek 2.2: Schématická ilustrace naprašovacího systému

vrších. To má za následek vytvoření záporného potenciálu na těchto površích, které odpuzují jiné elektrony, dokud není dosaženo rovnováhy mezi elektronovým a iontovým tokem. Tedy každý objekt v kontaktu s plazmatem, např. substrát, dosáhne odpovídajícího potenciálu, který je vzhledem k potenciálu plazmatu záporný, za účelem vyrovnat celkový náboj na povrch objektu. [13]

Kladné ionty inertního plynu jsou elektrickým polem urychlovány ke katodě a bombardují materiál terče. Dosahují-li ionty energie vyšší než vazebná energie atomů v materiálu terče, atom (stejně tak i sekundární elektrony, ionty, fotony, atd.) se uvolní a putuje směrem na substrát, kde se usadí. Tento proces naprašování se nazývá **plazmatické naprašování** a řadíme ho mezi procesy tzv. *fyzikálního naprašování* (Physical Vapour Deposition - **PVD**). [13]

## Magnetronové naprašování

Sekundární elektrony emitované z povrchu terče hrají významnou roli v procesu naprašování. Umístíme-li magnety k terči takovým způsobem, aby jejich siločáry směřovaly rovnoběžně s povrchem terče, zajistíme jisté omezení pro pohyb sekundárních elektronů, které jsou nyní drženy v blízkosti terče. Toto zachycení podstatně zvyšuje pravděpodobnost a účinnost ionizace neutrálního plynu a dále vede k vyšší rych-



Obrázek 2.3: Schéma magnetronového naprašování

losti odprašování terče. Ve srovnání se základním režimem naprašování, magnetronové naprašování umožňuje pracovat při nižším tlaku a napětí.[16]

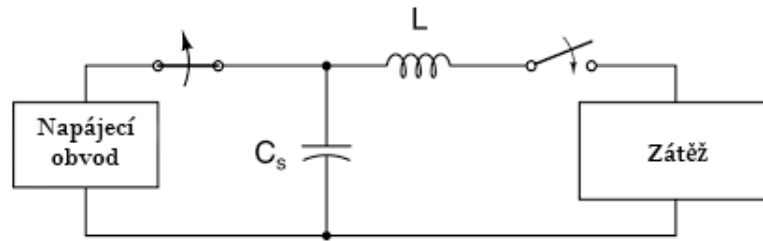
## HiPIMS

Výsledkem stále rostoucího zájmu o efektivní nanášení tenkých vrstev pomocí plazmatu je metoda HiPIMS. Je to zkratka pro vysokovýkonné magnetronové naprašování tenkých vrstev, anglicky známé jako **H**igh **P**ower **I**mpulse **M**agnetron **S**puttering. Tato metoda byla poprvé představena roku 1999 panem Kouznetzovem, který následně tuto techniku nechal patentovat společně se společností Chemfilt R&D.[6]

Základem takového nanášení tenkých vrstev je zvýšení hustoty plazmatu v blízkosti terče během krátké doby trvání pulzu plazmatu v řádu 1-1000 mikrosekund. Díky vysoké hustotě plazmatu se významně zvýší míra ionizace rozprášených částic. Vysoká hustota plazmatu pak následně vede k vyššímu toku iontů na terč. Zvýšení hustoty plazmatu je dosaženo celkovým zvýšením výkonu v pulzu výboje. U konvenčního stejnosměrného způsobu naprašování jsou limity (ve srovnání s HiPIMS) pro zvyšování výkonu do výboje významně omezeny. Při překročení určité hranice maximálního výkonu dodávaného do výboje, může dojít k přehřívání či tavení terče. Využití vyšších výkonů v pulzu plazmatu, a tím i zlepšení ionizačních procesů v blízkosti terče, je umožněno vysokovýkonným pulzním režimem.[6]

HiPIMS využívá vysokovýkonných pulzů s malou hodnotou střídy (poměr doby, po kterou se signál nachází v log 1 a doby, po kterou se nachází v log 0). Pulzní režim dovoluje dodávat na terč vyšší hustotu výkonu (během pulzu), která se řádově pohybuje v jednotkách  $\frac{kW}{cm^2}$ , což je mnohonásobně vyšší hodnota než u běžného způsobu naprašování a také minimalizuje vznik elektrických oblouků. Vzhledem k pulznímu charakteru napájení je průměrná hustota výkonu v desítkách  $\frac{W}{cm^2}$ , což nevede k deformačním účinkům na terči. Vzhledem k vysoké výkonové hustotě pulzu výboje je nutné, aby zdroj napájení dodával výkon v rozmezí  $10kW - 5MW$ . [6]

Zdroj napájení, který umožňuje dodávat pulzy vysokého výkonu sestává z nabíjecího obvodu a LC členu. Kondenzátor ve spojení s nabíjecím obvodem zastává funkci generátoru tvarovaného signálu. Kapacita kondenzátoru se pohybuje v rozmezí  $1 - 50\mu F$ , a to v závislosti na velikosti terče. V obvodu se dále nalézá cívka, která je do obvodu zařazena z důvodu ochrany obvodu proti proudovým špičkám. Schéma popsáního zdroje je uvedeno níže.[6]



Obrázek 2.4: *HiPIMS zdroj - schématické uspořádání* - převzato a upraveno z [6]

## Hystereze

Při reaktivním magnetronovém naprašování dochází k efektu tzv. *hystereze*. Tento jev je spjatý s regulací průtoku reaktivního plynu, v našem případě  $O_2$ . Přítomné atomy reaktivního plynu interagují s odprašovanými atomy terče (například  $Ti$ ) a na substrátu se tak vytváří oxidová vrstva. Objem atomů reaktivního plynu se však nespotřebává jen na substrátu, ale také v okolí celé komory, zejména pak na terči samotném. Důsledkem vzniku vrstvy sloučeniny na ploše terče dochází k horšímu odprašování terče samotného, a to vede ke sníženému počtu odprašených atomů terče. Toto následně předznamenává menší spotřebu reaktivního plynu pro tvorbu oxidové sloučeniny. Veškeré tyto změny vedou k celkovému zvýšení objemu atomů reaktivního plynu  $O_2$  v komoře. [8]

Zvyšujeme-li průtok reaktivního plynu od počáteční nulové hodnoty plynule, nejsme svědky žádného abnormálního chování systému, neboť téměř veškerý  $O_2$  je spotřebován pro tvorbu vrstvy, a to zejména na substrátu a stěnách komory. Terč stále zůstává kovový, tento mód se označuje jako **metallic**. Situace se však razantně mění v tom okamžiku, překročíme-li jistou mezní hodnotu průtoku  $O_2$ . V takovém případě již vzniklé vrstvy nejsou schopny dostatečně absorbovat přiváděný plyn, koncentrace reaktivního plynu se prudce zvyšuje. Pokud tuto krajní hodnotu překročíme, dochází k tzv. otrávení terče (**poison**) a povrch terče je plně pokryt vrstvou sloučeniny. V takovém případě dochází ke snížení depoziční rychlosti, růstu napětí na terči nebo snížení intenzity odprašovaného prvku ve spektrálním snímku, což je dáno snížením koncentrace odprašovaných atomů terče. Mezi těmito stavy se nachází přechodový (**transition**) mód. Při návratu z poison módu do metalického existuje jistá časová prodleva. Ta je způsobena „čištěním“ terče od dielektrické vrstvy. [8]

## 2.4 Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu představuje samostatný obor ve fyzice plazmatu. Za nejdůležitější parametry plazmatu, které jsou předmětem diagnostické analýzy, můžeme považovat:

- střední kinetická energie nabitých částic
- koncentrace iontů a elektronů
- intenzita a směr elektrického a magnetického pole v plazmatu.

Mezi nejvýznamnější a zároveň nejpoužívanější metody diagnostiky plazmatu patří:

- elektrostatická (Langmuirova) sonda
- bezkontaktní metody (optická a vysokofrekvenční diagnostika)
- korpuskulární metoda

### 2.4.1 Langmuirova sonda

Jedná se o kovovou elektrodu, která je vložena do plazmatu. Napětí elektrody je vůči napětí na referenční elektrodě rozmítáno zapojením do elektrického obvodu. Plocha referenční elektrody musí být mnohonásobně větší jak plocha sondy. Typicky je referenční elektroda tvořena uzemněnou plazmatickou komorou. Nejčastěji užívaný typ této sondy je tzv. válcová sonda, která je realizována ve formě wolframového či molybdenového drátu o průměru 0,1-1 mm. Malé rozměry sondy umožňují měřit parametry plazmatu v konkrétním místě, kde se sonda právě nachází. Měření se sondou spočívá v zaznamenávání volt-ampérové charakteristiky sondy, tzn. změřit elektrický proud tekoucí sondou pro každé napětí (z rozmítaného rozsahu) nastavené na sondě vůči referenční elektrodě. Pokud referenční elektroda je stejně veliká jako Langmuirova sonda, pak takovéto zapojení nese název - dvojitá sonda. [14]

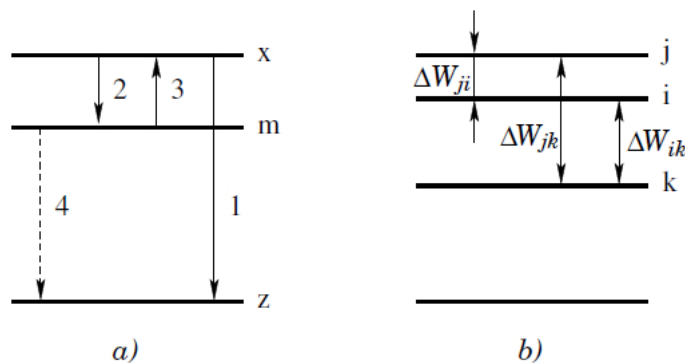
### 2.4.2 Vysokofrekvenční diagnostika

Vysokofrekvenční diagnostika je bezkontaktní metodou pro určování parametrů plazmatu, a to zejména k určování koncentrace elektronů v plazmatu. Metoda je bezkontaktní z principu její realizace, kdy není lokálně narušeno plazma vložением elektrody do plazmatu. Princip metody spočívá v interakci slabého vysokofrekvenčního pole s elektrony v plazmatu. [14]

Již za dob raného vzniku radiokomunikace bylo zjištěno, že elektromagnetická vlna vyslaná z vysílače směrem k přijímači nemusí přijímače vůbec dosáhnout. Experimentálně se zjistilo, že je tento jev zapříčiněn výskytem plazmatu v zemské ionosféře. Měl-li vyslaný signál frekvenci vyšší, než je lokální plazmová frekvence v ionosféře, vlna postupuje dále, dokud nenarazí na lokalitu, kde se frekvence signálu právě rovná lokální plazmové frekvenci. V takovém případě se vyslaný elektromagnetický signál odrazí, neprojde v daném místě plazmatem. Vzhledem k rovnosti obou frekvencí mluvíme o tzv. **kritické frekvenci**. Na základě rovnice (2.8) lze určit **koncentraci elektronů** v daném místě.[14]

### 2.4.3 Optická diagnostika

Optická diagnostika plazmatu je založena na detekci záření plazmatu ve viditelné části spektra, případně i v infračervené a ultrafialové oblasti. Tato metoda tedy využívá vyzařování atomů a iontů při přechodu z excitovaného stavu do stavu energeticky nižšího. Tyto diagnostiky jsou metody **neinvazivní**, jinými slovy žádným způsobem neovlivňují děje probíhající v plazmatu. [14]



Obrázek 2.5: Energetické hladiny v atomu: a) přechody mezi hladinami: z - základní stav, x - excitovaný stav, m - metastabilní stav; b) energetické rozdíly mezi hladinami - převzato a upraveno z [14]

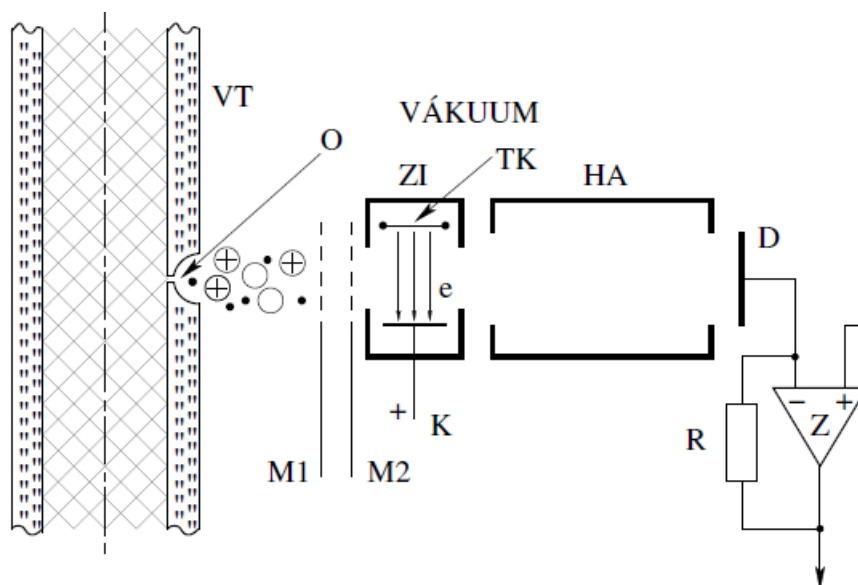
Z intenzity záření lze poté určit koncentraci excitovaných stavů s dlouhou dobou života, tak i s krátkou dobou života, pokud provedeme kalibraci intenzity emisních čar na koncentraci částic. Atomy nacházející se v metastabilním stavu v plazmatu nevyzařují žádnou emisi, a proto je možné je detekovat jen pomocí absorpcí záření z externího zdroje ( obrázek 2.5 - odpovídající přechod 3). Spektroskopii plazmatu lze dále využít na určení chemického složení částic v plazmatu vzhledem k výskytu charakteristických spektrálních čar.[14]

S optickou diagnostikou, zejména s optickou emisní spektroskopií (**OES**), se podrobněji seznámíme v kapitole 3.

#### 2.4.4 Korpukulární metoda

V porovnání se spektroskopickou metodou je korpukulární metoda náročnější.[14]

Princip této diagnostické metody spočívá v injekci částic plazmatu do vysokého vakua, kde je možné je identifikovat pomocí hmotnostní spektroskopie. Blokové schéma je zachyceno na následujícím obrázku.



Obrázek 2.6: Aparatura korpukulární metody: VT - výbojka, O - otvor ve stěně výbojky, M1/M2 - elektrody na odseparování nabitých částic, ZI - zdroj iontů, TK - katoda na emisi elektronů, K - kolektor, HA - hmotnostní analyzátor, D - detektor nabitých částic, Z - zesilovač, R - odpor - převzato a upraveno z [14]

Zde je předmětem zkoumání plazma výboje ve výbojce VT, která má ve stěně malý otvor O o průměru řádově mikrometrů. Skrze tento otvor proudí plyn, včetně plazmatu, do vysokého vakua. Abychom byli schopni rozlišit nabité částice od částic nenabitých, za otvorem je umístěna dvojice kovových mřížek M1/M2, na které se přikládá vhodný potenciál, který případně umožní odpudit kladně nebo záporně nabité ionty, a tak je možné měřit jen neutrální částice. Dále skrze tyto mřížky projdou jen neutrální molekuly a ionty. Následující analýza neutrálních částic v hmotnostním analyzátoru HA je zabezpečena ionizací ve zdroji iontů ZI. Takovéto ionty po přechodu analyzátozem detekujeme na detektoru D (elektronový násobič). Po zesílení v zesilovači máme k dispozici již el. signál, jehož velikost je úměrná toku příslušného druhu částic.[14]

# Kapitola 3

## Optická emisní spektroskopie plazmatu

V předcházející kapitole jsme se přehledově seznámili s různými diagnostickými metodami pro diagnostiku plazmatu. V této kapitole se budeme podrobněji věnovat již jen optické neinvazivní metodě - **optické emisní spektroskopii (OES)**, která je stěžejním pilířem této práce. V kapitole si položíme fyzikální základy této metody, seznámíme se s prostředky pro optickou emisní spektroskopii a uvedeme si postupy pro zjištění jistých atributů plazmatu při aplikaci této optické metody.

Optická emisní spektroskopie je založena na registraci fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší. Při OES tedy měříme záření, které je emitováno atomy nebo ionty nacházející se v excitovaném stavu, které následně deexcitují.[17]

**Emisní spektra** se vyznačují čárovým charakterem, kdy při příslušné vlnové délce jsme schopni zaznamenat spektrální čáru, která je jednoznačná jednotlivému přechodu. Jsou-li ve zdroji záření přítomny molekuly, zaznamenáme ve spektrálním obraze také **emisní pásy**, což jsou soubory velmi blízkých, těžce rozlišitelných spektrálních čar. Čáry odpovídající přechodům valenčních elektronů se projevují již v oblastech od 10 nm do 1500 nm. K analytické činnosti se však omezujeme pouze na oblasti v intervalu od 110 nm do 900 nm. Některé čáry jsou v důsledku spin-orbitálních interakcí rozštěpeny na **dublety** a **triplety**.[17]

Abychom byli schopni zaznamenávat atomová čárová spektra, je nutné zajistit, aby prvky obsažené ve vzorku zdroje záření byly v atomární formě a následně excitovaly na vyšší energetické hladiny. Toho se nejčastěji dosahuje termickým vybuzením vzorku, kdy je vzorek zahřát na vysokou teplotu. Vlivem vysoké teploty jsme schopni zaznamenat i

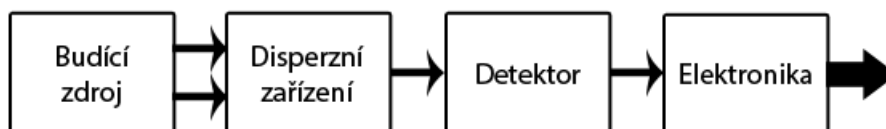
---

zakázané přechody jež mají nízkou intenzitu. Lze nahlédnout, že pokud identický vzorek budeme dále termicky více a více budit, výsledné čárové spektrum bude obsahovat vyšší počet čar, které mohou odpovídat vícenásobně ionizovaným iontům.[17]

Čáry obsažené ve výsledném čárovém spektru lze charakterizovat:

- polohou (**vlnovou délkou**) - jsme schopni určit prvky přítomné ve vzorku - **kvalitativní složení**
- intenzitou jednotlivých čar - charakterizuje koncentraci daného prvku ve vzorku - **kvantitativní složení**

Obrázek 3.1 níže znázorňuje základní schématické uspořádání optické emisní spektroskopie. Skutečné zapojení využívané při vlastních měření bude podrobně popsáno v kapitole 4, která bude věnována experimentální části práce.



Obrázek 3.1: *Základní schéma OES* - převzato a upraveno z [17]

**Budící zdroj:** různé budící zdroje se liší dosahovanou teplotou, tak i mnoha dalšími parametry ovlivňující dosažené výsledky. Naším budícím zdrojem elektromagnetického záření je plazmatický výboj

**Disperzní zařízení:** vede elektromagnetické záření z budícího zdroje, zajišťuje jeho disperzi a fokusaci na detektor

**Detektor:** pro detekci emisních spekter se dnes nejvíce využívá CCD a iCCD čipů ve spojení s fotonásobiči

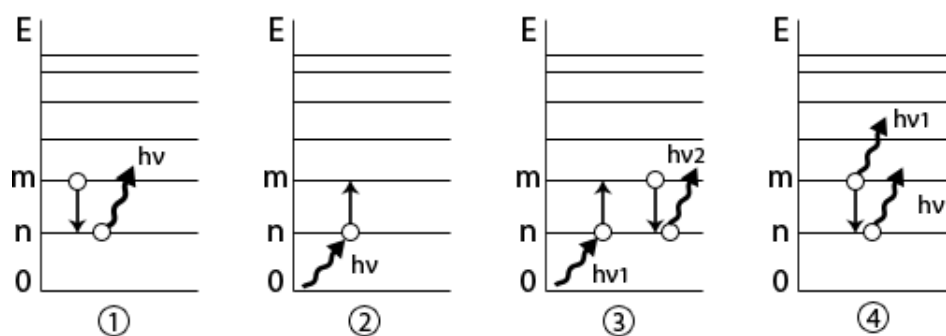


## 3.1 Fyzika spektroskopie

### 3.1.1 Spektrální přechody

V podstatě lze přijít do kontaktu se čtyřmi ději vedoucími ke změně kvantové energie valenčních elektronů, které lze dále využívat v různých směrech optické atomové spektroskopie.

1. samovolné vyzařování
2. absorpce záření
3. sekundární emise
4. vynucená emise



Obrázek 3.2: Schématické znázornění přechodů - číslování odpovídá seznamu nad obrázkem - převzato a upraveno z [17]

Jak jsme již zmínili v úvodu, podstatou atomové emise je přeskok valenčního elektronu, který se nalézá v excitovaném stavu, na některou z nižších hladin, kdy současně dochází k vyzáření fotonu. Při interakci s elektromagnetickým zářením dochází k absorpci či emisi záření po jistých kvantech energie, nazývaných fotony. Každý foton má energii:

$$E = h\nu, \quad (3.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  je frekvence záření.

Absorbuje-li látka záření, její energie se zvýší o energii absorbovaného fotonu. Tutéž hodnotu musí mít energetický rozdíl mezi dvěma kvantovými stavy atomu:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu, \quad (3.2)$$

kde  $E_2$  je energie vyššího a  $E_1$  energie nižšího kvantového stavu.

Energie atomů v různých stavech jsou určeny především tím, v jakých kvantových hladinách se nacházejí jeho elektrony. Dle Pauliho vylučovacího principu je každá energetická hladina atomu obsazena maximálně dvěma elektrony s rozdílnými spiny. Mezi stavbou atomů a jejich spektry existuje úzká souvislost. Spektroskopie podala řadu experimentálních důkazů o teorii stavby elektronového obalu.[17]

### 3.1.2 Intenzita emise monochromatického záření

Ze zmíněných skutečností vyplývá fakt, že vlnová délka emitovaného záření nese charakter prvkového složení zkoumaného vzorku. Chceme-li vzorek podrobit kvantitativní analýze, je potřeba dospět ke vztahu popisující závislost mezi počtem příslušných přechodů elektronů a koncentrací prvku ve vzorku.[17]

Jestliže máme v objemové jednotce  $N_n$  atomů ve vyšším energetickém stavu  $n$ , za jednotku času přejde do nižšího stavu  $m$  část atomů  $P_{nm}$ :

$$P_{nm} = A_{nm} \cdot N_n, \quad (3.3)$$

kde  $A_{nm}$  je Einsteinův koeficient spontánní emise a představuje tzv. přechodovou pravděpodobnost.

Hustota záření je označení pro energii  $I$ , která se nalézá v jistém čase v objemové jednotce:

$$u = \frac{4\pi \cdot I}{c} \quad (3.4)$$

V každém přechodu elektronu atomu se emituje energie jednoho fotonu. Uvážíme-li, že za jednotku času nastane určitý počet přechodů  $P$ , pak pro energii spontánní emise za jednotku času platí:

$$E_E = h\nu_{nm} \cdot A_{nm} \cdot N_n \quad (3.5)$$

Ze vztahu (3.5) lze usuzovat, že energie emitovaná při přechodech elektronů bude tím vyšší, čím více částic bude ve vybuzeném stavu  $n$ . Uvažujeme-li rovnoměrné vyzařování do všech směrů, bude poté celková intenzita spektrální čáry definována jako [17]:

$$I = \frac{h\nu_{nm}}{4\pi} \cdot A_{nm} \cdot N_n \quad (3.6)$$

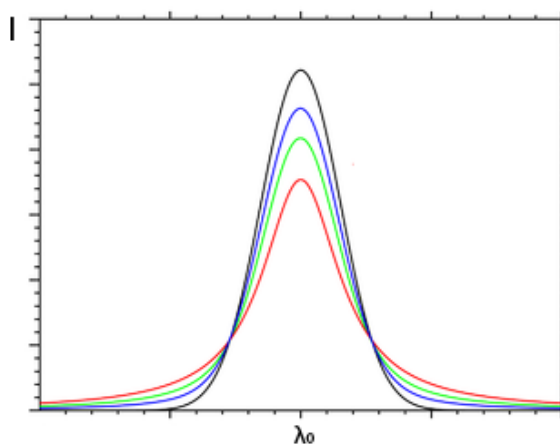
### 3.1.3 Šíře spektrální čáry

V reálných podmínkách se neseťkáváme s emisí, která je reprezentována nekonečně úzkou spektrální čarou, ale čáry vždy vykazují jisté rozšíření a profil. Minimální šířka spektrální čáry odpovídá intervalu vlnových délek  $\Delta\lambda \approx 10^{-5}nm$ . Tato skutečnost přímo plyne z Heisenbergova principu neurčitosti, který říká, že nelze současně zcela přesně určit polohu  $x$  elektronu a jeho rychlost. Energetické stavy s krátkou dobou života budou emitovat čáry s větší šířkou než stavy s dlouho dobou života. **Přirozená šířka čáry** odpovídající této skutečnosti je však, ve srovnání s jinými vlivy způsobující rozšíření čáry, zanedbatelná. Těmito vlivy jsou zejména **Dopplerovo** a **Lorentzovo rozšíření**. [17]

Částice se v systému pohybují chaoticky, mají různé rychlosti a různé směry šíření vzhledem ke směru šíření záření. V důsledku Dopplerova efektu se frekvence emitovaného záření zvyšuje nebo zmenšuje, a to v závislosti na pohybu záření směrem k pozorovateli nebo od něj. [17]

Srážkovým procesem mezi emitující částicí a dalšími částicemi soustavy dochází k *Lorentzovu rozšíření*, kdy vzniká deformace atomových orbitalů a tudíž i změny energií příslušných stavů. [17]

Reálný profil čáry, vezmeme-li v potaz výše uvedené efekty, se nazývá **Voightův profil**. V praxi se rozšíření charakterizuje tzv. *pološířkou* čáry, která je definována jako šíře čáry (spektrální interval) při poloviční hodnotě maxima výšky čáry. [17]



Obrázek 3.3: Různé profily spektrálních čar v závislosti na podmínkách výše uvedených

## 3.2 Spektrometr

Z předcházejících částí této kapitoly jsme získali obecnou představu o přechodech elektronů, emisí kvant elektromagnetického záření a vzniku spekter, které odpovídají právě těmto jevům. Uvedli jsme, jak lze na spektrální čáry nahlížet z pohledu analýzy. Přístroj, který je schopen převést elektromagnetické záření do podoby spektra se nazývá **Spektrometr**. Je to moderní optický přístroj, který svojí vnitřní konstrukcí dokáže přivedené elektromagnetické záření rozložit na různé vlnové délky, které poté vysílá na snímací detektor. Spektrometr je tedy složen ze dvou základních bloků a to z **monochromátoru** a **detektoru**. V této části si vysvětlíme principiální funkci monochromátoru včetně jednotlivých částí, z kterých se skládá a dále si popíšeme funkci a princip činnosti detektoru.

Z hlediska vnitřního uspořádání lze rozlišovat tři základní skupiny spektrometrů, které svojí funkčností silně předurčují konečné použití vlastního spektrometru.

**sekvenční:** emisní spektrum je snímáno postupně, kdy měří dopadající záření do vstupní štěrbině a postupně je měněna vlnová délka - provádí tzv. „scan“. Analýza tak probíhá postupně - *sekvenční analýza*. Nevýhodou takového snímání je rychlost, nicméně je možné snímat libovolnou část emisního spektra - jedná se tedy o flexibilní analýzu.[17]

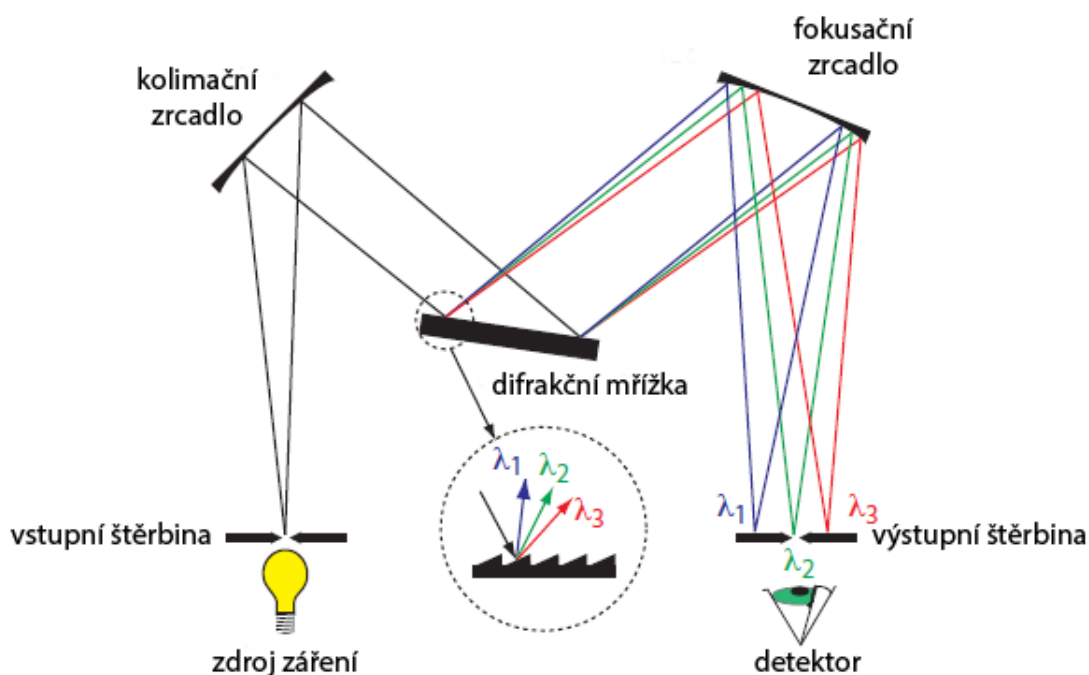
**simultánní:** snímají intenzitu dopadajícího záření ve více výstupních štěrbinách současně. Výstupní štěrbině jsou nastaveny na konkrétní vlnové délky a každá výstupní štěrbině má vlastní fotonásobič.

**kombinační:** kombinují výhody sekvenčních a simultánních přístrojů.

### 3.2.1 Monochromátor

S ohledem na vnitřní uspořádání lze rozlišit opět několik různých monochromátorů. My se omezíme pouze na jeden typ uspořádání nazývaný **Czerny - Turner**, který se nalézá v laboratoři fyziky plazmatu. Schématické znázornění takového uspořádání je na obrázku 3.4.

Vstupní světelný signál je veden optickým vláknem do vstupní štěrbině, odkud dopadá na kolimátor. Odražené paprsky jsou nyní vůči sobě rovnoběžné a dopadají na disperzní prvek - difrakční mřížku. Na difrakční mřížce dochází k separaci (rozkladu) záření na jednotlivé složky (vlnové délky). Takto rozložené záření je odraženo na fokusátor, který jednotlivé složky záření fokusuje do výstupní štěrbině, kterou prochází jen vybraná část záření o dané vlnové délce. Tato část záření poté dopadá na detektor, který převede



Obrázek 3.4: Schématické uspořádání Czerny - Turner

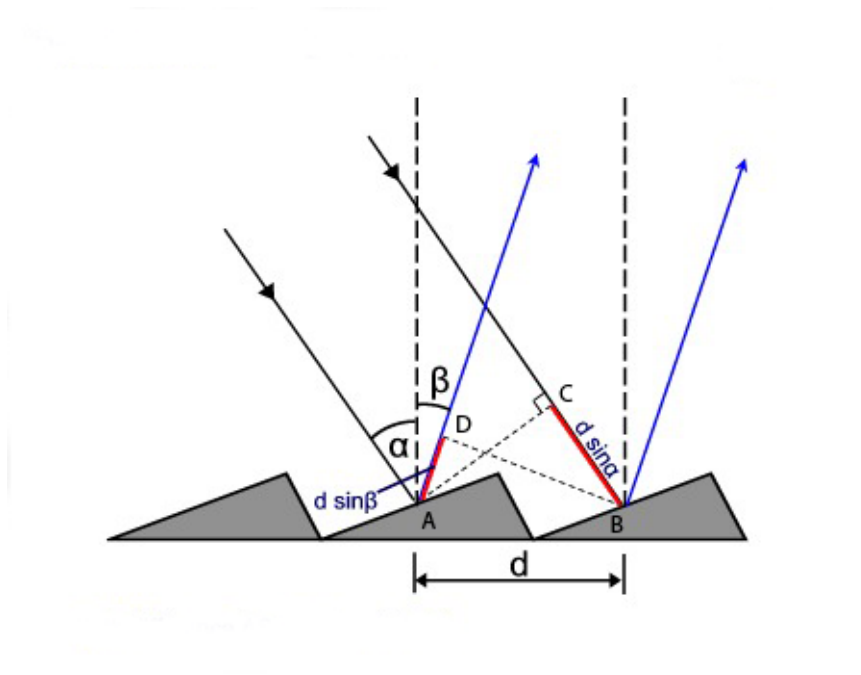
světelný signál na signál elektrický v poměru intenzity dopadajícího záření. Jaký interval vlnových délek  $\Delta\lambda$  bude dopadat na detektor je ovlivněno pootáčením difrakční mřížky.

### 3.2.2 Difrakční mřížka

Základním kamenem každého moderního spektrometru je jeho difrakční mřížka, na které dochází k rozkladu záření difrakcí. Tento element zpravidla určuje také konečnou pořizovací cenu spektrometru. Difrakční mřížky jsou vyráběny na odraz nebo na průchod, dále rozeznáváme mřížky rovinné nebo konkávní. Jistá výhoda konkávních mřížek plyne z jejich konstrukce, kdy při použití tohoto typu nemusíme dále zařazovat optické prvky pro usměrnění paprsků, neboť si tuto funkčnost zajišťuje mřížka sama. V optické emisní spektroskopii se běžně využívá mřížek s počtem vrypů na jeden milimetr mezi 600 až 3600.[17]

Necháme-li na mřížku dopadat rovnoběžný svazek paprsků, dochází difrakcí k odrazu pod různými úhly v závislosti na vlnové délce. Je-li dráhový rozdíl paprsků celistvým násobkem vlnové délky, dochází k interferenci záření a v jistých směrech vznikají maxima intenzity záření. Vzniká tak série spekter, jejichž počet je roven řádu  $m$ . Dle následujícího obrázku (3.5) si odvodíme rovnici mřížky.[17]

Na plošku mřížky dopadá paprsek, který svírá s kolmicí na plošku úhel  $\gamma$  a odráží se pod stejným úhlem. Dopadající paprsek svírá s rovinou mřížky úhel  $\alpha$  a úhel mezi ro-

Obrázek 3.5: *Difrakce na mřížce*

vinou mřížky a odraženým paprskem je úhel  $\beta$ . Dráhový rozdíl mezi dvěma sousedními dopadajícími paprsky je pak roven úsečce BC a dráhový rozdíl mezi odraženými paprsky označme AD. Spojnici mezi dvěma sousedními vrypy označme AB. Z podobnosti trojúhelníků pak vypývá, že [17]

$$\sin\alpha = \frac{BC}{AB} \quad (3.7)$$

$$\sin\beta = \frac{AD}{AB} \quad (3.8)$$

pro dráhový rozdíl dvou sousedních paprsků poté platí

$$\Delta s = BC - AD \quad (3.9)$$

$$m\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta) \quad (3.10)$$

kde  $m$  je celé číslo, tzv. řád spektra,  $\lambda$  je vlnová délka a  $d$  je vzdálenost mezi vrypy - **mřížková konstanta**. [17]

## Disperze

Aby difrakční čáry příslušných vlnových délek byly jasně odděleny, musí mřížka difrakční obrazec dostatečně roztáhnout. Takové roztažení nese označení *disperze* a je definováno vztahem

$$D = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\lambda}. \quad (3.11)$$

Úhel  $\Delta\varphi$  je úhlová vzdálenost dvou čar, které se liší o  $\Delta\lambda$ . Čím větší je  $D$ , tím větší je vzdálenost dvou emisních čar, jejichž vlnové délky se liší o  $\Delta\lambda$ . Určujícím vztahem v závislosti na úhlu  $\Delta\varphi$  je

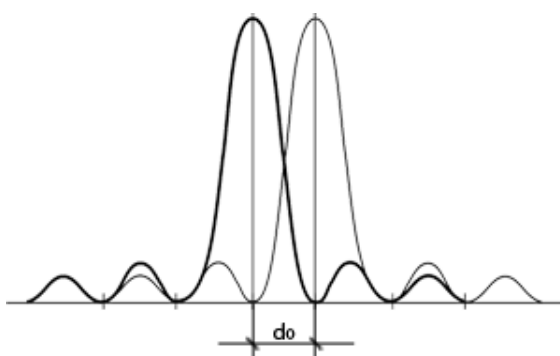
$$D = \frac{m}{d \cos\varphi} \text{ (disperze mřížky)} \quad (3.12)$$

Chceme-li tedy vysokou disperzi, je nasnadě použít mřížku s malou mřížkovou konstantou. Disperze není závislou veličinou na počtu vrypů.[9]

## Rayleighovo kritérium

Dle tohoto kritéria jsou dvě čáry právě ještě rozlišeny, jestliže maximum jedné čáry spadá do minima druhé čáry. Obě maxima se liší o  $d_0$ . Dva paprsky lišící se vlnovou délkou  $d\lambda$  budou rozlišeny, pokud jejich vzdálenost ve výstupní štěrbině bude větší nebo rovna  $d_0$ . Tato podmínka je matematicky vyjádřena následující rovnicí pro úhlovou vzdálenost těchto čar, kde  $d$  je průměr štěrbin [9, 17]:

$$\theta_R = \frac{1,22\lambda}{d}. \quad (3.13)$$



Obrázek 3.6: *Rayleighovo kritérium*

## Rozlišovací schopnost

Abychom dokázali rozlišit spektrální čáry blízkých vlnových délek, je potřeba zajistit co nejvyšší šířku těchto čar. Mřížka musí mít vysokou rozlišovací schopnost  $R$ , definovanou podílem [9]

$$R = \frac{\Delta\lambda_{stř}}{\Delta\lambda} \text{ (definice rozlišovací schopnosti)}. \quad (3.14)$$

Zde  $\Delta\lambda_{stř}$  je průměr vlnových délek dvou spektrálních čar, které lze ještě považovat za separované a  $\Delta\lambda$  je rozdíl jejich vlnových délek. Čím je  $R$  větší, tím blíže mohou být dvě emisní čáry, přičemž jsou stále ještě rozlišitelné. Za použití Rayleighova kritéria ve spojení s rovnicí určující polohy spektrálních čar v difrakčním obrazci, lze dojít ke vztahu, který definuje rozlišovací schopnost mřížky

$$R = N m, \quad (3.15)$$

kde  $N$  je celkový počet vrypů. Z rovnice je patrné, že chceme-li vysokou rozlišovací schopnost, musí mřížka obsahovat vysoký počet vrypů.[9]

### 3.2.3 Detektor

Vlivem difrakce na difrakční mřížce dojde k separaci vstupního záření na jednotlivé vlnové délky a po odrazu na fokusátoru je záření o určité vlnové délce vysláno na výstupní štěrbinu monochromátoru. Tento interval vlnových délek na výstupní štěrbině je potřeba detekovat pomocí detektoru. V současnosti se se těší nejvyšší oblibě CCD detektor, který převádí intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál a následně převádí signál do číslicové podoby a téměř okamžitě umožňuje vyobrazení snímaného signálu ve spolupráci s výpočetní technikou. Následující odstavce budou věnovány principu a popisu této nedílné součásti spektrometru.

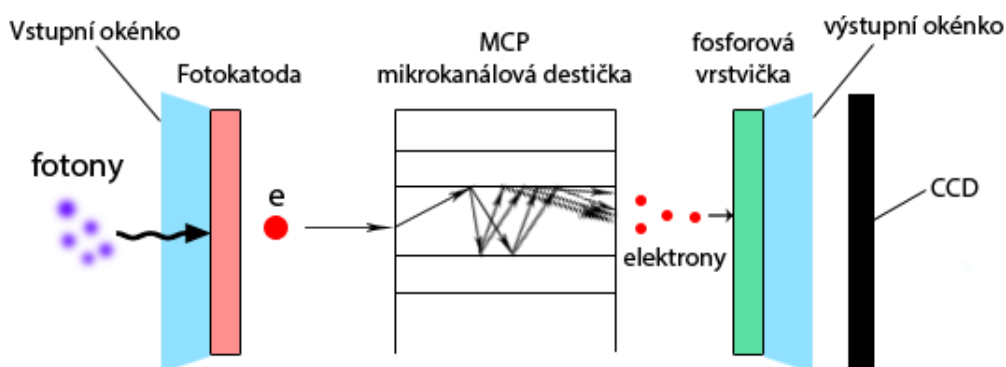
CCD čip si lze představit jako matici elementárních snímacích prvků o velikosti mikrometrů, které se vyznačují schopností převést energii dopadajícího fotonu na elektrický náboj vlivem fotoelektrického jevu. Takto vzniklý elektrický náboj je přímo úměrný intenzitě dopadajícího záření a také době osvitů. Elektrony se nemohou po čipu volně pohybovat, neboť na čipu jsou vytvořeny svislé negativní potenciálové valy. Systém vodorovných elektrod s negativním nábojem vytváří na čipu mřížku, z níž elektrony nemohou uniknout. Každá takto ohraničená potenciálová studna reprezentuje jeden obrazový bod - tzv. pixel. Pixely vystavené většímu množství dopadajícího záření naakumulují více elektronů a naopak. Po skončení expozice je do paměťových registrů přenesen latentní



obraz ze struktury buněk (pixelů) a je dále přesouván k převodníku elektrického náboje na napětí a toto napětí se objeví na výstupním pinu CCD čipu. Elektronika kamery pak toto napětí převede na číslo pomocí A/D převodníku pro každý pixel. Informace o náboji akumulovaném v každém pixelu (a tedy o množství světla, které na jednotlivé pixely dopadlo) tvoří datový soubor reprezentující obrázek. [12, 15]

V OES je často vyžadováno snímání málo intenzivního záření. Je tedy potřeba zajistit zesílení světelného signálu ještě před dopadem na CCD čip. V technické praxi se k tomuto účelu využívá ICCD kamera, která je složena ze zesilovače obrazu a CCD čipu. Zesilovač obrazu nám světelný signál znásobí, přičemž je zachována informace o poloze. V současnosti je silně využívána sestava z fotokatody, mikrokanálové destičky (MCP) a fosforové vrstvičky. Jednotlivé dopady fotonů vedou k emisi elektronů ve fotokatodě, ty jsou urychleny směrem k MCP destičce, kde dochází k jejich multiplikaci. Takto vzniklá elektronová sprška dopadá na fosforovou vrstvičku, což má za následek generování optických záblesků. [3]

Zesílení ICCD (až  $10^4$ ) je dáno především přiloženým napětím na MCP destičce, kde vypínáním a opětovným zapínáním lze simulovat rychlou elektronickou uzávěru. Rychlost této závěry se pohybuje od  $1ns$  do  $5ns$ . [3]



Obrázek 3.7: Schématické znázornění ICCD kamery

Důležitou charakteristikou každého CCD čipu je jeho tzv. *kvantová účinnost QE*, která určuje, kolik fotonů dopadajících na čip je překonvertováno na el. signál, neboť ne každý foton dokáže vygenerovat zachytitelný elektron. Např. QE kolem 30% znamená, že přibližně každý třetí foton je příčinou vzniku elektronu. [15]

## 3.3 Diagnostika plazmatu pomocí OES

### 3.3.1 Atomová emisní spektroskopie

Nízkoteplotní plazma se vyznačuje svými emisními čarami, jež odpovídají prvkům obsažených v reakční směsi plynů. Pomocí atlasů čar lze poté čáry identifikovat v závislosti na jejich poloze (vlnové délce) a tím dojít k přesnému složení plazmatu. Z takto získaného atomárního spektra lze určit stěžejní parametry charakterizující plazma. [10]

#### Určení teploty z intenzit spektrálních čar

Výpočet teploty neutrálního plynu vychází z představy, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány tepelně a jednotlivé elektronové stavy jsou popsány Boltzmannovým rozdělením. Intenzita emisní spektrální čáry  $I_m$  je dána vztahem

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{Z} N e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (3.16)$$

kde:

- $A_{nm}$  - Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
- $h$  - Planckova konstanta
- $\nu_{nm}$  - frekvence spektrálního přechodu
- $g_n$  - statistická váha (stupeň degradace) horního přechodu
- $Z$  - stavová suma
- $N$  - celkový počet atomů
- $E_n$  - excitační energie hladiny  $n$
- $k$  - Boltzmannova konstanta
- $T$  - teplota neutrálního plynu

Parametry spektrálních čar sledovaného atomu ( $A_{nm}$ ,  $\nu_{nm}$ ,  $g_n$ ,  $E_n$ ) jsou pro značnou část prvků tabelovány. Určíme-li ve spektru větší počet čar pocházejících z různých excitovaných hladin, lze graficky zobrazit závislost  $\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \cdot g_n \cdot \nu_{nm}}$  na energii  $E_{nm}$ . Směrnice takovéto závislosti je rovna  $-\frac{1}{kT}$  a z ní lze vypočítat teplotu neutrálního plynu. [10]

## Určení teploty z rozšíření spektrálních čar

Idealizovaná spektrální čára by měla být co nejužší. Jinými slovy, energie elektronových stavů, mezi nimiž dochází k přechodu, je konstantní. Z Heisenbergova principu neurčitosti však plyne, že nelze přesně stanovit energii elektronových hladin. V důsledku toho vzniká *přirozený profil* spektrální čáry, který nelze nijak ovlivnit. Takovýto profil je dále rozšiřován různými vlivy, které jsou zmíněny v sekci 3.1.3. Spektrální čára je dále rozšířena vlivem spektrometru, kterým profil spektrální čáry snímáme. Tento vliv je popsán tzv. *přístrojovou funkcí* spektrometru a je nutné tento nežádoucí efekt odečíst od změřeného profilu.[10]

Pološířka spektrální čáry je dána vztahem

$$\Delta\lambda = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad (3.17)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka spektrální čáry,  $\mu$  - hmotnost emitující částice,  $T$  - teplota emitující částice (teplota neutrálního plynu).[10]

### 3.3.2 Molekulová emisní spektroskopie

Molekuly se oproti atomům vyznačují vibracemi a rotacemi. Oba tyto pohyby jsou kvantovány tzn., že počet přechodů excitovaných elektronů je vyšší než-li u atomů. Molekulová spektra pak vykazují mnohem komplikovanější strukturu.[10]

### Určení rotační teploty

Rotační teplota je charakteristickým rysem rotačního rozdělení stavů molekuly. Obsahuje-li plazma jen molekuly jednoho plynu, rotační teplota molekuly často odpovídá teplotě neutrálního plynu. Je-li ale v plazmatu přítomna směs různých molekul, lze pro každou z molekul naměřit různé, velmi odlišné teploty.[10]

Ze změřených intenzit rotačních čar určitého vibračního pásu lze sestavit závislost

$$\ln \frac{I(J)}{J+1} \text{ na } J(J+1),$$

kde  $I(J)$  značí intenzitu rotačních čar,  $J$  je rotační kvantové číslo v horním stavu přechodu. Směrnici této závislosti označujeme jako  $K$ . Rotační teplotu poté vypočteme vztahem

$$T_R = -\frac{hcB_\nu}{Kk}, \quad (3.18)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $B_\nu$  je rotační konstanta horního elektronového stavu.[10]

## Určení vibrační teploty

Počet molekul v daném vibračním stavu, který je charakterizován vibračním číslem  $\nu$ , je úměrný výrazu

$$e^{\frac{E_\nu}{kT}}, \quad (3.19)$$

kde  $E_\nu$  je energie dané vibrační hladiny. Dalším rozbořem lze dojít k podobnému závěru jako u rotační teploty. Postačí sestavit závislost

$$\ln \frac{I_{\nu' \nu''}}{\nu^4 A(\nu' \nu'')}, \quad (3.20)$$

kde  $\nu'$  je vibrační kvantové číslo horního stavu,  $\nu''$  - vibrační kvantové číslo dolního stavu,  $A(\nu' \nu'')$  - pravděpodobnost přechodu (tabelovaná hodnota),  $\nu$  - vlnčet pásu (převrácená hodnota vlnové délky).[10]

Směrnici této závislosti opět označíme jako  $K$  a výsledná vibrační teplota je pak dána vztahem

$$T = -\frac{1}{kK}, \quad (3.21)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta.[10]

# Kapitola 4

## Experimentální zařízení

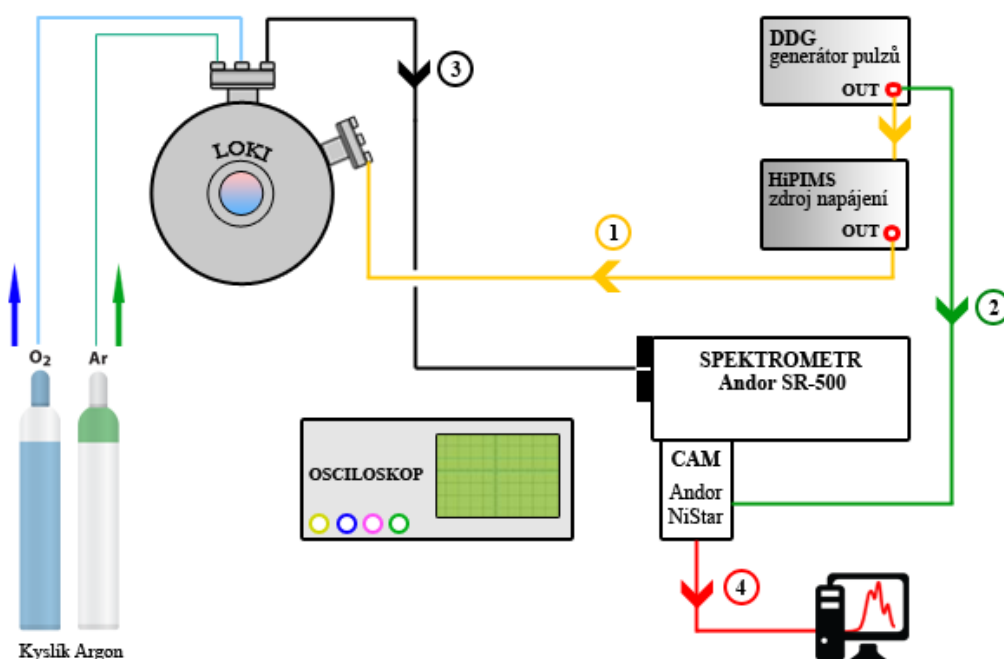


Obrázek 4.1: *vlevo nahoře* - laboratoř fyziky plazmatu PřF JČU; *vlevo dole* - osciloskop; *vpravo* - iCCD kamera Andor New iStar a spektrometr Andor SR-500

V této kapitole se již zaměříme na popis konkrétního schématického uspořádání, které bylo v rámci bakalářské práce použito. Další část kapitoly bude zahrnovat popis použitého spektrometru, jeho základní pracovní režimy, základní obeznámení se softwarem pro počítačové ovládání spektrometru a iCCD kamery a dále si uvedeme princip časově rozlišeného měření. Popis určitých částí této kapitoly, zejména popis spektrometru, kamery a softwaru, bude uváděn za pomoci manuálu dodávaného výrobcem ANDOR - an Oxford Instruments company.

Obsahem kapitoly 4 a 5 je mimo jiné popis konkrétního nastavení počátečních podmínek a měřicích systémů, za jakých byly experimenty provedeny.

## 4.1 Schéma a popis použité konfigurace



Obrázek 4.2: *Blokové schéma použitého zapojení*

Pro lepší přehlednost a orientaci v textu se schématem odpovídá každý následující očíslovaný bod číslu ve schématu:

1. vysoko-výkonový zdroj pulsního napětí (HiPIMS) je řízen budícím signálem, který přichází z kanálu DDG (Digital Delay generator). Na tomto generátoru pulzů je nastaven samostatný kanál pro HiPIMS a je tedy nastaven pulz požadovaných parametrů. Jak je zmíněno v 2.3, HiPIMS naprašování využívá pulzů vysokých výkonů, ale o velmi malé hodnotě střídy, v našem případě je tato hodnota 2, 25%

( $T = 6,666$  ms; šířka pulzu  $150 \mu s$ ). Takovým unipolárním pulzním napětím je zapalován výboj plazmatu. Výboj má tak pulzní charakter a je potřeba s tím počítat při aplikaci OES, neboť světelný signál z hořícího výboje dostaneme pouze v určitých časech periody pulzu. Plazmatický výboj je vlivem magnetronu (účinků mag. pole) udržován v blízkosti terče, což má za následek zvýšení iontového toku a zvětšení dráhy těchto iontů.

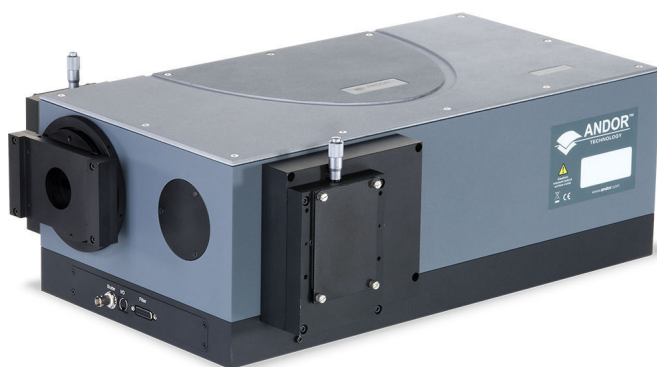
2. V odstavci výše jsme poznamenali, že jak napětí, tak i výboj jsou pulzního charakteru. Z toho důvodu je nutné zajistit správné nastavení iCCD kamery tak, aby v požadovaných časech dokázala snímat záření, jinými slovy, abychom nesníмали záření právě v okamžiku, kdy se výboj nachází v log. 0. K tomu opět využijeme dalšího samostatného kanálu z DDG. Vhodně nastavený řídicí (trigger) signál je poté veden do „external“ vstupu kamery, kterým je řízena. K obsahu tohoto bodu (2) se vrátíme v sekci *časově rozlišené měření*.
3. Optické vlákno - je zavedeno do komory, míří na pozici substrátu a snímá světelný signál výboje. Tento světelný signál je transportován optickým vláknem do vstupní štěrbině spektrometru. Zde se světlo rozkládá a určitá část tohoto záření je fokusována na výstupní štěrbinu, na které se nalézá iCCD kamera. Na CCD čip kamery dopadá záření a tento světelný signál se překonvertuje na signál elektrický.
4. V závislosti na součinnosti řízení kamery s ohledem na HiPIMS výboj, z kamery vede el. signál do PC s vhodným softwarem, který nám vyobrazí patřičné spektrum pozorovaného záření.

Dále na obrázku vidíme osciloskop. Z důvodu přehlednosti jsem osciloskop schématicky „nezapojil“ do smyčky obvodu. Vyobrazené kanály na osciloskopu odpovídají reálnému zapojení. Na osciloskopu jsem sledoval průběhy signálů:

- žlutý kanál - budící signál HiPIMS zdroje
- modrý kanál - napětí na katodě
- růžový kanál - proud výbojem
- zelený kanál - trigger signál pro řízení kamery

Průtok inertního plynu (Ar) a reaktivního ( $O_2$ ) byl řízen MKS čtyřkanálovou jednotkou, jež zobrazuje průtoky plynů v jednotkách *scm* (standardní kubický centimetr za minutu).

## 4.2 Spektrometr Andor SR-500



Obrázek 4.3: *Spektrometr Andor SR-500*

Veškeré experimenty uváděné v bakalářské práci byly provedeny na spektrometru od společnosti Andor, který je součástí laboratoře fyziky plazmatu na PřF JČU. Parametry spektrometru si uvedeme v přehledné tabulce.

<b>Obecné</b>	
Typ uspořádání	Czerny-Turner
Ohnisková vzdálenost	500 mm
Reciproká disperze	1,7 nm/mm
Rozsah vlnových délek	190 nm do 10 μm (závisí na detektoru)
Světelnost	f/6,5
Rozlišovací schopnost	0,05 nm
Přesnost	±0,2 nm
Velikost ohniskové roviny	28 mm × 14 mm
Čas změny mřížky	<10 sec
<b>Štěrbina</b>	
Typ	manuální, od 10 μm do 3 mm
<b>Mřížka</b>	
Typ	rovinné - na odraz
Počet	3
Vryp/ mm	600; 1800; 2400 l/mm
Velikost	68 mm × 68 mm
Uspořádání	otočná hlavice pro 3 mřížky

Tabulka 4.1: *Základní specifikace spektrometru Andor SR-500 [2]*



Při všech experimentech byla nastavena velikost vstupní štěrbinu na  $10 \mu m$ , jejíž velikost do značné míry ovlivňuje intenzitu prošlého záření a rozlišitelnost jednotlivých spektrálních čar.

U všech měřených experimentů se využívala pouze difrakční mřížka s 600 vrypů na  $mm$ . Výběr správné mřížky je pro OES velmi důležitým faktorem, který ovlivňuje samotný výsledek měření. Každá mřížka má jinou maximální efektivitu v závislosti na rozsahu vlnových délek, ke kterému je primárně uzpůsobena a tato vlastnost je dána již technologií výroby. Před zahájením měření je tedy důležité znát tento charakter, který bývá uváděn výrobcem dané difrakční mřížky.

### 4.3 Detektor Andor New iStar



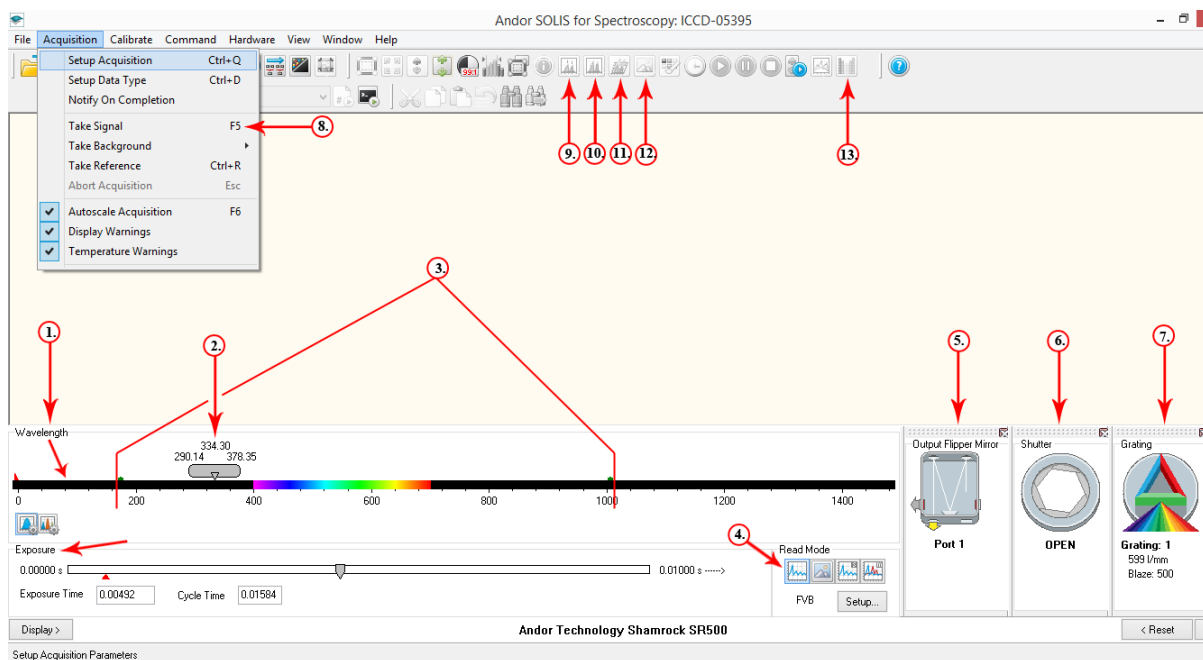
Obrázek 4.4: *Andor New iStar iCCD kamera*

Jako detektor, který snímá fokusované záření vycházející z výstupní štěrbinu spektrometru, je do celého kompaktu zařazena rychlá iCCD kamera od společnosti Andor - New iStar. Kamera obsahuje zesilovač obrazu, který je umístěn před samotným CCD čipem. Zesilovače obrazu mají své opodstatnění v řadě aplikací, kdy je nutné snímat elektromagnetické záření o velmi malé intenzitě. Tento typ iCCD kamery je schopen nahradit funkci mechanické uzávěry rychlou elektronickou uzávěrou. Takováto uzávěra dokáže spínat v čase  $2 ns$ . To kameru předurčuje k využití v aplikacích, při kterých je účelem získání popisu experimentu ve velmi krátkých, po sobě jdoucích, časových úsecích. Při správném „triggrování“ lze kameru využít pro časově-rozlišená měření a získat tak další možnost analýzy, která je v takto krátkých časových okamžicích lidskému oku skryta.

CCD čip je tvořen maticí pixelů  $1024 \times 1024$  o velikosti  $13 \times 13 \mu\text{m}$  jednoho pixelu a celkové velikosti čipu  $13,3 \times 13,3 \text{ mm}$ . Chlazení CCD čipu je zajištěno termoelektrickým článkem do teploty  $-40^\circ\text{C}$ , které je nutné k potlačení elektronického šumu.

## 4.4 Pracovní režimy spektrometru

Společnost Andor ke svému spektrometru (monochromátor + kamera) dodává software Andor Solis, který slouží k softwarovému ovládání a nastavení spektrometru. Tento software obsahuje velké množství různých nastavení a pracovních módů spektrometru. Díky tomu spektrometr nabízí nespočet různých aplikací. V této kapitole se zaměříme na ta nastavení, která byla využita při experimentech. V seznamu literatury se odkazují na manuál [1], který obsahuje souhrnný přehled funkcí a nastavení spektrometru včetně demonstrativních příkladů. Následující obrázek ukazuje základní okno programu Andor SOLIS.



Obrázek 4.5: Základní okno programu Andor SOLIS

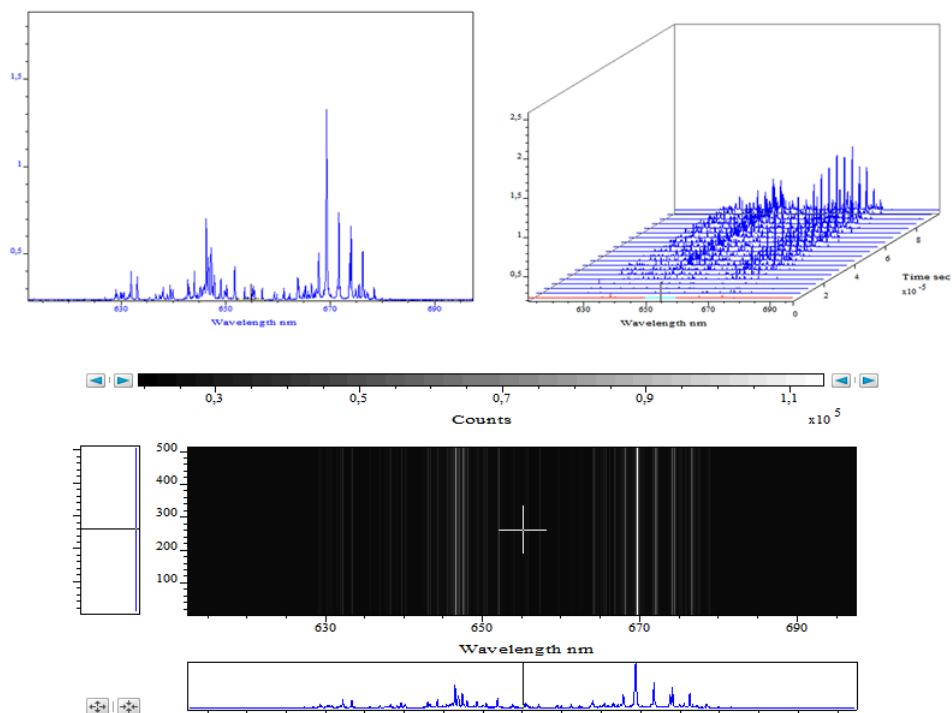
1. Linie přehledně zobrazuje široký interval vlnových délek, na které je vyobrazena viditelná část spektra elektromagnetického záření ( $380 - 750 \text{ nm}$ ). Na této linii je poté jasně vidět poloha difrakční mřížky (její natočení).
2. Tento posuvný prvek znázorňuje nastavení difrakční mřížky tj, na jakou část spektra je právě nastavena. Na obrázku difrakční mřížka rozkládá spektrum v intervalu

od 290 nm do 378 nm a střední poloha zobrazovaného spektra je na hodnotě 334 nm. Je důležité znát parametr vytižitelnosti dané difrakční mřížky, abychom zajistili co nejkvalitnější měření.

3. Tento interval vymezuje krajní hodnoty vlnových délek, které dokáže zvolená mřížka rozložit.
4. **Read mode** - obsahuje 3 různé možnosti zobrazení snímání spektra. První možností je klasické zobrazení aktuálního měřeného spektra. Možnost druhá zobrazuje pásové spektrum. Možnost třetí zobrazuje dvě měřená spektra v jednom zobrazení a umožňuje jejich přehledné porovnání.
5. Panel zobrazující aktivní výstupní port (místo dopadu záření na CCD čip).
6. Pokud je spektrometr vybaven mechanickou závěrou, panel ukazuje její aktuální pozici, open - close.
7. Slouží jako ukazatel právě aktivní difrakční mřížky. Pokud je spektrometr vybaven otočnou hlavicí s více mřížkami, je možné přes tento panel ovládat servomotůrky, které otáčejí hlavicí do požadované polohy. Tento proces je výrazně delší nežli jiné procesy ovládání spektrometru.
8. Zahájení měření.
9. Zobrazení hodnoty vlnové délky odpovídající danému píku.
10. 2D zobrazení měřeného spektra bez poziční informace píků.
11. 3D zobrazení měřeného spektra, které je předurčeno pro pozorování časově rozlišeného měření.
12. Zobrazení pásového spektra pro jasně viditelné difrakční maxima a minima.
13. Pokud snímáme záření systému, který obsahuje více prvků, poté lze tyto prvky vybrat z tabulky prvků (i jejich ionizované stavy) a po skončení měření program automaticky určí píky, které odpovídají daným prvkům. Tuto funkci je dobré brát spíše jako informativní, orientační. Takto označené píky je nezbytné zkontrolovat např. s *Atomic Spectra Database*, dostupné na stránce *nist.gov*.

Na obrázku v levém dolním rohu se nalézají neočíslované šipky ukazující na **Exposure time**. To jest doba, po kterou je CCD čip vystaven dopadajícímu záření, tedy jak dlouho

je závěrka otevřena. Dále program obsahuje možnost spuštění měření ve smyčce. To znamená, že nevidíme pouze snímek spektra, ale video aktuálního snímání. Tato funkce je velice užitečná pro počáteční nastavení spektrometru - štěrbinu. [1]



Obrázek 4.6:  **vlevo nahoře** - klasické zobrazení;  **vpravo nahoře** - 3D zobrazení;  **dole** - difrakční max/min

K nejjednodušším pracovním režimům spektrometru patří tzv. **Single Scan**, ve kterém systém provede pouze jedno snímání CCD čipu. [1]

**Accumulate režim** umožňuje „sečíst“ data z počtu několika snímání a vytvořit tak souhrnný snímek. Zadáním počtu takovýchto akumulací uživatel silně ovlivňuje podobu výsledného snímku. Režim accumulate je užitečný v případě snímání málo intenzivního záření, neboť konečnou integrací jednotlivých snímků získáme vyšší relativní intenzitu než v případě použití *Single Scanu*. [1]

**Kinetic Series Mode (KSM)** umožňuje uživateli spustit, nahrát a uložit sekvenci po sobě jdoucích akvizic v jednom pracovním snímání. Režim KSM je velice vhodný pro záznam časového vývoje určitého procesu, tedy je plně vyhovující pro časově rozlišená měření plazmového výboje. [1]

V předchozích odstavcích jsme se zmínili o nejdůležitějších pracovních režimech iCCD kamery. Mezi další důležité možnosti konfigurace kamery patří:

- **Triggering** - na výběr máme ze dvou možností *External/Internal*. Tyto varianty

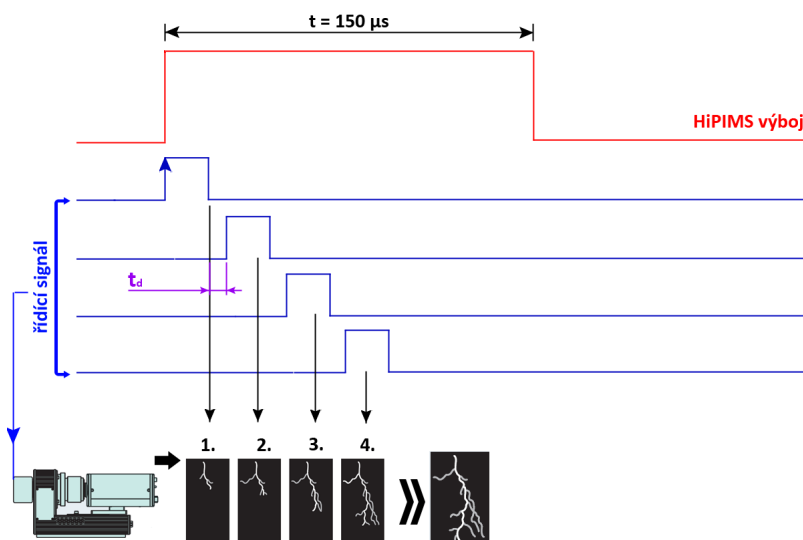
řízení kamery umožňují výběr mezi interním nebo externím zdrojem řídicího signálu. Neboť externí DDG generátor byl využit pro určení HiPIMS pulzů, iCCD kamera byla taktéž řízena pomocí DDG generátoru. Výhodou této varianty je fakt, že oba řídicí signály lze mezi sebou časově posouvat, měnit jejich parametry (šířku pulzu, vzájemné zpoždění, atd.), a to na jednom přístroji. [1]

- **Pre-Ampifier Gain** - jedná se o před-zesílení video signálu, které probíhá ještě dříve, než signál opouští CCD čip. Tímto nastavením lze docílit potřebné citlivosti kamery.
- **The gain of the Micro-Channel Plate (MCP)** - zvýšením napětí, které je přiloženo na MCP destičce, dosáhneme vyšší multiplikace elektronů. To vede ke zvýšení celkového zisku před dopadem na CCD čip. Snímaný světelný signál je tedy zesílen. [1]
- **Integrate on Chip (IOC)** - tato funkce je dostupná pouze za využití DDG módu. Povahu této funkce demonstřuji na příkladu: uvažujme jedno snímání složené z několika po sobě jdoucích akvizic. Při každé takové akvizici dopadá záření na CCD čip, náboj je ze CCD prvku vyčten a takto následuje další akvizice, dokud snímání není kompletní. Funkce IOC umožňuje toto vyčtení náboje pouze jednou, a to tehdy, kdy je snímání kompletní. Tato funkce výrazně vylepšuje celkový poměr signál/šum, neboť signál je na CCD senzoru integrován a vyčten pouze jednou. [1]

## 4.5 Princip časově rozlišeného měření

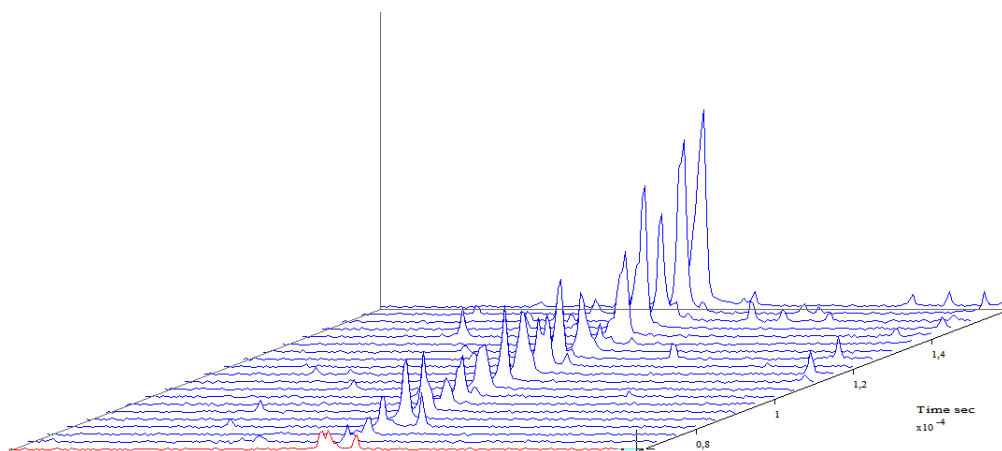
Velikou výhodou používané kamery Andor New iStar je její časové rozlišení, se kterým dokáže velmi rychle pracovat. S kamerou lze provádět měření nejen v kontinuálním režimu, ale také v pulzním. Právě za využití pulzního režimu řízení kamery je možné provádět časově rozlišená měření. Díky tomuto způsobu měření můžeme na daný systém nahlížet z pohledu časového vývoje. Dokážeme sledovat dynamiku probíhajících procesů v systému, jisté charakteristické děje v čase, vliv určité změny v systému (snížení/zvýšení koncentrace určitého prvku) atd., a to v opravdu krátkých časových intervalech - jednotkách *ps*.

Na obrázku 4.7 je znázorněno principiální uspořádání pro časově rozlišené měření. Oba signály (HiPIMS a řídicí signál pro iCCD kameru) jsou generovány z DDG. Oba signály se od sebe výrazně liší, a to jak periodou, tak i střídou. Řídicí signál je nastaven tak, aby v čase  $0s$  zareagoval na náběžnou hranu HiPIMS pulzu. V tomto okamžiku



Obrázek 4.7: Schématické znázornění časově rozlišeného měření

kamera integruje dopadající záření na CCD senzoru, například po dobu  $1\mu s$ , a vzniká tak snímek (1.), který zachycuje stav sledovaného systému v tomto čase. Po námi nastaveném časovém intervalu  $t_d$  se řídicí signál dostává opět do hodnoty log. 1 a proces se opakuje. Vzniká tak další snímek (2.) v určitém časovém okamžiku. Výsledkem takovýchto měření jsou snímky, které odpovídají okamžitému stavu systému v určitých časech.

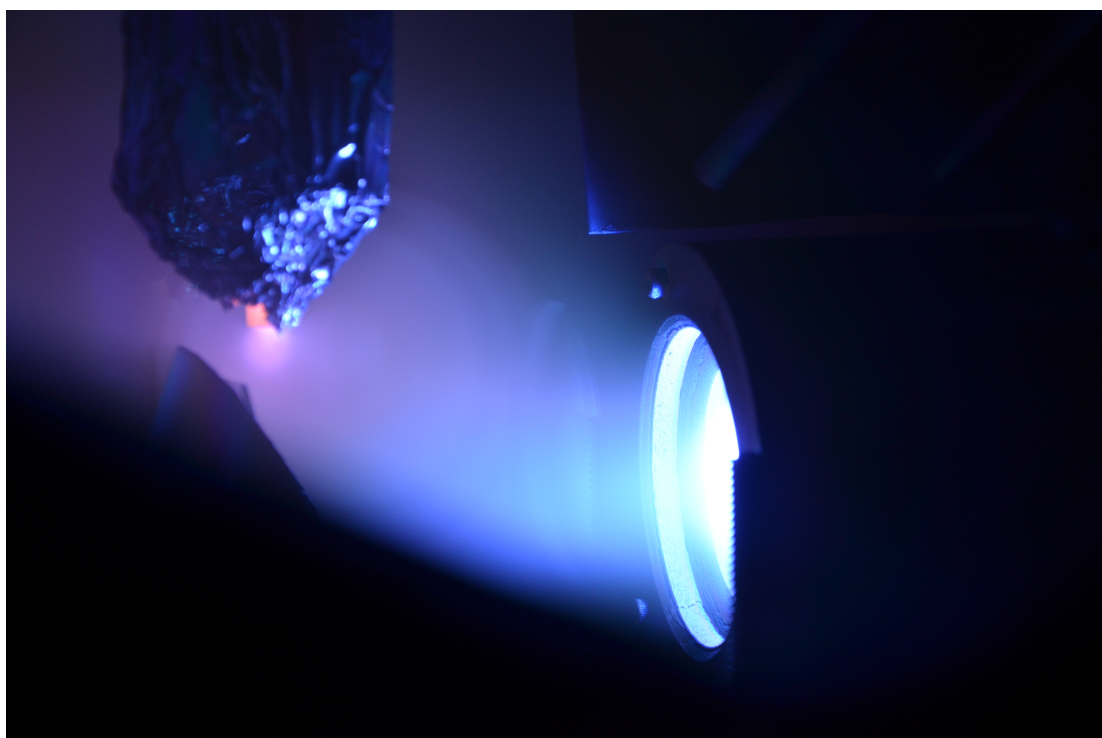


Obrázek 4.8: Ukázka časově rozlišeného měření v prostředí programu Andor SOLIS

Na obrázku 4.8 zřetelně vidíme nárůst intenzity neurčené spektrální čáry v závislosti na čase - v časech 0, 5, 10, 15, ..., 150  $\mu s$ . Dostáváme tedy soubor jednotlivých spektrálních snímků pro tutéž spektrální čáru, ale v jiných časech výboje.

## Kapitola 5

# Diagnostika nízkoteplotního plazmatu



Obrázek 5.1: zachycuje experiment, na kterém se vpravo nalézá HiPIMS výboj; nahoře je zachycen surfatronový výboj; oba výboje směřují k substrátu

Kapitola 5 je koncipována pro samotnou prezentaci a popis jednotlivých experimentů. Předtím však uvedu kompletní přehled nastavení a podmínek, za jakých byly experimenty provedeny.

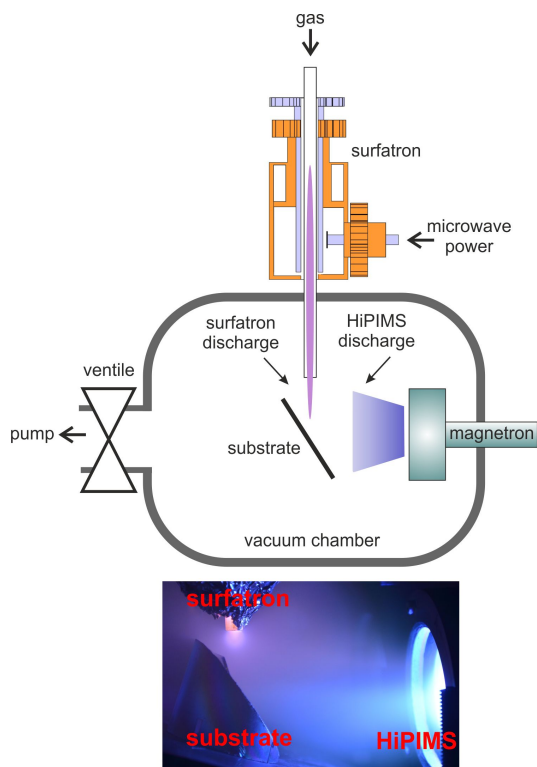
Uskutečněná měření lze rozčlenit do dvou základních skupin, to jest snímání **přehledových spekter** a **časově rozlišených měření intenzity** čar  $Ar$ ,  $Ar^+$ ,  $Ti$ ,  $Ti^+$  a  $O$ . U obou skupin se pozoroval vliv přítomnosti a nepřítomnosti surfatronového výboje v závislosti na stavu terče (metallic, transition, poison), ve kterém se právě nacházel.

Jako pracovní plyn při depozičních procesech byl zvolen argon  $Ar$  o konstantním průtoku  $20\text{ sccm}$ . Reaktivním plynem byl zvolen kyslík  $O_2$ , jehož průtok se měnil pomocí MKS Flow Controlleru a to tak, aby bylo dosaženo vzniku jednotlivých módů. Při metallicém módu do komory neproudil žádný kyslík, tedy průtok  $O_2$  byl roven  $0\text{ sccm}$ . Při tranzitním módu se do komory vpouštěl  $O_2$  o hodnotě průtoku  $8\text{ sccm}$  a při poison  $11\text{ sccm}$ . Tlak v depoziční komoře byl nastaven na počáteční hodnotu  $0,8\text{ Pa}$ , elektrický proud výbojem na  $400\text{ mA}$ .

Optické vlákno bylo přes průchodku vedeno dovnitř vakuové komory a bylo nastaveno tak, aby snímalo záření na substrátu. Toto záření se rozkládalo na difrakční mřížce o  $600\text{ vrypoch/mm}$ . Frekvence vysoko-výkoného HiPIMS pulzu byla rovna  $f = 150\text{ Hz}$ , šířka pulzu se stanovila na  $150\text{ }\mu\text{s}$  o celkové periodě signálu  $T = 6,66\text{ ms}$ . Tabulka 5.1 níže pak uvádí souhrnné nastavení externího triggerovacího signálu včetně nastavení iCCD kamery. Pojmy uvedené v tabulce jsou rozebrány v předchozí kapitole 4.4.

Kinetic Serie Length nám udává, kolikrát se kinetická série bude opakovat, tedy jak bude dlouhá. My jsme zvolili KS-L 54×, tím jsme tedy zajistili 54 časových snímání v každé páté  $\mu\text{s}$  doby trvání HiPIMS pulzu.

Je nezbytné poznamenat, že uvedená nastavení se využívala pro časově rozlišenou spektroskopii. V době snímání přehledových spekter byl *Acquisition mode* nastaven na *Accumulate*, *Gate mode* na *CW ON* a *Number of Acc.* nabýval hodnoty 33. Další nastavení



Obrázek 5.2: znázorňuje schématickou a reálnou podobu prováděného experimentu



iCCD kamera - nastavení	
Triggering	External
Gate width	$3\mu s$
Gate step	$5\mu s$
Delay	$20\mu s$
Gater width	$6,66ms$
Gate mode	DDG/CW ON
MCP Gain	3700
Acquisition mode	Kinetic/Accumulate
Number of Acc.	50/33
Kinetic Serie Length	54
Pre-Amplifier Gain	$4\times$

Tabulka 5.1: nastavení řídicího signálu iCCD kamery pro použití v experimentech

vení v tabulce jsou přístupná jen pro *Kinetic mód*.

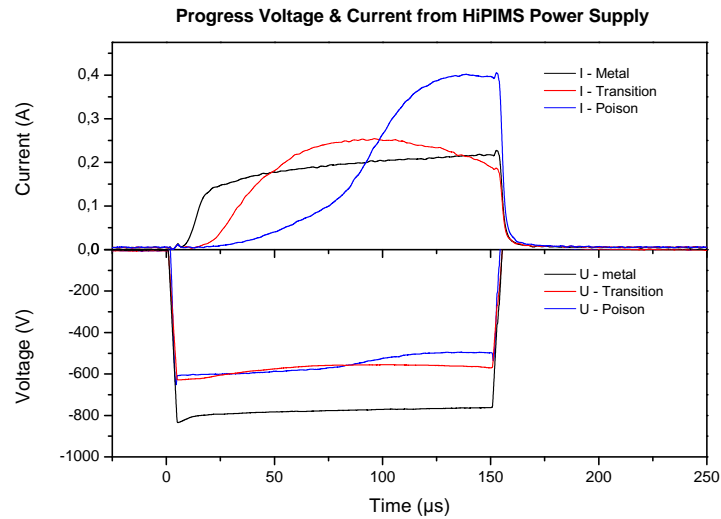
V předcházejících odstavcích jsme se věnovali počátečním podmínkám experimentů, nastavení příslušných měřicích aparatur a základnímu rozdělení provedených měření. Nyní si už jen uvedeme přesné polohy spektrálních čar, které byly předmětem našeho dalšího zájmu:

<i>Ar</i>	$811,5nm$
<i>Ar</i> <sup>+</sup>	$454,6nm$
<i>Ti</i>	$453nm$
<i>Ti</i> <sup>+</sup>	$334nm$
<i>O</i>	$777nm$

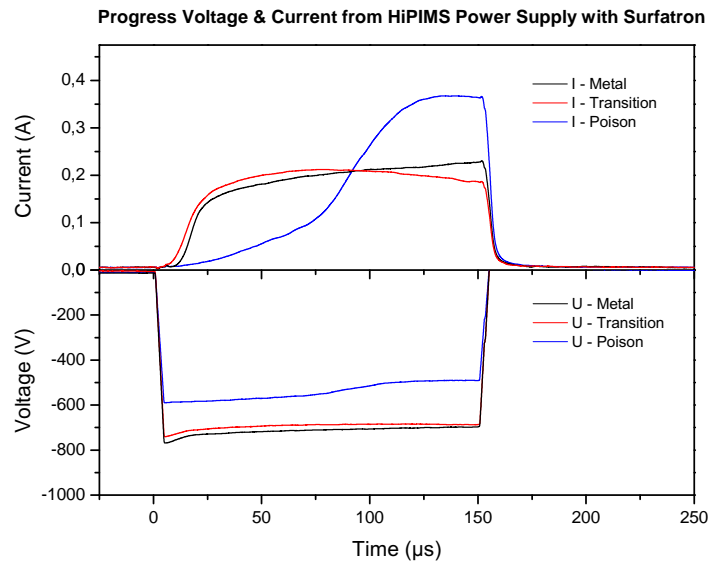
Tabulka 5.2: Sledované spektrální čáry

## 5.1 Průběh napětí a proudu na magnetronu

Následující dva grafy znázorňují průběhy napětí na magnetronové katodě a proudu výbojem v čase, a to v závislosti na stavu terče. Průběhy z prvního grafu jsou měřeny za absence surfatronového výboje, druhý pak za jeho přítomnosti.



Obrázek 5.3: Průběhy HiPIMS pulzu v *M*, *T*, *P* módu bez surfatronu



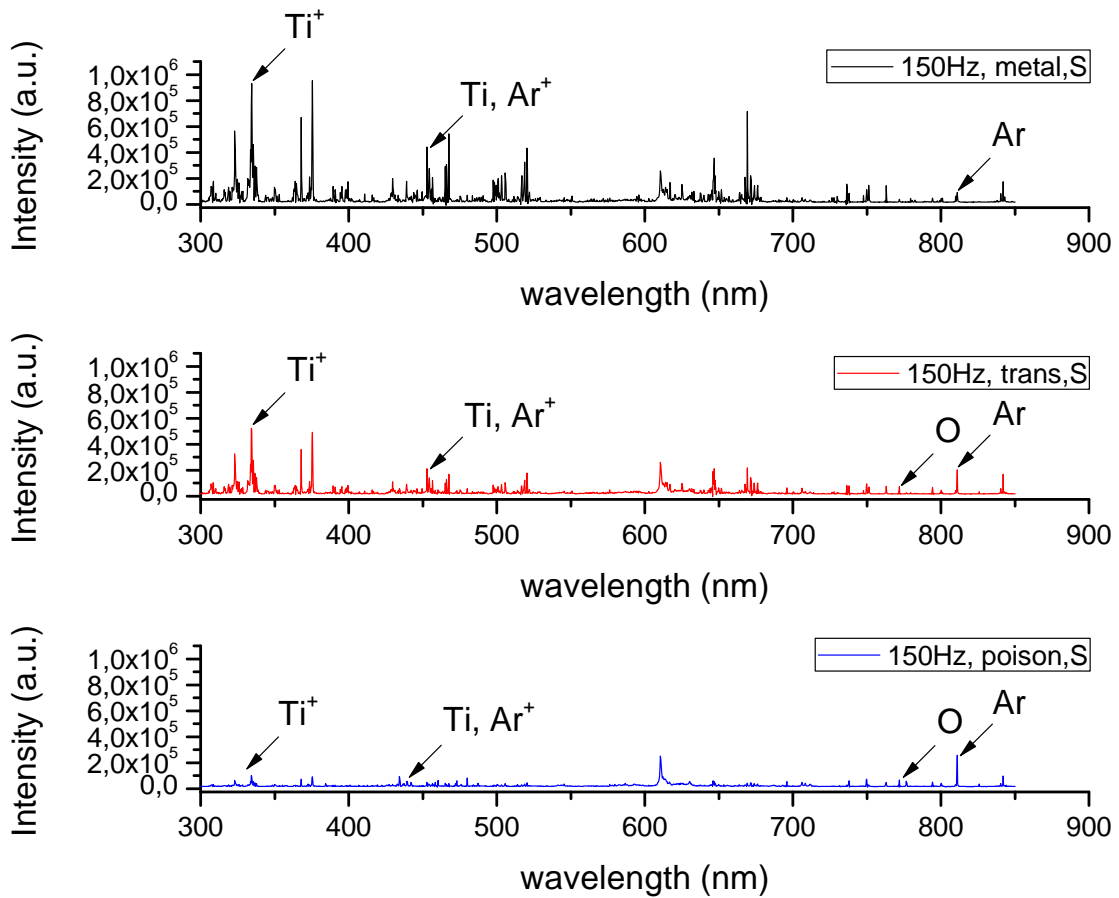
Obrázek 5.4: Průběhy HiPIMS pulzu v *M*, *T*, *P* módu se surfatronem

Nyní si povšimněme průběhů proudů výboje v otráveném (poison) módu. Z grafů je patrné, že el. proud výboje je nejvyšší právě v tomto módu. Tato skutečnost poukazuje na situaci, kdy terč je již výrazně pokryt vrstvou sloučeniny ( $TiO_2$ ) a to minimalizuje interakci reaktivního plynu ( $O_2$ ) s kovovými atomy terče. Emise elektronů, která je způsobena bombardováním terče kladnými ionty pracovního plynu (Ar), je o poznání větší u sloučenin kovů, než u čistého, kovového terče. Proto jsme svědky výrazně vyššího el. proudu výbojem, než u metalického či tranzitního stavu terče.

Porovnáním grafů časového průběhu proudu výbojem na grafech 5.3 a 5.4 vidíme, že v metalickém módu není zásadní rozdíl mezi samotným magnetronovým výbojem a magnetronovým výbojem s přidáním surfatronového výbojem. Stejně také platí pro otrávený mód výboje.

Jiná situace ale nastává pro tzv. přechodový mód výboje, kdy vidíme, že v případě samotného magnetronového výboje je časový průběh proudu výbojem značně odlišný od metalického módu. Pokud však přidáme surfatronový výboj do systému, průběh výbojového proudu je velmi blízko průběhu výbojového proudu v metalickém módu, i když průtok kyslíku je nastaven na přechodový mód. Získali jsme tedy velmi důležitý výsledek ukazující, že jsme schopni provozovat magnetronový výboj s velkým množstvím kyslíku ve výboji, ale přitom výboj má vlastnosti metalického módu. Z toho plyne, že můžeme dosáhnout vysoké depoziční rychlosti tenké vrstvy a přitom mít vrstvu dostatečně zoxidovanou díky relativně vysokému průtoku kyslíku do komory.

## 5.2 Přehledová spektra



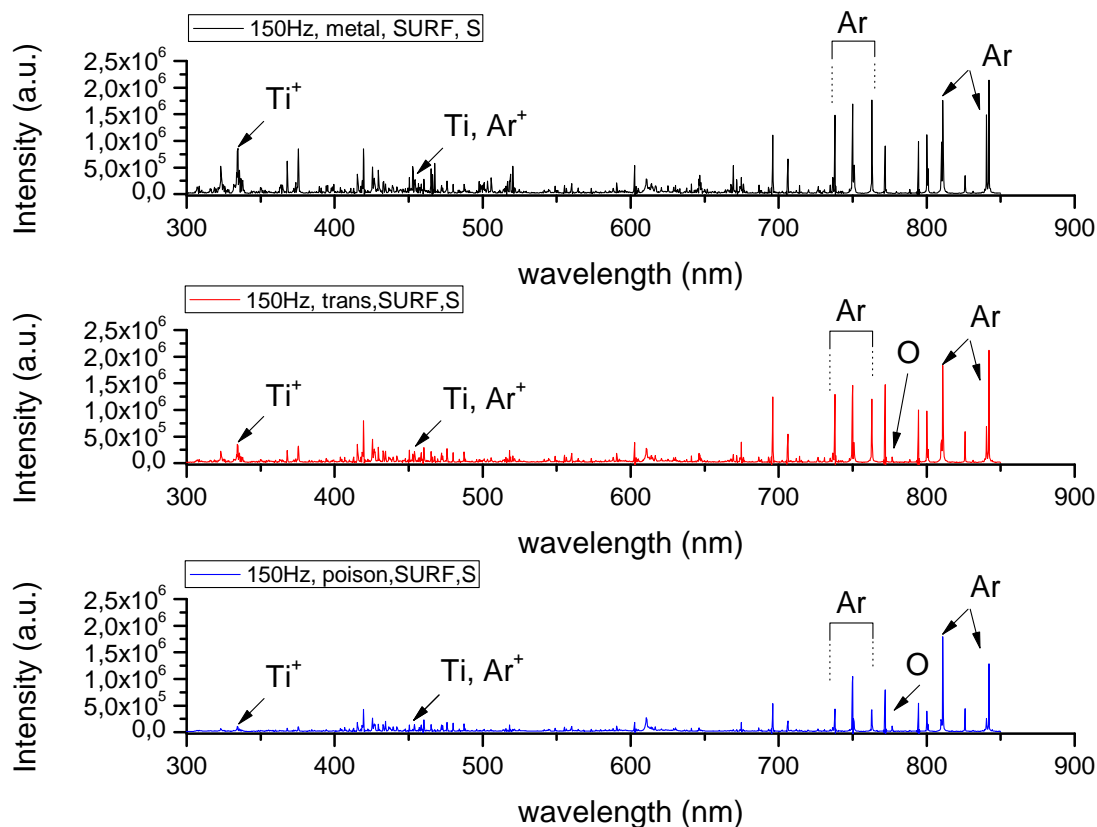
Obrázek 5.5: Přehledové spektrum bez surfatronového výboje v závislosti na stavu terče

Obrázek 5.5 zachycuje spektrum snímaného záření plazmatu za absence surfatronového výboje, a to ve třech stavech, v kterých se terč v průběhu snímání nacházel.

Přehledová spektra byla získána detekcí záření plazmatu v blízkosti substrátu, na který se deponovalo. Tato záření se rozkládala na difrakční mřížce o  $600\text{ vryp/mm}$  a spektrometr se nacházel v nastavení kontinuálního snímání.

Na obrázku 5.5 zřetelně sledujeme výrazný pokles intenzity záření podle toho, zda záření bylo snímáno v metalickém, tranzitním nebo otráveném módu. Je zřejmé, že nejnižších intenzit dosahujeme v otráveném módu, kdy do vakuové komory proudí největší průtok reaktivního plynu  $O_2$ . To si lze vysvětlit tím, že otrávený terč (je silně pokryt oxidovou vrstvou) má z těchto módu nejmenší rozprašovací výtěžek atomů kovu ( $Ti$ ), rapidně tím poklesne depoziční rychlost a přítomnost těchto atomů v blízkosti substrátu.

Na obrázku 5.5 a 5.6 jsou vyznačeny pozice spektrálních čar atomů a iontů, které jsou předmětem našeho dalšího zájmu. Na tyto čáry, tedy popis a přibližné odůvodnění jejich chování, se zaměříme v části této kapitoly zaměřené na časově rozlišenou spektroskopii, která je pro bližší analýzu vhodnějším prostředkem.



Obrázek 5.6: Přehledové spektrum se surfatronovým výbojem v závislosti na stavu terče

Obrázku 5.6 znázorňuje tutéž situaci jako obrázek 5.5, ale již s tím rozdílem, že při depozičním procesu byl uvnitř vakuové komory přítomen surfatronový výboj, jež se podle obrázku 5.2 nacházel v těsné blízkosti nad substrátem. Srovnáme-li získaná spektra záření v souvislosti se surfatronem, je patrné, že relativní intenzita záření je až o  $1,5 \times 10^6$  vyšší, než je tomu u snímání bez přítomnosti surfatronu. Takovéto zvýšení intenzity záření poukazuje na vyšší efektivitu ionizace v okolí substrátu.

Je tedy zřejmé, že surfatronový výboj v blízkosti substrátu dokáže efektivně ionizovat a excitovat pracovní/reaktivní plyn, což může mít významný vliv na vlastnosti požadované tenké vrstvy. Jednoznačně vidíme, že surfatronový výboj produkuje významně

větší množství atomárního kyslíku v blízkosti substrátu, protože jeho emisní čáry jsou významně silnější, než když je použit jen samotný magnetronový výboj.<sup>1</sup>

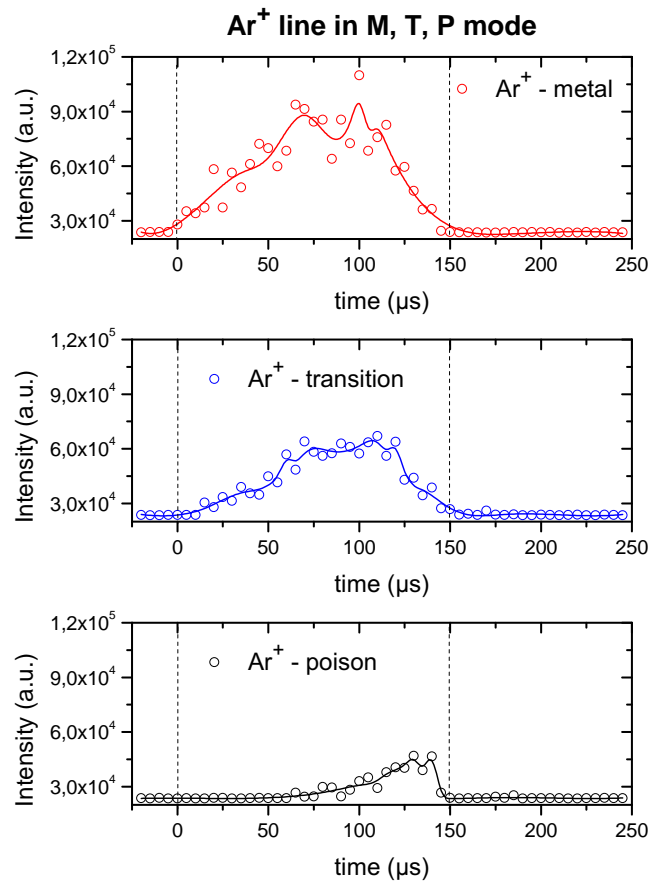
---

<sup>1</sup>Strana není zaplněna textem z důvodu udržení přehlednosti a celistvosti následujících stran.

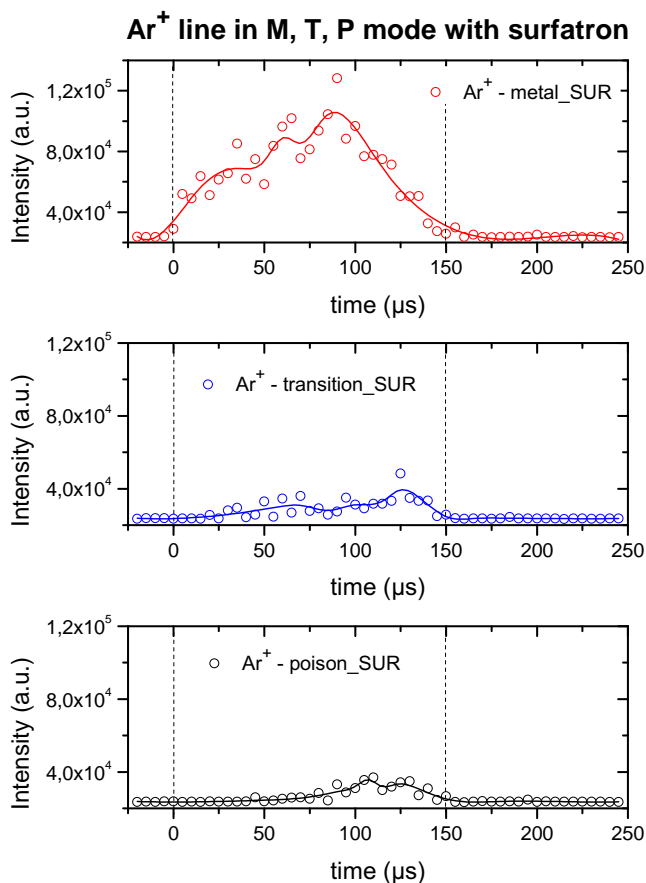
### 5.3 Časově rozlišená měření

V této části kapitoly se budeme věnovat časově rozlišenému měření spektrálních čar, které jsou vyznačeny v přehledových spektrech. Zaměříme se na sledování trendů jejich relativní intenzity v čase zapnutého HiPIMS výboje. Opět budeme dávat do souvislosti intenzitu čar dle stavu terče (**M**etal, **T**rans., **P**oison) a rovněž nás bude zajímat intenzita za přítomnosti surfatronového výboje.

V úvodu kapitoly 4 je uveden podrobný popis nastavení monochromátoru a iCCD kamery, dále je zde uvedena tabulka vytyčující polohu sledovaných čar v  $nm$ . V kapitole 4.5 je popsán princip činnosti měřicího systému v pulzním režimu. Pro přehlednost grafické interpretace bylo snímáno záření i v době, kdy se HiPIMS pulz nacházel v log. 0, výboj v těchto časech nehořel. Nyní si uvedeme první dvojici obrázků, které znázorňují chování čáry  $Ar^+$ .



Obrázek 5.7:  $Ar^+$  – 454,6 nm bez přítomnosti surfatronu

Obrázek 5.8:  $Ar^+$  – 454,6 nm v přítomnosti surfatronu

Srovnáme-li metalické módy předcházejících obrázků 5.7 a 5.8, vidíme, že bez přidání kyslíku je intenzita čáry  $Ar^+$  stejná jak pro samotný magnetron, tak pro kombinaci se surfatronem. Dále je na grafech patrná situace, kdy přidáním kyslíku dochází k jednoznačnému snížení intenzity čáry  $Ar^+$  v kombinaci se surfatronem oproti nepřítomnosti surfatronu.

Vysvětlení pravděpodobně tkví v tom, že energie dodávaná do surfatronu se přednostně přeměňuje v disociaci kyslíku, neboť energie potřebná k disociaci molekul kyslíku je podstatně nižší než ionizační energie argonu. Právě proto pozorujeme nižší intenzitu čáry  $Ar^+$  se surfatronem a vyšší intenzitu čáry  $O$  ve srovnání s použitím samostatného magnetronu.

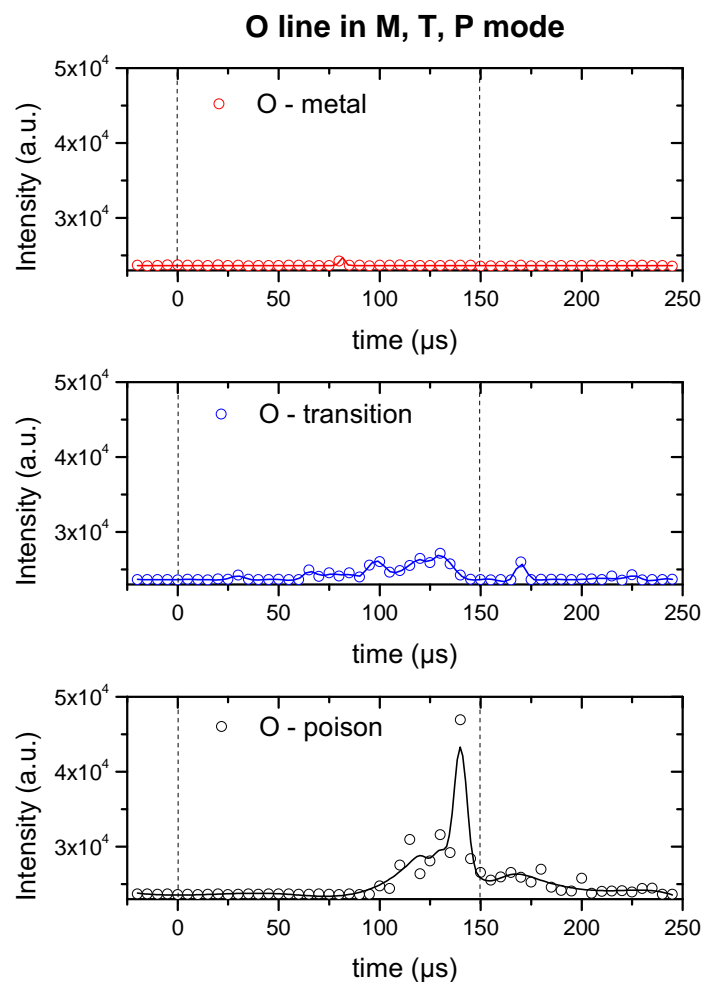
V souvislosti se zmíněnou čarou kyslíku bude následovat další dvojice grafů popisujících chování kyslíku bez surfatronu a s ním.



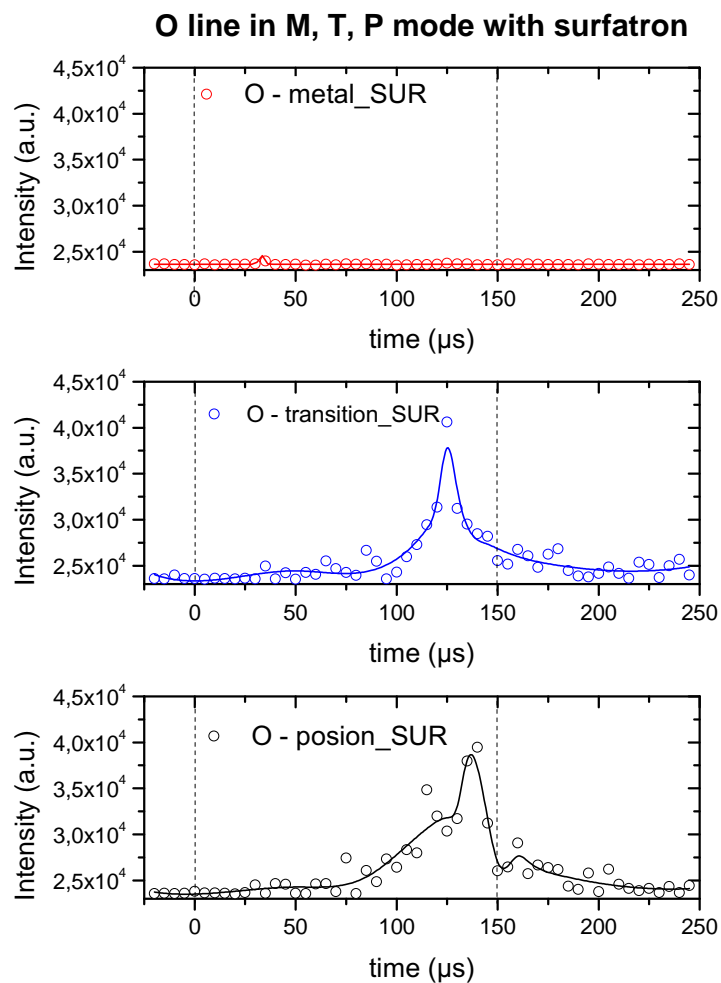
V metalickém módu se do komory nevpuštěl žádný kyslík a tato skutečnost je zřetelně pozorována v obou grafech 5.9 a 5.10, kdy červená linka nevykazuje prakticky žádnou změnu polohy ve směru intenzity.

Z těchto dvou obrázků je pozorován jednoznačný vliv surfatronu. Surfatron napomáhá k vyššímu generování atomů kyslíku v blízkosti substrátu, což může napomáhat k lepší oxidaci připravované  $TiO_2$  vrstvy.

Velmi podstatné je zjištění, že za přítomnosti surfatronu pozorujeme téměř stejně intenzivní čáry atomů kyslíku už při přechodovém (transition) módu. Stačí tedy méně přítomného kyslíku ve výboji, abychom dostali přibližně stejnou koncentraci atomů kyslíku, jako když vpouštíme kyslíku mnohem více.



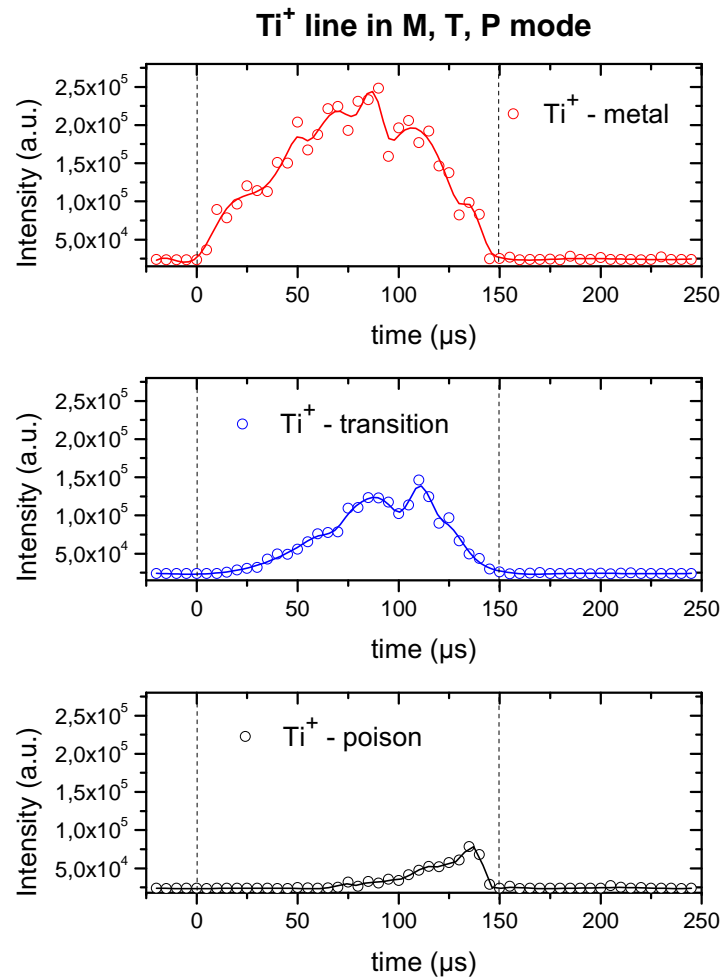
Obrázek 5.9: O – 777 nm bez přítomnosti surfatronu



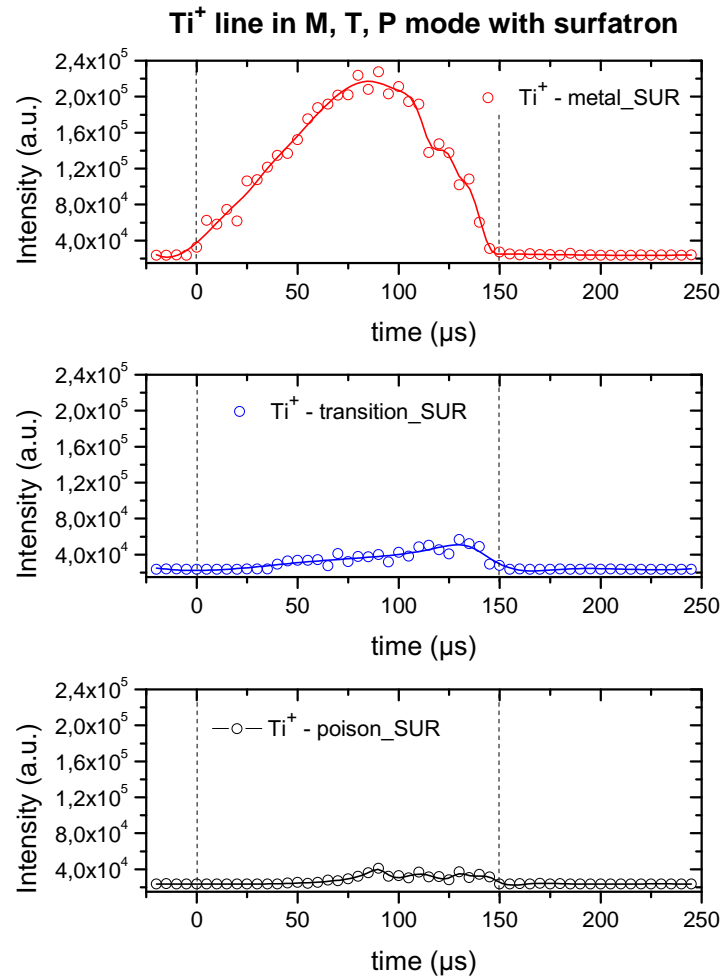
Obrázek 5.10:  $O$  – 777 nm v přítomnosti surfatronu

Další srovnatelnou intenzitu čáry  $O$ , když nehoří surfatron, pozorujeme až pro veliké průtoky kyslíku. Toto je velmi důležitý výsledek, neboť ukazuje pozitivní vliv zapáleného surfatronového výboje na disociaci kyslíku.

Dále se zaměříme na dvojici grafů 5.11 a 5.12 znázorňujících průběh intenzity  $Ti^+$ . Na první pohled je zřejmé, že oba grafy mají shodný trend intenzity. Tedy v metalickém (kovovém) režimu dosahujeme nejvyšší intenzity, zatímco postupným zvyšováním průtoku kyslíku do komory se intenzita iontu titanu zmenšuje. Toto chování je zřejmě způsobeno tvorbou oxidové vrstvy na terči, která znemožňuje rozprašování terčových atomů titanu. Čím více kyslíku je obsaženo v objemu komory, tím více se terč tráví a tím hůře se rozprašuje.



Obrázek 5.11:  $Ti^+$  – 334nm bez přítomnosti surfatronu

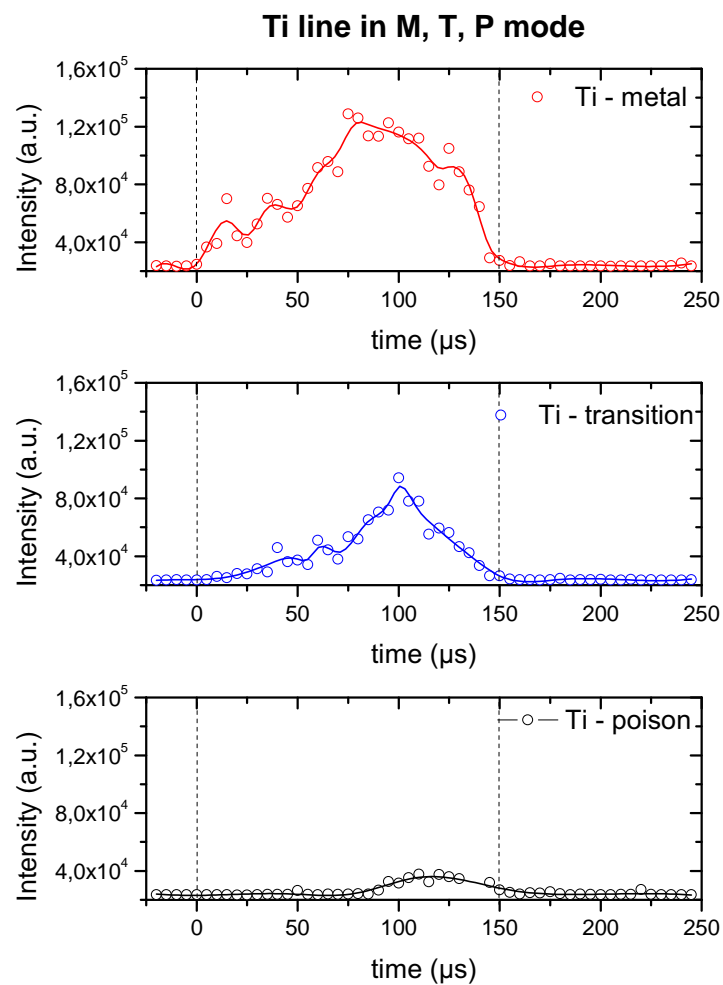


Obrázek 5.12:  $Ti^+$  –  $334\text{nm}$  v přítomnosti surfatronu

Dále je vidět, že se zapnutým surfatronem intenzita klesá výrazně více, než v případě nepřítomnosti surfatronu. V případě, že surfatronový výboj není zapnutý, tak elektrony jsou převážně produkovány v okolí magnetronového terče, kde je také největší koncentrace atomů titanu a může docházet k vyšší ionizaci atomů titanu, které pak pozorujeme v blízkosti substrátu. Pokud je surfatronový výboj aktivní, pak je produkováno velké množství reaktivních atomů kyslíku - viz grafy na obr. 5.10, na úkor ionizace atomů titanu přicházejících z terče.

Jako poslední si uvedeme intenzitu spektrální čáry neutrálního atomu titanu  $Ti$ , a to pouze v případě nepřítomnosti surfatronu, neboť surfatron neměl zásadní vliv na chování intenzity  $Ti$ .

Jak na obrázku 5.13 vidíme, intenzita s přibývajícím průtokem kyslíku rapidně klesá. Toto chování přímo souvisí s otravováním (pokrýváním povrchu terče oxidovou vrstvou  $TiO_2$ ) terče, kdy v otráveném režimu je rozprašovací výtěžek atomů titanu nejmešší. Surfatron na zvýšení rozprašovacího výtěžku žádný vliv nemá, ani nezabraňuje tvorby oxidové vrstvy.



Obrázek 5.13:  $Ti - 454,6\text{nm}$  bez přítomnosti surfatronu

# Kapitola 6

## Závěr

Tato bakalářská práce se věnuje základní diagnostice nízkoteplotního plazmatu pomocí neinvazivní, optické emisní spektroskopie - OES. V rámci řešení této práce jsem se naučil ovládat spektrometr v základních i pokročilých pracovních módech, a to ve spojení s dalšími měřicími aparaturami. Naučil jsem se nastavit měřicí systém a aparatury tak, aby získaná měření měla vysokou kvalitu - eliminace pozadí, šumu atd.

Prezentovaná data lze rozčlenit do dvou základních skupin, měření přehledových spekter - kontinuální režim a časově rozlišená měření - pulzní režim. V každé této skupině byl pozorován vliv průtoku reaktivního plynu  $O_2$  ve třech základních stavech terče - kovový, tranzitní a otrávený. Dále byla tato měření zopakována za stejných podmínek pro zapnutý surfatronový výboj, který se nalézal v těsné blízkosti nad substrátem.

Výsledná prezentovaná data korespondují s nastudovanými informacemi. Byl jednoznačně potvrzen vliv zvyšujícího se průtoku reaktivního plynu  $O_2$  na stav terče a tím následné ovlivnění parametrů pro depozici tenkých vrstev. Jako jedno z nejdůležitějších zjištění v rámci řešení této práce bych vyzdvihl vliv surfatronového výboje na kyslíkovou spektrální čáru  $O - 777\text{nm}$ . Bylo zjištěno, že méně přítomného kyslíku v surfatronovém výboji vede k přibližně stejné koncentraci atomů kyslíku, jako když do komory vpouštíme mnohem více kyslíku, aniž bychom použili surfatron.

Bylo by vhodné provést časově rozlišená měření (za stejných podmínek a nastavení) i v okolí rozprašovaného terče. Dostali bychom tak komplexnější soubor naměřených dat, a to by vedlo k lepší interpretaci získaných výsledků, neboť bych předložená tvrzení mohl více upřesnit a prolnout s probíhajícími ději v blízkém okolí terče.

# Literatura

- [1] Andor: New iStar User Guide. Duben 2016.  
URL [http://www.andor.com/pdfs/manuals/New\\_iStar\\_user\\_guide\\_%28Short\\_Version%29\\_PRINT.pdf](http://www.andor.com/pdfs/manuals/New_iStar_user_guide_%28Short_Version%29_PRINT.pdf)
- [2] Andor: Specifikace spektrometru Andor SR-500. Duben 2016.  
URL [http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor\\_Shamrock\\_500\\_Specifications.pdf](http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor_Shamrock_500_Specifications.pdf)
- [3] Antonín Černocho, O. P.: *Detekce světla na úrovni jednotlivých fotonů*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012, iISBN 978-80-244-3113-0.
- [4] Aubrecht, V.: *Technické aplikace plazmatu: Plasma technology : současný stav, trendy vývoje a výuka : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Teoretická elektrotechnika*. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně, Brno: VUTIUM, 2003, iISBN 80-214-2517-2.
- [5] Bellan, P. M.: *Fundamentals of plasma physics*. 1st pub. in hardback 2006, 1st pub. in pbk 2008., Cambridge: Cambridge University Press, iISBN 978-0521528009.
- [6] BÖHLMARK, J.: *Fundamentals of high power impulse magnetron sputtering*. Linköping: Linköping University, 2006, iISBN 9185523968.
- [7] Chen, F. F.: *Úvod do fyziky plazmatu*. Academia / Praha, 1984.
- [8] D. Depla, J. G., S. Mahieu: Sputter deposition processes. Duben 2016.  
URL <https://biblio.ugent.be/publication/1095343/file/1095356.pdf>
- [9] David Halliday, J. W., Robert Resnic: *Fundamentals of physics*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2011, iISBN 978-0-470-54791-5.
- [10] František Krčma, P. S.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. 2005, zpravodaj České Vakuové Společnosti: Sborník Letní školy vakuové techniky.

- [11] Golant, V. E.; Zhilinsky, A. P.; Sakharov, I. E.: *Fundamentals of plasma physics*. New York: Wiley, 1980, iSBN 0471045934.
- [12] Karel Horák, I. K.: Řízení expoziční doby CCD kamery. Únor 2016.  
URL <http://www.elektrorevue.cz/clanky/06019/index.html>
- [13] Liljeholm, L.: *Reactive Sputter Deposition of Functional Thin Films*. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2012, iSBN 978-91-554-8403-3.
- [14] Martisovits, V.: *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006, iSBN 80-223-1983-X.
- [15] Pavel Cagaš, J. K., Roman Cagaš: CCD kamery pro snímání extrémně slabých světelných zdrojů. Únor 2016.  
URL [http://www.creativeconnections.cz/medsoft/2012/Medsoft\\_Caga%C5%A1\\_Pavel.pdf](http://www.creativeconnections.cz/medsoft/2012/Medsoft_Caga%C5%A1_Pavel.pdf)
- [16] P.J. Kelly, R. A.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. September 1999.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X9900189X>
- [17] Tomáš Černohorský, P. J.: *Atomová spektroskopie*. Pradubice: Univerzita Pardubice, 1997, iSBN 80-7194-114-x.