



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CHEMICKÁ ANALÝZA A-CSI:H A A-CSIO:H VRSTEV

CHEMICAL ANALYSIS OF A-CSI:H AND A-CSIO:H FILMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lucie Olivová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1597/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Lucie Olivová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Chemická analýza a–CSi:H a a–CSiO:H vrstev

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD), infračervené spektroskopie, fotoelektronové spektroskopie a iontových technik.
- Praktické zvládnutí měření transmisních infračervených spekter pro tenké vrstvy na křemíkových podložkách; zpracování a interpretace spektra, dekonvoluce absorpčních pásů a stanovení relativních koncentrací přiřazených vazeb.
- Návrh chemické struktury vybraných vrstev v závislosti na depozičních podmínkách a vstupních prekurzorech.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Lucie Olivová
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Plazmochemická depozice z plynné fáze je perspektivní technologií pro přípravu materiálů ve formě tenkých vrstev s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které mohou být dle potřeby ovlivněny změnou vstupních prekurzorů či depozičních podmínek. V této práci byla plazmová nanotechnologie využita k syntéze tenkých vrstev na křemíkových substrátech. Jako prekurzor pro syntézu vrstev byl vybrán tetravinylsilan. Kromě čistého tetravinylsilanu byly jako vstupní prekurzory pro depozici vrstev využity také směsi tetravinylsilanu s argonem a směsi tetravinylsilanu s kyslíkem, a to v různém poměru zastoupení jednotlivých komponent v depoziční směsi. Pomocí chemických analýz, konkrétně infračervené spektroskopie, fotoelektronové spektroskopie a vybraných iontových technik, byla podrobně zkoumána chemická struktura připravených vrstev a byla sledována závislost této struktury na použitých depozičních podmínkách a vstupních prekurzorech. V práci bylo potvrzeno, že změnou efektivního výkonu dodávaného do výboje plazmatu a zvolením různých vstupních prekurzorů je možné řídit chemickou strukturu, a tedy i vlastnosti připravovaných nanovrstev.

ABSTRACT

Plasma-enhanced chemical vapor deposition is a promising technology for the preparation of materials in the form of thin films with controlled physical-chemical properties, which can be affected by changing input precursors or deposition conditions as needed. In this thesis, plasma nanotechnology was used to synthesize thin films on silicon wafers. Tetravinylsilane was chosen as a precursor for the synthesis of the films. In addition to pure tetravinylsilane, mixtures of tetravinylsilane with argon and mixtures of tetravinylsilane with oxygen were also used as input precursors for film deposition, in different proportions of the individual component in the deposition mixture. Using chemical analyses, specifically infrared spectroscopy, photoelectron spectroscopy and selected ion techniques, the chemical structure of the prepared films was examined in detail and the dependence of this structure on deposition conditions and input precursors was studied. This thesis confirms, that by changing effective power supplied to the plasma discharge and selecting different input precursors, it is possible to control chemical structure, and thus the properties of the prepared nanolayers.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, plazmochemická depozice z plynné fáze, tetravinylsilan, chemická struktura, depoziční podmínky.

KEYWORDS

Thin films, plasma-enhanced chemical vapor deposition, tetravinylsilane, chemical structure, deposition conditions.

OLIVOVÁ, Lucie. *Chemická analýza a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130162>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat svému vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace a cenné rady při zpracování této práce. Dále mé poděkování patří Ing. Martinu Bráneckému, Ph.D. za veškerou pomoc, odborný výklad a přípravu vzorků. V neposlední řadě patří mé poděkování rodině, která mě během celého studia podporovala.

Tato práce byla podpořena projektem 16-09161S (GAČR).

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Tenké vrstvy.....	8
2.1.1	Fyzika tenkých vrstev.....	8
2.1.2	Technologie přípravy tenkých vrstev.....	9
2.2	Plazmochemická depozice z plynné fáze.....	11
2.2.1	Plazma.....	11
2.2.2	Procesy v plazmatu.....	13
2.2.3	Reakční mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze.....	15
2.2.4	Tenké vrstvy na bázi organokřemičitanů.....	17
2.3	Infračervená spektroskopie.....	19
2.3.1	Úvod do spektroskopie – interakce pevné látky se světlem.....	19
2.3.2	Princip infračervené spektroskopie.....	20
2.3.3	Teoretické základy.....	21
2.3.3.1	Vibrace molekul.....	21
2.3.3.2	Typy vibrací.....	24
2.3.4	Instrumentace.....	24
2.3.5	Infračervené spektrum a jeho interpretace.....	26
2.4	Fotoelektronová spektroskopie.....	27
2.5	Iontové techniky.....	30
2.5.1	Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu (RBS).....	30
2.5.2	Detekce elasticky vyražených atomů (ERDA).....	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1	Použité materiály a plyny.....	33
3.2	Příprava vrstev technologií PECVD.....	34
3.2.1	Depoziční aparatura.....	34
3.2.2	Depoziční podmínky.....	37
3.3	Chemická analýza vrstev.....	38
3.3.1	Infračervená spektroskopie.....	38
3.3.1.1	Instrumentace a technika měření.....	38
3.3.1.2	Zpracování spekter.....	39

3.3.2	Fotoelektronová spektroskopie (XPS)	42
3.3.3	Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu (RBS) a detekce elasticky vyražených atomů (ERDA).....	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
4.1	Depozice a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev	44
4.2	Chemická struktura vrstev	46
4.2.1	Tenké vrstvy z čistého TVS (a-CSi:H vrstvy).....	46
4.2.1.1	Souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu.....	60
4.2.2	Tenké vrstvy ze směsi TVS a argonu (a-CSi:H vrstvy).....	61
4.2.3	Tenké vrstvy ze směsi TVS a kyslíku (a-CSiO:H vrstvy)	70
4.2.3.1	XPS hloubkové profilování a XPS spektra s vysokým energetickým rozlišením	80
4.3	Návrh chemické sítě materiálu vrstev	83
5	ZÁVĚR.....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	90
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	97

1 ÚVOD

Tato práce je zaměřena na charakterizaci chemické struktury tenkých vrstev na bázi organokřemičitanů, připravených metodou plazmochemické depozice z plynné fáze, a na možnost ovlivnění chemické struktury materiálu připravovaných vrstev změnou depozičních podmínek a vstupních prekurzorů.

Syntéza nanovrstev pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze patří mezi metody využívané v nejrůznějších technických oblastech. Plazmová nanotechnologie umožňuje syntézu tenkých vrstev s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které mohou být řízeny v relativně širokém rozmezí v závislosti na depozičních podmínkách. Díky možnosti řízení fyzikálně-chemických vlastností připravovaných vrstev jsou i aplikace těchto vrstev velmi rozmanité. Tenké vrstvy připravené plazmochemickou depozicí je možné využít v mikroelektronickém i optoelektronickém průmyslu, v oblasti biotechnologií, jako ochranné či bariérové vrstvy nebo jako mezivrstvy pro povrchovou úpravu kompozitních materiálů.

První část diplomové práce představuje teoretický úvod k dané problematice. Tato část práce se zabývá popisem tenkých vrstev a různými technologiemi jejich přípravy. Z technologií přípravy vrstev je velká část věnována plazmochemické depozici z plynné fáze, neboť touto metodou byly připravovány vzorky pro tuto práci. V části věnující se plazmochemické depozici jsou popsány vlastnosti samotného plazmatu, procesy probíhající v plazmatu při vytváření tenkých vrstev a reakční mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze. Nakonec jsou v teoretické části práce popsány metody použité pro chemickou analýzu vrstev, a to infračervená spektroskopie, fotoelektronová spektroskopie a vybrané iontové techniky – Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu a detekce elasticky vyražených atomů.

V experimentální části diplomové práce jsou popsány materiály a plyny použité pro syntézu tenkých vrstev, dále je popsána depoziční aparatura využívaná pro přípravu vrstev a také depoziční podmínky, které lze během depozice vrstev měnit. V této části práce je uveden také popis instrumentace, technik měření a použitých metod při zpracování výsledků, potřebných pro zjištění chemické struktury vrstev.

Závěrečná část práce je věnována získaným výsledkům a jejich diskusi. Zde byly vyhodnoceny informace a data získané ze všech metod použitých pro chemickou analýzu vrstev, a na základě jejich zpracování a interpretace byla určena chemická struktura připravených vrstev na křemíkových substrátech. Byla zde také sledována souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi syntetizovaných vrstev. Pro názornou představu o chemické struktuře připravovaných materiálů a závislosti této struktury na zvolených vstupních prekurzorech a depozičních podmínkách, byly znázorněny také 2D chemické sítě vybraných nanovrstev.

2 TEORETICKÁ ČÁST

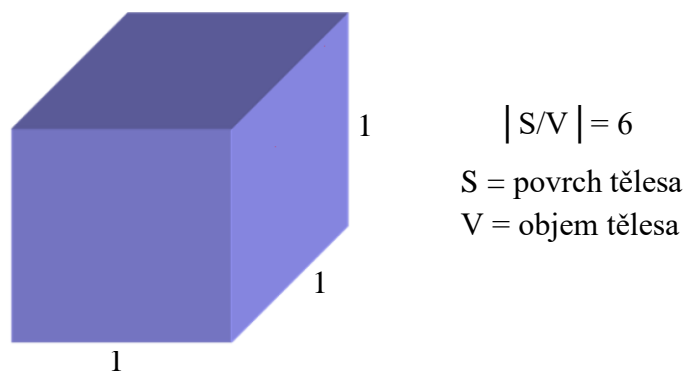
2.1 Tenké vrstvy

Technologie tenkých vrstev je jedno z nejstarších umění a současně jedna z nejnovějších věd. První využití tenkých vrstev se objevilo již ve starověku. Vezměme si starodávné řemeslo tváření zlata (kovotepectví), které je praktikováno již nejméně čtyři tisíce let. Výborná kujnost zlata umožnila jeho tepání na listy mimořádně tenkých vrstev (až na tloušťku 0,3 mikronu). Jako první využívali techniku tváření zlata Egyptané. Jejich úroveň dovedností v oblasti zlacení dokazují sochy, královské koruny a rakve, které se dodnes dochovaly neporušené. Z Egypta se poté umění zlacení rozšířilo do celého starověkého světa [1].

Počátky přípravy tenkých vrstev, zejména vrstev vytvářených vakuovými metodami, nastaly v druhé polovině 19. století. V první polovině 20. století se tenké vrstvy začaly připravovat již na komerční bázi. První zájem o tenké vrstvy se soustředil v oblasti optických aplikací. Největší rozvoj tenkých vrstev však nastal ve čtyřicátých letech 20. století, kdy došlo k bouřlivému nárůstu tenkých vrstev v mikroelektronice, který vedl k miniaturizaci elektronických součástek, které vyžadovaly využití tenkých vrstev připravených právě ve vakuu. V dnešní době mikroelektronický a optoelektronický průmysl založený na použití tenkých vrstev patří mezi nejsilnější technologické hnací síly ekonomiky [1, 2].

2.1.1 Fyzika tenkých vrstev

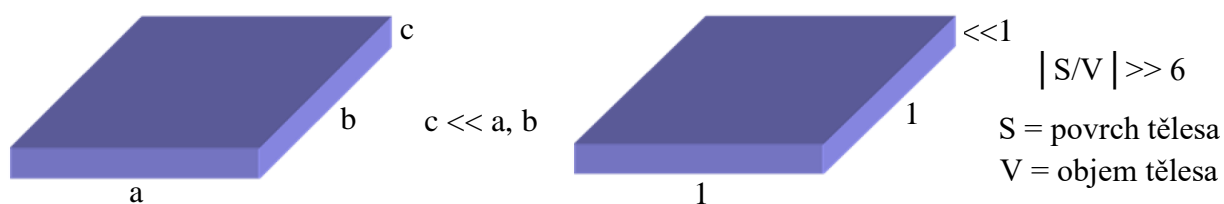
Obvykle jsou zkoumány fyzikální charakteristiky trojrozměrných (kompaktních) těles. Charakteristické fyzikální vlastnosti těchto trojrozměrných těles jsou vztahovány k jednotce objemu (obr. 1). Jakmile se však jeden rozměr zmenší natolik, že poměr povrchu tělesa k jeho objemu značně vzroste, pak hovoříme o vrstvách [2].



Obr. 1: Kompaktní těleso

Vrstvu lze definovat jako deskovité těleso, tedy těleso, jehož jeden rozměr je podstatně menší (obr. 2). O tenké vrstvě mluvíme tehdy, když dva povrchy jsou tak blízko u sebe, že jejich vliv má rozhodující význam na průběh nejrůznějších fyzikálních procesů. Fyzikální vlastnosti tenké vrstvy se tedy výrazně liší od vlastností téže látky v kompaktním stavu. Přiblížení obou povrchů a jejich vzájemné působení může vést i ke vzniku zcela nových jevů. Změna struktury materiálu při povrchu má za následek změnu mechanických vlastností povrchové vrstvy, tepelných vlastností (např. teplota tání) a mnoho dalších.

Tenké vrstvy tak činí přechod mezi systémy makroskopickými a systémy molekulárních rozměrů a poskytují určitý metodický přístup ke zkoumání mikrofyzikální podstaty různých dějů [2].



Obr. 2: Definice vrstvy

Hranice, od které se dá vrstva považovat za tenkou, závisí na sledovaném fyzikálním jevu. Obecně se tloušťka tenké vrstvy pohybuje v rozmezí od desetin nanometrů až do několika mikrometrů (0,1 nm – 10 μm). Tenké vrstvy mohou být tvořeny látkami anorganickými, organickými i hybridními (organicko-anorganickými), a to ve formě krystalické, polykrystalické i amorfni [3, 4].

Pokud chceme na první pohled zjistit, zda se jedná o tenkou vrstvu, tak nejnápadnějšími jevy na tenkých vrstvách jsou jevy optické, zejména vznik interferenčních barev, který lze běžně pozorovat např. na tenké vrstvě oleje rozlitého na vodě nebo na mokré dlažbě. Vrstva se nám jeví jako soustředné kruhy s různými interferenčními barvami – tzv. Newtonovy kruhy (obr. 3) [2].



Obr. 3: Newtonovy kruhy [5]

2.1.2 Technologie přípravy tenkých vrstev

Metody pro přípravu tenkých vrstev lze rozdělit na dvě základní skupiny, a to na metody fyzikální a na metody chemické. Metody fyzikální jsou založeny na fyzikálních procesech, bez účasti chemické reakce. Anglicky se tato skupina nazývá „Physical vapor deposition“ (PVD). Pokud je deponovaná (nanášená) vrstva výsledkem chemické reakce, jedná se o metody chemické, s anglickým názvem „Chemical vapor deposition“ (CVD) [6].

Mezi nejdůležitější fyzikální metody pro přípravu tenkých vrstev patří vakuové napařování, katodové rozprašování a nanášení vrstev s využitím pulzního laseru. Princip vakuového napařování (anglicky „Vacuum evaporation“) spočívá v zahřívání pevných nebo kapalných látek. Při zahřívání se z látek uvolňují atomy nebo molekuly a v uzavřeném systému se při dané teplotě ustaví určitý rovnovážný tlak takto vzniklých par, který nazýváme tenzí nasycených par. Není-li systém v rovnováze a je-li v určité části systému teplota nižší, pak v této části páry kondenzují a vytvoří se tak podmínky pro přenos látky z vypařovacího prvku na chladnější podložku. Aby takto připravené vrstvy byly dostatečně čisté, je nutné pracovat v oblasti ultravysokého vakua, tj. při tlacích menších než 10^{-6} Pa. Tato technologie přípravy vrstev má však zásadní nevýhodu a tou je, že u multikomponentního materiálu dochází k oddělení jednotlivých komponent vlivem jejich různé těkavosti (tlaku nasycených par) a nanosená tenká vrstva tak nezachovává stechiometrii původního materiálu [2, 6].

Katodové rozprašování (anglicky „Cathode sputtering“) ve své nejjednodušší formě spočívá v tom, že materiál, který chceme nanášet, použijeme jako katodu v systému s doutnavým výbojem v inertním plynu (např. argonu nebo xenonu) při tlaku 1 – 10 Pa a při napětí několika kilovoltů. Podložky, na nichž chceme vrstvu nanášet, jsou položeny na anodě. Protože u doutnavého výboje není potenciál mezi elektrodami rozložen rovnoměrně, ale vytváří u katody tzv. katodový spád, jsou kladné ionty plynu vznikající ve výboji unášeny směrem ke katodě (terčíku). Bombardováním ionty se z katody uvolňují částičky materiálu (ve formě neutrálních atomů a částečně i ve formě iontů), které se usazují na okolních tělesech, a tedy i na podložkách umístěných na anodě [2, 7, 8].

Poslední nepoužívanější fyzikální metodou je nanášení vrstev s využitím pulzního laseru (anglicky „Pulsed laser deposition“). Jako zdroje je při tomto typu depozice využíváno vysoce-energetického pulzního laseru (tzv. excimerního laseru). Tento laser je umístěn vně vypařovacího systému, přičemž světlo vniká dovnitř okénkem a je fokusováno na vypařovaný materiál – dochází k ablaci materiálu (terčíku), který má být nanášen. Výhodou této technologie, oproti technologii vakuového napařování je, že stechiometrie ve vytvořeném oblaku bude stejná jako stechiometrie terčíku [3].

Chemické metody přípravy tenkých vrstev využívají pro depozici chemických reakcí nestálých (reaktivních, těkavých) sloučenin, ze kterých má být materiál vrstvy připraven, s dalšími plyny. Výsledný produkt ve formě stabilní pevné fáze je deponován v rámci atomárního procesu na vhodný substrát. Tento proces se liší od PVD, jelikož CVD procesy obecně nevyžadují vakuum ani výkonové elektrické zdroje. Chemickými metodami lze připravit velmi rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin v krystalickém či amorfním stavu, mající požadované vlastnosti. Výhodou CVD metod je možnost vytvářet vrstvy s řízenou stechiometrií. Dalšími výhodami jsou přijatelné náklady na technologická zařízení, vhodnost pro dávkové a semikontinuální výrobní operace, a kompatibilita s ostatními výrobními procedurami [9, 10].

Variant CVD procesů je celá řada – mohou se dělit podle nízké nebo vysoké teploty, atmosférického nebo sníženého tlaku, studené nebo horké stěny, a podle uzavřeného nebo

otevřeného systému (reaktoru). Také chemických reakcí, které mohou být využity pro depozici vrstev při CVD procesech je značný počet – např. pyrolýza, redukce, oxidace, vytváření sloučenin, disproportionace, reverzibilní přenos a další. Většina CVD procesů je však konvenčně kategorizována do dvou základních skupin. První skupinou jsou tepelné CVD procesy, které využívají tepelnou energii k aktivaci požadovaných plynů a fázových reakcí mezi plyny a pevnou látkou. Druhou skupinu tvoří PECVD procesy (plazmochemická depozice z plynné fáze), které využívají aktivace chemických látek v plazmatu [9, 10].

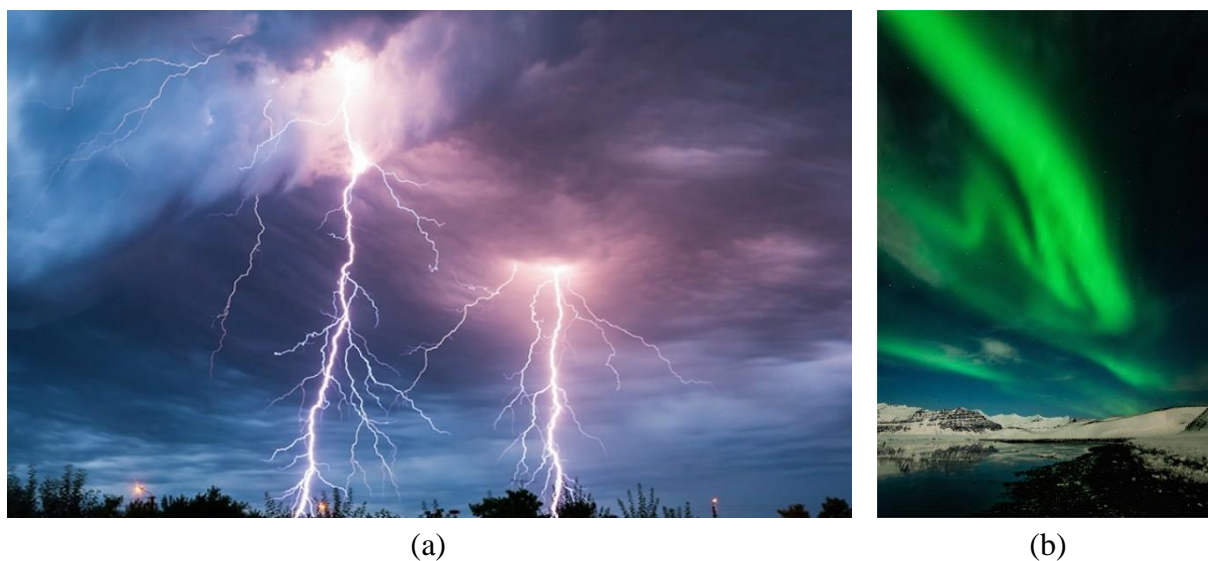
V dnešní době jsou stále více využívány hybridní procesy kombinující CVD a PVD metody. Mezi hybridní CVD/PVD procesy patří například reaktivní napařování, kdy tok odpařovaných částic prochází skrze zařízení dodávající reaktivní plyn a chemicky reaguje s částicemi plynu za účelem depozice sloučenin a slitin [10].

2.2 Plazmochemická depozice z plynné fáze

Při plazmochemické depozici z plynné fáze (Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD) hoří v depoziční komoře doutnavý výboj a simultánně probíhají plazmochemické reakce a depozice vrstvy. Touto metodou lze připravit vrstvy kovů, oxidů, nitridů, karbidů a boridů. PECVD technologie je nezbytnou součástí polovodičového průmyslu a je využívána pro výrobu integrovaných obvodů, slunečních článků či plošných displejů. Výhodou PECVD je použití nízkých teplot, a tedy možnost deponovat na tepelně méně stabilní substráty jako jsou polymery [1, 11].

2.2.1 Plazma

Přestože se to na první pohled nezdá, plazma je nejběžnější formou hmoty. V pozemských podmínkách je sice přirozený výskyt plazmatu poměrně vzácný, avšak ve vesmíru je situace úplně jiná – přes 99 % vesmírné hmoty je plazmatem (z plazmatu sestávají hvězdy, meziplanetární a mezihvězdný prostor) [12].



Obr. 4: Setkání s plazmatem v běžném životě – (a) úder blesku, (b) svit polární záře [14, 15]

Plazma bývá označováno také jako čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o směs elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic, a neutrálních atomů a molekul. Teplota plazmatu a jeho hustota se může pohybovat od poměrně chladného a řídkého až po horké a husté plazma. Běžné pevné látky, kapaliny a plyny jsou elektricky neutrální a příliš chladné nebo husté, aby byly v plazmatickém stavu. V našem běžném životě je tak setkání s plazmatem omezeno na několik málo případů, jako je úder blesku, svit polární záře (obr. 4), zářivky, vysokotlaké výbojky nebo plazmové obrazovky [12, 13].

Při zvyšování teploty plynu narůstá kinetická energie atomů. Pokud plyn zahřejeme dostatečně na to, aby při vzájemných srážkách atomů docházelo k jejich ionizaci, vzniká plazma s typickými unikátními vlastnosti. V ionizovaném plynu se nabitě částice mohou ovlivňovat i na dálku. Elektrická pole, která byla vytvořena nabitými částicemi, silově působí na ostatní nabitě částice až do vzdálenosti Debyeovy stínící délky. Kladně a záporně nabitě částice se pohybují podle svého náboje – chovají se kolektivně. Další důležitou vlastností plazmatu je kvazineutralita. V kvazineutrálním plynu je množství záporného náboje stejné jako množství kladného náboje (plyn je jako celek neutrální). Plazma je tedy ionizovaný kvazineutrální plyn, vykazující kolektivní chování [13].

Stupeň ionizace, který můžeme očekávat v plynu v tepelné rovnováze lze vyjádřit Sahovou rovnicí:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-U_i}{k \cdot T}\right)} \quad (1)$$

kde n_i a n_n jsou hustoty ionizovaných a neutrálních atomů, T je teplota plynu, k je Boltzmannova konstanta a U_i je ionizační energie daného plynu – tj. počet Joulů potřebný k odtržení vnějšího elektronu od atomu [13].

Podle stupně ionizace pak můžeme plazma rozdělit na slabě ionizované a silně ionizované. Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabitě částice se tedy převážně srážejí s molekulami plynu (neutrálními molekulami). U silně ionizovaného plazmatu převládá koncentrace nabitých částic – koncentrace neutrálních molekul plynu je zanedbatelná. Dominují tedy vzájemné srážky nabitých částic. Tato klasifikace plazmatu není pouze formální, ale charakterizuje i fyzikální vlastnosti plazmatu [12, 16].

Z hlediska energie a teploty rozlišujeme vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Vysokoteplotním plazmatem se rozumí plazma, ve kterém je střední energie nabitých částic větší než 100 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$), což odpovídá teplotě přes 10^6 K . Toto plazma se také vyznačuje vysokým stupněm ionizace (je silně ionizované). S vysokoteplotním plazmatem se můžeme setkat při experimentech s řízenou termonukleární syntézou (teploty okolo 10^8 K) a v astrofyzice (nitra hvězd) [12].

V případě nízkoteplotního plazmatu je situace složitější. Rozhodujícím faktorem je teplota a ionizační energie molekul plynu. Při teplotách vyšších než 10^5 K je plazma obvykle silně ionizované. U plynů s malou ionizační energií může být plazma silně ionizované i při nižších

teplotách. Typickými zařízeními s nízkoteplotním plazmatem jsou osvětlovací zářivky a výbojky používané pro reklamní účely, u kterých se teplota elektronů pohybuje okolo 10^4 K, přičemž teplota molekul neutrálního plynu a kladných iontů je na úrovni pokojové teploty (≈ 300 K) – takové plazma nazýváme jako studené (neizotermické) nízkoteplotní plazma. V elektrickém oblouku, který se používá na sváření kovových materiálů jsou teploty elektronů, iontů a molekul plynu přibližně stejné, a to $5 \times 10^3 - 10^4$ K. Zde mluvíme o tzv. horkém nízkoteplotním plazmatu. Pro depozici tenkých vrstev je vhodné právě nízkoteplotní plazma [12, 17, 18].

Jelikož plazma obsahuje volné elektrické náboje, je elektricky vodivé. Elektrická vodivost plazmatu je jednou z jeho nejvýznamnějších fyzikálních vlastností, která ho předurčuje pro různé technické aplikace. Charakter elektrické vodivosti plazmatu výrazně závisí na tom, zda je plazma slabě či silně ionizované. V případě slabě ionizovaného plazmatu elektrická vodivost roste s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic elektrická vodivost klesá s rostoucí teplotou elektronů. Odlišná situace nastává u silně ionizovaného plazmatu: zde elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a narůstá s teplotou elektronů s exponentem $3/2$. Proto plazma při vysokých teplotách může být vodivější než kovové vodiče [12].

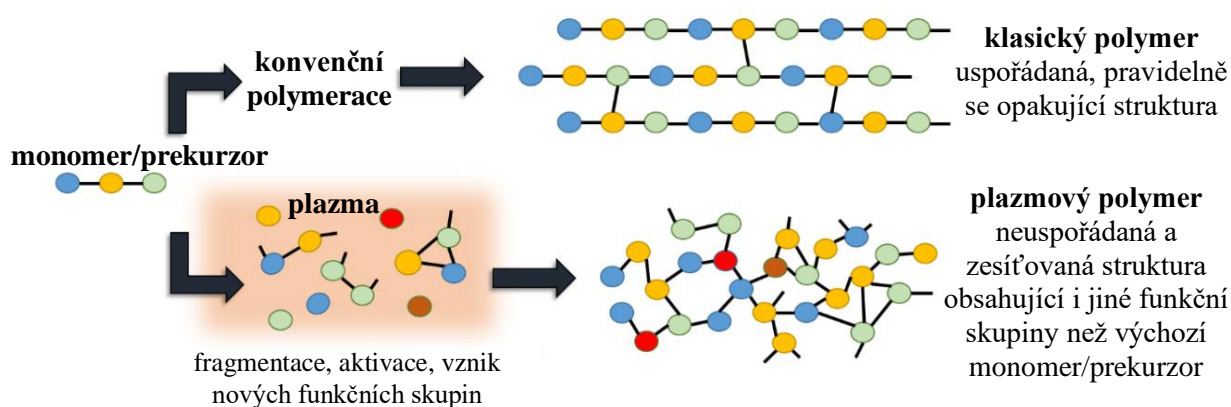
Aby bylo možné udržet plazmatický stav atomů a molekul, je třeba dodávat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. V zásadě rozlišujeme dva způsoby generace plazmatu. První z nich spočívá v ohřátí plynu na vysoké teploty (několik tisíc K), kdy nastává termická ionizace. V praxi se však častěji využívá druhý způsob generace plazmatu, který je založený na využití elektrických výbojů. Elektrický výboj slouží k vytvoření elektrického pole v plazmatu při průchodu proudu. V elektrickém poli pak elektrony získávají kinetickou energii, kterou jsou schopny využít k ionizaci molekul plynu, a tak kompenzovat úbytek nabitých částic na povrchu a v objemu plazmatu. Elektrický proud je do výboje přiváděn párem vnějších nebo vnitřních kovových elektrod. Pokud je ke kovovým elektrodám připojeno dostatečně vysoké napětí, vytvoří se mezi elektrodami elektricky vodivá dráha ve formě výboje. Výboj pak obvykle identifikujeme podle světelných a někdy i tepelných projevů [12, 18, 19].

2.2.2 Procesy v plazmatu

Plazmochemická depozice z plynné fáze je jednou z metod pro přípravu tenkých vrstev. Jestliže plazma interaguje s vhodnými molekulami v plynné fázi, dochází k aktivaci, fragmentaci a ionizaci těchto molekul nepružnou srážkou s energetickými elektrony, a tedy k produkci elektronů, iontů a volných radikálů. Vytvořené vysoce reaktivní radikály při kontaktu s povrchem substrátu rekombinují a podílejí se tak na růstu vrstvy – mluvíme o plazmové polymeraci (plasma polymerization). Avšak přestože bývá PECVD označováno jako plazmová polymerace, nejedná se o druh polymerace. Základní koncepty konvenčních polymerací (např. radikálová nebo kondenzační polymerace) jsou totiž molekulární procesy, při kterých narůstá velikost molekul. K uspořádání atomů u konvenčních polymerů dochází během organické syntézy monomeru. V průběhu polymerace monomeru již většinou k přeuspořádání atomů nedochází. Oproti těmto molekulárním procesům je formace polymeru

v plazmatu považována za důsledek atomárních procesů. Dominantní roli tedy hrají reakce nových kovalentních vazeb mezi atomy [20].

Fyzikální a chemické vlastnosti polymerů vytvořených v plazmatu se značně liší od polymerů připravených konvenční polymerací a liší se také od většiny anorganických materiálů. Plazmové polymery na rozdíl od konvenčních polymerů totiž nevykazují pravidelnou strukturu a jsou silně rozvětvené a zesíťované (obr. 5), neboť v plazmatu dochází k fragmentaci molekuly monomeru na mnoho různých částí. Výhodou těchto plazmových polymerů je výborná adheze k substrátu, odolnost vůči většině chemikálií, jejich nerozpustnost a netavitelnost [20].



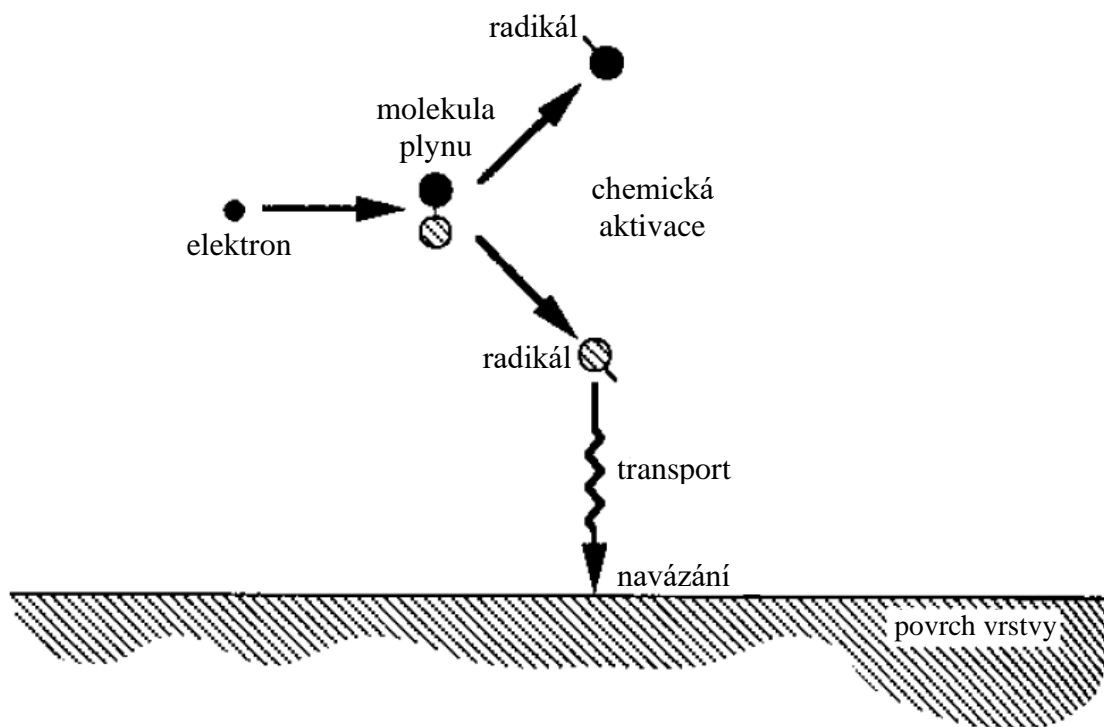
Obr. 5: Rozdíl ve struktuře plazmového a konvenčního polymeru [21]

Konvenční a plazmové polymery se neliší pouze fyzikálními a chemickými vlastnostmi, ale také přípravou. U přípravy konvenčního polymeru je potřeba dodržet několik kroků, jako je syntéza monomeru, polymerace monomeru, příprava roztoku polymeru pro nanášení vrstvy na substrát, čištění a příprava substrátu, aplikace roztoku na substrát, sušení a vytvrzování vrstvy. Při přípravě polymeru v plazmatu jsou všechny funkční kroky nahrazeny jednokrokovým procesem, kdy stačí využít poměrně jednoduchého plynu, který často ani není považován za monomer pro polymeraci. V případě PECVD lze tedy využít i monomery nevhodné pro konvenční syntézu, jako jsou například monomery neobsahující ve své struktuře dvojnou vazbu [22].

Proces vytváření tenké vrstvy v plazmatu lze popsat třemi rozdílnými fázemi (obr. 6):

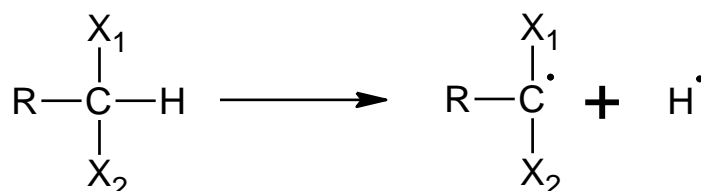
1. Chemická aktivace molekuly prostřednictvím elektronové nárazové disociace.
2. Transport vytvořených radikálů k substrátu.
3. Chemická reakce vytvořených radikálů na povrchu vrstvy.

Molekula monomeru tedy podléhá v plazmatu fragmentaci. Rozsah fragmentace molekul monomeru na aktivované malé fragmenty je dán především energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul. To je také důvodem, proč vrstvy připravené ze stejného monomeru mívají rozdílné chemické složení, strukturu a vlastnosti, když PECVD probíhá při různých depozičních podmínkách, jako je proud plynu nebo monomeru, výkon generátoru a tlak v reakční komoře [22].

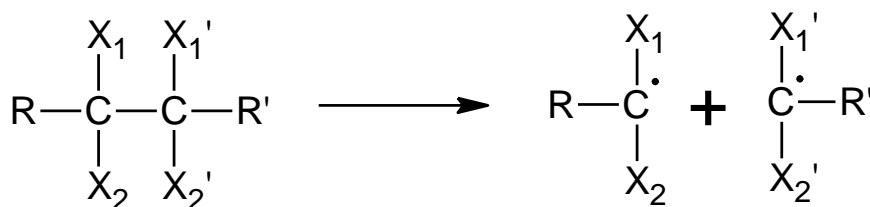


Obr. 6: Základní fáze procesu vytváření tenké vrstvy v plazmatu [22]

Fragmentace původních molekul monomeru v plazmatu je reprezentována dvěma typy reakcí, a to eliminací vodíku (obr. 7) a rozštěpením vazby C–C (obr. 8). Obě tyto reakce významně přispívají k procesu tvorby vrstvy plazmochemickou depozicí [22].



Obr. 7: Eliminace vodíku [22]

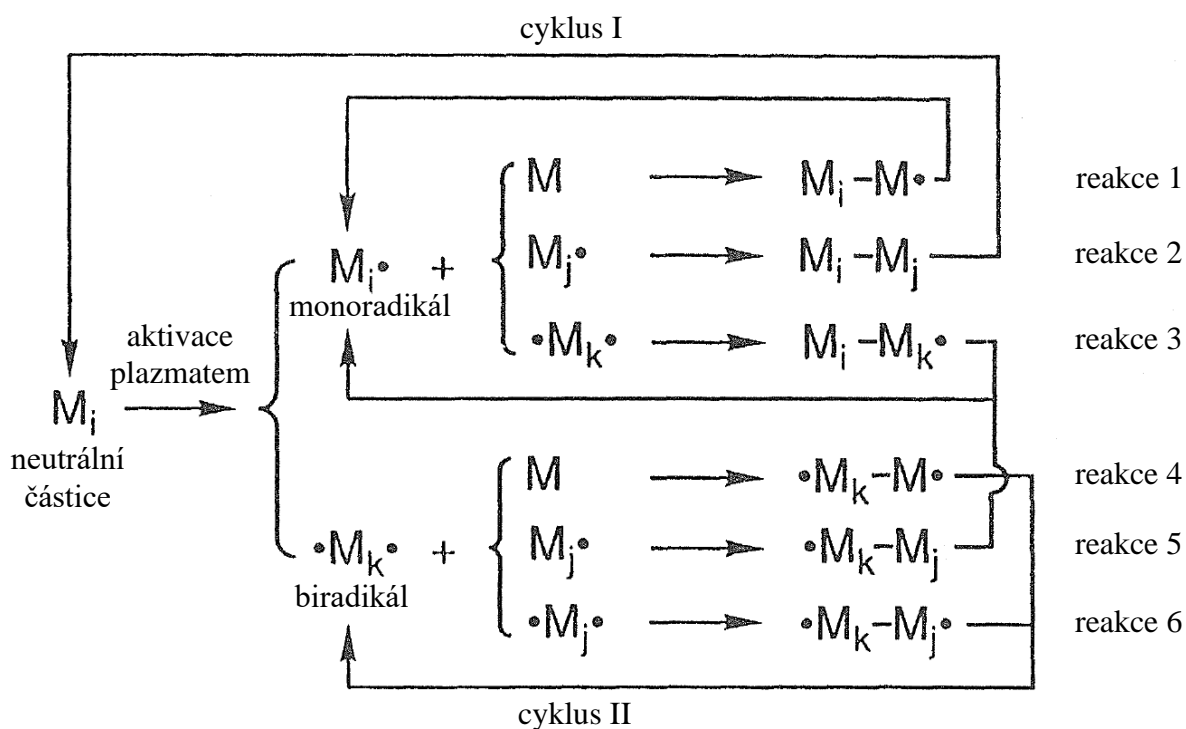


Obr. 8: Rozštěpení C–C vazby [22]

2.2.3 Reakční mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze

Také reakční mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze je svojí podstatou odlišný od konvenční radikálové polymerace, přestože radikály jsou aktivní skupiny pro polymeraci. Při PECVD totiž dochází ke stupňovitým reakcím mezi radikály, kdežto při konvenční radikálové polymeraci dochází k řetězovým reakcím [22, 23].

Komplexnost plazmatu a v něm probíhajících procesů má za následek značně komplikovaný popis reakčního mechanismu plazmochemické depozice z plynné fáze. Jedním z nejznámějších přístupů k reakčnímu mechanismu byl vytvořený v 80. letech 20. století Yasudem – obr. 9, kde M_x představuje neutrální částici, kterou může být molekula původního monomeru nebo některý z disociačních produktů. Částice označené $M\cdot$ jsou monofunkční aktivované částice schopné účastnit se chemické reakce za účelem vytvoření kovalentní vazby. Bifunkční aktivované částice jsou označeny $\cdot M\cdot$. Dolní indexy i, j a k označují rozdílné velikosti částic. Ačkoliv jsou aktivované částice označeny symboly pro radikály a značí počet aktivních míst, nemusí se jednat pouze o radikály, ale může se jednat o jakoukoliv aktivovanou částici (např. se může jednat o ionty vzniklé ionizací) [22, 23].



Obr. 9: Reakční mechanismus plazmochemické depozice z plynné fáze [23]

Podstatné reakce probíhající při tvorbě vrstvy plazmochemickou depozicí z plynné fáze jsou znázorněny na obr. 9. Eliminací vodíkových atomů v plazmatu dochází k tvorbě monoradikálů $M_i\cdot$ a biradikálů $\cdot M_k\cdot$. Následným připojováním radikálů k monomeru (neutrální částici) a rekombinací mezi dvěma radikály dochází k vytváření větších molekul, a to jak s radikálem, tak i bez něj. Monoradikál $M_i\cdot$ se může připojit k monomeru a vytvořit nový radikál $M_i-M\cdot$ (reakce 1 na obr. 9). Monoradikál $M_i\cdot$ může také rekombinovat s dalším monoradikálem $M_j\cdot$ a vytvořit neutrální molekulu M_i-M_j (reakce 2). V neposlední řadě může monoradikál $M_i\cdot$ rekombinovat s biradikálem $\cdot M_k\cdot$ za vzniku nového monoradikálu $M_i-M_k\cdot$ (reakce 3 a 5). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ se může připojit k monomeru za vzniku nového biradikálu $\cdot M_k-M\cdot$ (reakce 4). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ může také rekombinovat s biradikálem $\cdot M_j\cdot$ a vytvořit nový biradikál $\cdot M_k-M_j\cdot$ (reakce 6). Nově vytvořená neutrální molekula M_i-M_j je v plazmatu opět aktivována za tvorby monoradikálu nebo biradikálu – viz cyklus I. Nové monoradikály $M_i-M_k\cdot$ a biradikály $\cdot M_k-M_j\cdot$ dále rekombinují a vytvářejí větší radikály – tento proces je označený jako cyklus II [22, 23].

Stupňovité reakce naznačené na schématu na obr. 9 při tvorbě vrstev v plazmatu dominují. Radikálové řetězové reakce prostřednictvím radikálů, biradikálů, dvojných a trojných vazeb probíhají pouze zřídka vzhledem k nízké polymerační teplotě. Na základě Gibbsova zákona lze polymerační (limitní) teplotu vyjádřit jako:

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2)$$

kde T_c je polymerační teplota, ΔH je změna volné entalpie a ΔS je změna entropie [22].

Nad polymerační teplotou polymerace samovolně neprobíhá. Polymerační teplota je funkcí tlaku a většina monomerů vykazuje při nízkých tlacích (1 – 100 Pa) nižší polymerační teplotu než při tlaku atmosférickém (101 325 Pa) [22].

2.2.4 Tenké vrstvy na bázi organokřemičitanů

Při technologii PECVD je využívána celá řada monomerů, avšak přední místo mezi těmito monomery zaujímají organokřemičitany. Vrstvy připravené z organokřemičitanů mají totiž velice zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti a lze je využít jak v elektronických a optických aplikacích, tak i jako separační či ochranné vrstvy nebo jako kompatibilní vrstvy v multikomponentních soustavách [23, 24].

Výchozí organokřemičité monomery pro PECVD musí obsahovat nejméně tři různé atomy (Si, C a H) např. molekula tetrametylsilanu (TMS) nebo vinyltrimetylsilanu (VTMS). V mnoha případech však obsahují čtyři různé atomy (kromě Si, C a H ještě kyslík nebo dusík). Příkladem může být hexametyldisiloxan (HMDSO) nebo hexametyldisilazan (HMDSN). Ve vzácných případech může obsahovat primární monomer i pět různých atomů, důkazem je toho sloučenina aminopropyltriethoxysilanu, kde je přítomen křemík, uhlík, vodík, kyslík i dusík [24, 25].

Pozornost vědců si tenké vrstvy z organokřemičitanů zasloužily z mnoha důvodů:

1. Skupina organokřemičitanů zahrnuje několik stovek sloučenin, z toho několik desítek sloučenin, které jsou dostatečně těžké i za pokojové teploty (vysoká tenze par) a jejich použití v plazmochemii je proto poměrně časté.
2. Organokřemičitany bývají obvykle netoxické, jsou málo hořlavé nebo úplně nehořlavé, jsou relativně levné a dobře komerčně dostupné.
3. Organokřemičitany hrají významnou úlohu v makromolekulárních vědách, a to především z hlediska aplikačního [25].

Často používané organokřemičitany jako prekurzory PECVD jsou shrnuty v tabulce 1. Prekurzory 1 – 4 z tabulky představují monomery alespoň s jednou Si–O vazbou ve své struktuře. Nejčastěji se používá HMDSO. Nicméně TMDSO má tu výhodu, že vazba mezi Si–H není tak pevná jako u HMDSO a snadněji tak v plazmatu podléhá disociaci, a tudíž umožňuje rychlejší depozici vrstvy. Prekurzory 5 – 8 neobsahují žádné atomy kyslíku nebo dusíku, a proto je nutné tyto prvky dávkovat do pracovního plynu, aby byla získána Si–O

nebo Si–N vazba v deponované vrstvě. Poslední dva prekurzory v tabulce představují monomery s alespoň jednou vazbou Si–N [26, 27].

Tabulka 1: Nejčastější organokřemičité prekurzory používané při PECVD a jejich depoziční specifikace [24, 27]

	Název prekurzoru a zkratka	Vzorec	Zdroj plazmatu	Rozsah tlaku (Pa)	Rozsah výkonu (W)
1	Hexametyldisiloxan (HMDSO)	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$	RF, μW , LF	$10^{-1} - 10^2$	3 – 100
2	Tetraetoxysilan (TEOS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{-O})_4\text{-Si}$	RF, μW	$10^{-1} - 10^2$	3 – 100
3	Tetrametyldisiloxan (TMDSO)	$\text{H(CH}_3)_2\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_2\text{H}$	13,56 MHz, ICP	1,3	25
4	Metyltrimetoxysilan (MTMS)	$(\text{CH}_3)\text{-Si-(OCH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	14,6	300
5	Bis(trimetylsilyl)metan (BTMSM)	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-CH}_2\text{-Si-(CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3	50 – 150
6	Hexametyldisilan (HMDS)	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Si-(CH}_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3	50 – 150
7	Tetrametylsilan (TMS)	$(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$	13,56 MHz, ICP	1,3	25
8	Tetravinylsilan (TVS)	$(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{-Si}$	13,56 MHz, CCP	2,7	1 – 250
9	Hexametyldisilazan (HMDSN)	$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$	13,56 MHz, CCP	33,3	7
10	Tris(dimethylamino)silan (TDMAS)	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{-Si-H}$	20 kHz, CCP	26,6	2 mA/cm ²

Díky svým optoelektrickým vlastnostem patří mezi nejvíce studované a používané materiály pro výrobu vrstev metodou PECVD hydrogenizovaný amorfni křemík (a-Si:H). Metoda PECVD umožňuje připravit a-Si:H materiál s dostatečně nízkou hustotou lokalizovaných stavů v oblasti zakázaného pásu. Velký zájem o praktické využití tohoto materiálu je pak způsoben tím, že může být efektivně a reprodukovatelně dopován (n-ty, p-ty polovodiče) [28].

Vynikajícími vlastnostmi (optickými, elektrickými i mechanickými) se vyznačují také hydrogenované slitiny amorfniho křemíku a uhlíku (a-CSi:H). Nejčastějším způsobem nanášení těchto vrstev je PECVD s využitím kapalných prekurzorů. Obecně platí, že Si–C filmy nanesené pomocí PECVD při nízké teplotě jsou hydrogenované. Do Si–C sítě je možné zabudovat také kyslík nebo dusík, a to výběrem vhodného monomeru či zapuštěním par monomeru spolu s reaktivní plyny (např. O₂ nebo N₂O). Takto lze připravit a-CSiO:H či a-CSiN:H vrstvy [29].

2.3 Infračervená spektroskopie

2.3.1 Úvod do spektroskopie – interakce pevné látky se světlem

Spektroskopie je obor, který se zabývá studiem interakcí látek s elektromagnetickým zářením. Existuje několik přístupů, pomocí kterých lze popsat takovou interakci světla s pevnou látkou. Jedním z takových přístupů jsou Maxwellovy rovnice [30, 31].

Maxwellovy rovnice popisují elektromagnetické jevy pomocí čtyř diferenciálních rovnic:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \quad (4)$$

$$\nabla \times \vec{D} = \rho \quad (5)$$

$$\nabla \times \vec{B} = 0 \quad (6)$$

kde \vec{E} je intenzita elektrického pole, \vec{D} je elektrická indukce, \vec{H} je intenzita magnetického pole, \vec{B} je magnetická indukce, \vec{j} je hustota proudu a ρ je hustota náboje [31].

Aby bylo možné rovnice 3–6 vyřešit, je nutné zavést tzv. materiálové vztahy, které popisují prostředí, kterým se světlo šíří. Pro lineární prostředí platí:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (7)$$

Za předpokladu, že prostředí je také izotropní, jsou všechny tři materiálové parametry, ε – permitivita, μ – permeabilita a σ – vodivost, skaláry [31].

Světlo jako elektromagnetická vlna a její šíření lze popsat diferenciální rovnicí, která se označuje jako vlnová rovnice. Zcela obecnou vlnovou rovnici můžeme odvodit úpravou Maxwellových rovnic. Vlnovou rovnici můžeme zapsat pro libovolný vektor pole (\vec{E} , \vec{D} , \vec{H} , \vec{B}), obvykle se ale odvozuje pro vektor elektrické intenzity \vec{E} . Za podmínky homogenního materiálu bez volných nábojů ($\rho = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \vec{E} = 0$) lze vlnovou rovnici pro vektor intenzity elektrického pole zapsat ve tvaru:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon} \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon \mu} \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (8)$$

Rovnice v tomto tvaru obsahuje člen s první derivací podle času, který reprezentuje ztráty. Δ je Laplaceův operátor, který je definovaný jako $\Delta = \nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Řešení vlnové rovnice se obvykle hledá ve tvaru monochromatické rovinné vlny s frekvencí ω :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (9)$$

kde \vec{k} je vlnový vektor [31].

Vlastnosti pevných látek jsou významně ovlivněny permitivitou (dielektrickou funkcí), která je obecně funkcí frekvence a vlnového vektoru $\varepsilon(\omega, \vec{k})$. Permitivitu lze za použití materiálových rovnic definovat následovně:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (10)$$

kde ε_r značí relativní permitivitu, ε_0 permitivitu vakua a \vec{P} polarizaci. Dielektrická funkce může být zkoumána pomocí optické spektroskopie. Pomocí této metody ji však není možné stanovit přímo, ale je možné přímo určit intenzitu odraženého/prošlého záření $R(\omega)$, index lomu $n(\omega)$ či extinkční koeficient $\kappa(\omega)$ [31, 32].

Obecně světlo (elektromagnetické záření) může s pevnou látkou interagovat mnoha různými způsoby (např. viditelné světlo se může na krystalu odrazit, může jím projít nebo může být absorbováno). Různé interakce jsou typické pro různé spektrální oblasti. Studium interakce látky s elektromagnetickým zářením tak dalo vzniknout celé řadě experimentálních metod, jakožto i infračervené spektroskopii [32].

2.3.2 Princip infračervené spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IRS, Infrared spectroscopy) patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, která poskytuje informaci o složení vzorku. Je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek [33].

Princip metody spočívá v pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem, ve kterém dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a taktéž s hmotností jader, a mají tedy souvislost s molekulovou strukturou. Infračervená spektroskopie hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul nebo vlivu prostředí na studované molekuly a poskytuje kvantitativní i kvalitativní analýzu [33, 34].

Přestože je infračervená spektroskopie využívána při analýze makroskopických vzorků (pevných, kapalných i plynných), její podstatou je interakce mikročástic (molekul), tvořících tento makroskopický vzorek, s infračerveným zářením. Infračerveným zářením se rozumí elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů 12 500 až 20 cm^{-1} a vlnových délek 800 nm až 0,5 mm. Nejpoužívanější jednotkou v infračervené spektroskopii je vlnocet ($\tilde{\nu}$), který je svázán s vlnovou délkou (λ) vztahem $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Z praktických důvodů je infračervené záření děleno na tři oblasti:

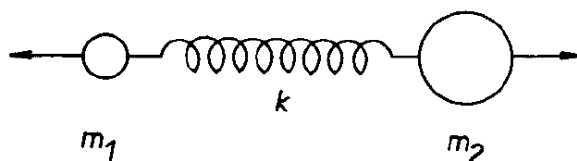
- Blízká infračervená oblast (Near Infrared, NIR), která navazuje na oblast viditelného záření: 12 500 – 4 000 cm^{-1} .
- Střední infračervená oblast (Middle Infrared, MIR): 4 000 – 400 cm^{-1} .
- Daleká infračervená oblast (Far Infrared, FIR): 400 – 20 cm^{-1} , za touto oblastí navazuje mikrovlnné záření [33].

2.3.3 Teoretické základy

Energie fotonů infračerveného záření (1 – 60 kJ/mol) nepostačuje pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke změně vibračního stavu (ke zvětšení amplitudy vibrace molekuly) či rotačního stavu molekuly (ke zrychlení rotace molekuly). Uvědomíme-li si, že molekuly jsou tvořeny atomy, které nejsou spojeny rigidními vazbami, ale tyto vazby vykazují určitou pružnost, máme před sebou systém atomů, které mohou různými způsoby vibrovat [35].

2.3.3.1 Vibrace molekul

Vibrační pohyb dvouatomové molekuly si lze představit na jednoduchém mechanickém modelu, ve kterém jsou dva hmotné body spojené pružinou (obr. 10). Když se pružina stáhne a vzápětí uvolní, hmotné body m_1 (atom A) a m_2 (atom B) vibrují, přičemž vykonávají harmonický pohyb [36].



Obr. 10: Mechanický model vibrace dvouatomové molekuly [36]

Síla F , která vrací atomy do rovnovážné polohy je dána vztahem:

$$F = -k \cdot (r_x - r_0) = -k \cdot x \quad (11)$$

kde k je silová konstanta vazby, x je výchylka atomů z rovnovážné polohy r_0 a r_x je vzdálenost atomů. Pro potenciální energii U tohoto systému platí:

$$U = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r_x - r_0)^2. \quad (12)$$

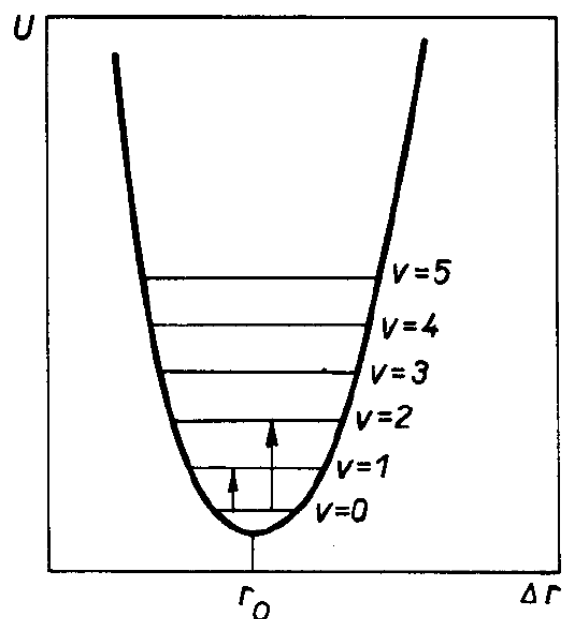
Závislost potenciální energie na změně mezijaderné vzdálenosti má tedy tvar symetrické paraboly (obr. 11), s minimem při rovnovážné vzdálenosti atomů r_0 . Tento model se nazývá lineární harmonický oscilátor a jeho vibrační frekvenci ν lze vyjádřit podle Hookova zákona:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13)$$

kde μ je redukovaná hmotnost vibrujících atomů o hmotnostech m_1 a m_2 :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (14)$$

Vibrační frekvence dvouatomové molekuly tedy závisí na síle poutající atomy, tj. na typu chemické vazby, a na druhu (hmotnosti) vibrujících atomů [37, 38].



Obr. 11: Potenciálová křivka dvouatomové molekuly s vyznačenými vibračními hladinami pro model lineárního harmonického oscilátoru [36]

Klasická mechanika sice poskytuje základní představu o frekvenci vibrujících atomů v molekule, avšak podle ní může oscilátor nabývat libovolných hodnot energií. Vibrující atomy však nabývají pouze určité, diskrétní hodnoty energií, odpovídající jednotlivým vibračním stavům. Proto je třeba na tento jednoduchý model aplikovat kvantovo-mechanický přístup. Pro energii vibračního pohybu platí:

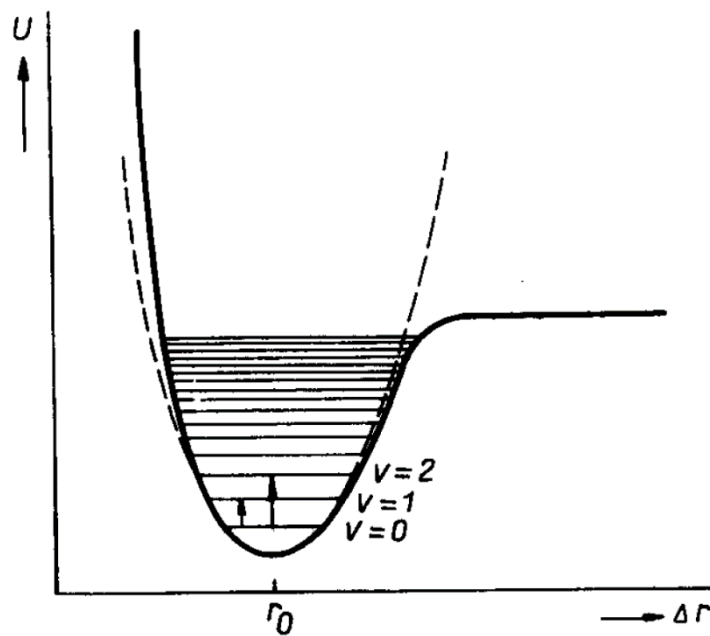
$$E_{vib} = h \cdot \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

kde E_{vib} je vibrační energie, h je Planckova konstanta, ν je frekvence vibrace kmitající molekuly a v je vibrační kvantové číslo, které může nabývat celočíselné hodnoty 0, 1, 2, ... Energie harmonického oscilátoru je tedy kvantovaná a může se měnit o určité diskrétní hodnoty. Vibrační hladiny v tomto modelu jsou ekvidistanční (obr. 11) [38].

Z kvantové mechaniky vyplývá pro vibrační přechody v harmonickém oscilátoru výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$, tzn. povolené jsou pouze přechody mezi sousedními vibračními hladinami. Dodáme-li molekule potřebnou energii ve formě elektromagnetického záření s energií rovnou rozdílu energetických hladin, dojde k přechodu mezi nimi. Frekvence absorbovaného záření se tedy musí rovnat frekvenci vibrace molekuly. Absorpcí energie se zvýší amplituda vibrací, frekvence však zůstává nezměněna [39].

Frekvence, které odpovídají přechodům mezi základním a prvním excitovaným vibračním stavem, se nazývají základní (fundamentální). Protože většina molekul je za normální teploty v tomto základním vibračním stavu (obsazení vyšších hladin stoupá podle Boltzmannova zákona s teplotou), jsou tyto přechody nejpravděpodobnější [34, 36].

Ve skutečnosti se ale reálné dvouatomové molekuly nechovají jako harmonické oscilátory a jejich potenciální křivka nemá přesně symetrický tvar, ale je nesymetrická. Nesymetrie je způsobena faktem, že energie při stlačení vazby vzrůstá podstatně rychleji než při jejím natažení. Proto bylo zavedeno přiblížení anharmonického oscilátoru, kdy vlivem nesymetrie potenciálu se se zvyšováním hodnoty vibračního kvantového čísla zmenšuje vzdálenost energetických hladin (obr. 12) [34].



Obr. 12: Potenciálová křivka dvouatomové molekuly pro model anharmonického oscilátoru [36]

U anharmonického oscilátoru přestává platit výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$ a v absorpčním spektru se objevují i přechody s $\Delta v > 1$ (např. změna kvantového čísla $0 \rightarrow 3$). Jsou to tzv. vyšší harmonické frekvence (overtony). Tyto frekvence jsou přibližně celočíselným násobkem fundamentální frekvence (ve skutečnosti jsou o něco menší, protože energetické hladiny se s růstem vibračního kvantového čísla zhušťují). Pravděpodobnost těchto přechodů je však daleko menší, a proto je menší také jejich intenzita pásů ve spektru [38].

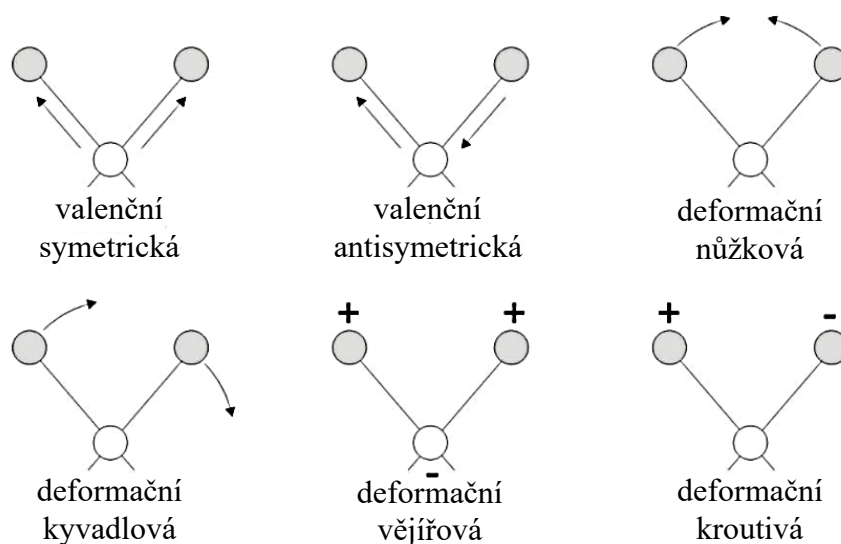
U víceatomových molekul je situace komplikovanější. Pomocí mechanického modelu lze víceatomovou molekulu popsat jako soustavu hmotných bodů (atomů), vázaných silami chemických vazeb. Vibrace víceatomové molekuly jsou složitou formou kmitavého pohybu, kterou lze popsat jako součet jednoduchých harmonických pohybů, tzv. normálních vibrací. Při normálních vibracích všechny atomy v molekule vibrují se stejnou frekvencí a ve stejné fázi (současně procházejí rovnovážnými polohami a současně dosahují maximální výchylky), ale s různými amplitudami. Každá normální vibrace molekuly je charakterizována určitou frekvencí, směrem a velikostí výchylky, přičemž těžiště soustavy atomů nevibruje [37, 38].

Počet normálních vibrací pro danou molekulu je daný počtem jejich vibračních stupňů volnosti. Molekula s N atomy, pohybující se v prostoru, má $3N$ stupňů volnosti a může konat pohyb translační a rotační, každý se třemi stupni volnosti, má tedy $3N - 6$ vibračních stupňů volnosti, tj. $3N - 6$ normálních vibrací. Výjimkou jsou lineární molekuly, které mají jen

dva rotační stupně volnosti (při rotaci kolem osy procházející spojnici atomů nedochází k přemístování molekuly v prostoru), takže na vibrační pohyb zbývá $3N - 5$ stupňů volnosti [34, 40].

2.3.3.2 Typy vibrací

Podle geometrických změn, které nastávají při vibracích molekul, můžeme rozdělit vibrace na valenční (stretching) a deformační (bending). Mění-li se při vibraci především délka vazby, jedná se o vibraci valenční, která je dále ještě klasifikována jako symetrická nebo antisymetrická. Dochází-li ke změně úhlů vazeb, hovoříme o vibraci deformační. Deformační vibrace dále dělíme na rovinné a mimorovinné. Podle pohybu, který daná vibrace připomíná, se rovinné vibrace rozdělují na nůžkové (scissoring) a kyvadlové (rocking) a mimorovinné vibrace na vějířové (wagging) a kroutivé (twisting). Všechny zmíněné typy vibračních pohybů jsou znázorněny na obr. 13 [36].



Obr. 13: Typy vibračních pohybů molekuly [36]

Frekvence valenčních vibrací jsou vždy vyšší než frekvence odpovídajících deformačních vibrací dané funkční skupiny, což souvisí se skutečností, že na natáhnutí vazby je třeba více energie než na její ohnutí [37].

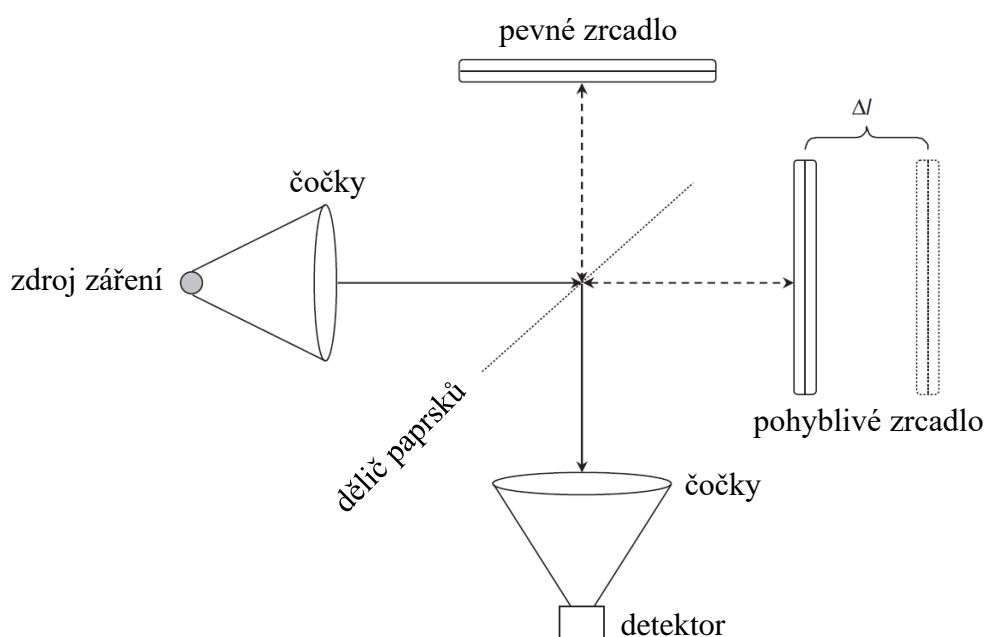
2.3.4 Instrumentace

Měření se provádí na infračervených spektrometrech, které se dělí na tři základní typy, a to na disperzní, nedisperzní a interferometrické. Disperzní a nedisperzní spektrometry se skládají ze zdroje infračerveného záření, držáku na vzorek, monochromátoru a detektoru. U disperzního spektrometru je zdrojem záření nejčastěji keramická tyčinka, na jejímž povrchu nebo v jejímž vnitřku je navinut odporový drát žhavený na teplotu 1 000 až 1 400 °C. Toto rozžhavené těleso emituje záření v oblasti infračerveného spektra. Záření prochází vzorkem a poté je přiváděno na vstupní štěrbinu monochromátoru. Pomocí monochromátoru dochází k rozkladu (disperzi) infračerveného záření na difrakční mřížce, která tvoří spolu se vstupní štěrbinou, výstupní štěrbinou a kolimačními zrcadly monochromátor. Otáčením difrakční mřížky je

záření vybraného vlnočtu (frekvence či energie) postupně přiváděno na detektor. Používají se zde dva druhy detektorů: termoelektrický a pyroelektrický. Termoelektrický detektor funguje na principu elektrického proudu, který vzniká v důsledku ohřevu spoje dvou různých kovů dopadajícím infračerveným zářením. U pyroelektrického detektoru dochází dopadem infračerveného záření ke změně vlastností dielektrika mezi dvěma elektrodami, tedy ke změně kapacity kondenzátoru [33, 35].

Nedisperzní spektrometr má v podstatě stejnou konstrukci jako disperzní typ, ale neobsahuje žádný disperzní prvek. Monochromaticnost je zajištěna již samotnou povahou zdrojů infračerveného záření. Jako zdrojů záření je zde využíváno vysoce monochromatických laserů (ať již plynových nebo pevnolátkových – laserových diod) [33].

V interferometrických spektrometrech (FTIR spektrometrech) bývá zdrojem záření, stejně jako v disperzním přístroji, keramická tyčinka, která při zahřátí emituje spojité záření v infračervené oblasti. Na rozdíl od disperzního přístroje pracuje tento typ spektrometru na principu interference světla – obsahuje interferometr. Nejčastějším typem interferometru je Michelsonův interferometr, jehož hlavními součástmi jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo (obr. 14). Záření ze zdroje dopadá pod úhlem 45° na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu a druhou odrazí směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou rovinných, vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků, podle aktuální polohy pohyblivého zrcadla, buď konstruktivně či destruktivně rekombinují – dochází k interferenci. Ke konstruktivní interferenci dochází tehdy, je-li dráhový rozdíl δ obou vracejících se paprsků na dělič celistvým násobkem vlnové délky procházejícího záření: $\delta = k \cdot \lambda$ (pro $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n$). Pokud není tato podmínka splněna, paprsky nejsou ve fázi a interferují destruktivně, což vede k redukci intenzity, která bude maximální pro dráhový rozdíl rovný polovině vlnové délky nebo jejím celým lichým násobkům: $\delta = (2k + 1) \cdot \lambda/2$ [41, 42].



Obr. 14: Schéma Michelsonova interferometru [39]

Jelikož je na vstupu polychromatické záření, je signál opouštějící interferometr a dopadající na detektor součtem všech konstruktivních a destruktivních interferencí při všech možných frekvencích. Každý zaznamenaný interferogram tak obsahuje veškeré spektrální informace. Opakovaným pohybem zrcadla jsou postupně zaznamenávány další interferogramy, z nichž je poté spočítán průměrný interferogram, který je matematickou metodou Fourierovy transformace převeden na klasický spektrální záznam [39, 40].

Pro identifikaci a určování chemické struktury materiálu má největší význam střední infračervená oblast. Pro tuto oblast se dnes již jiné, než FTIR spektrometry prakticky nevyrábí. Tyto spektrometry totiž vykazují celou řadu výhod, jako je vysoká světlost, velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, rychlost záznamu a možnost měřit v širokém vlnočtovém rozsahu. Dále je s nimi možné měřit i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám (tj. měření silně absorbujících vzorků), neboť na detektor dopadá vždy celý svazek záření [40, 41].

2.3.5 Infračervené spektrum a jeho interpretace

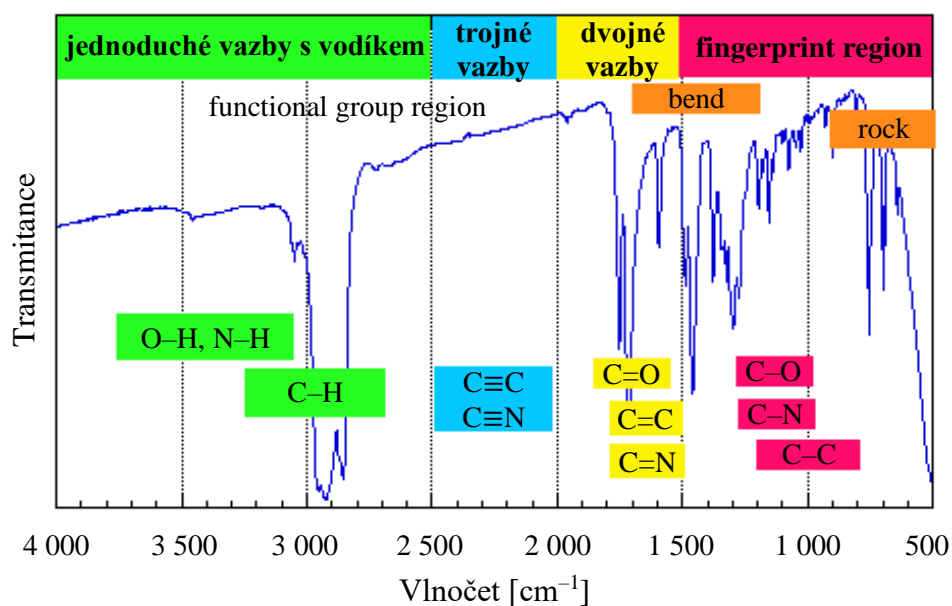
Výstupem z měření je infračervené spektrum látky, které představuje závislost propustnosti T (transmittance) nebo absorbance A na vlnočtu nebo vlnové délce. Pro absorpci (transmisi) záření platí Bouguer-Lambert-Beerův zákon:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (16)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (17)$$

kde I_0 je intenzita vstupujícího záření, I je intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím, ε je molární absorpční koeficient, c je koncentrace dané látky a l je tloušťka absorbujícího prostředí [40].

Infračervená spektra obsahují množství absorpčních pásů, které přísluší jednotlivým vazbám a skupinám atomů (obr. 15). Tyto oblasti absorpcí jsou obvykle charakterizovány polohou (vlnočtem) maxima a relativní intenzitou. Většina charakteristických vibrací vazeb a skupin molekul organických sloučenin se nachází ve střední infračervené oblasti ($4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$). Jelikož se vibrace mohou vzájemnou interakcí ovlivňovat, což platí zejména pro deformační a skupinové vibrace v oblasti $1\,500 - 400\text{ cm}^{-1}$, jsou výsledné absorpční pásy charakteristické pro jednotlivé molekuly. Tato oblast je obvykle využívána k identifikaci celé struktury molekuly a nazývá se oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Kromě této oblasti se ve spektru vyskytují také pásy náležící vibracím vazeb, které jsou velmi málo ovlivnitelné jinými vibracemi (oblast $4\,000 - 1\,500\text{ cm}^{-1}$). Tyto vibrace přísluší valenčním vibracím a používají se k identifikaci funkčních skupin v molekulách (functional group region) [33, 37].



Obr. 15: Ukázka infračerveného spektra (ze střední infračervené oblasti) se znázorněnými typickými hodnotami absorpce různých druhů vazeb a skupin atomů [43]

Pro identifikaci neznámé struktury jsou zapotřebí tabulky vlnočtů charakteristických vibrací. V tabulkách jsou pro každou funkční skupinu na základě empirické zkušenosti uvedeny intervaly vlnočtů, ve kterých se daná funkční skupina musí projevit absorpcí (např. tabulka 6 ve výsledkové části práce). Dále je tam také uvedena relativní intenzita příslušného absorpčního pásu. Šířka intervalu vlnočtů je závislá na ovlivnění vibrace dané funkční skupiny zbytkem molekuly. Některé skupiny jsou charakterizovány několika absorpčními pásy, jiné pásem jediným [35].

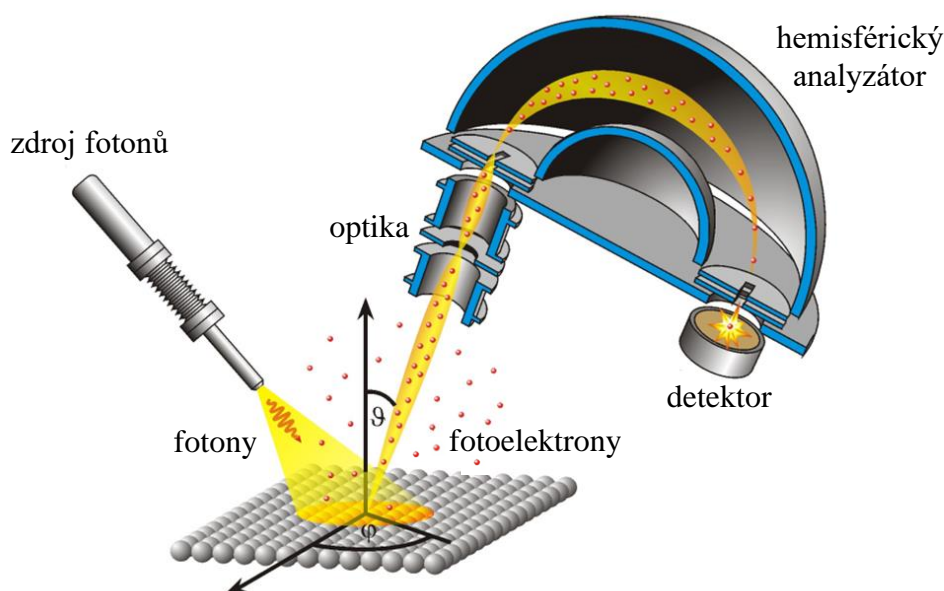
Má-li být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, které ji charakterizují, a měly by korespondovat i intenzity jednotlivým absorpčním pásům (v případě intenzit je nutné respektovat poměr intenzit, jejich absolutní hodnota je totiž závislá na zastoupení skupin v molekule). Naopak z nepřítomnosti pásů v určitých oblastech lze přítomnost některých funkčních skupin nebo vazeb vyloučit [35, 39].

Při diagnostice spekter je nejprve nutné zjistit typ základního skeletu (oblast 4 000 – 1 500 cm⁻¹) a teprve poté se pozornost zaměřuje na případné substituenty. Při důkazu jednotlivých skupin se postupuje od pásů při nejvyšších vlnočtech směrem k vlnočtům nižším. Neznámé analyzované látky je možné identifikovat také pomocí vyhledávacích programů a digitalizovaných knihoven infračervených spekter. V současné době se objevují také softwary, které umožňují simulovat spektrum organických molekul [33, 39].

2.4 Fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy – XPS, nebo také Electron spectroscopy for chemical analysis – ESCA) je jednou z nejrozšířenějších analytických metod povrchové analýzy a studia tenkých vrstev. Metoda poskytuje informaci o chemickém složení a elektronové struktuře povrchů pevných látek [44].

Při metodě XPS je studovaný vzorek ozařován měkkým rentgenovým zářením. Ke vzniku paprsků rentgenového záření dochází dopadem vysoce energetických elektronů, emitovaných obvykle z tepelného zdroje (např. elektricky vyhřívané wolframové vlákno), na materiál anody, přičemž bývají využívány dva druhy anod – hořčíková a hliníková. Hliníková anoda poskytuje fotony s energií 1 486,6 eV, hořčíková fotony s energií 1 253,6 eV. Fotony pronikají do hloubky několika mikrometrů pod povrch vzorku a v celé povrchové oblasti vzorku mohou být absorbovány atomy, které se zde nacházejí. Energie absorbovaného fotonu je předána vnitřnímu elektronu, který je následně z atomu emitován s kinetickou energií, která je rovna rozdílu energie fotonu a vazebné energie elektronu v atomu. Fotoelektrony uvolněné z povrchu vzorku (hloubka několika nm) jsou dále děleny v hemisférickém analyzátoru podle jejich kinetické energie a následně tyto elektrony dopadají na detektor, kde je určena hodnota jejich energie a jejich počet. V celém zařízení (obr. 16) musí být udržováno ultravysoké vakuum (okolo 10^{-8} Pa), aby bylo předejito kolizi fotoelektronů s molekulami plynu [44, 45].



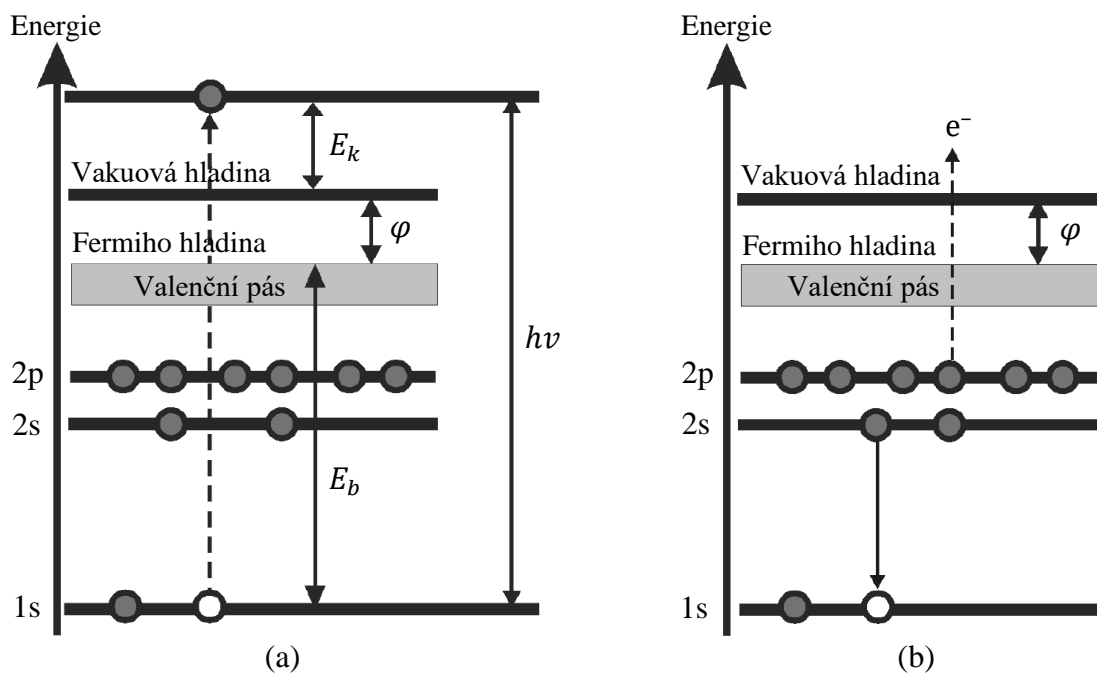
Obr. 16: Schéma fotoelektronového spektrometru [46]

Fotoelektronová spektroskopie tedy dává informace o vazebných energiích elektronů v atomech studovaného vzorku. Tyto vazebné energie však neměříme přímo, ale získáváme je výpočtem, který je založen na zjednodušeném modelu. Spektrometrem naměříme kinetickou energii fotoelektronů E_k emitovaných ze vzorku ozářeného zářením, jehož fotony mají energii $h\nu$. Pro fotoelektrický jev platí vztah:

$$E_b = h\nu - E_k - \varphi \quad (18)$$

kde E_b představuje vazebnou energii elektronu v látce, tedy energii potřebnou k uvolnění z vnitřního orbitalu na Fermiho hladinu. Člen φ představuje výstupní práci, což je energie potřebná k uvolnění elektronu z Fermiho hladiny na energetickou hladinu odpovídající vakuu, což je hladina, nad kterou není elektron vázán [44, 47].

Po uvolnění elektronu dojde v excitovaném atomu k přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na uvolněnou hladinu. Přebytková energie se vyzáří fluorescencí sekundárního rentgenového záření. Může také dojít k tzv. Augerově jevu, při němž energie uvolněná přechodem elektronů ve vnitřních slupkách poslouží k uvolnění elektronu z některé vnější slupky. Takto uvolněné elektrony se označují jako Augerovy elektrony. Může tedy docházet k emisi více elektronů – fotoelektronu a Augerových elektronů (obr. 17). Augerova deexcitace je pravděpodobnější u prvků s atomovým číslem nižším než 20, zatímco u těžších prvků převládá deexcitace vyzářením fotonu [48, 49].

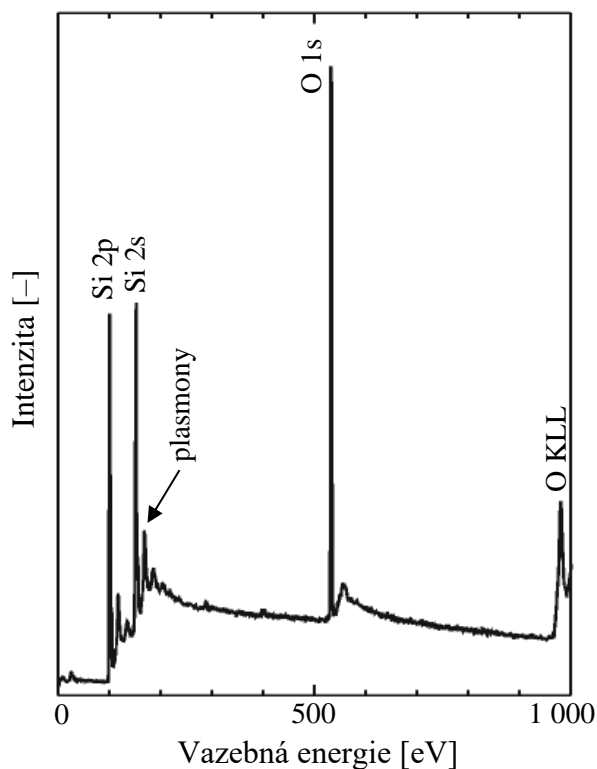


Obr. 17: Schéma – (a) fotoemise 1s elektronu z kovu, (b) deexcitace fotoemisí vzniklé díry Augerovým KL_1L_{23} ($1s2s2p$) přechodem vedoucí k emisi L_{23} elektronu [48]

Fotoemise z pevných látek bývá často doprovázena excitací dalších elektronů, které se řídí monopólovými výběrovými pravidly nebo excitacemi kolektivních oscilací vodivostních elektronů. Tyto oscilace mají frekvence charakteristické pro daný materiál, a proto se ve spektrech projevují separátními liniemi jako tzv. charakteristické plasmonové ztráty (obr. 18) [48].

Naměřené fotoelektronové spektrum je replikou obsazených elektronových stavů prvků přítomných ve vzorku, pro které platí $E_b < h\nu$. Spektrum poskytuje pro každý prvek sérii linií s charakteristickými hodnotami vazebných energií (viz obr. 18). Z polohy těchto fotoemisních linií můžeme usuzovat informace o kvalitativním chemickém složení vzorku. Intenzita linií je pak úměrná počtu atomů daného prvku ve vzorku, což je důležité pro kvantitativní analýzu. Z intenzit spektrálních linií změřených u planárních vzorků pro několik detekčních uhlů je možné také určit povrchový koncentrační gradient přítomných prvků nebo tloušťku vrstvy na povrchu vzorku. Při průchodu pevnou látkou totiž dochází k rozptylu fotoelektronů, a tím i ke změně intenzity v závislosti na tom, v jaké hloubce pod povrchem vzorku je fotoelektron daným atomem emitován [48, 50].

Další významnou vlastností, kterou lze pomocí XPS měřit, je různá vazebná energie vnitřních elektronů atomů, které nejsou vzájemně ekvivalentní. Měřitelné posuvy čar získáváme u atomů, které jsou vázány na atomy různých prvků, jsou v různém oxidačním stavu nebo mají různou, navzájem neekvivalentní polohu v krystalické mřížce. Tento jev označujeme jako chemický posuv. Chemický posuv umožňuje rozlišit různě vázané atomy téhož prvku a pokud se sledované atomy nacházejí v různých stavech, tak i poměrné zastoupení těchto atomů [44, 45].



Obr. 18: XPS spektrum krystalu Si s povrchovou vrstvou nativního oxidu [48]

Povrchová selektivita XPS je dána skutečností, že pouze elektrony generované v povrchové vrstvě o tloušťce srovnatelné s jejich střední volnou drahou λ ve studovaném materiálu mohou být emitovány bez ztráty energie. Elektrony z hlubších vrstev ztrácejí část své kinetické energie v důsledku neelastického rozptylu. Hodnota λ závisí na chemickém složení vzorku a pohybuje se řádově v nanometrech (obvykle 1 – 5 nm). Aby mohly tedy být elektrony detekovány, musí pocházet pouze z několika prvních atomových vrstev [47, 50].

2.5 Iontové techniky

2.5.1 Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu (RBS)

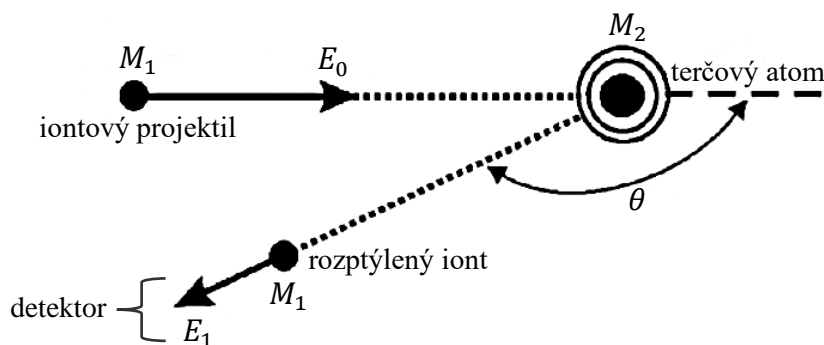
Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu (Rutherford back-scattering spectroscopy – RBS) je analytická technika sloužící ke stanovení prvkového složení a hloubkové struktury tenkých vrstev (do desítek μm). Metoda využívá pružného rozptylu energetických iontů na jádrech atomů [51].

Při RBS je vzorek vystaven energetickému svazku iontů (používají se lehké ionty, převážně ${}^4\text{He}^+$) o energii desetin až jednotek MeV. Část dopadajících iontů se rozptýlí na atomech obsažených v testovaném materiálu a jejich energie jsou následně analyzovány detektorem. Při pružném rozptylu předává částice část své energie atomu vzorku, přičemž celková energie soustavy zůstává zachována. Množství předané energie závisí na hmotnostech dopadající částice a terčového atomu a na úhlu rozptylu. Z energie rozptýlených částic tak lze stanovit hmotnost jádra terčového atomu (prvku). Pokud k odrazu nedojde na povrchu vzorku, dochází k dalším ztrátám energie při míjení jednotlivých atomů. Tím je dána informace o poloze rozptylujících atomů. Rozdělit tyto dvě informace skryté v energetickém spektru odražených částic je úkolem vyhodnocovacích programů. RBS spektrum je tak vlastně superpozicí informací o hloubkových profilech všech přítomných prvků. Iontový projektil se odráží od těžších jader s větší energií, přičemž energetický rozdíl se pro sousední prvky s rostoucí hmotou snižuje. Účinný průřez je úměrný druhé mocnině atomového čísla a množství odražených iontů tak odpovídá počtu atomů. Je tedy možné určit i koncentrační hloubkový profil prvků [52, 53].

Metoda RBS je založena na kinematice binární srážky – při pružném rozptylu iontu, dopadajícího s energií E_0 na terčový atom (obr. 19), je výsledná energie rozptýleného iontu E_1 úměrná počáteční energii E_0 a závisí pouze na úhlu rozptylu θ , na hmotnosti iontového projektilu M_1 a na hmotnosti terčového atomu M_2 :

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (19)$$

kde K je tzv. kinematický faktor. Při dané geometrii srážky tak můžeme z poměru energií E_1/E_0 a hmotnosti rozptýleného iontu M_1 určit hmotnost M_2 terčového atomu [51, 53].



Obr. 19: Princip techniky RBS [53]

Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí $10^{11} - 10^{15}$ atomů/cm² s hloubkovým rozlišením ~ 10 nm. Metoda není vhodná pro detekci velmi lehkých prvků (vodík), neboť pokud je hmotnost dopadajících částic větší oproti terčovým atomům, nenastává pružný rozptyl [51, 53].

2.5.2 Detekce elasticky vyražených atomů (ERDA)

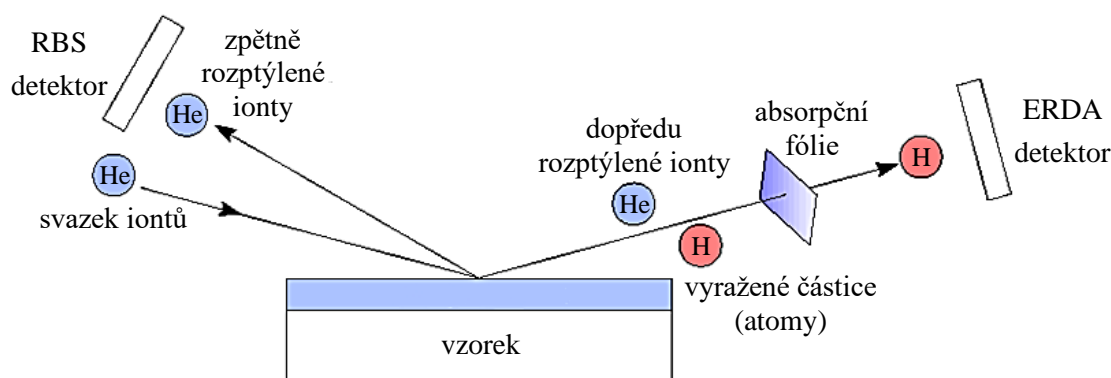
Detekce elasticky vyražených atomů (Elastic recoil detection analysis – ERDA) je doplňkovou technikou k metodě RBS. Analýza lehkých prvků pomocí RBS je totiž obtížná, a proto se pro detekci velmi lehkých jader (vodík) využívá metody ERDA. Metoda je založena na detekci a energetické analýze atomů vyražených z analyzované látky těžšími dopadajícími ionty [53].

U metody ERDA dopadá na vzorek svazek urychlených iontů (např. He^+ o energii několika MeV), kdy při jejich elastickém rozptylu dochází k vyražení lehčích atomů vodíku z testovaného materiálu. Tyto vyražené atomy poté mohou být registrovány a energeticky analyzovány detektorem. Atomy vyražené z vrstev pod povrchem vzorku jsou na detektoru registrovány se sníženou energií. Z tvaru energetického spektra vyražených atomů tak lze podobným způsobem jako u metody RBS zjistit hloubkový koncentrační profil vodíku. Pro potlačení vysokého pozadí způsobeného rozptýlenými He^+ ionty je před detektor umístována tenká fólie (např. mylarová fólie o tloušťce několika μm), kde jsou nežádoucí He^+ ionty absorbovány. Při využití těžších projektilů a metody time-of-flight lze pomocí ERDA analyzovat i prvky těžší než vodík [51, 53, 54].

Stejně jako u RBS může být vyjádřen kinematický faktor K_R vztahující se k energii iontového projektilu a vyraženého atomu:

$$\frac{E_2}{E_1} = K_R = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad (20)$$

kdy při srážce iontového projektilu o hmotnosti M_1 a energii E_1 s cílovým atomem o hmotnosti M_2 , odevzdá projektil energii E_2 , která způsobí vyražení atomu pod úhlem θ [51].



Obr. 20: Schéma typického uspořádání RBS a ERDA [55]

Rozdíl mezi metodami RBS a ERDA je tedy v geometrii srážky, kdy u metody ERDA jsou detekovány lehčí částice vyražené v dopředném směru těžším projektilem, k jehož zadržení je používána vhodná fólie (obr. 20). U obou metod jsou využívány vysoce energetické ionty (s několika MeV), které jsou získávány v urychlovačích (obvykle se používá urychlovač typu Van der Graff) a měření probíhá ve vysokém vakuu (typicky $10^{-4} - 10^{-5}$ Pa) [51, 56].

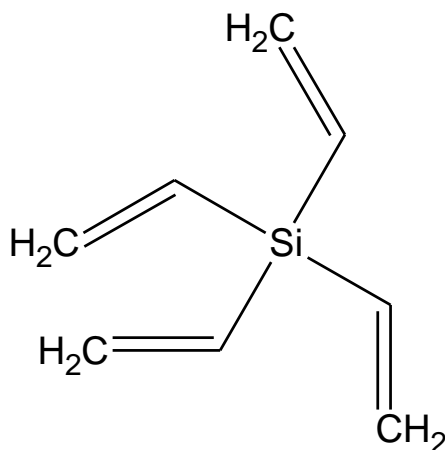
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a plyny

Jako prekurzor pro syntézu tenkých vrstev pomocí PECVD byl použit tetravinylsilan (TVS) s molekulovým vzorcem $C_8H_{12}Si$ od firmy Sigma-Aldrich. Základní vlastnosti tetravinylsilanu jsou shrnuty v tabulce 2. Struktura prekurzoru obsahuje vinylovou skupinu, což lze vidět na obr. 21. Prekurzor je v aparatuře umístěn ve skleněné baňce, která se nachází v termostatu PT31 (od firmy A. Krüss Optronik GmbH). Termostat udržuje prekurzor v kapalném stavu, a to pomocí chladicího média (vody). Voda je chlazená Peltierovým článkem, čímž je lázeň v termostatu, a tedy i prekurzor udržován na teplotě $(15,0 \pm 0,1)^\circ C$ a je tak zabráněno kondenzaci prekurzoru v přívodu do depoziční komory a v samotné depoziční komoře. Během samotné depozice tenkých vrstev vstupuje tetravinylsilan do reaktoru v plynném skupenství – jsou tedy využívány páry prekurzoru.

Tabulka 2: Základní vlastnosti prekurzoru

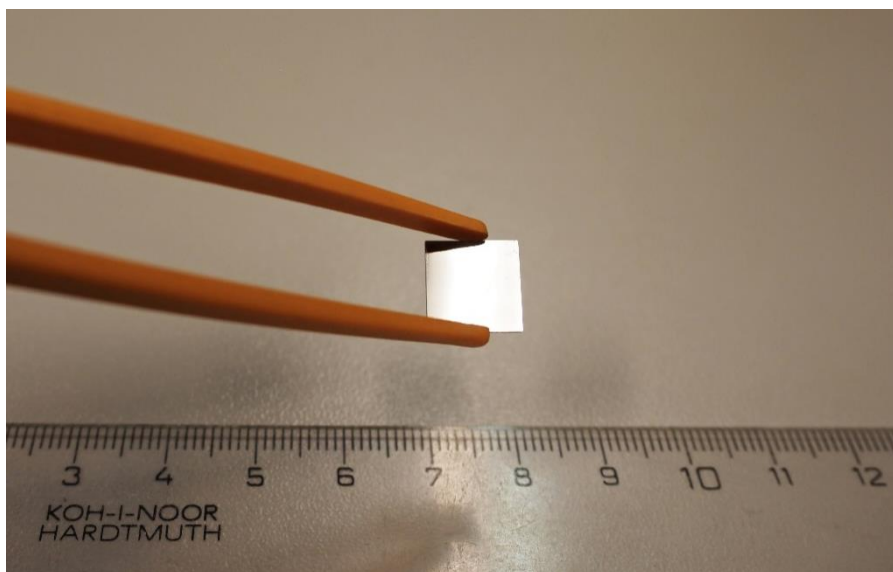
Název	Tetravinylsilan
Zkratka	TVS
Čistota	97 %
Molekulová hmotnost	136,27 g/mol
Hustota	0,8 g/cm ³ (25 °C)
Teplota varu	130 – 131 °C
Index lomu	1,461



Obr. 21: Molekula tetravinylsilanu

Jako pracovní plyny při depozici tenkých vrstev byly využity argon a kyslík. Oba pracovní plyny jsou dodávány firmou Linde Gas. První z plynů, argon, se vyznačuje čistotou 99,999 % (nese označení 5.0). Tento plyn byl použit k proplachování aparatury (slouží jako čistící médium křemíkových substrátů a reaktoru) a jako ochranná atmosféra při vyhasínání volných radikálů po depozici vrstev. Argon hraje důležitou úlohu i jako směsný plyn, neboť byl během depozice vrstev použit pro směs s TVS. Druhý používaný plyn, kyslík, má čistotu 99,995 % (nese označení 4.5). Kyslík byl využit pouze jako směsný plyn s TVS při depozici.

Tenké vrstvy byly deponovány na plošné substráty. Používaným substrátem pro plazmochemickou depozici byl oboustranně leštěný, infračervenému spektru světla propustný, křemík o rozměrech $10 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ (obr. 22) od firmy ON Semiconductor Czech Republic. Substráty byly před samotnou depozicí očištěny, a to pomocí ultrazvuku v roztoku etanolu (96 %, firma Lach-Ner) po dobu 15 minut a poté v destilované vodě po dobu dalších 15 minut. Po vyčištění se nechaly křemíkové substráty oschnout na Petriho misce. Očištěné a suché substráty byly následně uschovány v plastových krabičkách v exsikátoru s konstantní vlhkostí (10 %).



Obr. 22: Křemíkový substrát

3.2 Příprava vrstev technologií PECVD

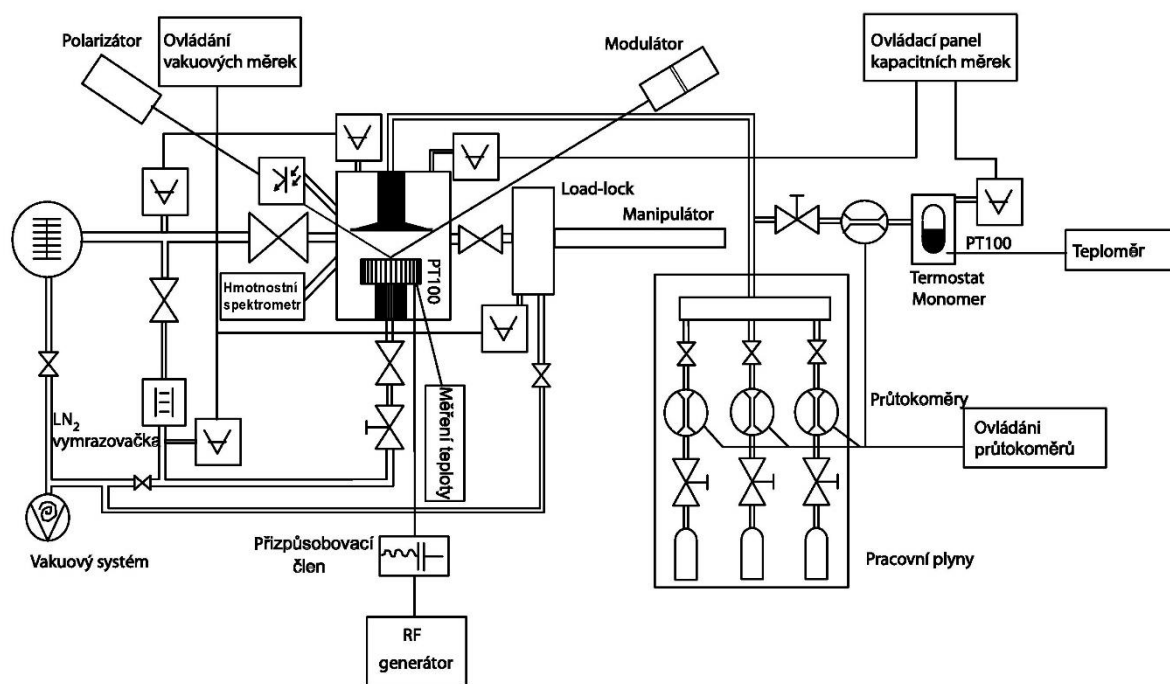
Pro přípravu tenkých vrstev na plošných substrátech metodou PECVD byla využívána depoziční aparatura s označením A3.

3.2.1 Depoziční aparatura

Depoziční aparatura A3 je vakuový systém dosahující mezních tlaků v řádu 10^{-6} Pa, který je konstruován pro plazmochemické depozice s kapacitně vázaným plazmatem. Většina aparatury je vyrobená z nerezové oceli (AISI 304, 321) dodané firmou Vakuum Praha. Veškeré spoje mezi jednotlivými součástmi aparatury jsou utěsněny pomocí vakuových měděných těsnění nebo vakuových „O-kroužků“ z Vitonu (fluorovaného kaučuku).

K čerpání vysokého vakua slouží soustava vývěv. První se v čerpacím systému nachází suchá vakuová pumpa typu „Scroll“ (TriScroll 300, firma Varian), která vytváří primární vakuum (fore vacuum). Pomocí této pumpy lze dosáhnout tlaků v řádu jednotek Pa. Za šnekovou vývěvou je připojena turbomolekulární vývěva (TMU 261P, firma Pfeiffer Vacuum), která se stará o čerpání prostoru reaktoru na vysoké vakuum. Tato turbomolekulární vývěva nemůže mít na svém vstupu ani výstupu tlak vyšší než 100 Pa, proto před ní musí být zařazena jiná vývěva (zde TriScroll 300), starající se o primární vakuum.

Schéma veškerých součástí aparatury A3 je zobrazeno na obr. 23. Uprostřed se nachází hlavní část aparatury, kterou je reakční komora ve tvaru válce o průměru 25 cm. Na levé straně od reakční komory je na schématu zakreslen vakuový čerpací systém s turbomolekulární a scroll vývěvou, a také je zde tzv. vymrazovačka, která pracuje s kapalným dusíkem (LN₂) a v případě potřeby slouží jako kryogenní vývěva pro zkvalitnění úrovně vakua. Pod reakční komorou je znázorněn generátor energie pro plazmatický výboj a s ním i přizpůsobovací člen. Vpravo od komory se nachází ventilem oddělená boční vakuová komora nazývaná „load-lock“, která slouží k dočasnému uskladnění čistých a také už nadeponovaných substrátů. Součástí této vakuové komory je magnetický manipulátor. Napravo od manipulátoru jsou zakresleny zásobníky pracovních plynů, prekursoru a termostat. Depoziční aparatura je také vybavena hmotnostním spektrometrem (Process Gas Analyser HPR-30, od firmy Hiden Analytical) pro monitorování plazmatických produktů a fázově modulovanou spektroskopickou elipsometrií (UVISEL, od firmy HORIBA Scientific) pro stanovení tloušťky nadeponované vrstvy a jejích optických vlastností.



Obr. 23: Schéma aparatury A3

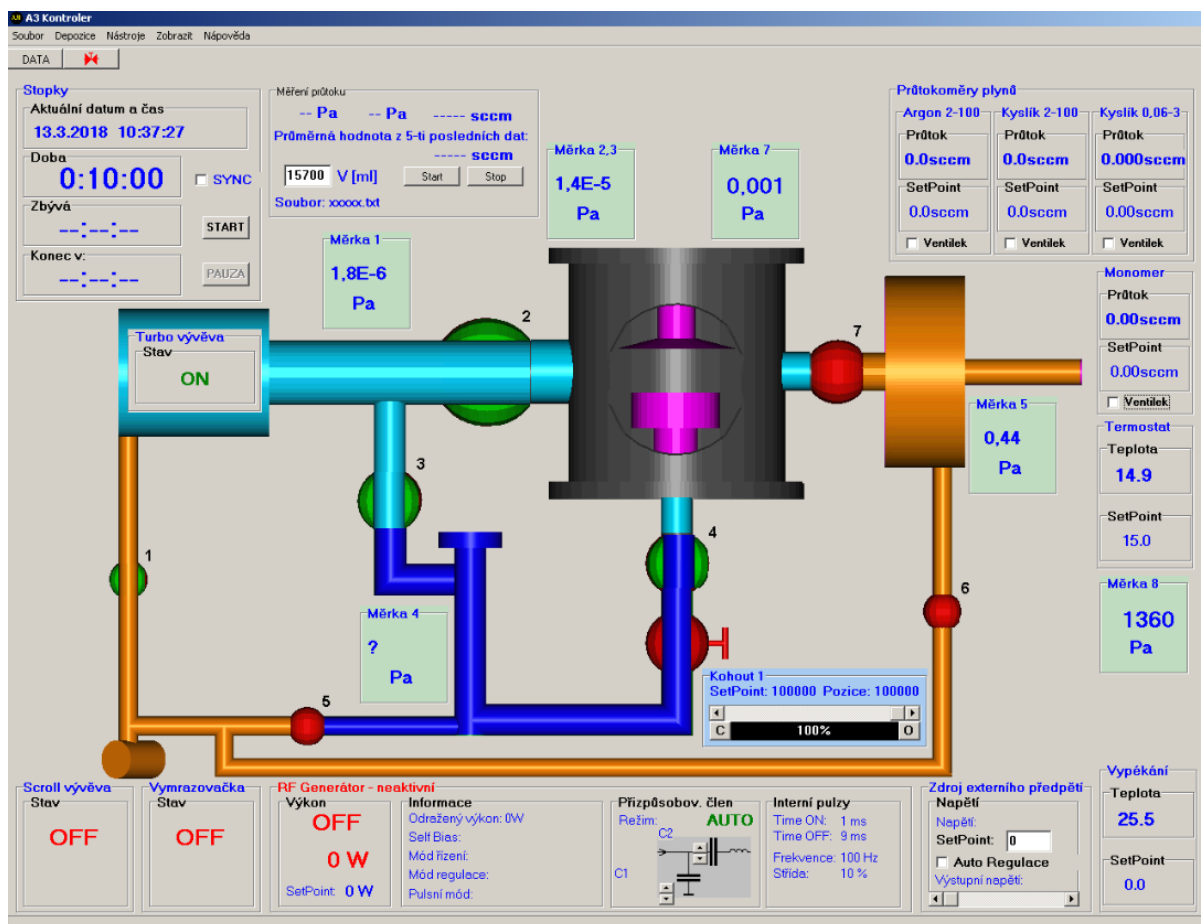
Nejdůležitější částí celé plazmochemické aparatury je cylindrická komora reaktoru. Uvnitř komory se nacházejí dvě, vůči sobě paralelně umístěné elektrody, které jsou vyrobeny z vysoce kvalitní mědi OFHC (Oxygen Free High Conductivity) a mají průměr 114 mm. Vzdálenost mezi elektrodami je 50 mm. Vrchní elektroda je uzemněná a plní funkci takzvané sprchy – přivádí do reaktoru pracovní plyny a prekursor. Spodní otočná elektroda je pracovní, je na ni přiváděn radiofrekvenční výkon (13,56 MHz) a je možné ji osadit až šesti plošnými vzorky pro současnou depozici. Aby bylo možné vzorky křemíkových substrátů přemísťovat po celé aparatuře, jsou tyto vzorky upevněny v tzv. lodičkách (obr. 24), které jsou také vyrobeny z OFHC mědi. Lodičky se vzorky jsou do pracovní elektrody zasouvány pomocí magnetického manipulátoru, a to z oddělovací komory (load-locku). Důvodem ponechávání

lodiček se vzorky v load-locku je desorpce adsorbovaných plynů z atmosféry na povrchu substrátu a lodičky. Nad spodní elektrodou se pak nachází otočná clona, kterou je možné zclonit všech šest lodiček se vzorky. Výška clony nad elektrodou je nastavitelná a použití clony umožňuje ustálení podmínek plazmatu, aniž by došlo k depozici vrstvy na substrát. Teprve po odclonění jsou vzorky vystaveny ustálenému výboji a začíná tak depozice tenkých vrstev na substráty.



Obr. 24: Držák na upevnění plošných substrátů (tzv. lodička)

Celý depoziční systém je možné ovládat dvojím způsobem. Jednak manuálně (což je ale velmi nepraktické), a jednak pomocí ovládacího programu „A3 Kontroler“ (obr. 25).



Obr. 25: Program na ovládání depoziční aparatury (A3 Kontroler)

Program A3 Kontroler umožňuje ovládat jednotlivé prvky depoziční aparatury pomocí počítače. Programem lze řídit průtoky pracovních plynů či prekurzoru, výkon přiváděný na elektrody a přepínání mezi kontinuálním a pulzním režimem výkonu, otevírání a zavírání ventilů (případně jejich škrcení) a zároveň umožňuje sledovat všechny procesní tlaky v jednotlivých částech aparatury během depozice.

3.2.2 Depoziční podmínky

Syntetizované tenké vrstvy vykazují rozdílné chemické složení, když plazmochemická depozice probíhá za různých depozičních podmínek, jako je proud prekurzoru nebo pracovních plynů, výkon generátoru nebo tlak v reakční komoře, a to i v případě, že pro syntézu byly použity stejné výchozí molekuly.

Dávkování veškerých plynů (prekurzor, argon a kyslík) je možné v depoziční aparatuře řídit digitálními průtokoměry od firmy Bronkhorst, které měří hmotnostní průtok plynů pomocí tepelné kapacity plynu a regulují průtok elektromagnetickým ventilem. Nastavení průtoků všech plynů lze ovládat programem A3 Kontroler. U argonu je možné průtoky libovolně měnit v rozsahu 2 – 100 sccm (standardní kubický centimetr za minutu), u kyslíku v rozsahu 0,06 – 100 sccm. Průtok prekurzoru lze řídit v rozmezí 0,2 – 10 sccm.

Plazmatický výboj je v aparatuře A3 vytvářen pomocí generátoru Cesar typu 1310, od firmy Dressler Advanced Energy. Tento typ generátoru je schopný dodávat do systému výkon 0,1 – 1 000 W, s frekvencí 13,56 Hz, při zátěži 50 Ω . Ovládání generátoru je možné řídit, stejně jako průtok plynů, programem A3 Kontroler. Díky tomuto ovládacímu programu lze plynule měnit výkon dodávaný do výboje plazmatu a přepínat mezi kontinuálním a pulzním režimem. Pulzy (0,01 – 990 ms) jsou generovány interně časovačem generátoru a je možné je měnit v širokém rozmezí frekvencí (1 – 30 kHz) a stříd (1 – 99 %).

Tlak v reakční aparatuře je měřen pomocí měrek tlaku, kterých se v systému nachází celkem osm. Jejich rozmístění lze vidět na ovládacím panelu programu A3 Kontroler (obr. 25). Na ovládacím panelu není vyznačena pouze měrka číslo 6, která měří tlak ve větvi hmotnostního spektrometru a přesné umístění měrky číslo 8, která měří tenzi nasycených par prekurzoru v zásobníku s termostatem. Jelikož je v reaktoru dosahováno vysokého vakua, je třeba měřit tlak ve velkém rozsahu. V systému jsou tedy použity měrky různých typů a různých měřících rozsahů. Měrka číslo 2 (typ TPR 261) má měřící rozsah $5 \times 10^{-2} - 10^5$ Pa a jedná se o Piraniho měrku, která pracuje na principu tepelné vodivosti plynu. Měrka číslo 6 (typ IKR 261) má měřící rozsah $2 \times 10^{-7} - 1$ Pa a jedná se o měrku se studenou katodou (Cold cathode gauge – tzv. Penning). Tato měrka měří koncentraci plynu (a tedy i tlak) pomocí ionizace molekul plynu. Měrky číslo 1, 3, 4 a 5 jsou typu PKR 251 s měřícím rozsahem $5 \times 10^{-7} - 10^5$ Pa a jedná se o měrky, které v sobě kombinují jak Piraniho, tak Penningovu měrku. Tento druh měrek měří tlak buď pomocí tepelné vodivosti anebo pomocí ionizace plynu – způsob měření je automaticky přepínán v závislosti na tlaku. Všechny tyto měrky jsou dodávány firmou Pfeiffer Vacuum. Ani u jedné z měrek však není měření tlaku absolutní a každá měrka tedy musí být kalibrována pro konkrétní druh plynu, který má být měřen. V systému jsou proto nainstalovány také měrky číslo 7 a 8 od firmy Leybold Vacuum, které

měří tlak absolutně. Tyto měrky jsou typu CTR 90 a CTR 91 a mají měřicí rozsah $1 \times 10^{-1} - 10^3$ Pa. Jedná se o měrky kapacitní, kdy tlak plynu deformuje membránu a tím mění kapacitu kondenzátoru. Protože je kapacita funkcí tlaku, mohou být měrky použity pro libovolný plyn.

3.3 Chemická analýza vrstev

Ke zjištění chemické struktury připravených tenkých vrstev, a závislosti této struktury na depozičních podmínkách a vstupních prekurzorech, byly využity čtyři metody – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, fotoelektronová spektroskopie, Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu a detekce elasticky vyražených atomů.

3.3.1 Infračervená spektroskopie

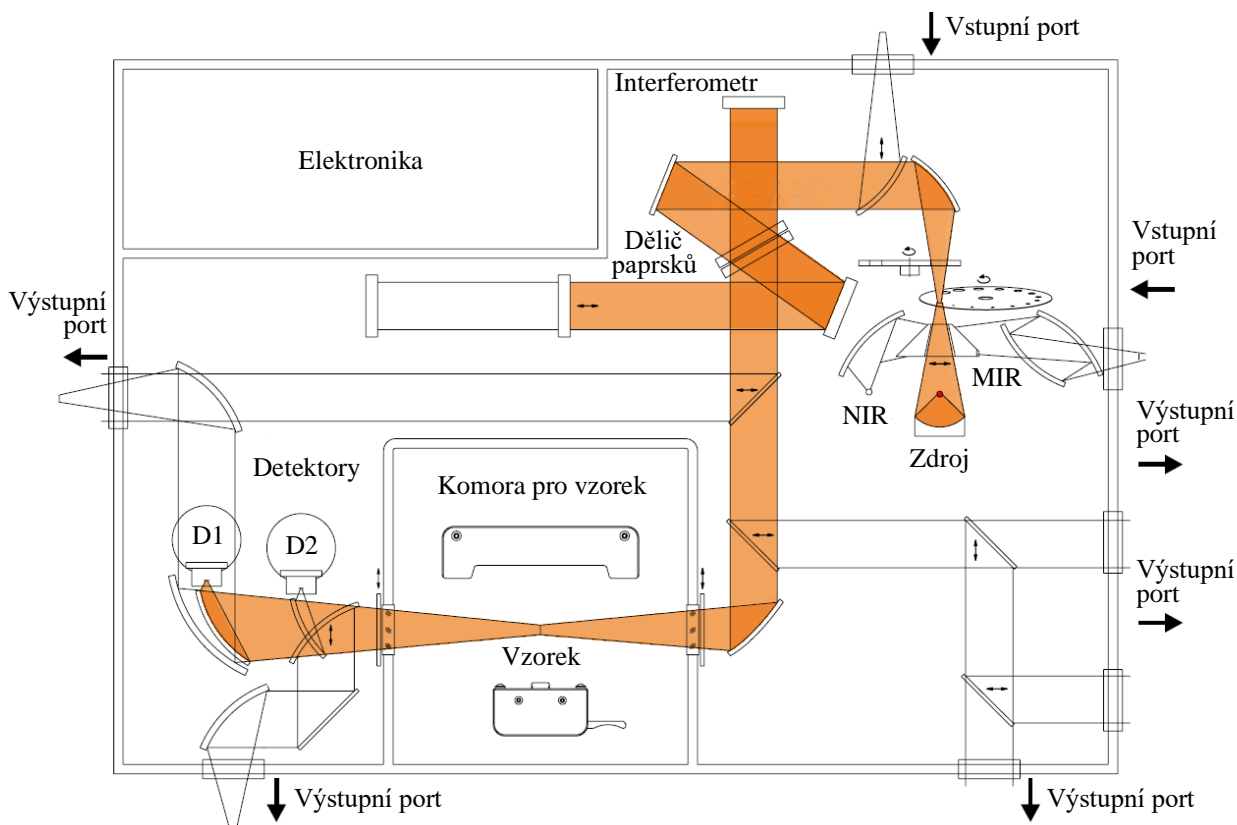
Měření infračervených spekter probíhalo na fakultním spektrometru s Fourierovou transformací VERTEX 80v od firmy Bruker.

3.3.1.1 Instrumentace a technika měření

Vertex 80v je plně digitální, vakuový FTIR spektrometr s interferometrem UltraScan™, který poskytuje vysoké spektrální rozlišení (při standardní konfiguraci zařízení je dosahováno rozlišení $0,2 \text{ cm}^{-1}$). Zařízení umožňuje měření v blízké, střední i daleké infračervené oblasti až po viditelnou a ultrafialovou oblast. Pokrytí konkrétního spektrálního rozsahu záleží na zvolených optických komponentách [57]. Pro měření nadeponovaných tenkých vrstev byly využity komponenty pro střední infračervenou oblast ($4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Všechna měření byla provedena v transmisním módu, se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} a počtem 256 skenů.

Spektrometr Vertex 80v disponuje separovanou komorou pro vzorek a komorou pro optické komponenty. Komora pro vzorek je od zbytku zařízení oddělena pneumatickými ventily, což umožňuje vkládání a vyjímání vzorku, aniž by byla zavzdušněna část s optickými komponentami (je tak zabráněno kontaminaci těchto optických částí). V zařízení je také k dispozici pět výstupních a dva vstupní porty.

Schéma vnitřního uspořádání a principu měření FTIR spektrometrem Vertex 80v je znázorněno na obr. 26. Infračervené světlo je emitováno ze zdroje, odkud je pomocí parabolického zrcadla a filtrů namířeno do interferometru (v přístroji Vertex 80v je nainstalován Michelsonův interferometr). V interferometru jsou světelné paprsky modulovány, a to pomocí soustavy polopropustných a nepropustných zrcadel. Takto modulovaný infračervený paprsek je poté fokusován přímo na vzorek, skrz který infračervené světlo prochází až na detektor. Detektory se v zařízení nacházejí dva: RT-DLaTGS (RT – room temperature) s rozsahem $4\,000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ a kapalným dusíkem chlazený LN-MCT (LN – liquid nitrogen) s rozsahem $4\,000 - 460 \text{ cm}^{-1}$. Interferogram naměřený detektorem je následně softwarově zpracován a pomocí Fourierovy transformace je získáno výsledné infračervené spektrum.



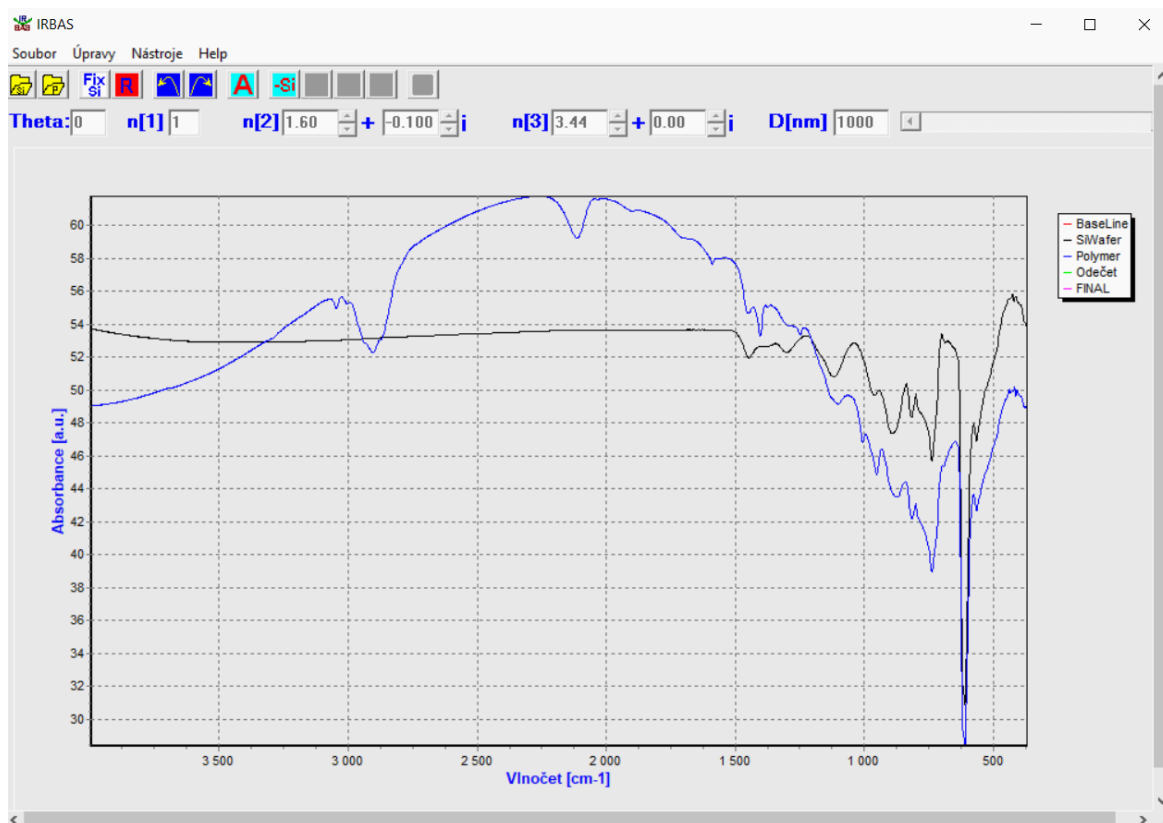
Obr. 26: Schématické znázornění vnitřního uspořádání a principu měření FTIR spektrem Vertex 80v [57]

Všechny funkce spektrometru VERTEX 80v byly ovládány pomocí obslužného softwaru OPUS (verze 7.0), který je nainstalovaný na přídruženém počítači, umístěném vedle spektrometru. Protože spektrometr pracuje jako jednopaprskový, je nutné nejdříve provést tzv. měření naprázdno neboli měření pozadí (tedy měření bez vloženého vzorku). Následně je provedeno měření se zkoumaným vzorkem (infračervené záření prochází skrz vzorek). Teprve poměr intenzit těchto spekter vede k získání spektra měřeného materiálu.

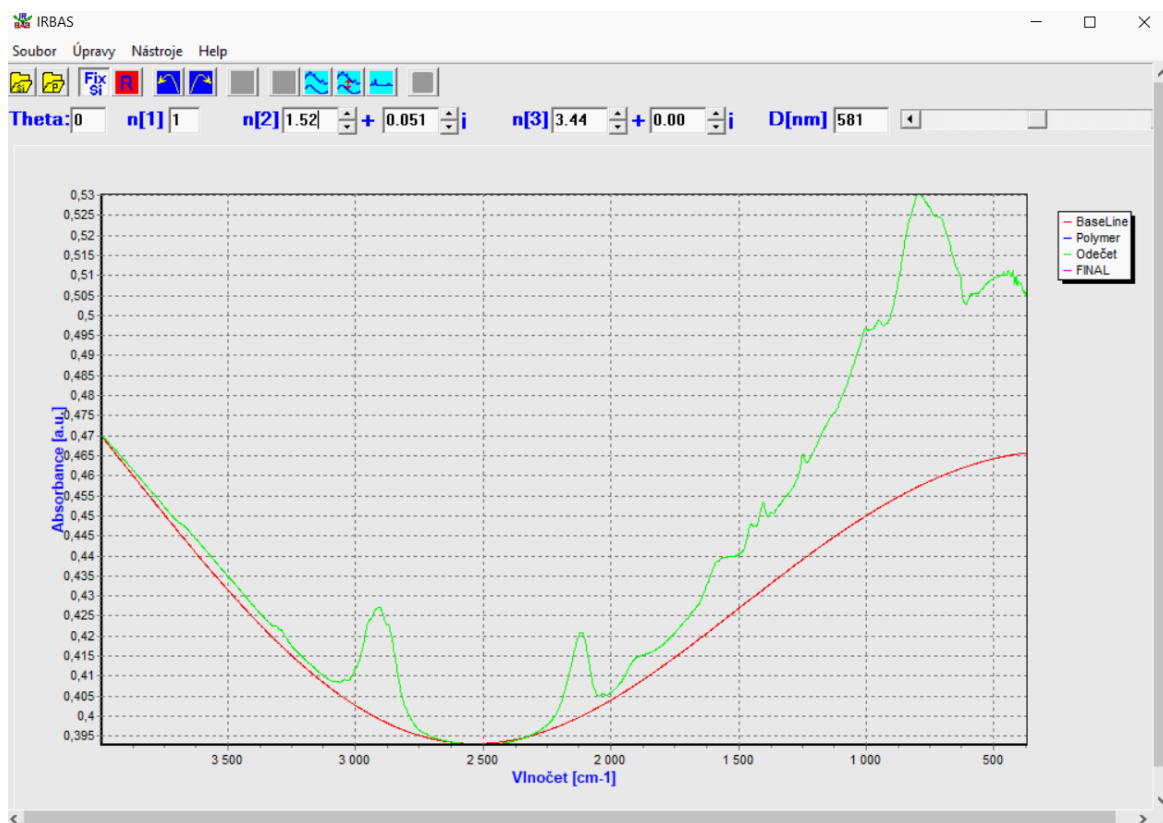
Aby bylo možné stanovit chemickou strukturu nadeponovaných tenkých vrstev, byla získaná data z FTIR spektrometru ještě dále zpracována. Používaný křemíkový substrát je totiž sice infračervenému spektru světla propustný, ale i tak má určitou absorpenci a naměřená spektra jsou tak tímto substrátem ovlivněna. Aby byl tento nežádoucí jev odstraněn, bylo od výsledného naměřeného spektra odečteno spektrum samotného křemíkového substrátu. Kromě absorpence křemíkové podložky je nutné ze spektra odstranit také nežádoucí interferenční jev. K eliminaci obou těchto nežádoucích jevů byl využit program IRBAS 2a.

3.3.1.2 Zpracování spekter

Program IRBAS 2a (Infra-Red BASeline) slouží k poloautomatické úpravě FTIR spekter. Účelem programu je odečíst spektra samotného křemíkového substrátu od naměřeného spektra tenké vrstvy se substrátem (obr. 27) a výpočet absorpence připravených vrstev s ohledem na interferenční efekt. Na základě tloušťky vrstvy a optických vlastností materiálů vrstvy, podložky a prostředí (vakua) je stanovena interferenční křivka použita jako baseline.



Obr. 27: Prostředí programu IRBAS 2a – odečet spektra křemíkového substrátu (černá křivka) od výsledného naměřeného spektra tenké vrstvy se substrátem (modrá křivka)



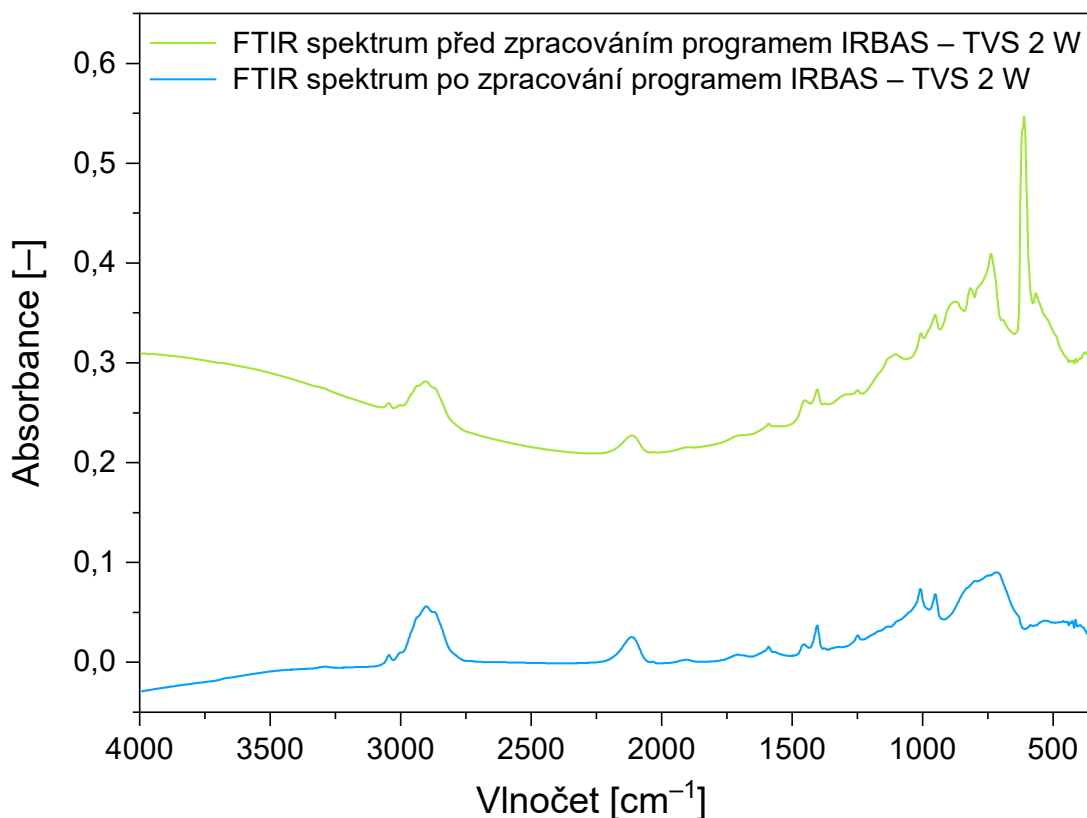
Obr. 28: Prostředí programu IRBAS 2a – naměřené spektrum tenké vrstvy po odečtení absorbance křemíkového substrátu (zelená křivka) a vypočtená baseline (červená křivka)

Vypočtená baseline byla ručně doladěna tak, aby odpovídala experimentálně zjištěné interferenci (obr. 28) a od naměřeného spektra byla poté odpočtena (kvůli potlačení interferenčního jevu). Následně bylo spektrum normalizováno na zvolenou tloušťku vrstvy (700 nm) a to podle rovnice:

$$A_{norm} = \frac{A_{spec}}{d_b} \cdot 700 \quad (21)$$

kde A_{norm} je absorpance normalizovaného spektra, A_{spec} je absorpance spektra před normalizací a d_b je tloušťka vrstvy v nanometrech.

Srovnání spekter před a po zpracování programem IRBAS 2a je znázorněno na obr. 29. Zelená křivka na obrázku znázorňuje FTIR spektrum tenké vrstvy připravené ze samotného prekurzoru TVS (efektivní výkon 2 W, pulzní režim výboje, tloušťka vrstvy 707 nm), změřené FTIR spektrometrem VERTEX 80v bez dalších úprav. Modrá křivka na obrázku znázorňuje FTIR spektrum totožné tenké vrstvy, avšak po úpravách v programu IRBAS 2a, kde došlo k odečtení spektra křemíkového substrátu, výpočtu a odpočtu baseline a normalizaci tloušťky vrstvy na 700 nm.



Obr. 29: Srovnání FTIR spekter tenké vrstvy před a po použití programu IRBAS 2a

Získaná FTIR spektra z programu IRBAS 2a byla následně ještě upravena v programu OriginPro (verze 9.0) vzhledem k nulové absorpaci, a to z důvodu, aby bylo možné navzájem porovnávat jednotlivá spektra vrstev, které byly připraveny za různých depozičních podmínek a z různých vstupních prekurzorů (viz FTIR spektra ve výsledkové části práce).

3.3.2 Fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Měření XPS spekter syntetizovaných nanovrstev probíhalo na fotoelektronovém spektrometru s ultravysokým vakuem AXIS-Supra (firma Kratos Analytical), umístěném na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky v Praze (FZÚ AV ČR). Spektrometr AXIS-Supra je vybaven hemisférickým analyzátozem, monochromatickým zdrojem Al K α (1 486,6 eV, 300 W, analyzovaná plocha 0,7 \times 0,3 mm²) a zdrojem klastrovaných iontů Ar. Spektra byla sbírána při konstantní energii analyzátoru o hodnotě 10 eV (pass energy) a krokem 0,05 eV. Úhel dopadu rentgenového záření byl 54,4° vzhledem k normále povrchu a úhel fotoelektronové emise byl 0°.

Ke kompenzaci efektů nabíjení analyzovaných povrchů byl použit neutralizační systém náboje Kratos. Posun vazby v důsledku efektu povrchového nabíjení, i když byl neutralizovaný pomocí nízkoenergetické elektronové zaplavovací pistole, byl kalibrován s předpokladem, že vazebná energie C 1s bude vždy 284,7 eV. Atomové koncentrace uhlíku, křemíku a kyslíku byly stanoveny z fotoemisních linií C 1s, Si 2p a O 1s, a to po standardním Shirleyho neelastickém odečítání pozadí pomocí datového systému ESCApe a metody relativní citlivosti.

Získaná spektra s vysokým energetickým rozlišením byla analyzována pomocí fitování linií Gauss-Lorentzovými součtovými funkcemi pro rozlišení vazebných stavů atomů uhlíku, křemíku a kyslíku. Klastrové Ar iontové svazky byly použity k odstranění možné kontaminace povrchu a k určení koncentračního hloubkového profilu. Dopadová plocha iontového paprsku byla 2 \times 2 mm² a úhel dopadu byl 50° vzhledem k normále povrchu. Při hloubkovém profilování byly nastaveny a použity následující podmínky rozprašování: energie iontového svazku byla 5 keV, proud iontového svazku se pohyboval v rozmezí 7,7 – 8,5 nA a průměrný počet atomů Ar v klastru byl 1 000. Průměrná energie připadající na jeden atom Ar byla tedy 5 eV.

3.3.3 Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu (RBS) a detekce elasticky vyražených atomů (ERDA)

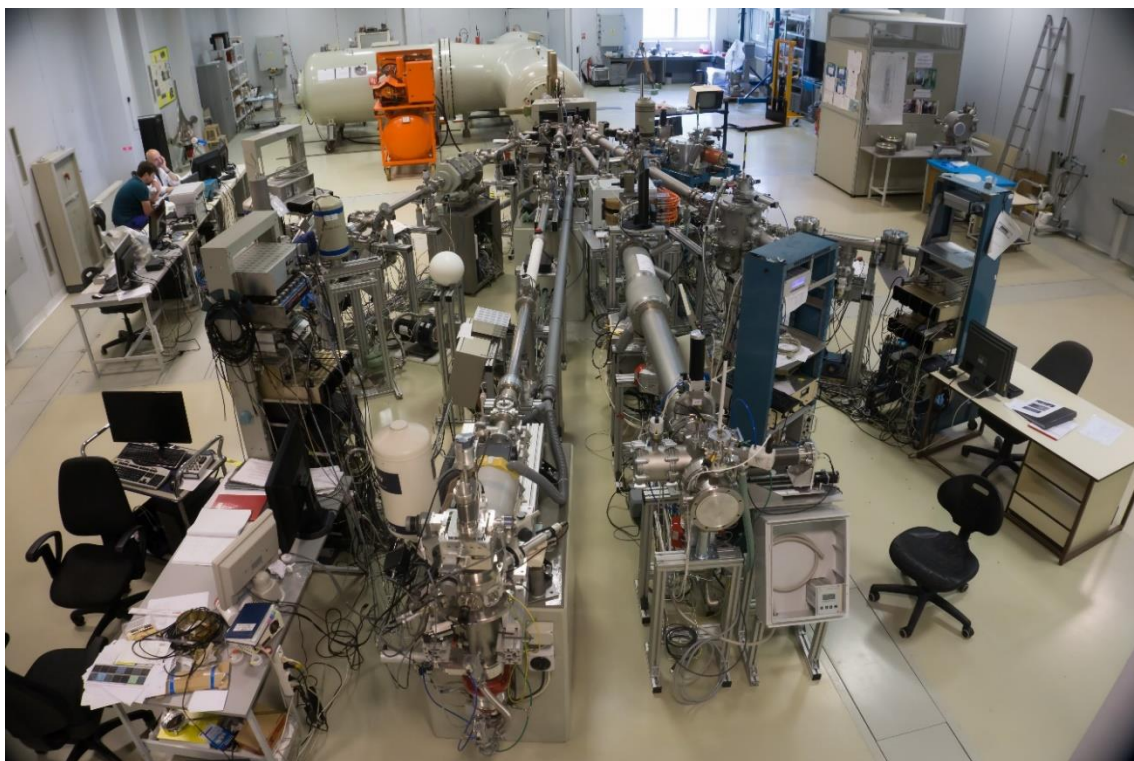
Ke stanovení prvkového složení a jeho hloubkové struktury napříč tenkou vrstvou byly využity metody RBS a ERDA. Měření probíhalo na Ústavu jaderné fyziky Akademie věd České republiky v Řeži u Prahy (ÚJF AV ČR). Spektra RBS byla vyhodnocena pomocí kódu GISA 3 (literatura [58]) a spektra ERDA pomocí kódu SIMNRA (literatura [59]), oboje z databáze SigmaBase.

K detekci těžších prvků v tenkých vrstvách byla využita metoda RBS. Konkrétně byly touto metodou analyzovány atomy křemíku, uhlíku a kyslíku, a to za použití alfa částic o energii 2,4 MeV. Tyto energetické částice dopadaly kolmo k analyzovanému povrchu a zpětně rozptýlené částice byly detekovány v úhlu 170°.

K analýze lehčích částic v tenkých vrstvách byla použita metoda ERDA. Touto metodou byly analyzovány atomy vodíku. Vzorek byl vystaven dopadajícím alfa částicím o energii 2,75 MeV pod úhlem dopadu 75° k povrchové normále. Vyražené atomy vodíku

z testovaného materiálu byly detekovány v úhlu 30° , a to za pomoci detektoru pokrytého bariérovou Mylarovou fólií o tloušťce $12\ \mu\text{m}$.

Urychlené iontové svazky alfa částic byly u obou metod produkovány pomocí elektrostatického tandemového urychlovače Tandetron 4130 MC od firmy High Voltage Engineering Europa B.V. (obr. 30). Tento urychlovač poskytuje svazky iontů od vodíku po zlato s iontovými toky do desítek mA a energiemi v rozsahu stovek keV až desítek MeV [60].



Obr. 30: Urychlovač Tandetron 4130 MC na ÚJF AV ČR [61]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Depozice a-CSi:H a a-CSiO:H vrstev

Pomocí plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) byly připraveny organokřemičité tenké vrstvy na křemíkových substrátech. Pro syntézu vrstev byly využity různé depoziční podmínky. Jednak byly využity různé vstupní prekurzory, a to konkrétně čistý tetravinylsilan, směs tetravinylsilanu a argonu a směs tetravinylsilanu a kyslíku (přičemž byly měněny i poměry plynů ve směsích), a jednak byly využity různé hodnoty dodaného výkonu do výboje plazmatu. Pro všechny depozice byl využit pulzní režim generátoru s hodnotami efektivního výkonu 2 až 150 W (efektivní výkon vyjadřuje relativní energii dodávanou do výboje plazmatu). Všechny depoziční podmínky použité pro jednotlivé série připravených vrstev jsou shrnuty v tabulkách 3, 4 a 5. Pro zajištění identické geometrie pro elipsometrická měření byla použita vždy stejná lodička, umístěná na elektrodě vždy na stejné pozici (pozice e).

Před zavedením par prekurzoru a samotnou depozicí vrstvy byl substrát aktivován argonovou předúpravou při tlaku 5,7 Pa a průtoku plynu 10 sccm. Dodaný výkon při předúpravě byl 5 W po dobu 10 minut. Pracovní tlak při samotném vytváření vrstev byl 2,7 Pa. Po skončení depozice byla reakční komora opět zapuštěna argonem, a to s průtokem 10 sccm po dobu 60 minut (kvůli vyhasínání radikálů).

Tabulka 3: Depoziční podmínky pro syntetizované tenké vrstvy z čistého tetravinylsilanu

Označení vzorku	Efektivní výkon: P_{ef} [W]	Pulzy: $t_{on}:t_{off}$ [ms]	Celkový výkon: P [W]	Tloušťka vrstvy: d [nm]	Průtok tetravinylsilanu (TVS) [sccm]
A3804e	2	1:4	10	707	3,8
A3805e	10	1:4	50	581	3,8
A3808e	25	0,96:7,04	200	653	3,8
A3809e	75	1:3	300	584	3,8
A3854e	150	1:1	300	730	3,8

Tabulka 4: Depoziční podmínky pro syntetizované tenké vrstvy ze směsi tetravinylsilanu a argonu

Označení vzorku	Efektivní výkon: P_{ef} [W]	Pulzy: $t_{on}:t_{off}$ [ms]	Celkový výkon: P [W]	Tloušťka vrstvy: d [nm]	Průtok tetravinylsilanu (TVS) [sccm]	Průtok argonu [sccm]
A3869e	2	1:4	10	728	1,8	2,0
A3868e	10	1:4	50	709	1,8	2,0
A3867e	25	0,96:7,04	200	705	1,8	2,0
A3864e	75	1:3	300	628	1,8	2,0
A3863e	150	1:1	300	624	1,8	2,0

Tabulka 4 – pokračování: Depoziční podmínky pro syntetizované tenké vrstvy ze směsi tetra vinylsilanu a argonu

Označení vzorku	Efektivní výkon: P_{ef} [W]	Pulzy: $t_{on}:t_{off}$ [ms]	Celkový výkon: P [W]	Tloušťka vrstvy: d [nm]	Průtok tetra vinylsilanu (TVS) [sccm]	Průtok argonu [sccm]
A3838e	2	1:4	10	706	0,8	3,0
A3837e	10	1:4	50	715	0,8	3,0
A3836e	25	0,96:7,04	200	712	0,8	3,0
A3833e	75	1:3	300	725	0,8	3,0
A3832e	150	1:1	300	710	0,8	3,0
A3830e	2	1:4	10	726	0,3	3,5
A3829e	10	1:4	50	710	0,3	3,5
A3828e	25	0,96:7,04	200	709	0,3	3,5
A3825e	75	1:3	300	700	0,3	3,5
A3824e	150	1:1	300	708	0,3	3,5

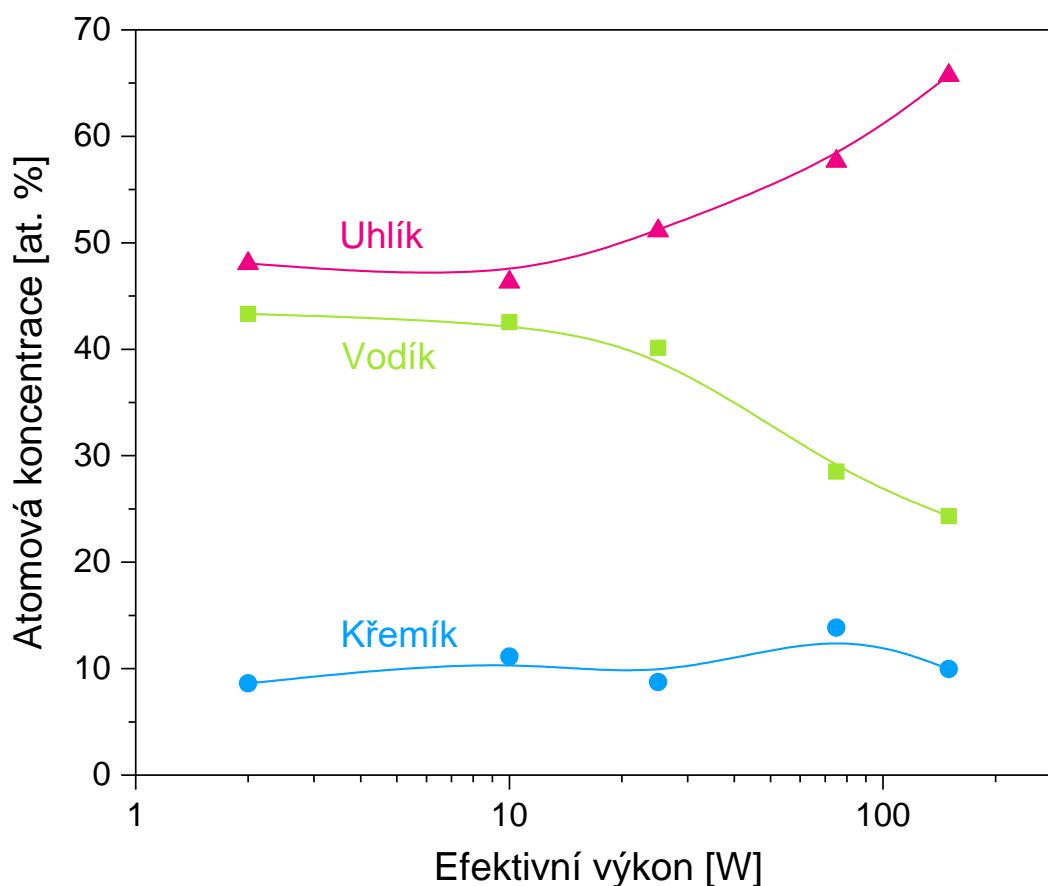
Tabulka 5: Depoziční podmínky pro syntetizované tenké vrstvy ze směsi tetra vinylsilanu a kyslíku

Označení vzorku	Efektivní výkon: P_{ef} [W]	Pulzy: $t_{on}:t_{off}$ [ms]	Celkový výkon: P [W]	Tloušťka vrstvy: d [nm]	Průtok tetra vinylsilanu (TVS) [sccm]	Průtok kyslíku [sccm]
A3951e	2	1:4	10	717	1,8	2,0
A3950e	10	1:4	50	733	1,8	2,0
A3949e	25	0,96:7,04	200	683	1,8	2,0
A3946e	75	1:3	300	699	1,8	2,0
A3945e	150	1:1	300	699	1,8	2,0
A3915e	2	1:4	10	722	0,8	3,0
A3914e	10	1:4	50	694	0,8	3,0
A3913e	25	0,96:7,04	200	711	0,8	3,0
A3910e	75	1:3	300	705	0,8	3,0
A3909e	150	1:1	300	706	0,8	3,0
A3907e	2	1:4	10	710	0,3	3,5
A3906e	10	1:4	50	699	0,3	3,5
A3905e	25	0,96:7,04	200	696	0,3	3,5
A3902e	75	1:3	300	698	0,3	3,5
A3901e	150	1:1	300	710	0,3	3,5

4.2 Chemická struktura vrstev

4.2.1 Tenké vrstvy z čistého TVS (a-CSi:H vrstvy)

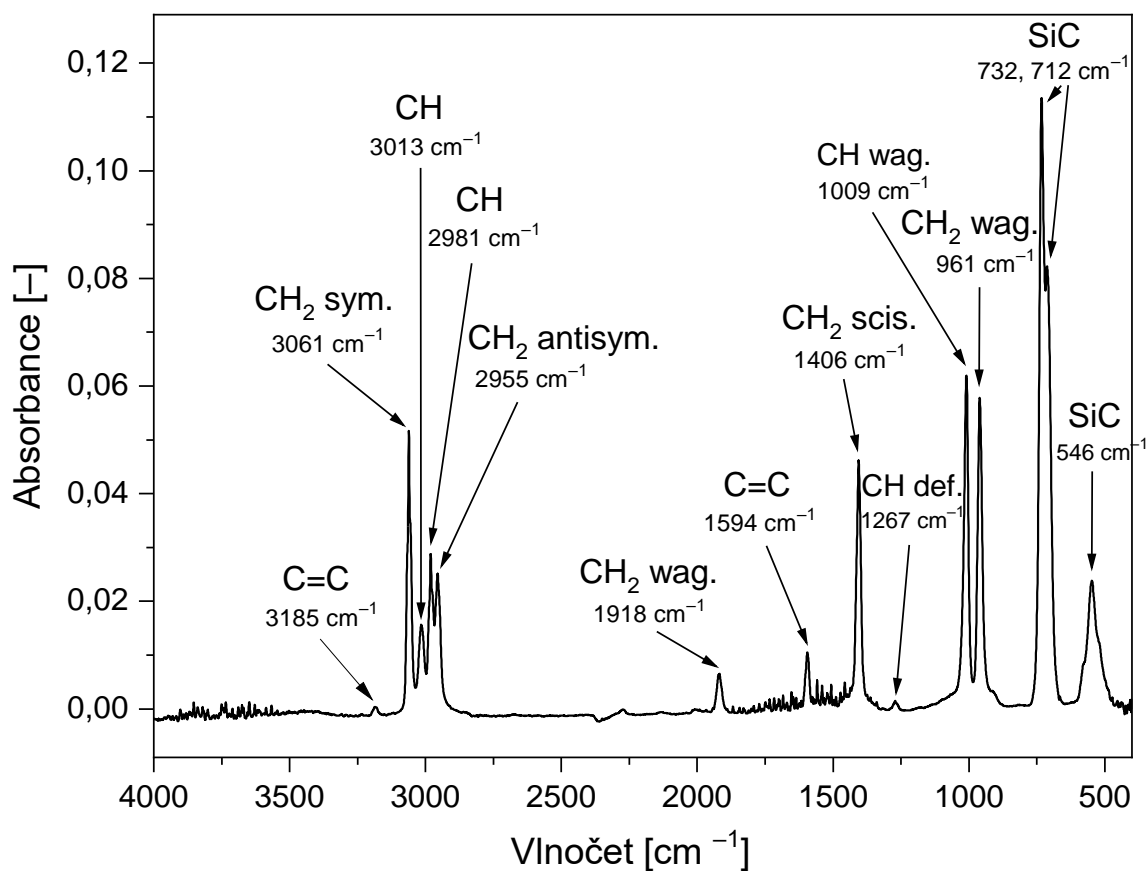
Pro charakterizaci objemového elementárního složení připravených tenkých vrstev byly využity metody RBS (Rutherfordova spektroskopie zpětného rozptylu) a ERDA (detekce elasticky vyražených atomů). Atomová koncentrace uhlíku, křemíku a vodíku, obsažených v nadeponovaných vrstvách, v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu je znázorněna na obr. 31. Koncentrace atomů uhlíku s narůstajícím efektivním výkonem vzrostla z 48 at. % na 66 at. %, zatímco koncentrace atomů vodíku se snížila ze 43 at. % na 24 at. %. Atomová koncentrace křemíku se pro všechny hodnoty efektivního výkonu pohybovala okolo 10 at. %. Koncentrace uhlíku tedy rostla na úkor koncentrace vodíku, a při vyšších dodaných výkonech do výboje byl tedy do chemické sítě vrstvy více začleněn uhlík, kdežto molekuly vodíku byly jako vedlejší produkty odčerpány z prostoru reaktoru čerpacím systémem.



Obr. 31: Elementární složení a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$)

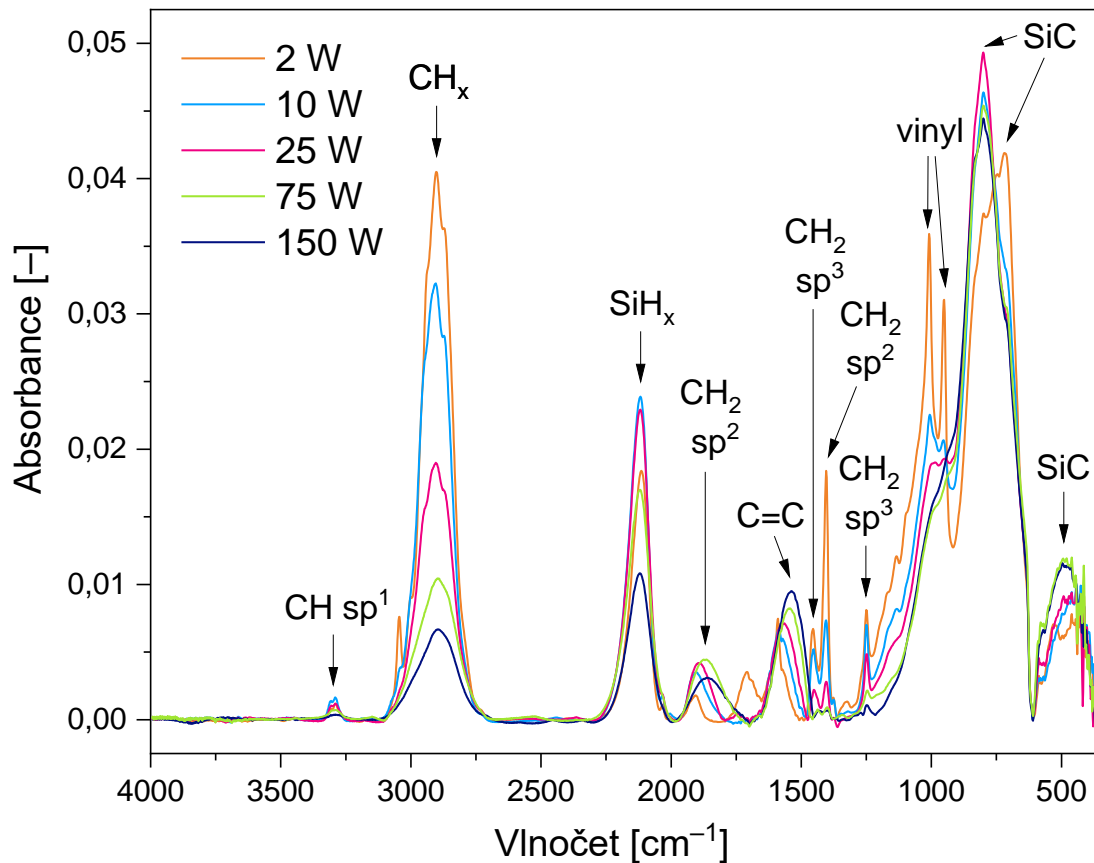
Další informace o chemické struktuře připravených vrstev byly získány z infračervené spektroskopie. Pro lepší představu o této struktuře a pro lepší orientaci ve FTIR spektrech vrstev bylo nejdříve vyhodnoceno FTIR spektrum samotného prekurzoru tetravinylsilanu, měřené v kapalně fázi na KBr tabletě (obr. 32). Budeme-li se zabývat jednotlivými pásy na

obr. 32 od nejvyšších vlnočtů, tak jako první narazíme na výraznou skupinu pásů v rozmezí $3\,100 - 2\,900\text{ cm}^{-1}$ odpovídající CH a CH_2 stretching vibracím ve vinylu. Maximum na $3\,061\text{ cm}^{-1}$ patří symetrické stretching vibraci skupiny $\text{CH}_2\text{ sp}^2$, jejíž antisymetrický ekvivalent dosahuje maxima při $2\,955\text{ cm}^{-1}$. Pásky s maximy u $3\,013\text{ cm}^{-1}$ a $2\,981\text{ cm}^{-1}$ odpovídají CH sp^2 stretching vibracím. Dále můžeme pozorovat pás náležící C=C stretching vibraci s vlnočtem $1\,594\text{ cm}^{-1}$, kdy druhá harmonická vibrace této skupiny je zřetelná na vlnočtu $3\,185\text{ cm}^{-1}$. Další důležité pásky asociované s obsahem vinylových skupin v kapalném TVS jsou CH_2 scissoring s maximem u vlnočtu $1\,406\text{ cm}^{-1}$, CH deformation na $1\,267\text{ cm}^{-1}$, CH wagging na $1\,009\text{ cm}^{-1}$ a CH_2 wagging na 961 cm^{-1} . Druhá harmonická vibrace skupiny CH_2 wagging ve vinylu se nachází u vlnočtu $1\,918\text{ cm}^{-1}$. Další ostré pásky můžeme vidět v oblasti vlnočtů 732 cm^{-1} , 712 cm^{-1} a 546 cm^{-1} , které náleží vibracím vazby Si-C [62].



Obr. 32: FTIR spektrum tetra vinylsilanu v kapalné fázi

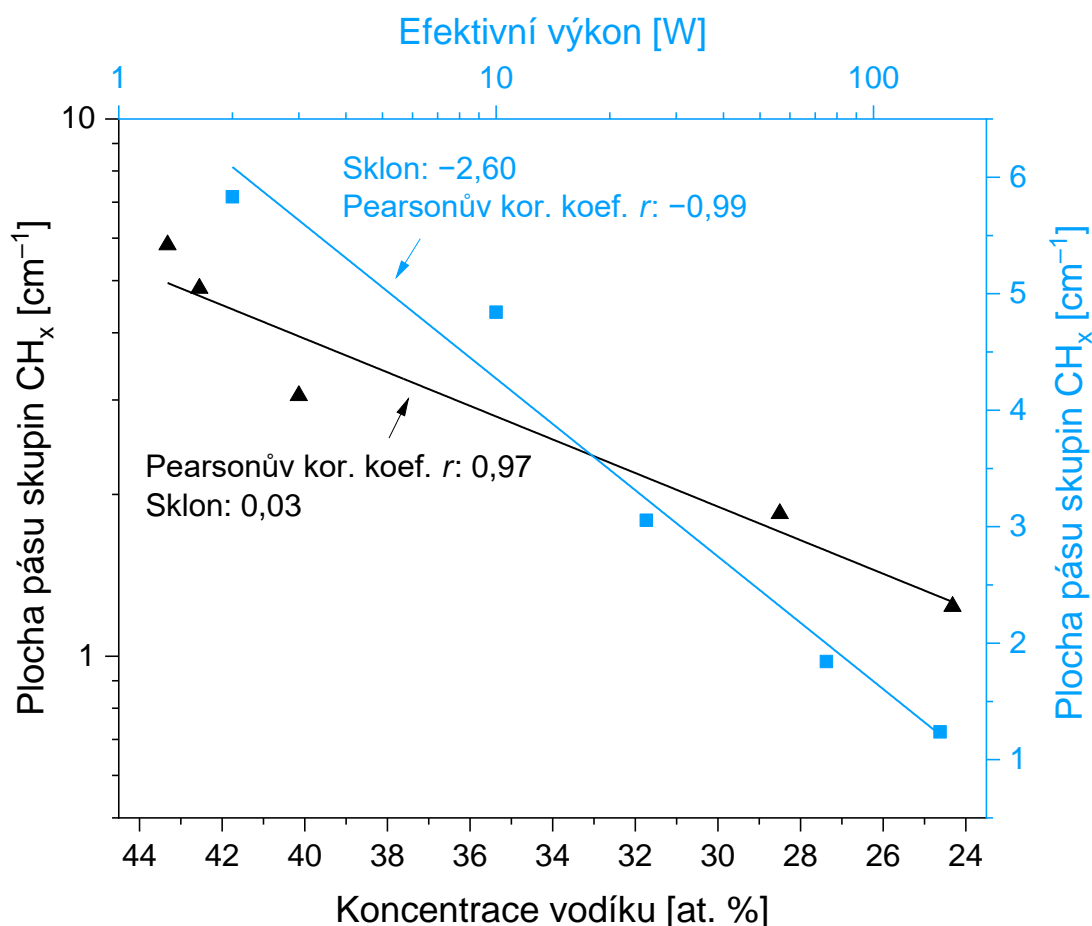
FTIR spektra tenkých vrstev připravených z čistého TVS a při různých hodnotách efektivního výkonu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150\text{ W}$) jsou znázorněna na obr. 33. Jednotlivým absorpčním pásmům na obr. 33 byly pomocí údajů získaných z FTIR spektra prekursoru TVS (obr. 32) a údajů nalezených v literatuře přiřazeny charakteristické funkční skupiny, které jsou podrobně uvedeny i s příslušnými vlnočty v tabulce 6. Pomocí integrace ploch pásky charakteristických vlnočtů příslušející jednotlivým funkčním skupinám byla těmto skupinám přiřazena také koncentrace, kdy zmenšení/zvětšení plochy pásky příslušné funkční skupiny se změnou výkonu odpovídá zmenšení/zvětšení koncentrace této skupiny (viz literatura [63]).



Obr. 33: FTIR spektra a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)

Tabulka 6: Funkční skupiny přiřazené jednotlivým absorpčním pásům pro a-CSi:H tenké vrstvy (viz obrázek 33) [40, 42, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]

Vlnočť maxima v naměřených FTIR spektrech [cm^{-1}]	Přiřazená funkční skupina	Vlnočť přiřazené funkční skupiny uváděný v literatuře [cm^{-1}]
3 290	CH sp^1 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) stretching	3 320 – 3 267
2 905 – 2 900	CH_x stretching ($x = 1, 2, 3$)	3 100 – 2 750
2 120 – 2 114	SiH_x stretching ($x = 1, 2, 3$)	2 320 – 2 000
1 905 – 1 858	CH_2 wagging ve vinylu (overtone)	1 916 – 1 840
1 590 – 1 538	C=C stretching	1 620 – 1 500
1 455 – 1 436	CH_2 scissoring	1 475 – 1 435
1 404 – 1 400	CH_2 scissoring ve vinylu	1 410 – 1 390
1 250 – 1 248	CH_2 wagging v $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R}$	1 250 – 1 220
1 008 – 1 006	CH wagging ve vinylu	1 020 – 1 000
952	CH_2 wagging ve vinylu	980 – 940
800, 718 – 710	Si-C stretching	850 – 650
480 – 440	Si-C=C deformation	520 – 370

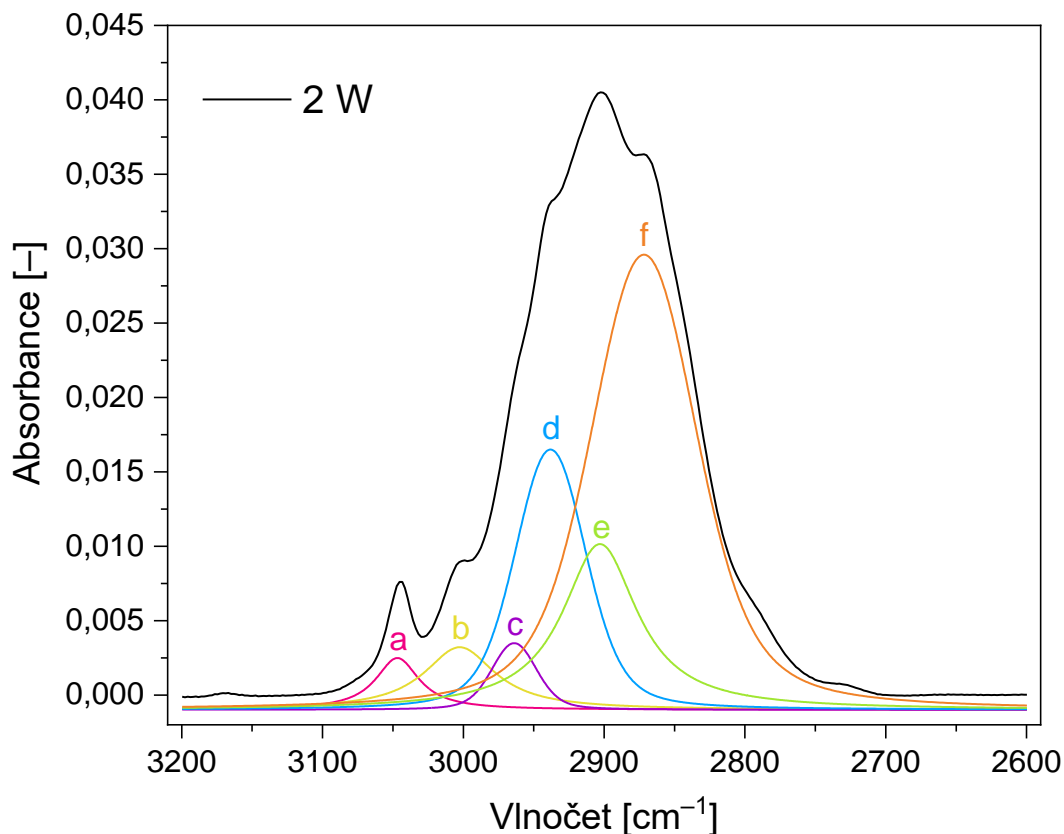


Obr. 34: Plocha pásu skupin CH_x v souvislosti s obsahem vodíku ve vrstvách a s hodnotami efektivního výkonu dodávaného do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

Výrazný absorpční pás od $3\,100 - 2\,700 \text{ cm}^{-1}$ s maximem u vlnočtů $2\,905 - 2\,900 \text{ cm}^{-1}$ ve spektru na obr. 33 přísluší skupinám CH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plocha pásu těchto skupin CH_x byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu (obr. 34 – modrá křivka), kdy byla zjištěna klesající koncentrace těchto skupin s narůstajícím efektivním výkonem dodávaným do výboje plazmatu. Konkrétně byla zjištěna semilogaritmická závislost koncentrace skupin CH_x na efektivním výkonu (Pearsonův korelační koeficient $r: -0,99$). Klesající koncentrace skupin CH_x s narůstajícím efektivním výkonem odpovídá klesající koncentraci atomů vodíku v připravených tenkých vrstvách (obr. 34 – černá křivka).

Aby bylo zjištěno, které skupiny se skrývají v rozsáhlém pásu $3\,100 - 2\,700 \text{ cm}^{-1}$, byla provedena dekonvoluce tohoto absorpčního pásu. Absorpční pás skupin CH_x byl konkrétně dekonvoluován na šest pásů, které jsou zobrazeny na obr. 35. Jednotlivým pásům po dekonvoluci byly poté přiřazeny konkrétní funkční skupiny, které jsou uvedeny v tabulce 7. Pás a s maximem u $3\,045 \text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen skupinám $\text{CH}_2 \text{ sp}^2$, pás b u $3\,005 \text{ cm}^{-1}$ skupinám CH sp^2 , pás c u $2\,964 \text{ cm}^{-1}$ skupinám $\text{CH}_3 \text{ sp}^3$, pás d a f u $2\,938 \text{ cm}^{-1}$ a $2\,870 \text{ cm}^{-1}$ skupinám $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ a to antisymetrické a symetrické vibraci, a pás e u $2\,903 \text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen skupinám CH sp^3 . Dekonvoluce absorpčního pásu skupin CH_x byla provedena pro všechny použité efektivní výkony – výsledky dekonvoluce jsou zobrazeny na obr. 36.

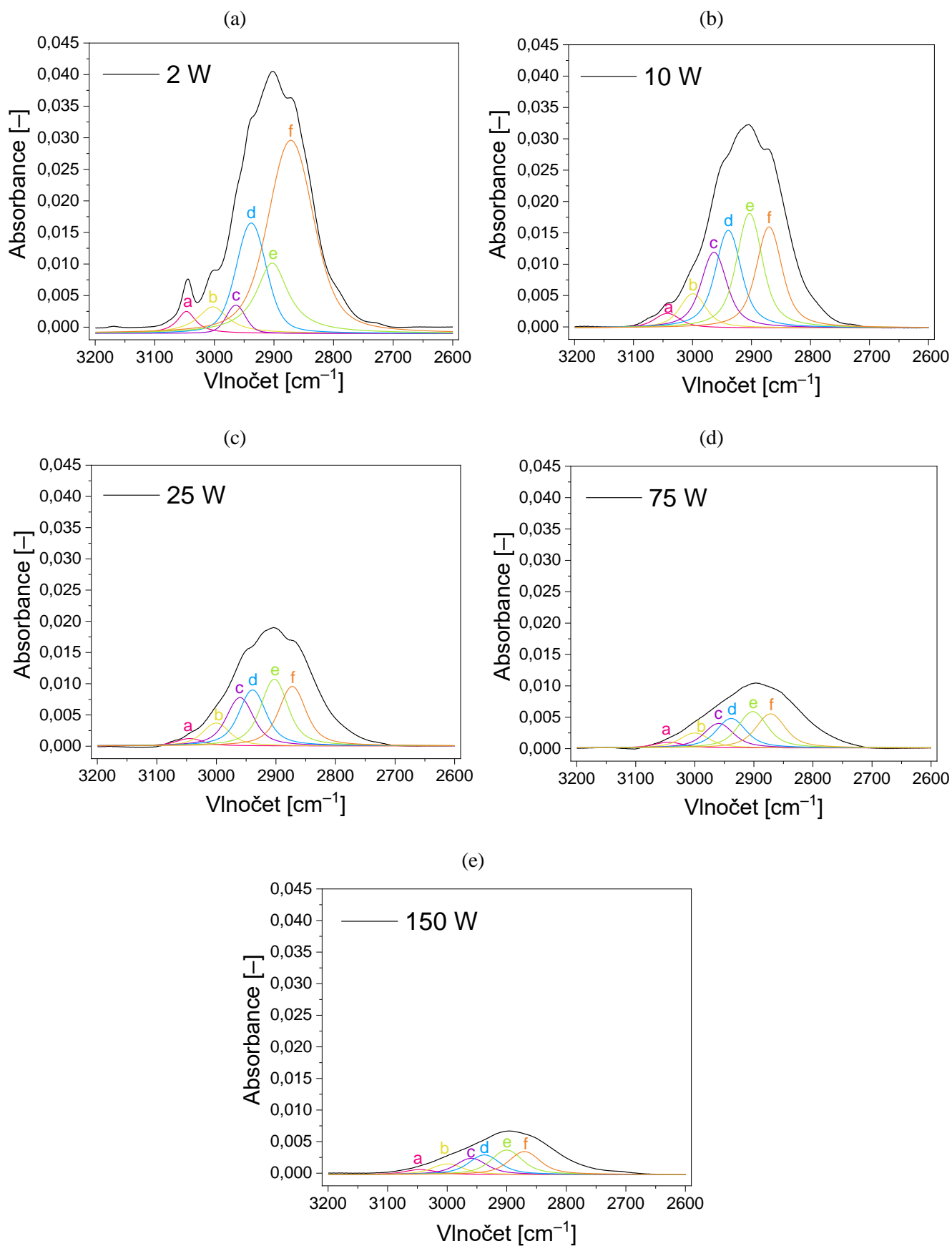
S ohledem na dekonvoluované pásy *a* a *b* (obr. 35), odpovídající vinylové skupině prekurzoru TVS (obr. 32), již nebyla provedena dekonvoluce na další pásy odpovídající vinylové (konkrétně při maximech $2\,981\text{ cm}^{-1}$ a $2\,955\text{ cm}^{-1}$ na obr. 32), neboť pásy odpovídající vinylové ve spektru tenkých vrstev jsou marginální oproti sp^3 hybridizacím. Chybějící pásy by byly tedy taktéž marginální, a proto nebyly do dekonvoluce zahrnuty, navíc by došlo ke komplikaci analýzy.



Obr. 35: Dekonvoluce absorpčního pásu skupin CH_x pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS a efektivní výkon 2 W

Tabulka 7: Přiřazení vazeb funkčním skupinám CH_x po dekonvoluci v oblasti spektru $3\,100 - 2\,700\text{ cm}^{-1}$ pro a-CSi:H tenké vrstvy (viz obrázky 35 a 36) [62, 63, 72, 73, 74, 75, 76]

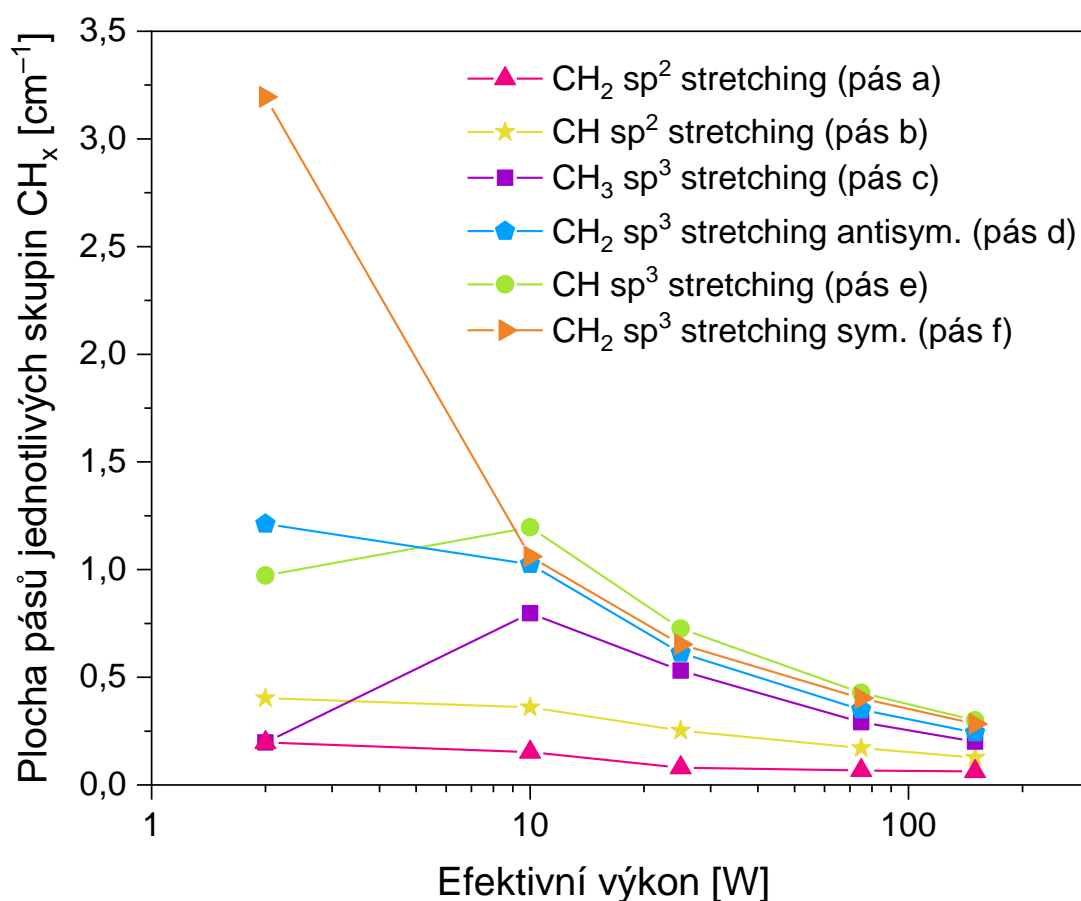
Označení pásu	Vlnově maxima dekonvoluovaného pásu [cm^{-1}]	Přiřazená vazba	Vlnově přiřazené vazby uváděný v literatuře [cm^{-1}]
a	3 045	$\text{CH}_2\text{ sp}^2$ stretching	3 080 – 3 020
b	3 005	CH sp^2 stretching	3 015 – 3 000
c	2 964	$\text{CH}_3\text{ sp}^3$ stretching	2 970 – 2 955
d	2 938	$\text{CH}_2\text{ sp}^3$ stretching antisym.	2 945 – 2 925
e	2 903	CH sp^3 stretching	2 920 – 2 875
f	2 870	$\text{CH}_2\text{ sp}^3$ stretching sym.	2 875 – 2 850



Obr. 36: Dekonvoluce absorpčního pásu skupin CH_x pro a-C-Si:H tenké vrstvy z čistého TVS a efektivní výkon – (a) 2 W, (b) 10 W, (c) 25 W, (d) 75 W a (e) 150 W

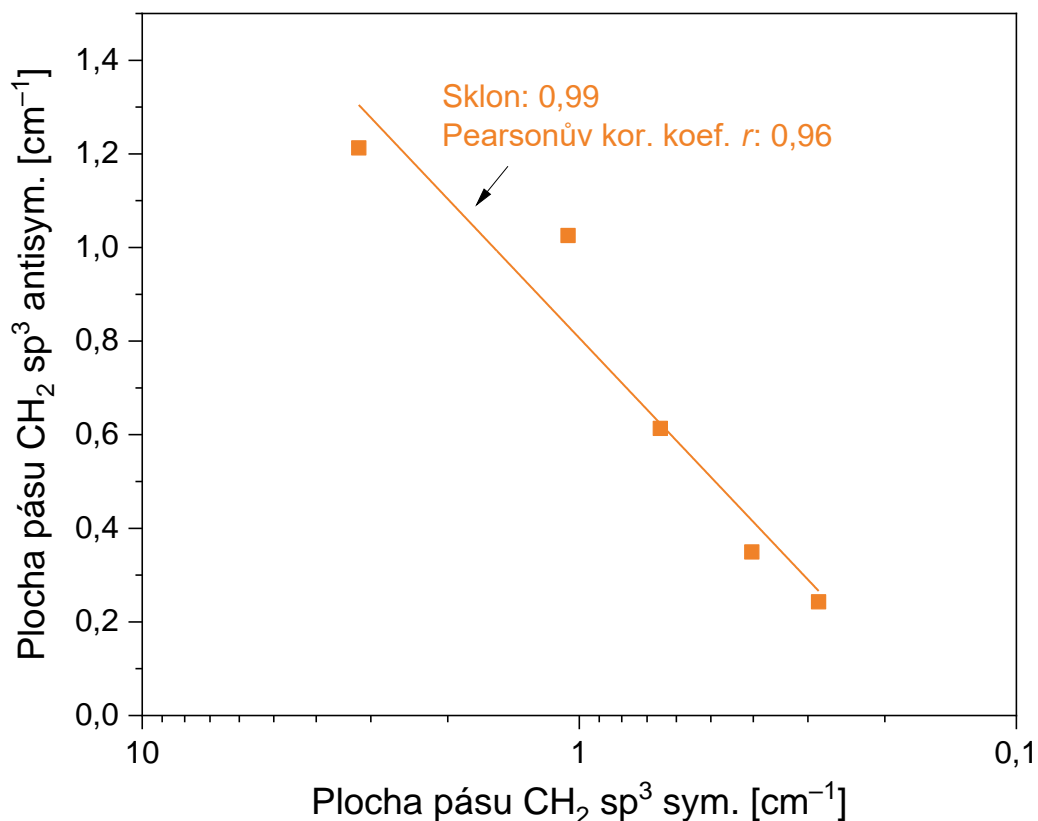
Pro lepší představu o změnách chemické struktury vrstev s narůstajícím výkonem byla vynesena závislost plochy pásů jednotlivých skupin CH_x po dekonvoluci na efektivním výkonu (obr. 37). Bylo zjištěno, že koncentrace skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^2$ (pás a), skupin CH sp^2 (pás b) a skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ antisym. a sym. (pás d a f) s přibývajícím efektivním výkonem klesá. U skupin $\text{CH}_3 \text{ sp}^3$ (pás c) a CH sp^3 (pás e) dochází k výjimce u 2 W, poté od 10 W též klesá koncentrace těchto skupin s přibývajícím výkonem.

Na obr. 37 lze také vidět, že k nejvýraznějšímu poklesu koncentrace s narůstajícím výkonem dochází u skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ sym. (pás f), a to především mezi výkony 2 – 10 W, kdy koncentrace těchto skupin klesla více než trojnásobně. Výrazný úbytek skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ s přibývajícím výkonem naznačuje, že struktura vrstev syntetizovaných při vyšších výkonech je více zesíťovaná. Odstranění vodíku z molekul CH_x totiž umožňuje formování hustší uhlíkové sítě.

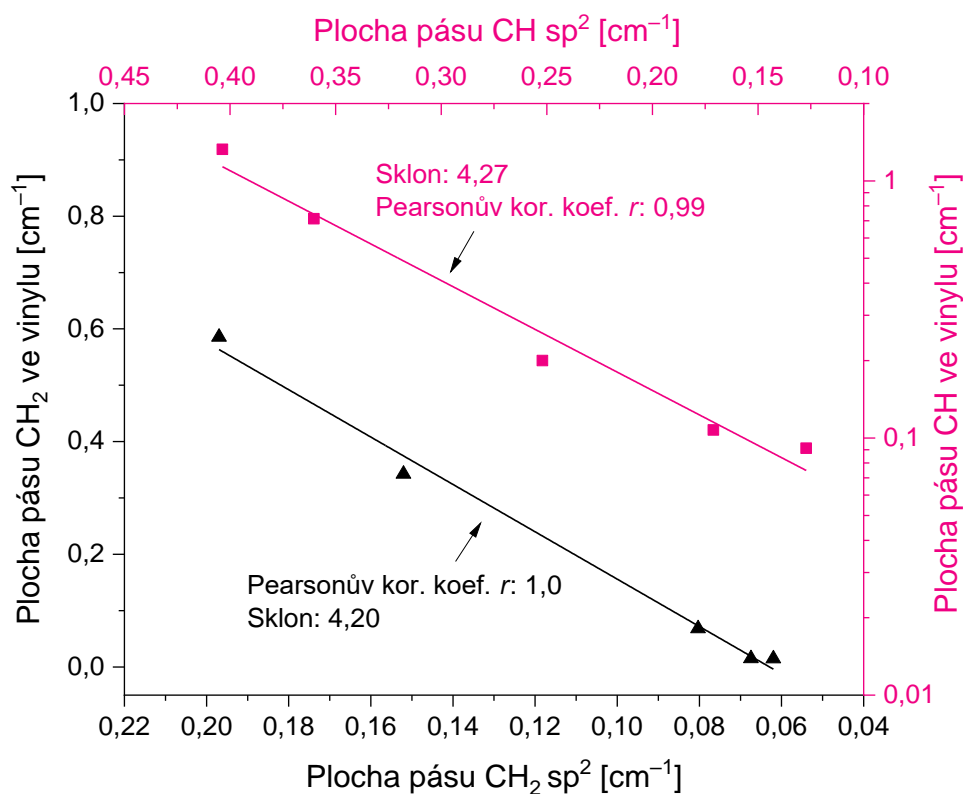


Obr. 37: Plocha pásů jednotlivých skupin CH_x po dekonvoluci v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

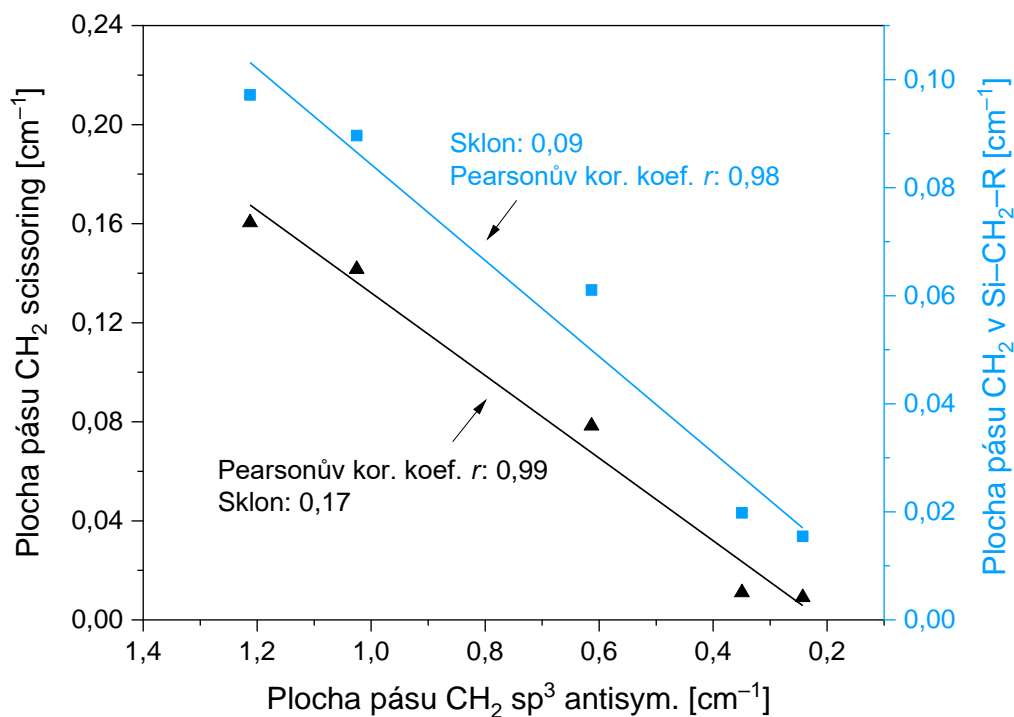
Pro ověření, zda byly jednotlivým pásům v tabulkách 6 a 7 přiřazeny správné chemické funkční skupiny nacházející se ve vrstvách, byly provedeny různé souvislosti. Na obr. 38 je znázorněna plocha pásu antisymetrické stretching vibrace skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ (pás d – $2\,938 \text{ cm}^{-1}$) v souvislosti s plochou pásu symetrické stretching vibrace skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ (pás f – $2\,870 \text{ cm}^{-1}$) pro narůstající efektivní výkon. Dále je na obr. 39 znázorněna plocha pásu skupin CH_2 scissoring ve vinylu ($1\,404 - 1\,400 \text{ cm}^{-1}$) v souvislosti s plochou pásu $\text{CH}_2 \text{ sp}^2$ stretching (pás a – $3\,045 \text{ cm}^{-1}$) a plocha pásu CH wagging ve vinylu ($1\,008 - 1\,006 \text{ cm}^{-1}$) v souvislosti s plochou pásu CH sp^2 stretching (pás b – $3\,005 \text{ cm}^{-1}$) pro narůstající efektivní výkon. Nakonec byla zobrazena ještě souvislost plochy pásu $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ scissoring ($1\,455 - 1\,436 \text{ cm}^{-1}$) a plochy pásu CH_2 wagging v $\text{Si-CH}_2\text{-R}$ ($1\,250 - 1\,248 \text{ cm}^{-1}$) s plochou pásu antisymetrické stretching vibrace skupin $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ (pás d – $2\,938 \text{ cm}^{-1}$) pro narůstající efektivní výkon (obr. 40). U všech grafů (obr. 38, 39 a 40) bylo zjištěno, že plochy pásů přiřazené stejným funkčním skupinám spolu souvisejí – Pearsonův koeficient r se všude pohyboval v rozmezí $0,96 - 1,0$. Díky těmto souvislostem bylo ověřeno, že stejné funkční skupiny (avšak při jiných vlnočtech) si odpovídají, a že pásům jednotlivých skupin CH_x po dekonvoluci (obr. 36, tabulka 7) tak byly pravděpodobně přiřazeny správné funkční skupiny, stejně tak jako pásům odpovídajících skupin na obr. 33 (tabulka 6).



Obr. 38: Plocha pásu $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ antisym. (pás d – $2\,938 \text{ cm}^{-1}$) v souvislosti s plochou pásu $\text{CH}_2 \text{ sp}^3$ sym. (pás f – $2\,870 \text{ cm}^{-1}$) pro narůstající efektivní výkon ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) a a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

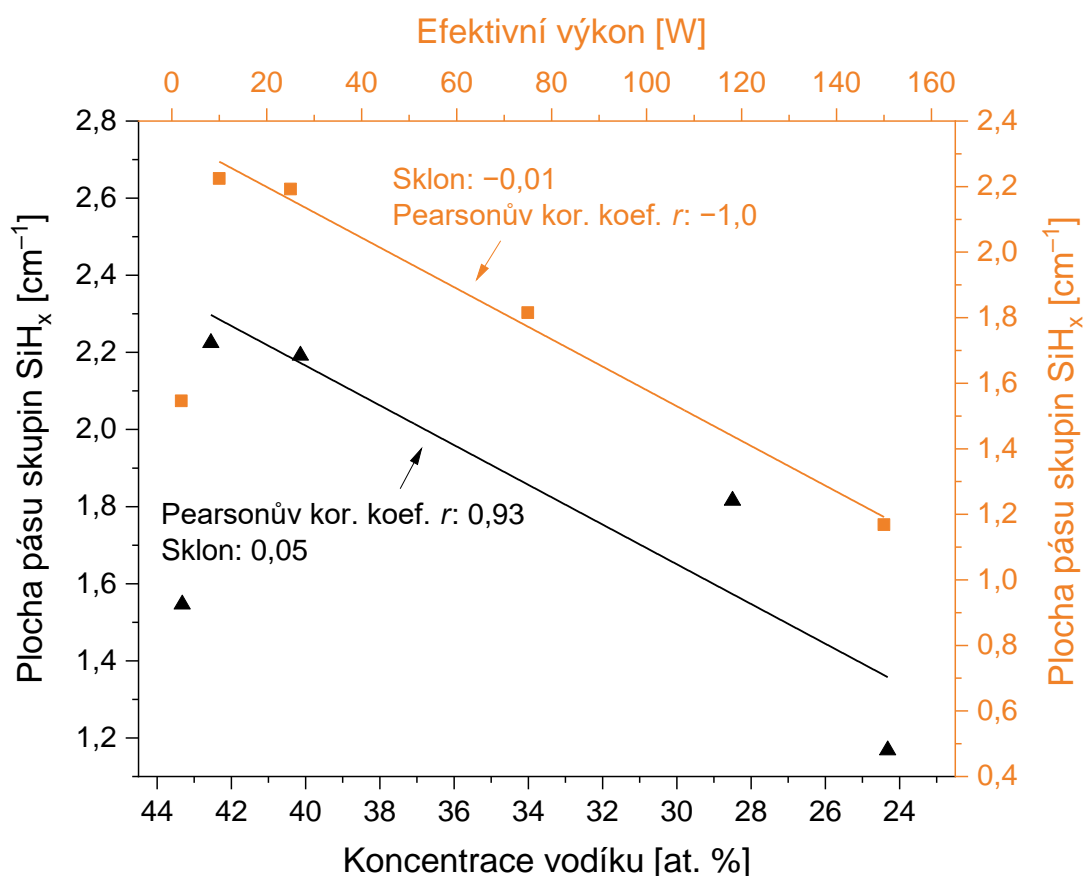


Obr. 39: Plocha pásu CH₂ ve vinyly (1 404 – 1 400 cm⁻¹) v souvislosti s plochou pásu CH₂ sp² (pás a – 3 045 cm⁻¹) a plocha pásu CH ve vinyly (1 008 – 1 006 cm⁻¹) v souvislosti s plochou pásu CH sp² (pás b – 3 005 cm⁻¹) pro narůstající efektivní výkon ($P_{ef} = 2 - 150$ W) a a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS



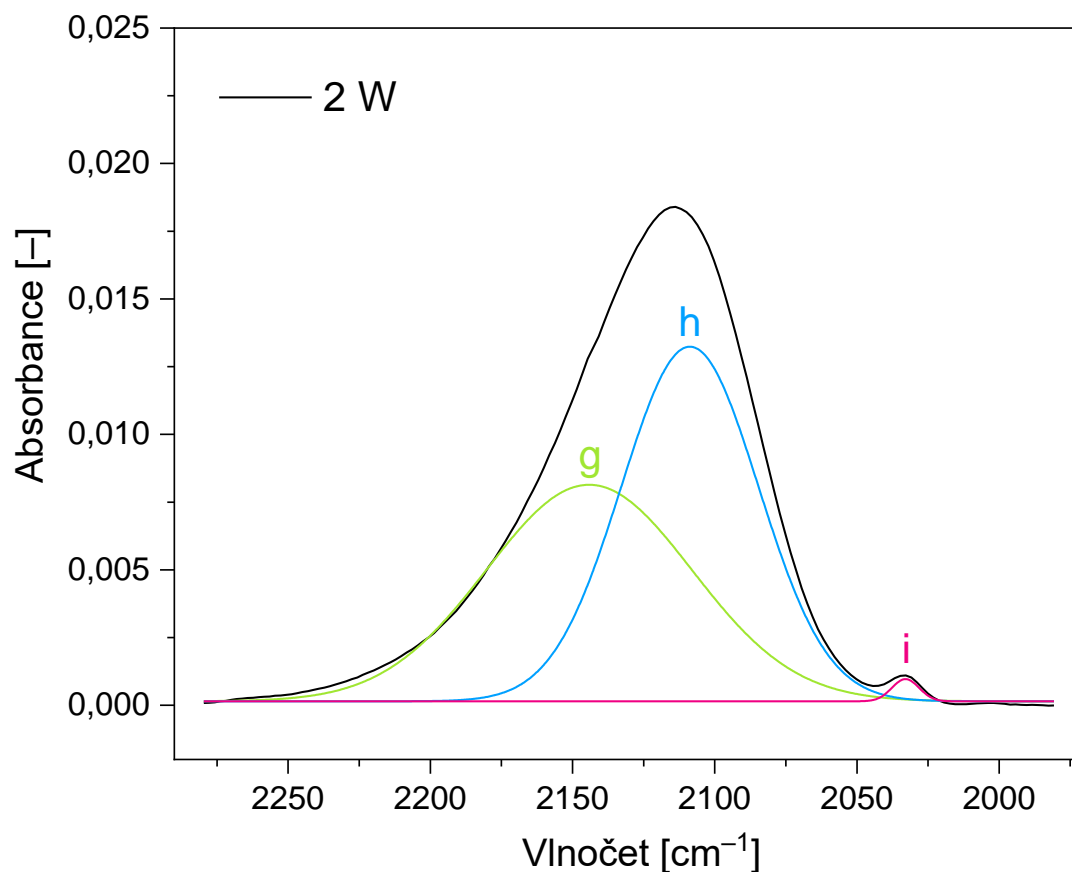
Obr. 40: Plocha pásu CH₂ scissoring (1 455 – 1 436 cm⁻¹) a plocha pásu CH₂ v Si-CH₂-R (1 250 – 1 248 cm⁻¹) v souvislosti s plochou pásu CH₂ sp³ antisym. (pás d – 2 938 cm⁻¹) pro narůstající efektivní výkon ($P_{ef} = 2 - 150$ W) a a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

Další výrazný absorpční pás na obr. 33 (str. 48), kterému je věnována větší pozornost, se nachází mezi vlnočty $2\,250 - 2\,000\text{ cm}^{-1}$ s maximem u vlnočtů $2\,120 - 2\,114\text{ cm}^{-1}$. Tento pás náleží skupinám SiH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plocha pásu těchto skupin SiH_x byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu (obr. 41 – oranžová křivka), kdy bylo zjištěno, že od 10 W koncentrace těchto skupin lineárně klesá s narůstajícím efektivním výkonem (Pearsonův korelační koeficient $r: -1,0$). Výjimka nastává u 2 W, kdy plocha pásu skupin SiH_x nekoreluje s ostatními výkony. Stejně jako u skupin CH_x , souvisí i zde klesající koncentrace skupin SiH_x od 10 W do 150 W s klesající koncentrací atomů vodíku v připravených vrstvách (obr. 41 – černá křivka).



Obr. 41: Plocha pásu skupin SiH_x v korelaci s obsahem vodíku ve vrstvách a s hodnotami efektivního výkonu dodávaného do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150\text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

I u absorpčního pásu skupin SiH_x ($2\,250 - 2\,000\text{ cm}^{-1}$) byla provedena dekonvoluce, kdy byl absorpční pás dekonvoluován na tři pásy, které jsou zobrazeny na obr. 42. Těmto dekonvoluovaným pásům byly přiřazeny konkrétní funkční skupiny, které jsou uvedeny v tabulce 8. Pás g s maximem u $2\,145\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen skupinám SiH_3 , pás h s maximem u $2\,114\text{ cm}^{-1}$ skupinám SiH_2 a pás i s maximem u $2\,032\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen skupinám SiH . Dekonvoluce absorpčního pásu skupin SiH_x byla provedena pro všechny použité efektivní výkony – výsledky dekonvoluce jsou zobrazeny na obr. 43.

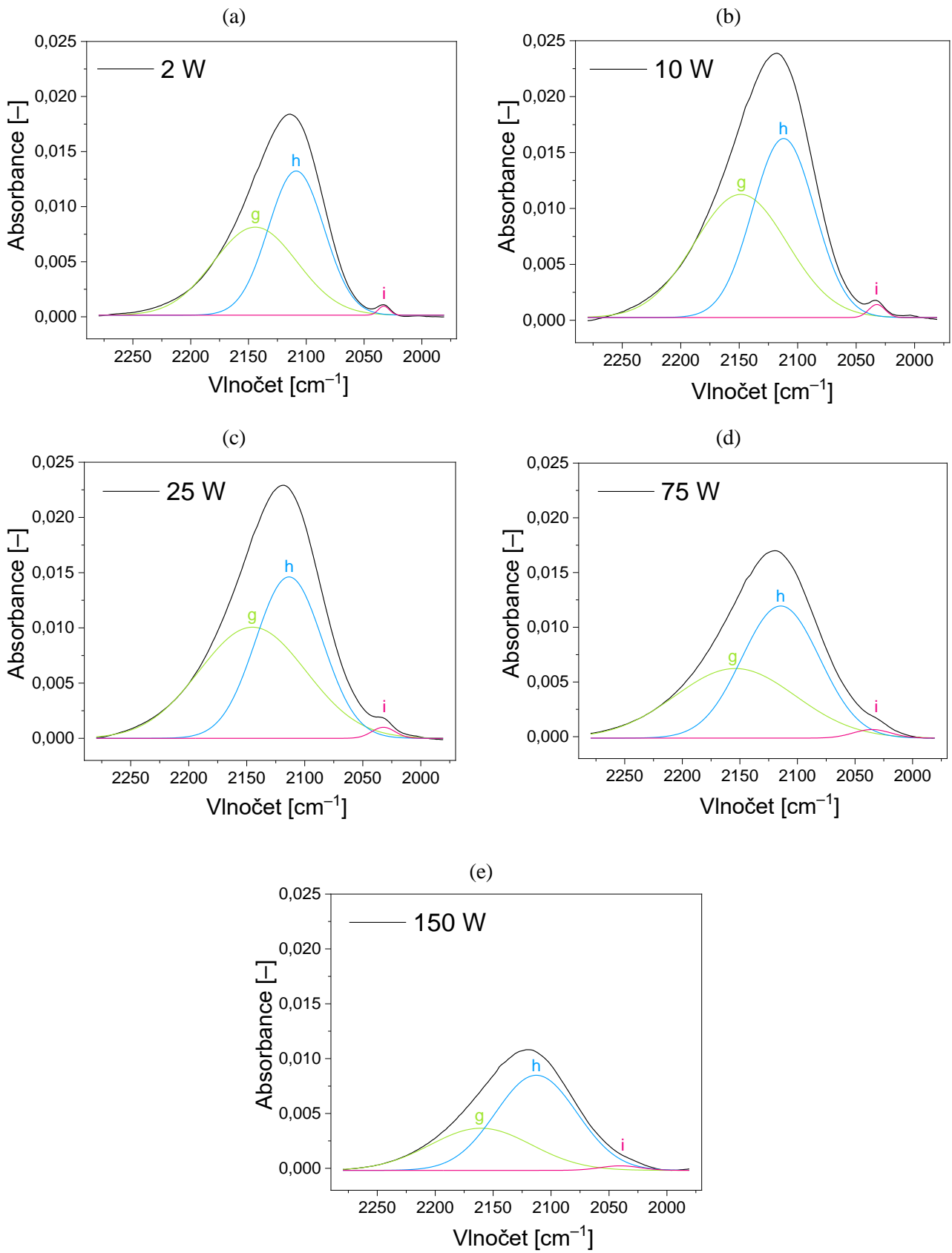


Obr. 42: Dekonvoluce absorpčního pásu skupin SiH_x pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS a efektivní výkon 2 W

Tabulka 8: Přiřazení vazeb funkčním skupinám SiH_x po dekonvoluci v oblasti spekter 2 250 – 2 000 cm^{-1} pro a-CSi:H tenké vrstvy (viz obrázky 42 a 43) [62, 63, 77, 78, 79, 80]

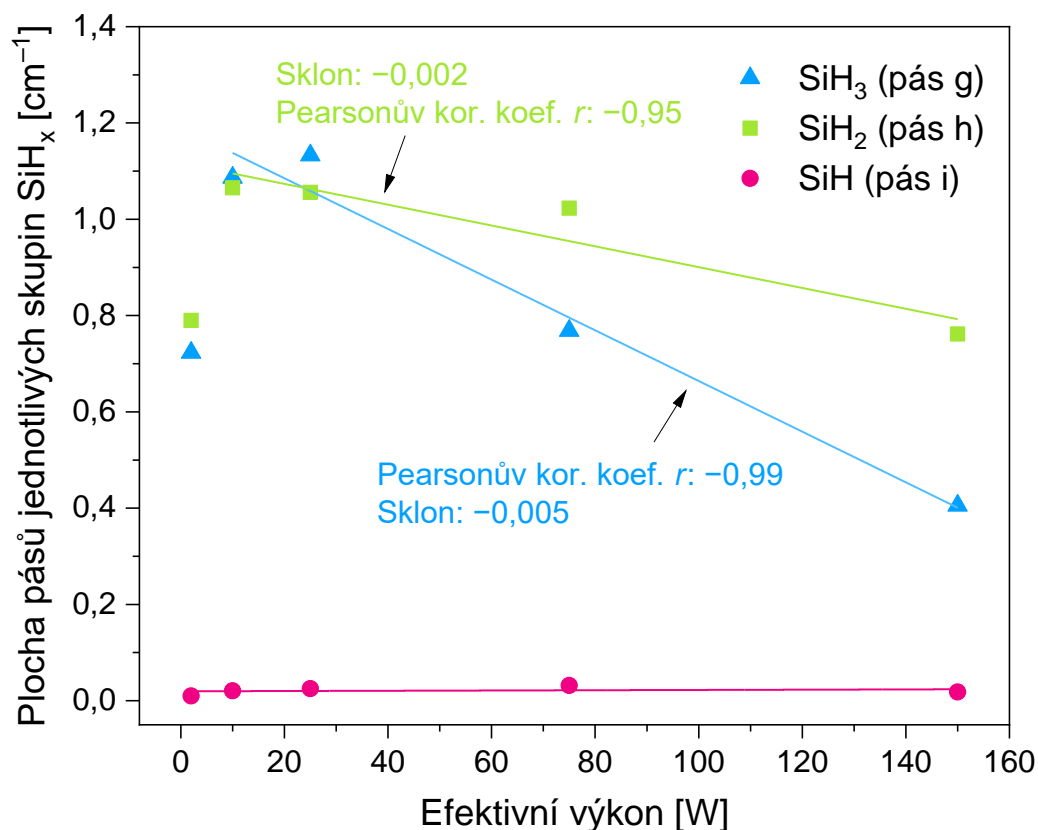
Označení pásu	Vlnočet maxima dekonvoluovaného pásu [cm^{-1}]	Přiřazená vazba	Vlnočet přiřazené vazby uváděný v literatuře [cm^{-1}]
g	2 145	SiH_3 stretching	2 155 – 2 130
h	2 114	SiH_2 stretching	2 130 – 2 100
i	2 032	SiH stretching	2 100 – 2 000

Že se radikály skupin SiH_2 a SiH_3 vyskytují v prostředí plazmatu při vytváření vrstev ukazují i předcházející chemické analýzy (hmotnostní spektra prostředí plazmatu) [68].



Obr. 43: Dekonvoluce absorpčního pásu skupin SiH_x pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS a efektivní výkon – (a) 2 W, (b) 10 W, (c) 25 W, (d) 75 W a (e) 150 W

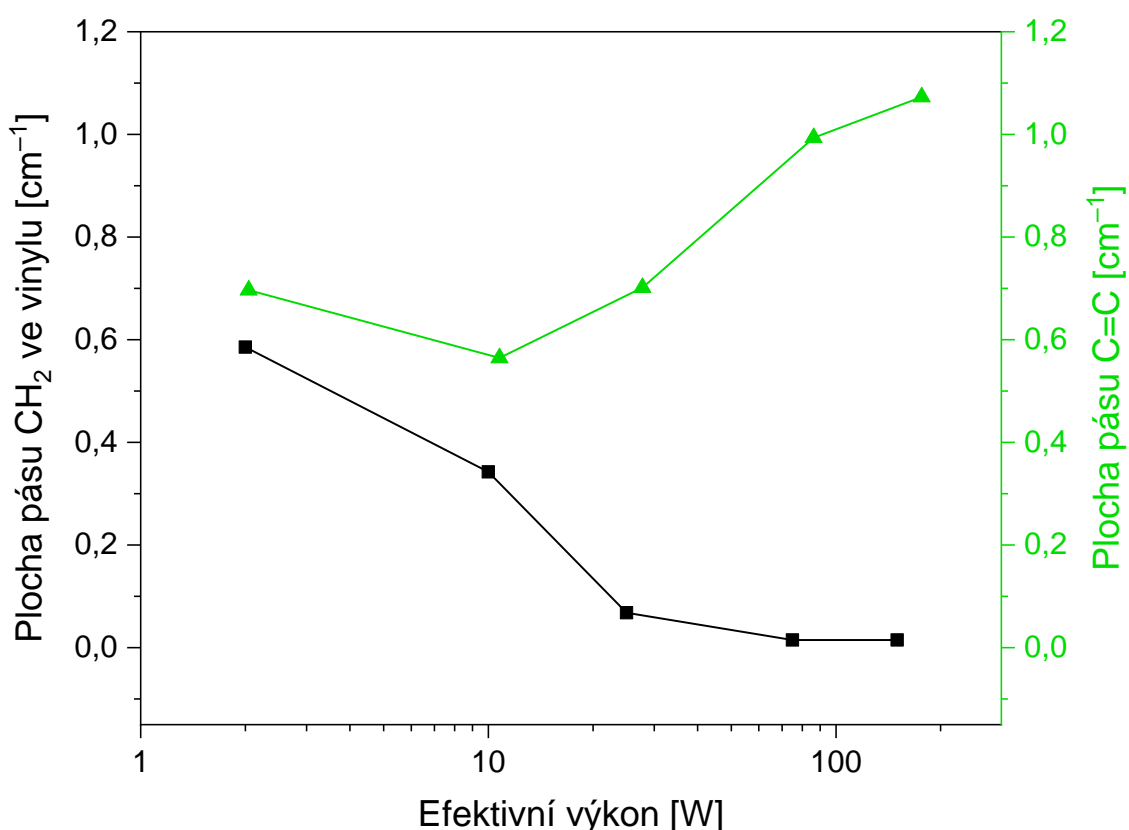
Aby byl zjištěn vývoj koncentrace jednotlivých skupin SiH_x , přítomných v chemické síti vrstev s narůstajícím výkonem, byla vynesena závislost plochy pásů těchto skupin na efektivním výkonu (obr. 44). Bylo zjištěno, že koncentrace skupin SiH je při všech výkonech přibližně stejná. Dále bylo zjištěno, že s výjimkou 2 W koncentrace skupin SiH_2 lineárně klesá s přibývajícím efektivním výkonem (v oblasti 10 – 150 W). Koncentrace skupin SiH_3 narůstala od 2 W a byla nejvyšší při 25 W, poté těchto skupin postupně ubývalo. Opět tedy můžeme konstatovat, že SiH_3 skupin lineárně ubývalo s narůstajícím efektivním výkonem s výjimkou 2 W (neboť koncentrace skupin SiH_3 při 10 W a 25 W jsou si podobné).



Obr. 44: Plocha pásů jednotlivých skupin SiH_x po dekonvoluci v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{er}} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

Pro ucelení představy o chemické síti vrstev připravených z čistého TVS byl určen vývoj koncentrací i zbylých pásů na obr. 33 (str. 48). Plocha pásu skupin CH_2 scissoring ve vinylu ($1\,404 - 1\,400$ cm^{-1}) a plocha pásu skupin $\text{C}=\text{C}$ stretching ($1\,590 - 1\,538$ cm^{-1}) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu je zobrazena na obr. 45. Z obrázku je dobře patrné, že koncentrace vinylových skupin (reprezentovaných skupinami CH_2 scissoring ve vinylu) s narůstajícím výkonem klesala (obr. 45 – černá křivka), zatímco koncentrace dvojných vazeb v uhlíkové síti zpočátku mírně klesla (mezi 2 – 10 W) a poté s přibývajícím výkonem výrazně narůstala (obr. 45 – zelená křivka). U vyšších efektivních výkonů (75 W a 150 W) je koncentrace vinylových skupin dokonce téměř nulová, což ukazuje na skutečnost, že při vytváření vrstev v plazmatu nedochází pouze k oddělení vinylových skupin od molekuly TVS, ale že při vysokých výkonech dochází i k fragmentaci samotných vinylových skupin na menší fragmenty. Z FTIR spekter na obr. 33 si lze také všimnout, že s narůstajícím

výkonem dochází k posunu absorpčních maxim pásů C=C vazeb k nižším vlnovým délkám. Zatímco u nižších výkonů (2 W a 10 W) se absorpční maxima vazeb C=C pohybují okolo $1\,590\text{ cm}^{-1}$, což odpovídá dvojným vazbám ve vinylové skupině (viz spektrum prekurzoru TVS na obr. 32), tak od 25 W se absorpční maxima dvojných vazeb posouvají od $1\,566\text{ cm}^{-1}$ až k $1\,538\text{ cm}^{-1}$ při 150 W. Od 25 W již tedy dvojná vazba nebudou odpovídat vinylovým skupinám, ale jiným dvojným vazbám v chemické síti vrstev (což potvrzuje i klesající koncentrace vinylových skupin s narůstajícím výkonem až téměř k nule). Na obr. 33 je také vidět, že kromě posunu absorpčních maxim pásů dvojných vazeb, dochází s narůstajícím výkonem také ke zvětšení pološířky těchto pásů. Narůstající pološířka pásů může souviset se změnou vazebných úhlů dvojných vazeb v materiálu vrstev.

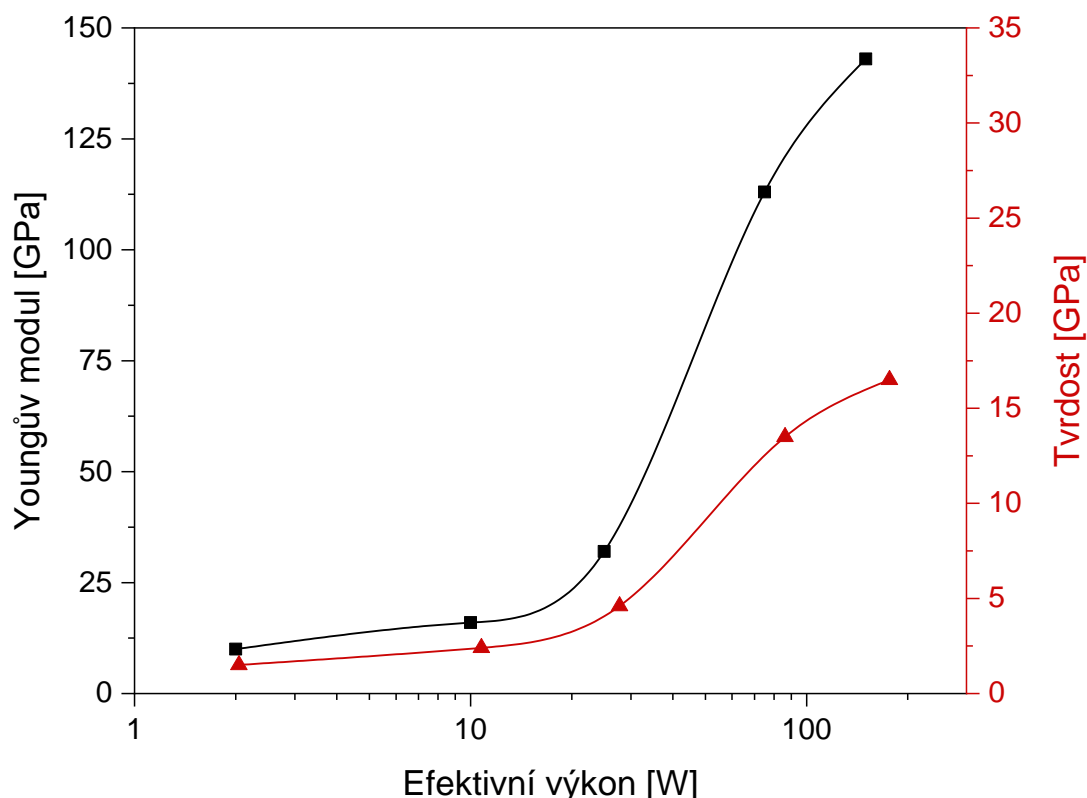


Obr. 45: Plocha pásu CH₂ ve vinylu ($1\,404 - 1\,400\text{ cm}^{-1}$) a plocha pásu C=C ($1\,590 - 1\,538\text{ cm}^{-1}$) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150\text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS

Další výrazná absorpční maxima na obr. 33 můžeme ještě vidět u vlnových délek 800 cm^{-1} a $718 - 710\text{ cm}^{-1}$, kdy tato maxima náležejí vibračním skupinám Si-C stretching. Absorpční maximum u nejnižšího vlnového délkového pásu $480 - 440\text{ cm}^{-1}$ bylo přiřazeno vibračním Si-C=C deformation. Jak je vidět ze spektra na obr. 33, koncentrace všech vazeb Si-C začleněných do uhlíkové sítě je přibližně stejná při všech hodnotách efektivního výkonu a nezávisí tedy na energii dodané do výboje plazmatu. Že se koncentrace vazeb Si-C se zvyšujícím výkonem příliš nemění, podporuje i fakt, že při všech výkonech je podobná také koncentrace samotných atomů Si (viz obr. 31 – data z RBS).

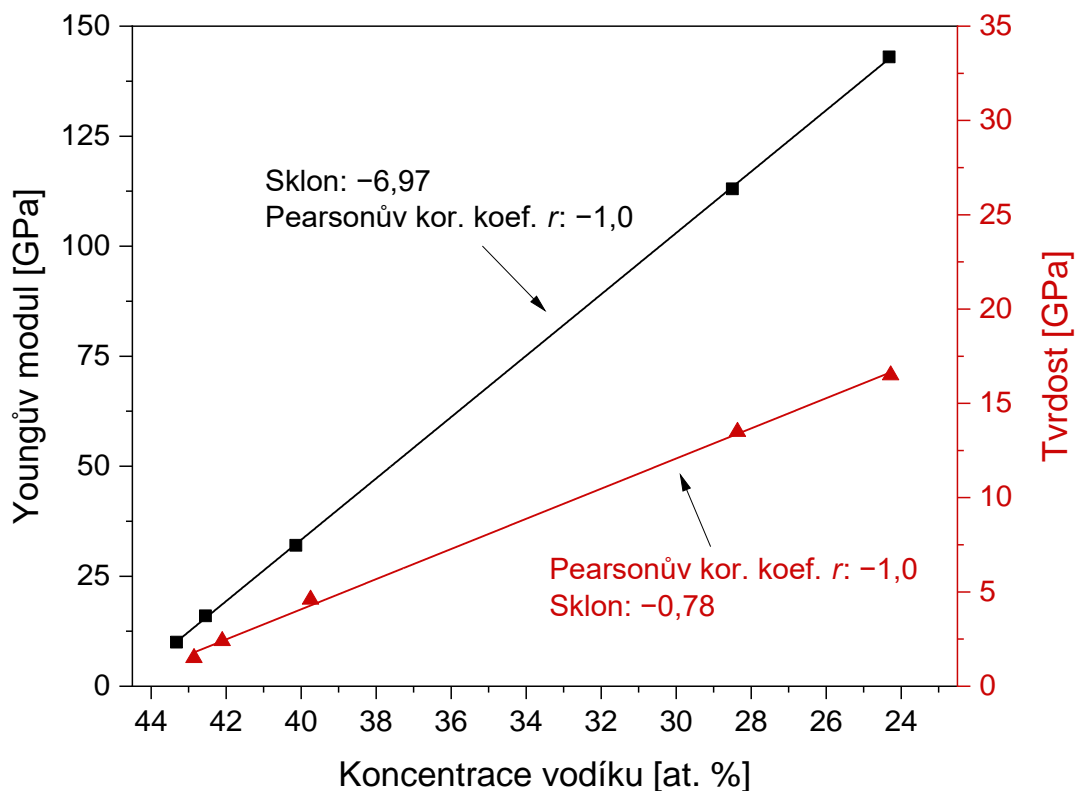
4.2.1.1 Souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu

U připravených tenkých vrstev z čistého TVS bylo zjišťováno, zda existuje korelace mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu, neboť mechanické vlastnosti organokřemičitých vrstev jsou velmi důležité pro jejich použití jako bariérové či ochranné vrstvy nebo pro zabudování do kompozitních materiálů. Z předcházejících analýz bylo zjištěno, že s narůstajícím efektivním výkonem ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) narůstá modul pružnosti, a to konkrétně od 10 GPa do 143 GPa (černá křivka na obr. 46) a narůstá také tvrdost, a to od 1,5 GPa do 16,5 GPa (červená křivka na obr. 46) [68].



Obr. 46: Youngův modul a tvrdost v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy z čistého TVS [68]

Aby byla prokázána souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi tenkých vrstev, byla vynesena závislost mechanických vlastností Youngova modulu a tvrdosti na obsahu vodíku ve vrstvách (obr. 47). Mezi mechanickými a chemickými vlastnostmi zobrazenými na obr. 47 se ukázala velmi silná korelace – Pearsonův korelační koeficient $r: -1,0$. Tuto korelaci je možné vysvětlit hustší uhlíkovou sítí při vyšších výkonech. Zvýšení efektivního výkonu dodávaného do výboje plazmatu, a tím snížení počtu atomů vodíku ve fragmentech, vede k vytváření vyšší koncentrace vysoce reaktivních radikálů, což má za následek vyšší zesíťování vytvořené tenké vrstvy (a tedy i nárůst mechanických vlastností). Koncentrace vodíku tedy řídí mechanické vlastnosti vytvořených tenkých vrstev a může být využita i pro charakterizaci úrovně zesíťování tenké vrstvy. Růst zesíťovanosti vrstev s narůstajícím výkonem ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) byl potvrzen i zvyšující se hustotou vrstev se zvyšujícím se výkonem, kdy hustota roste od $1,5 \text{ g/cm}^3$ do $1,9 \text{ g/cm}^3$ (měřeno pomocí rentgenové odrazivosti) [68].

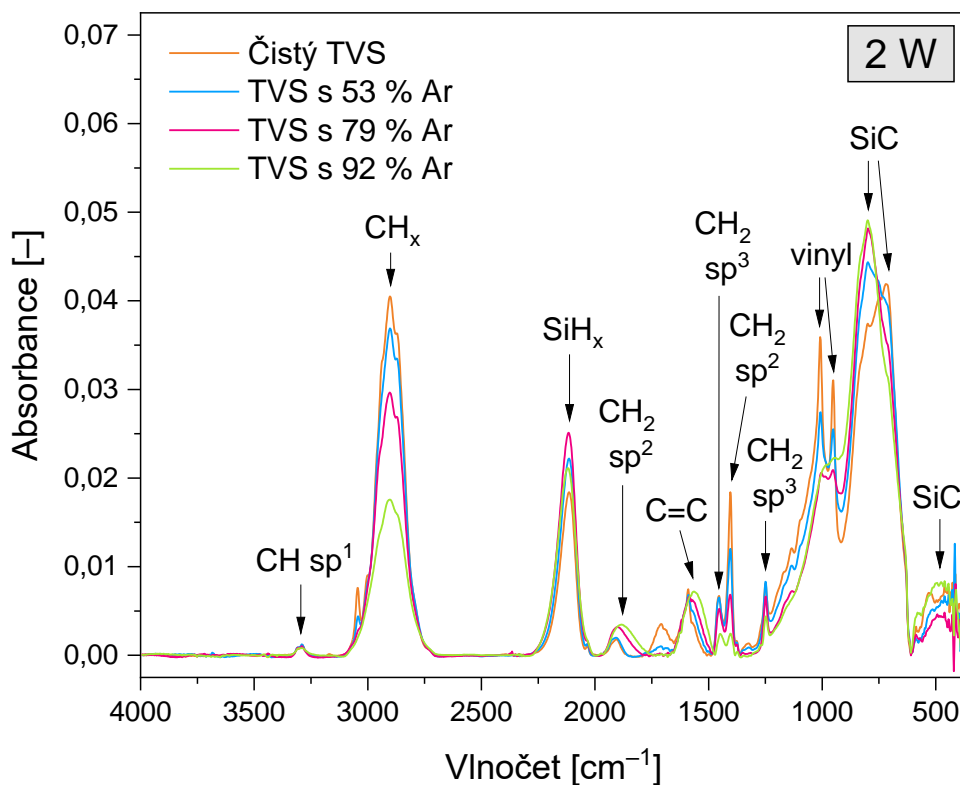


Obr. 47: Youngův modul a tvrdost v korelaci s obsahem vodíku ve vrstvách pro narůstající efektivní výkon ($P_{ef} = 2 - 150$ W) a a-C:Si:H tenké vrstvy z čistého TVS

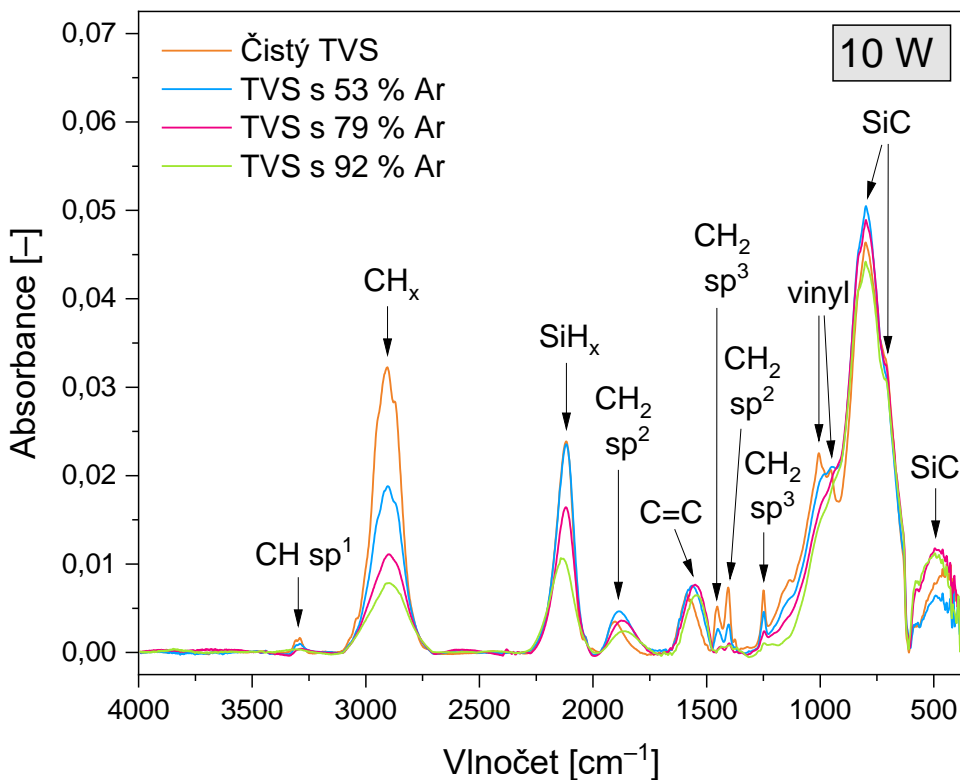
4.2.2 Tenké vrstvy ze směsi TVS a argonu (a-C:Si:H vrstvy)

Doposud byl jediným plynem přítomným v reakční komoře v průběhu tvorby vrstvy čistý tetraethylsilan (TVS). Kromě tenkých vrstev z čistého TVS ale byly připraveny také vrstvy ze směsi TVS s různým přírůvkem argonu (Ar). Při depozici těchto vrstev (TVS + Ar) byla do reaktoru přiváděna směs TVS s různým procentuálním zastoupením argonu – konkrétně byly připraveny vrstvy z depoziční směsi 47 % TVS (průtok 1,8 sccm) + 53 % Ar (průtok 2,0 sccm), 21 % TVS (průtok 0,8 sccm) + 79 % Ar (průtok 3,0 sccm) a 8 % TVS (průtok 0,3 sccm) + 92 % Ar (průtok 3,5 sccm). U všech sérií s argonem byly použity také různé hodnoty efektivního výkonu dodávaného do výboje ($P_{ef} = 2 - 150$ W) – přehled všech depozičních podmínek je uveden v tabulce 4 (str. 44).

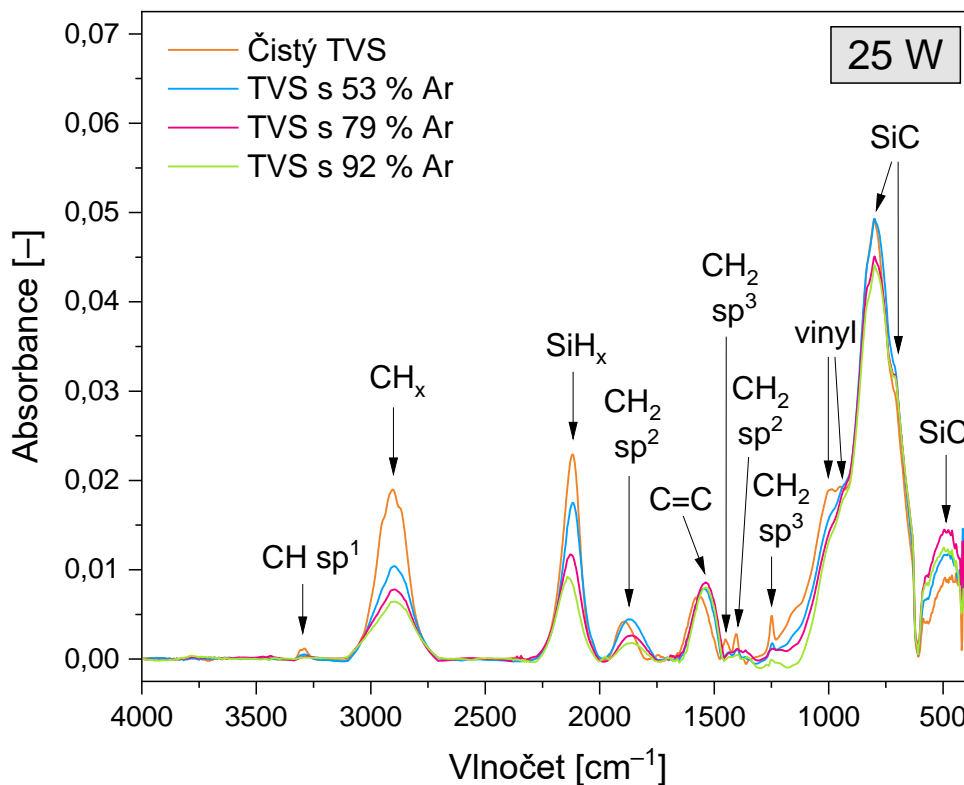
Aby bylo možné posoudit změnu chemické struktury vrstev syntetizovaných z čistého TVS a z TVS s přírůvkem argonu jako směšného plynu, byla při jednotlivých výkonech vyhodnocena FTIR spektra vrstev v závislosti na obsahu argonu. Porovnání FTIR spekter a-C:Si:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depozičních směsí TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 2 W, 10 W, 25 W, 75 W a 150 W je znázorněno na obr. 48, 49, 50, 51 a 52. U vrstev připravených ze směsí TVS + Ar byly nalezeny stejné funkční skupiny (avšak v jiné koncentraci) jako u vrstev z čistého TVS – přehled jednotlivých funkčních skupin i s příslušnými vlnovými délkami je podrobně uveden v tabulce 6 (str. 48). Vývoj koncentrací jednotlivých funkčních skupin byl opět získán pomocí integrace ploch pásů charakteristických vlnových délek.



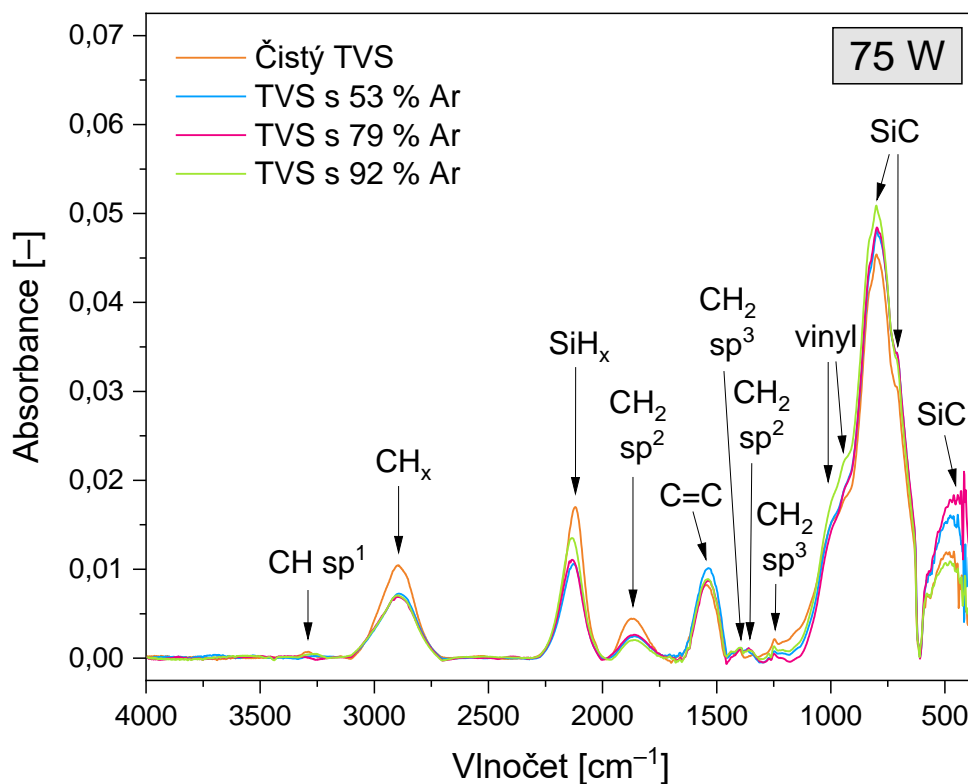
Obr. 48: Porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 2 W – přehled jednotlivých funkčních skupin viz tabulka 6



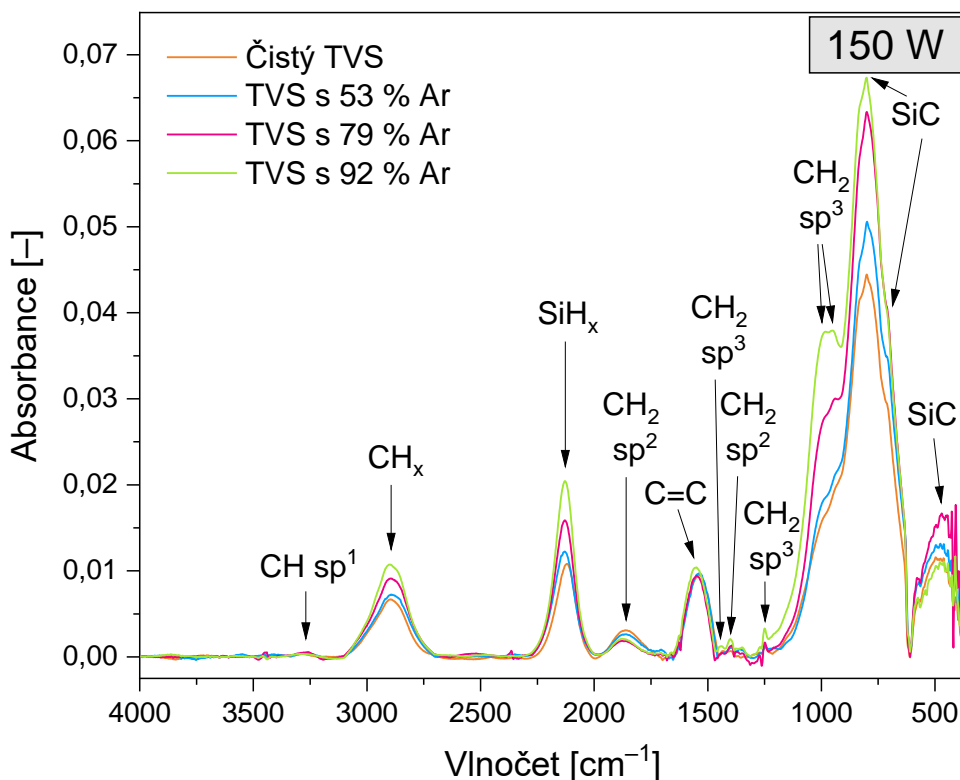
Obr. 49: Porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 10 W – přehled jednotlivých funkčních skupin viz tabulka 6



Obr. 50: Porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 25 W – přehled jednotlivých funkčních skupin viz tabulka 6



Obr. 51: Porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 75 W – přehled jednotlivých funkčních skupin viz tabulka 6

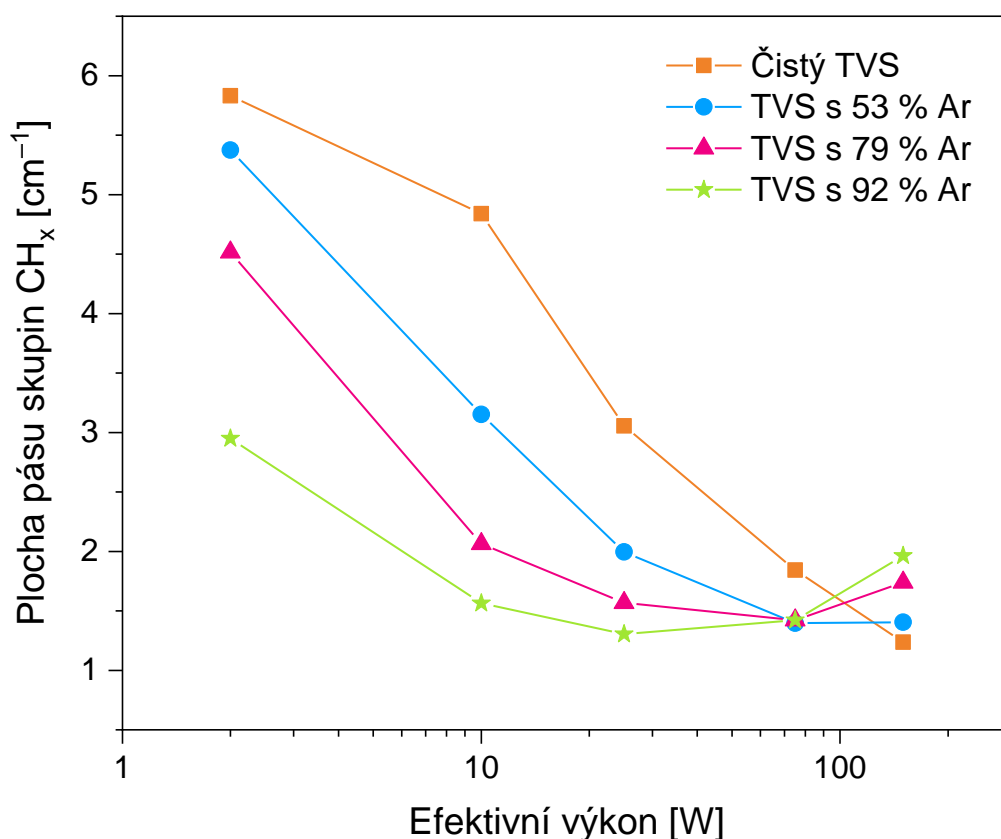


Obr. 52: Porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 150 W – přehled jednotlivých funkčních skupin viz tabulka 6

Nejvýraznější změnu chemické struktury (FTIR spekter) na obr. 48, 49, 50, 51 a 52 můžeme pozorovat u absorpčního pásu od 3 100 – 2 700 cm^{-1} , který odpovídá skupinám CH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plocha pásu těchto skupin CH_x byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu, a to pro všechny připravené a-CSi:H tenké vrstvy (jak z čistého TVS, tak i z depozičních směsí TVS + Ar) – obr. 53. Na obr. 53 můžeme vidět, že koncentrace skupin CH_x , při stejných hodnotách výkonu, s narůstajícím množstvím argonu ve směsi klesá až do 25 W (body na obr. 53 ležící vertikálně pod sebou). Při 75 W je koncentrace skupin CH_x nejvyšší u vrstev z čistého TVS, u vrstev s přidavkem argonu je koncentrace CH_x již o něco nižší, avšak velice podobná pro všechny směsi TVS + Ar. Při 150 W poté nastává mírný nárůst koncentrace skupin CH_x s přibývajícím argonem. Když se na obr. 53 podíváme z hlediska efektivního výkonu, tak vidíme, že s narůstajícím efektivním výkonem koncentrace skupin CH_x (pro všechny a-CSi:H vrstvy, kromě TVS s 92 % Ar mezi 25 – 75 W) klesá, a to až do hodnoty 75 W. Pro vrstvy připravené z čistého TVS koncentrace skupin CH_x klesá v celém rozmezí výkonů, tedy mezi 2 – 150 W. U vrstev syntetizovaných ze směsi TVS + Ar mezi výkony 75 W a 150 W koncentrace skupin CH_x naopak lehce narůstá, a nárůst je tím větší, čím je vyšší obsah argonu ve směsi.

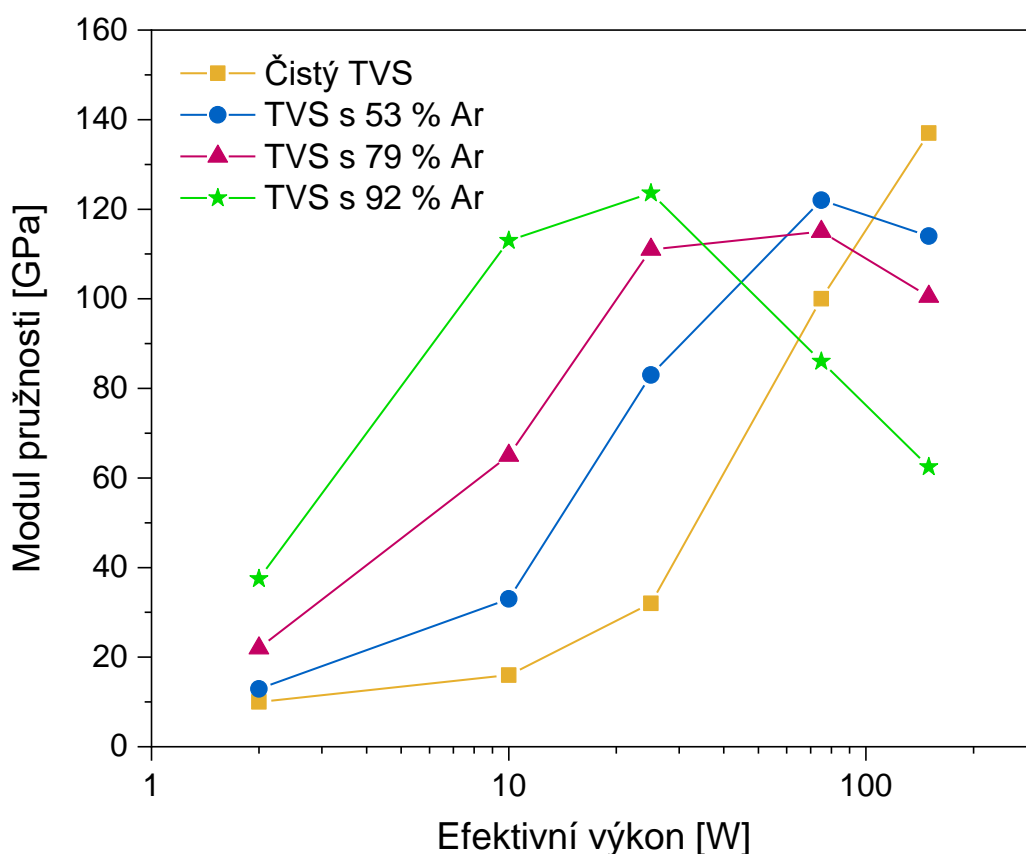
Pokles koncentrací skupin CH_x na obr. 53, v důsledku snižující se koncentrace vodíku ve vrstvách, naznačuje vyšší zesíťovanost struktury vrstev, naopak nárůst koncentrace skupin CH_x naznačuje snížení zesíťovanosti. Je tedy patrné, že přidavek argonu k TVS prekurzoru způsobí vyšší zesíťení materiálu při použití stejného výkonu (to na obr. 53 platí pro výkony

2 – 75 W). Protože vyšší výkon dodává do výboje více energie k urychlení elektronů podporující fragmentaci prekurzoru TVS a argon dodává do výboje další elektrony, očekávali bychom, že koncentrace skupin CH_x bude s narůstajícím výkonem, i se zvyšujícím se obsahem argonu, klesat vždy. Při nejvyšším výkonu (150 W) tomu tak však u vrstev ze směsi TVS + Ar není (koncentrace skupin CH_x při 150 W se zvyšujícím se přidavkem argonu narůstá – obr. 53). Fragmentace prekurzoru TVS se tedy při 150 W s narůstajícím obsahem argonu snižuje, což dokazuje i přítomnost nového absorpčního pásu s maximy u vlnočtů 983 cm^{-1} a 940 cm^{-1} při dvou nejvyšších přidavcích argonu na obr. 52 (zelená a růžová křivka). Tento pás již nenáleží vinylovým skupinám (s maximy $1\ 008\text{ cm}^{-1}$ – $1\ 006\text{ cm}^{-1}$ a 952 cm^{-1}) jako ve spektrech na obr. 48, 49, 50 a 51, neboť na obr. 52 můžeme vidět, že oproti vinylovým skupinám došlo jednak k posunu maxim k nižším vlnočtům, a jednak intenzita pásů vinylových skupin s maximy u vlnočtů $1\ 404\text{ cm}^{-1}$ – $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ je velice nízká, kdežto intenzita pásu s maximy 983 cm^{-1} a 940 cm^{-1} je při dvou nejvyšších přidavcích argonu na obr. 52 poměrně vysoká a tento pás tedy nemůže náležet vinylovým skupinám. Nově se vyskytující pás u zmíněných maxim (983 cm^{-1} a 940 cm^{-1}) by dle literatury měl náležet deformačním vibračním skupin $\text{CH}_2\text{ sp}^3$ [64, 67]. Přítomnost tohoto pásu tedy vysvětluje i zvyšující se koncentraci skupin CH_x na obr. 53 mezi výkony 75 – 150 W při dvou nejvyšších přidavcích argonu. Důvodem snižující se fragmentace s narůstajícím obsahem argonu při 150 W je pravděpodobně změna hustoty výkonu ve výboji (dochází ke změně objemu plazmatu) – hustota plazmatu se zde tedy začíná snižovat.



Obr. 53: Plocha pásu skupin CH_x v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150\text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích)

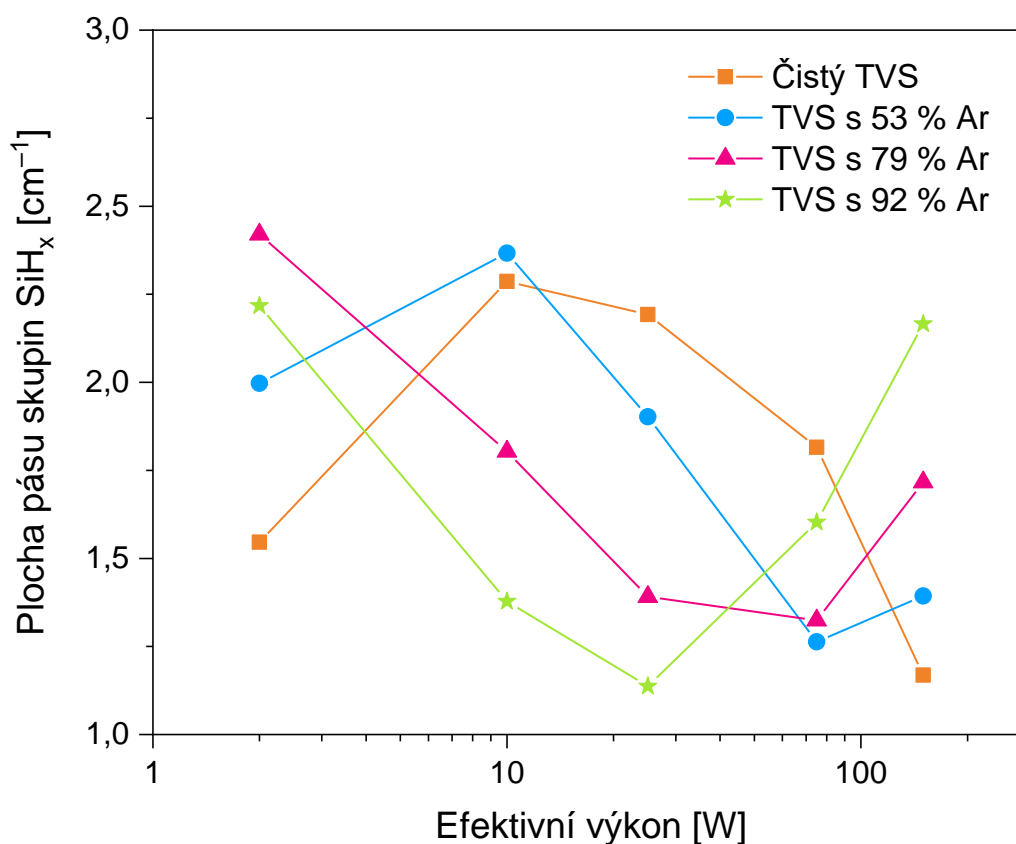
Zjištěné trendy na obr. 53 (související se zesíťováním vrstev a s fragmentací) podporují i naměřené mechanické vlastnosti z předcházejících analýz na obr. 54, kde je znázorněna závislost modulu pružnosti na efektivním výkonu pro vrstvy z čistého TVS i ze směsí TVS + Ar [81]. Na obr. 54 lze vidět, že s narůstajícím obsahem argonu ve směsi, při daném výkonu, stoupá modul pružnosti, a to až do 25 W. Při 75 W je modul pružnosti nejvyšší u vrstev s 53 % Ar a nejnižší u vrstev s 92 % Ar. Při 150 W modul pružnosti s přibývajícím množstvím argonu klesá (při tomto výkonu naznačují i poznatky z FTIR spekter snižování zesíťovanosti chemické sítě vrstev – obr. 52, 53, a tedy i pokles mechanických vlastností, jako je právě modul pružnosti).



Obr. 54: Modul pružnosti v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích) [81]

K další změně v chemické struktuře vrstev (FTIR spektrech) na obr. 48, 49, 50, 51 a 52 dochází mezi vlnočty $2\ 250 - 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Tento pás náleží skupinám SiH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plocha pásu těchto skupin SiH_x byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu – obr. 55. Z obr. 55 je vidět, že koncentrace skupin SiH_x se mění jednak s narůstajícím výkonem, jednak s narůstajícím obsahem argonu. Dobře patrný je trend při výkonu 25 W, kdy s narůstajícím množstvím argonu ve směsi koncentrace skupin SiH_x klesá, a při 150 W, kdy s narůstajícím množstvím argonu naopak koncentrace skupin SiH_x roste (body na obr. 55 ležící vertikálně pod sebou). Tyto trendy (jak se zvyšující se přidavkem argonu, tak s narůstajícím výkonem) odpovídají předchozím zjištěním v souvislosti se

skupinami CH_x – tedy, že přidavek argonu vede ke zvýšení zesílení (hustoty) materiálu, ale při vysokých výkonech (75 – 150 W) dochází u vrstev ze směsi TVS + Ar ke snížení zesílení v důsledku poklesu hustoty výkonu dodávaného do plazmatu.

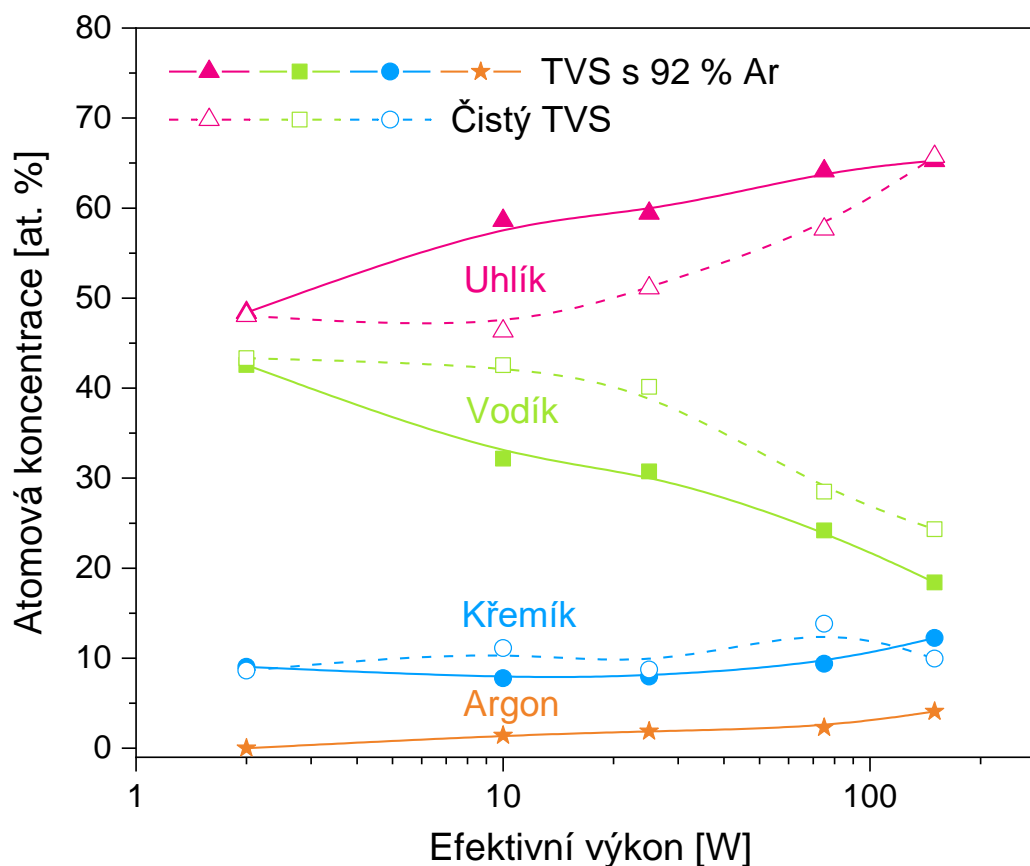


Obr. 55: Plocha pásu skupin SiH_x v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a z depoziční směsi TVS + Ar (různé poměry plynů ve směsích)

Pro podrobnější srovnání odlišností v chemické struktuře vrstev připravených z čistého TVS a ze směsi TVS + Ar byla vybrána pouze směs s nejvyšším přidavkem argonu (tedy 8 % TVS + 92 % Ar). Objemové elementární složení (zjištěné pomocí metod RBS a ERDA) a-CSi:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % Ar v porovnání s elementárním složením vrstev z čistého TVS je pro různé hodnoty efektivního výkonu znázorněno na obr. 56. Atomová koncentrace uhlíku s narůstajícím efektivním výkonem roste, zatímco koncentrace atomů vodíku se snižuje, a to jak pro vrstvy z čistého TVS, tak pro vrstvy ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar. Z obr. 56 je vidět, že směs s argonem vede ke snížení obsahu vodíku ve vrstvě. S ohledem na předpokládané snížení hustoty výkonu při 150 W bylo však očekáváno, že při tomto výkonu dojde u vrstev připravených ze směsi TVS + Ar ke zvýšení koncentrace vodíku, což se nepotvrdilo. Charakterizace obsahu vodíku ve vrstvách bude muset tedy být v budoucnu zopakována.

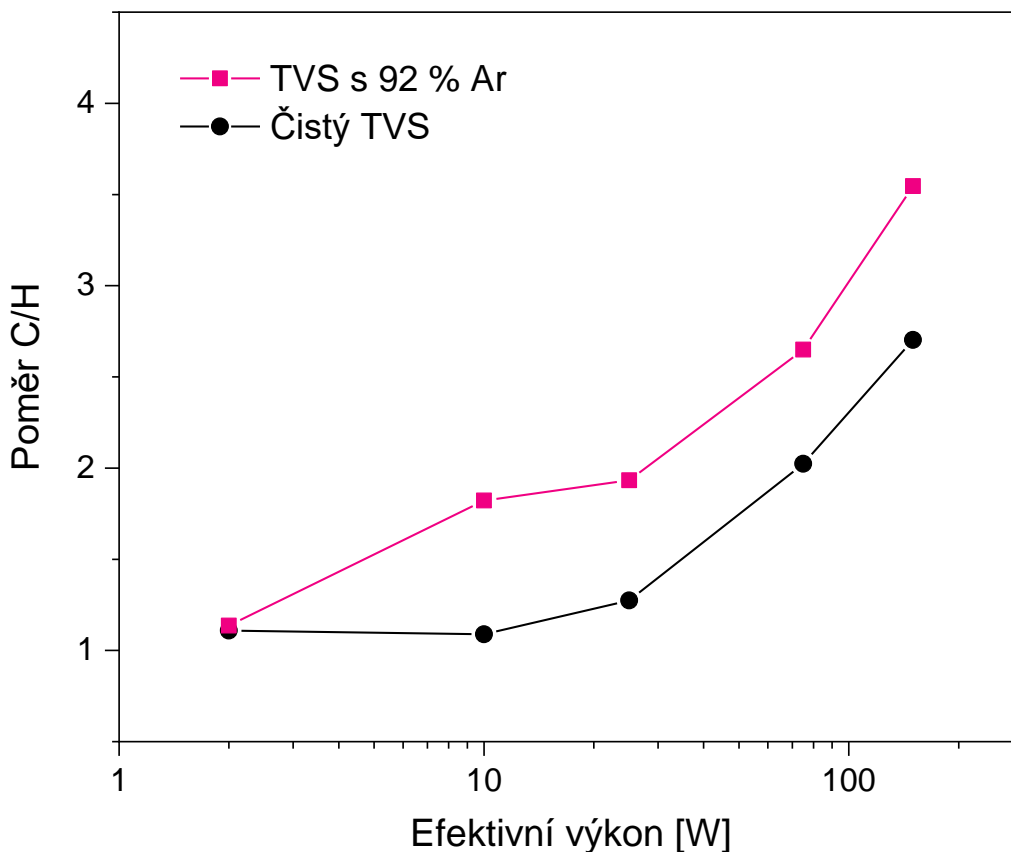
Aby bylo lépe vidět, jak se měnil poměr C/H (atomová koncentrace uhlíku ku atomové koncentraci vodíku) v závislosti na efektivním výkonu pro vrstvy připravené ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar a z čistého TVS, byla vynesena závislost poměru C/H na efektivním

výkonu – obr. 57. Z obr. 57 lze vidět, že při 2 W byl poměr C/H pro vrstvy z TVS i z TVS + Ar podobný a byl přibližně 1 : 1, zatímco při 10 W a 25 W byl poměr C/H pro vrstvy z TVS + Ar přibližně dvojnásobný oproti vrstvám z čistého TVS. U vrstev z čistého TVS se totiž mezi výkony 10 – 25 W poměr C/H pohyboval stále okolo 1 : 1, zatímco u vrstev z TVS + Ar se tento poměr zvýšil přibližně na hodnotu 2 : 1. Při 75 W byl poměr C/H pro vrstvy z čistého TVS 2,0 : 1 a při 150 W 2,7 : 1. U vrstev z TVS + Ar byl poměr C/H při 75 W 2,6 : 1 a při 150 W 3,5 : 1. U všech výkonů kromě 2 W byl tedy poměr C/H vyšší u vrstev ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar.



Obr. 56: Elementární složení a-C₅H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % Ar (plné čáry) v porovnání se složením vrstev z čistého TVS (přerušované čáry) pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)

Kromě uhlíku a vodíku je na obr. 56 vidět také atomová koncentrace křemíku, která se pro všechny hodnoty efektivního výkonu pohybovala okolo 10 at. %, a to jak pro vrstvy z TVS, tak pro vrstvy z TVS + Ar. Poslední prvek, kterého si lze na obr. 56 všimnout, je argon. U vrstev z čistého TVS samozřejmě žádné množství argonu zaznamenáno nebylo, zato u vrstev z 8 % TVS + 92 % Ar se obsah argonu ve vrstvách pohyboval od 0 at. % do 4 at. %. Jelikož je argon inertním plynem, nemůže se chemicky navázat do uhlíkové sítě vrstev. Atomy argonu jsou tedy pravděpodobně zachyceny (uzavřeny) v plynném skupenství v nanopórech vrstev – zachycení fyzisorbovaných atomů argonu do struktury vrstev bez chemické vazby je možné díky postupnému „zarůstání“ do vrstvy během depozice.

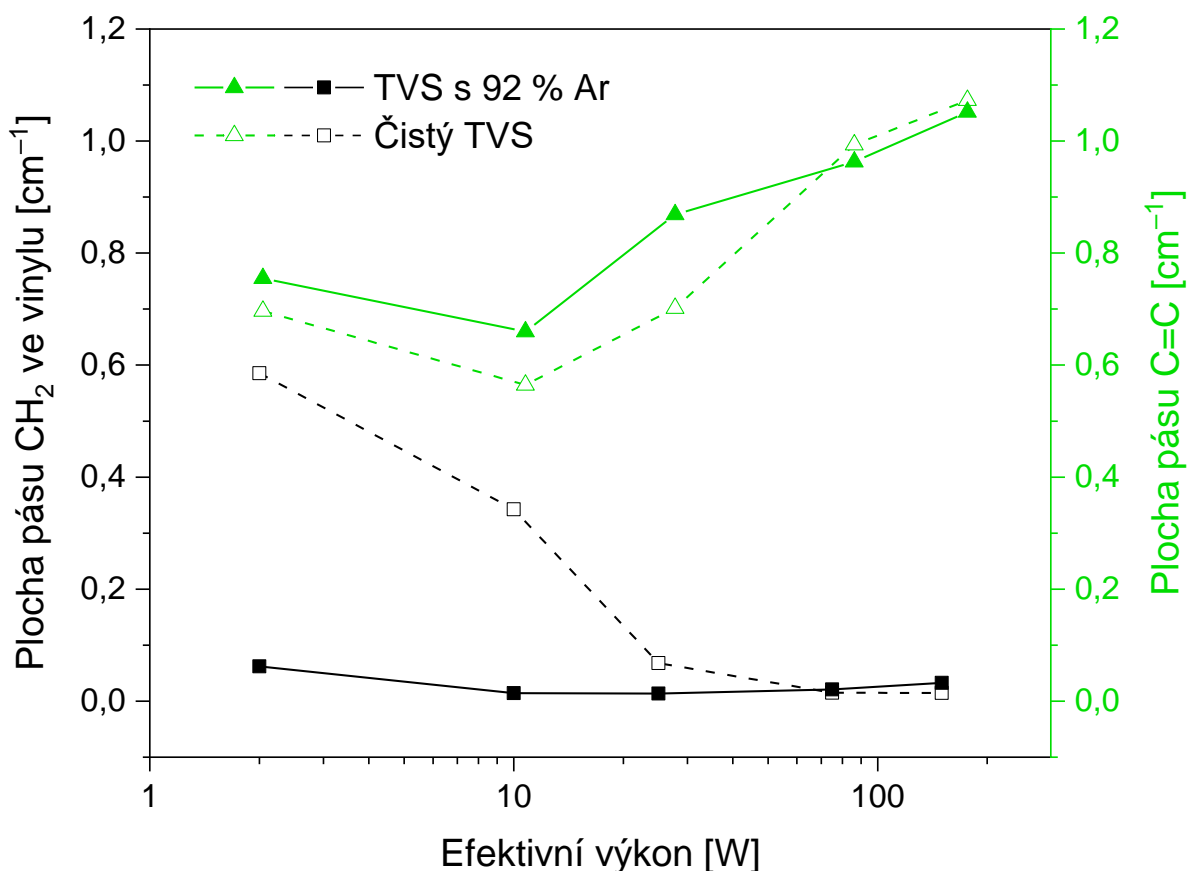


Obr. 57: Poměr atomové koncentrace uhlíku ku atomové koncentraci vodíku (C/H) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % Ar v porovnání s vrstvami připravenými z čistého TVS

Kromě objemového elementárního složení byla u vrstev z čistého TVS a ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar podrobněji zkoumána také koncentrace vinylových skupin a dvojných vazeb v chemické síti. Plocha pásu CH_2 scissoring ve vinylu ($1404 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) a plocha pásu skupin C=C stretching ($1590 - 1538 \text{ cm}^{-1}$) v závislosti na efektivním výkonu je znázorněna na obr. 58. Plocha pásu CH_2 scissoring ve vinylu (reprezentující vinylové skupiny) byla získána dekonvolucí v oblasti spekter $1470 - 1380 \text{ cm}^{-1}$. Na obr. 58 je velice patrný rozdíl koncentrace vinylových skupin, kdy u vrstev z čistého TVS došlo s narůstajícím výkonem k výraznému poklesu těchto skupin (obr. 58 – černá přerušovaná čára), zatímco u vrstev ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar je koncentrace vinylových skupin nízká při vše hodnotách výkonu (obr. 58 – černá plná čára). Důvod byl již výše zmíněn – argon totiž dodává do výboje plazmatu elektrony, které podporují fragmentaci prekursoru TVS. Koncentrace dvojných vazeb (zelené křivky na obr. 58), pro vrstvy z čistého TVS i pro vrstvy ze směsi 8 % TVS + 92 % Ar, nejprve mírně klesla (mezi 2 – 10 W), a poté s přibývajícím výkonem narůstala (10 – 150 W). Mezi výkony 2 – 25 W však byla koncentrace vazeb C=C o něco vyšší u směsi TVS + Ar.

Koncentrace vazeb Si–C (s maximy 800 cm^{-1} , $718 - 710 \text{ cm}^{-1}$) na obr. 48, 49, 50, 51 a 52 je přibližně stejná při všech hodnotách efektivního výkonu, a to jak pro vrstvy z čistého TVS, tak pro vrstvy ze směsi TVS + Ar. Příliš se nemění koncentraci vazeb Si–C podporuje

i naměřený obsah křemíku ve vrstvách z metody RBS na obr. 56 (plná a přerušovaná modrá čára), kdy při všech hodnotách výkonu je podobná také koncentrace samotných atomů křemíku.



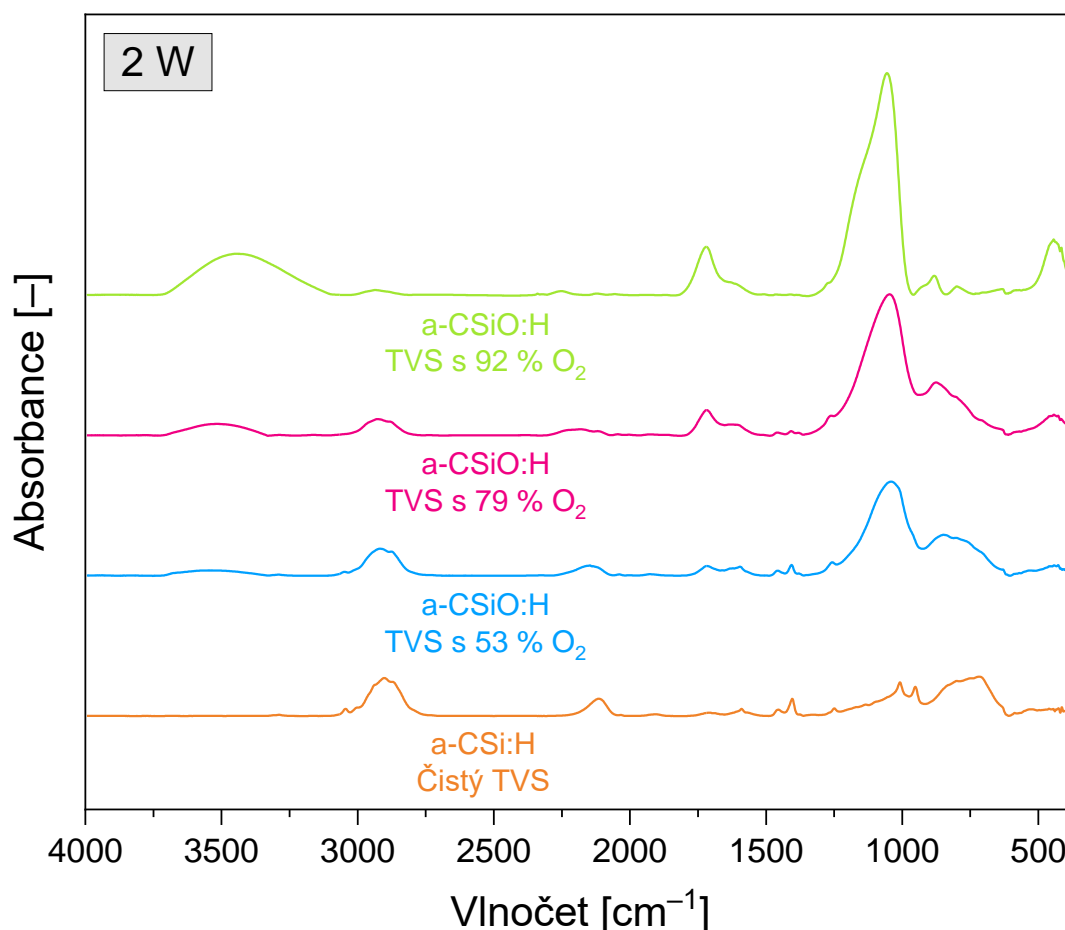
Obr. 58: Plocha pásu CH₂ ve vinylu (1 404 – 1 400 cm⁻¹) a plocha pásu C=C (1 590 – 1 538 cm⁻¹) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % Ar (plné čáry) v porovnání s vrstvami připravenými z čistého TVS (přerušované čáry)

4.2.3 Tenké vrstvy ze směsi TVS a kyslíku (a-CSiO:H vrstvy)

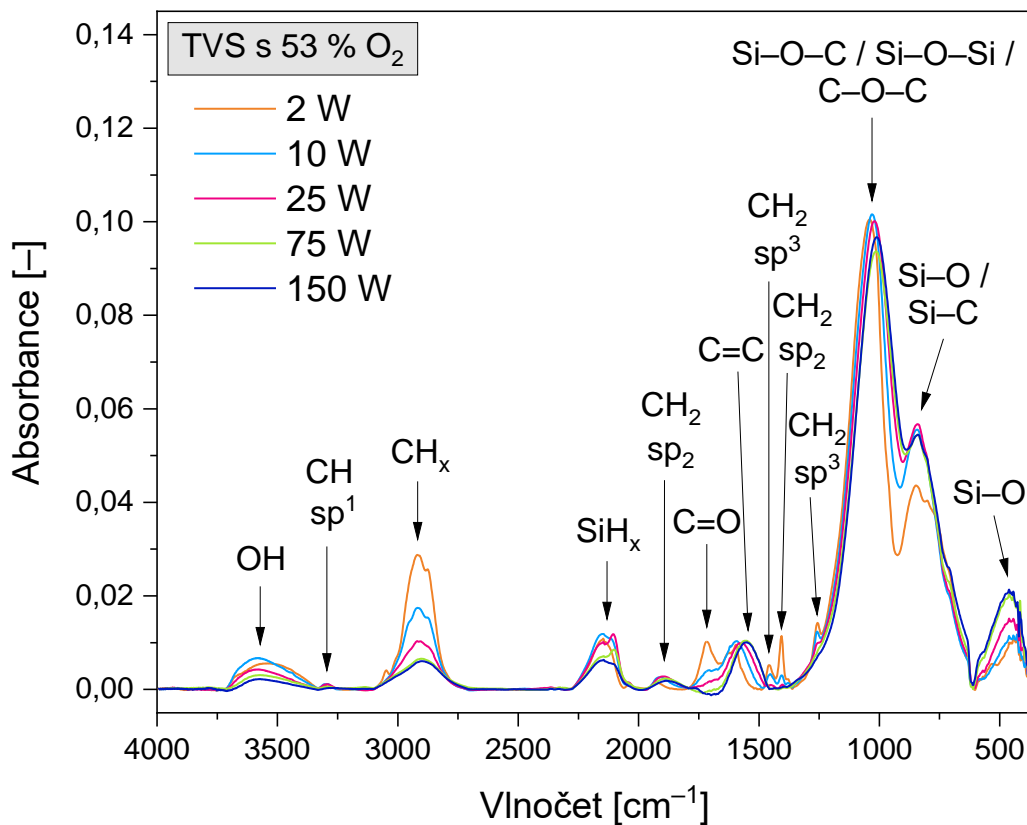
Posledními syntetizovanými vrstvami byly a-CSiO:H tenké vrstvy, kdy do reakční komory během depozice byla přiváděna směs TVS s různým obsahem kyslíku (O₂). Do chemické sítě vrstev tak byl kromě uhlíku, křemíku a vodíku nově zabudován i kyslík. Směs TVS + O₂ přiváděná při jednotlivých sériích do reaktoru měla různé zastoupení obou složek – konkrétně byly připraveny vrstvy z depoziční směsi 47 % TVS (průtok 1,8 sccm) + 53 % O₂ (průtok 2,0 sccm), 21 % TVS (průtok 0,8 sccm) + 79 % O₂ (průtok 3,0 sccm) a 8 % TVS (průtok 0,3 sccm) + 92 % O₂ (průtok 3,5 sccm). U všech sérií s kyslíkem byly použity také různé hodnoty efektivního výkonu dodávaného do výboje ($P_{ef} = 2 - 150$ W). Souhrn všech depozičních podmínek pro vrstvy připravené ze směsi TVS + O₂ je přehledně uveden v tabulce 5 (str. 45).

Protože je u a-CSiO:H vrstev (oproti a-CSi:H vrstvám) do chemické sítě začleněn nový prvek (kyslík), tak i ve FTIR spektrech vrstev ze směsi TVS + O₂ byla očekávána přítomnost nových pásů (nových funkčních skupin) oproti FTIR spektrům vrstev z čistého TVS. Že se u vrstev ze směsi TVS + O₂ opravdu nacházejí nové funkční skupiny je vidět na obr. 59, kde je znázorněno porovnání FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS se spektry a-CSiO:H vrstev připravených z depoziční směsi TVS + O₂ (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 2 W.

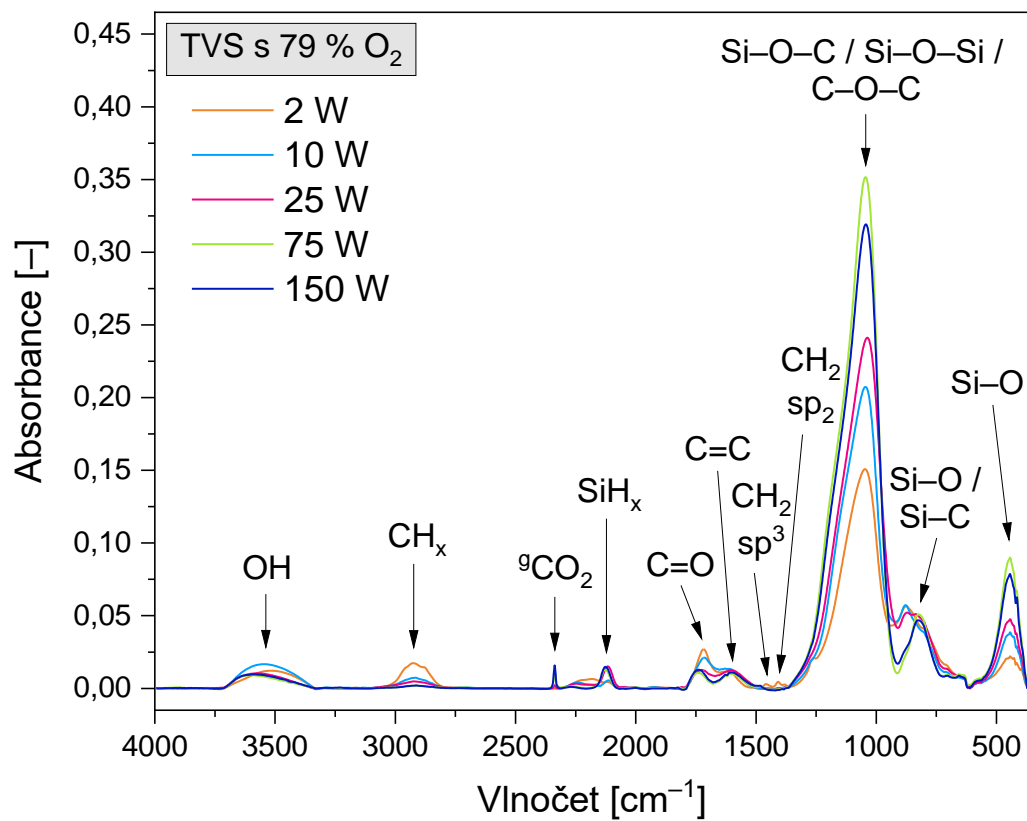
Samotná FTIR spektra a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z různých depozičních směsí TVS + O₂ a při různých hodnotách efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) jsou znázorněna na obr. 60, 61 a 62. Jednotlivým absorpčním pásům na obr. 60, 61 a 62 byly pomocí údajů získaných z FTIR spekter a-CSi:H tenkých vrstev a údajů nalezených v literatuře, přiřazeny charakteristické funkční skupiny, které jsou podrobně uvedeny i s příslušnými vlnočty v tabulce 9. Vývoj koncentrací jednotlivých funkčních skupin byl stejně jako u předchozích sérií vzorků získán pomocí integrace ploch pásů charakteristických vlnočtů.



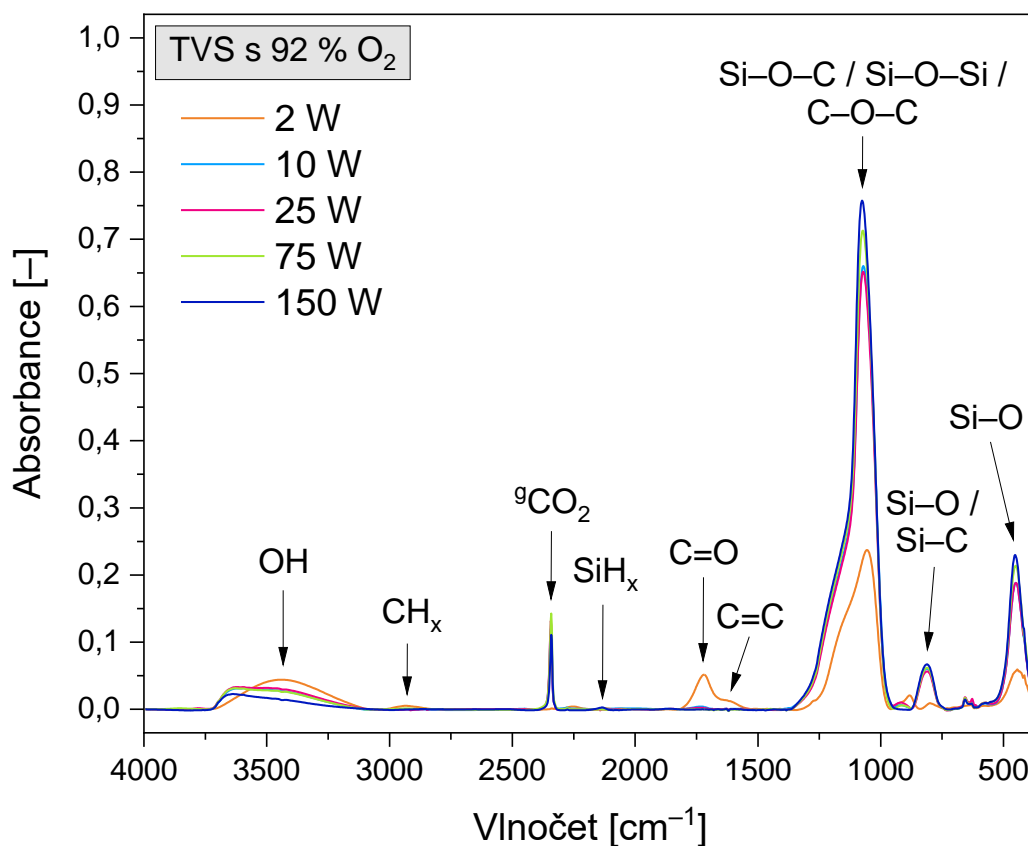
Obr. 59: Porovnání FTIR spekter a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z čistého TVS se spektry a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi TVS + O₂ (různé poměry plynů ve směsích) pro efektivní výkon 2 W



Obr. 60: FTIR spektra a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 47 % TVS + 53 % O₂ pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)



Obr. 61: FTIR spektra a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 21 % TVS + 79 % O₂ pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)



Obr. 62: FTIR spektra a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % O₂ pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)

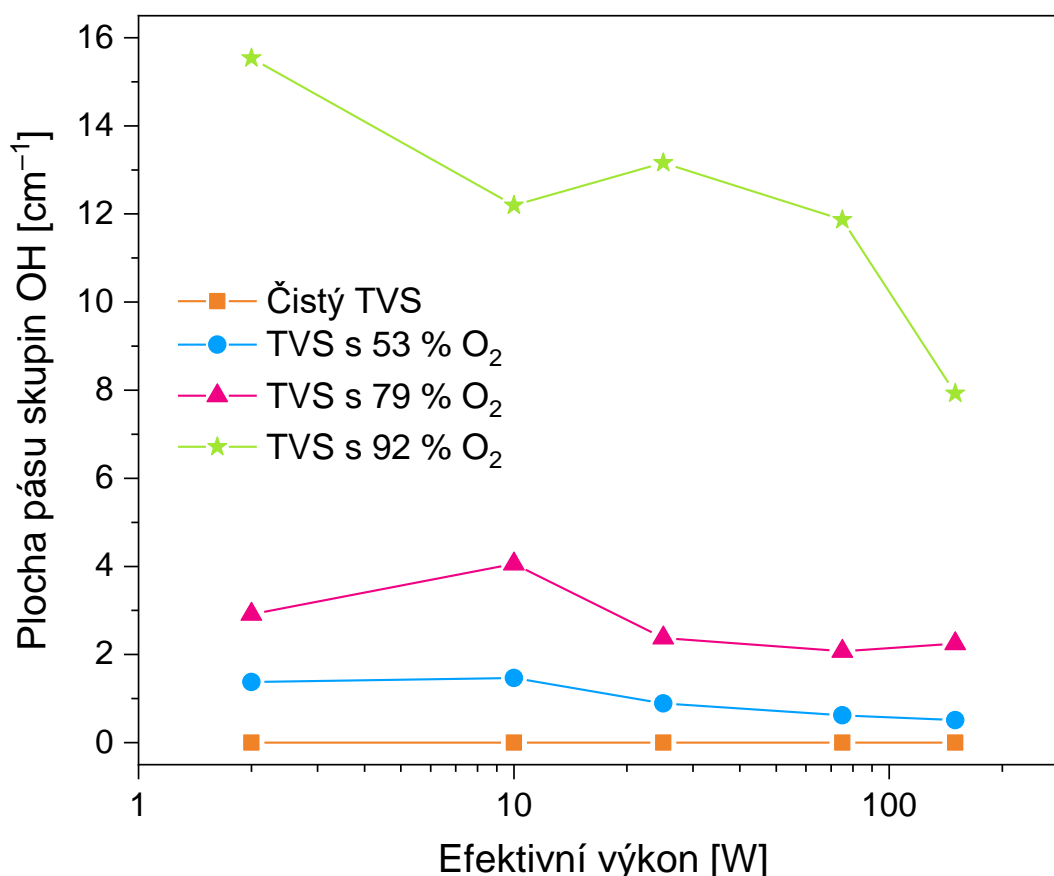
Tabulka 9: Funkční skupiny přiřazené jednotlivým absorpčním pásům pro a-CSiO:H tenké vrstvy (viz obrázky 60, 61 a 62) [40, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 82, 83]

Vlnočety maxima v naměřených FTIR spektrech [cm ⁻¹]	Přiřazená funkční skupina	Vlnočety přiřazené funkční skupiny uváděný v literatuře [cm ⁻¹]
3 620 – 3 450	OH stretching	3 700 – 3 200
3 290	CH sp ¹ (–C≡CH) stretching	3 320 – 3 267
2 920 – 2 900	CH _x stretching (x = 1, 2, 3)	3 100 – 2 750
2 345 – 2 335	CO ₂ stretching (plynné skupenství)	2 350 – 2 340
2 150 – 2 100	SiH _x stretching (x = 1, 2, 3)	2 320 – 2 000
1 915 – 1 880	CH ₂ wagging ve vinylu (overtone)	1 916 – 1 840
1 740 – 1 710	C=O stretching	1 800 – 1 650
1 595 – 1 550	C=C stretching	1 620 – 1 500
1 458 – 1 436	CH ₂ scissoring	1 475 – 1 435
1 406	CH ₂ scissoring ve vinylu	1 410 – 1 390
1 255	CH ₂ wagging v Si–CH ₂ –R	1 250 – 1 220

Tabulka 9 – pokračování: Funkční skupiny přiřazené jednotlivým absorpčním pásům pro a-CSiO:H tenké vrstvy (viz obrázky 60, 61 a 62) [40, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 82, 83]

1 075 – 1 010	Si–O–C stretching / Si–O–Si stretching / C–O–C stretching	1 100 – 1 000
880 – 815	Si–O bending/ Si–C stretching	900 – 500
455 – 445	Si–O rocking	460 – 445

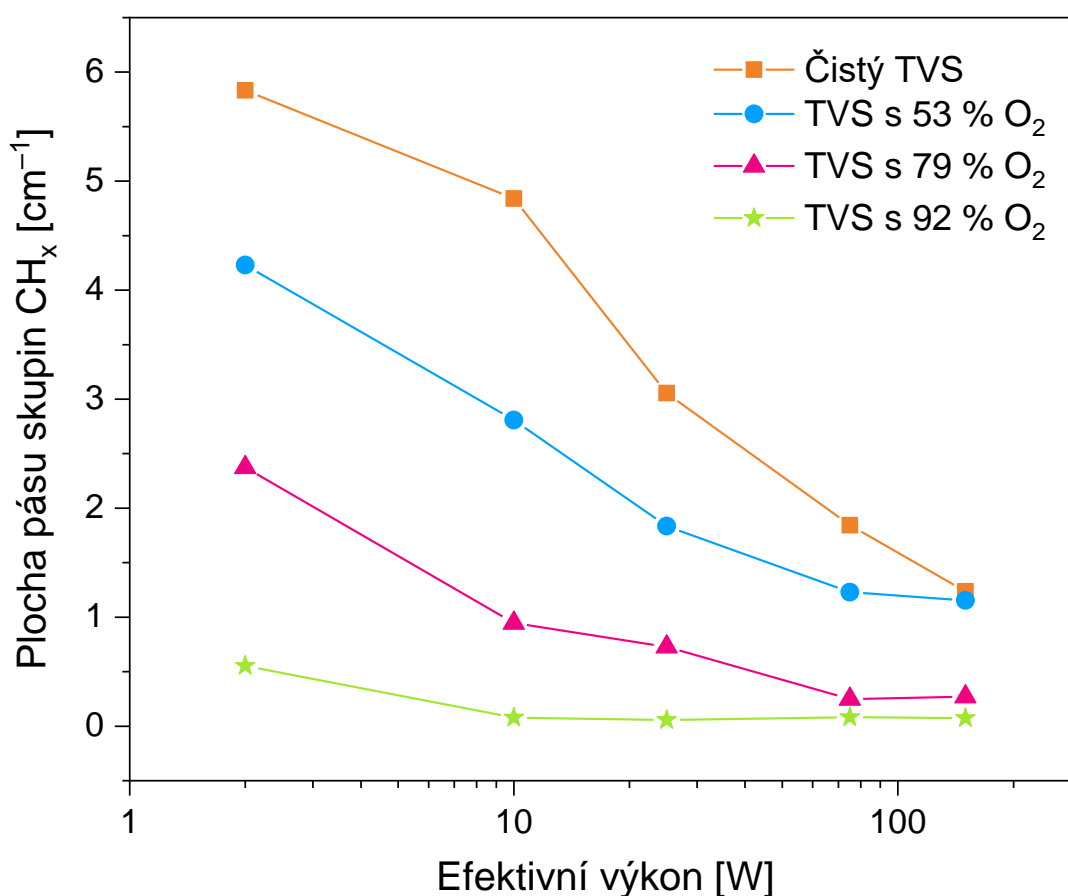
První výrazný absorpční pás, který můžeme pozorovat na obr. 60, 61 a 62, se nachází mezi vlnočty $3\,700 - 3\,150\text{ cm}^{-1}$ a přísluší skupinám OH. Plocha pásu těchto skupin OH byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu, a to pro všechny připravené a-CSiO:H vrstvy – obr. 63. U vrstev z čistého TVS (obr. 33 – str. 48) nebyl pás náležící OH skupinám vůbec nalezen, a proto byla na obr. 63 vynesena koncentrace skupin OH u těchto vrstev jako nulová. Z obr. 63 je dobře vidět, že koncentrace skupin OH, při stejných hodnotách výkonu, narůstá s přibývajícím množstvím kyslíku v depoziční směsi.



Obr. 63: Plocha pásu skupin OH v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{ef} = 2 - 150\text{ W}$) pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi TVS + O₂ (různé poměry plynů ve směsích)

Další výrazný absorpční pás na obr. 60, 61 a 62 nalezneme od $3\,100\text{ cm}^{-1}$ po $2\,700\text{ cm}^{-1}$. Tento pás odpovídá skupinám CH_x, kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plocha pásu skupin

CH_x byla vynesena v závislosti na efektivním výkonu, a to jak pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depozičních směsí TVS + O_2 (různé poměry plynů ve směsích), tak pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS – obr. 64. Na obr. 64 můžeme vidět, že koncentrace skupin CH_x , při daných výkonech, klesá s narůstajícím obsahem kyslíku ve směsi. Když se na obr. 64 podíváme z hlediska efektivního výkonu, tak lze vidět, že se zvyšujícím se efektivním výkonem koncentrace skupin CH_x (pro a-CSi:H i pro a-CSiO:H vrstvy) klesá. Pouze u vrstev s nejvyšším přidavkem kyslíku (TVS s 92 % O_2) nelze pozorovat pokles koncentrací skupin CH_x v celém rozsahu výkonů (pokles nastává pouze mezi výkony 2 – 10 W). Důvod je dobře patrný na obr. 62 – u směsi 8 % TVS + 92 % O_2 je totiž koncentrace skupin CH_x mezi výkony 10 – 150 W téměř nulová (což odpovídá i naměřenému obsahu uhlíku v těchto vrstvách – viz obr. 68 níže).

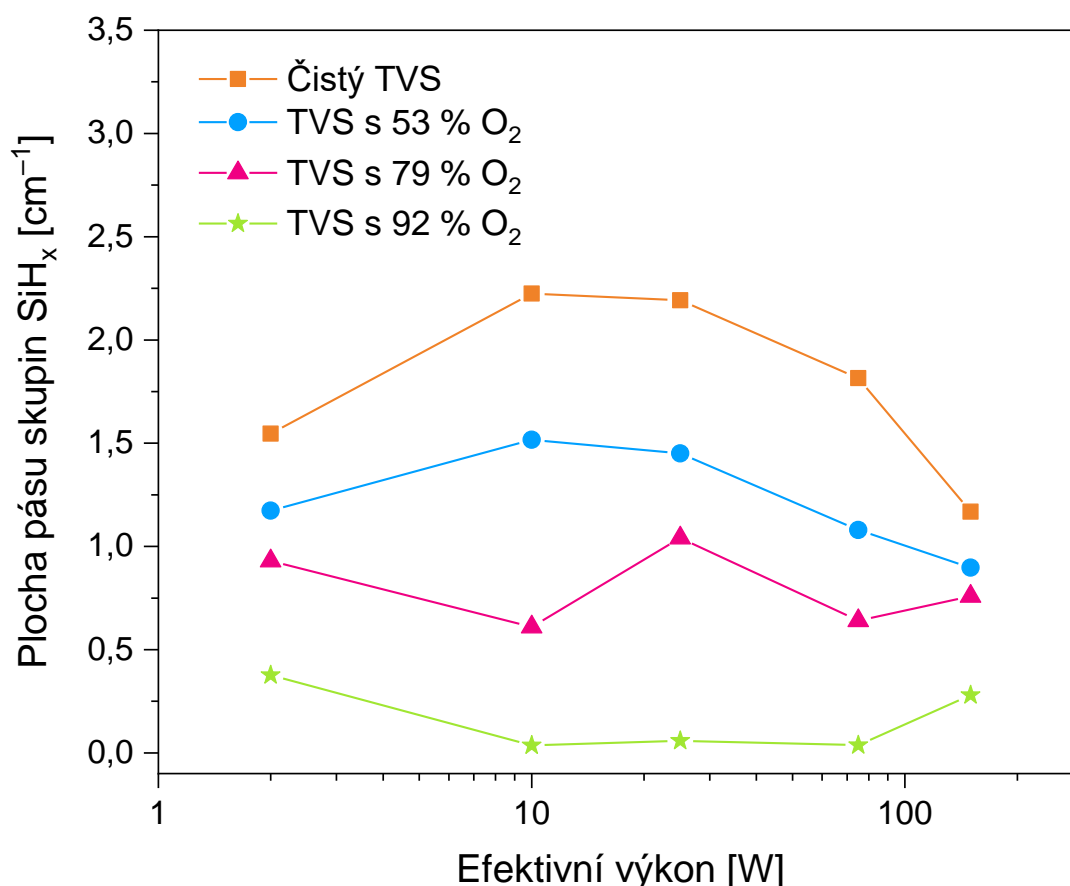


Obr. 64: Plocha pásu skupin CH_x v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsí TVS + O_2 (různé poměry plynů ve směsích)

Ve FTIR spektrech na obr. 61 a 62 (TVS se dvěma nejvyššími přidavky kyslíku) můžeme pozorovat velmi ostrý pás u vlnočtů $2360 - 2320 \text{ cm}^{-1}$ s maximy mezi vlnočty $2345 - 2335 \text{ cm}^{-1}$. Tento pás náleží skupinám CO_2 v plynném skupenství. Plynný oxid uhličitý se pravděpodobně vytváří na povrchu vrstvy při depozičním procesu, kdy fyzisorbované atomy uhlíku a kyslíku migrují po povrchu vytvářející se vrstvy a mohou tedy společně zreagovat. Molekuly CO_2 jsou tak nejspíše zachyceny v nanopórech vrstev.

Zachycení fyzisorbovaných molekul do struktury vrstev je možné díky postupnému „zarůstání“ do vrstvy během depozice.

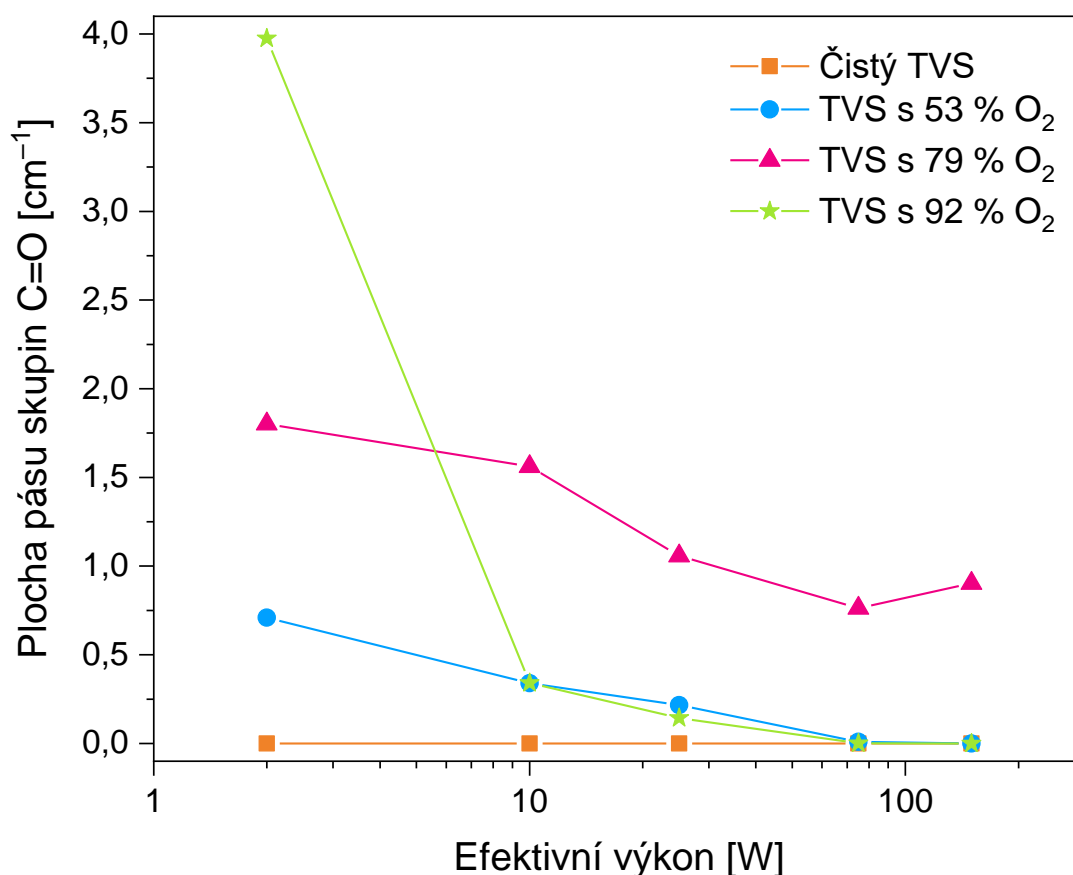
Dále byl ve spektrech na obr. 60, 61 a 62 zkoumán vývoj koncentrací u absorpčního pásu nacházejícího se mezi vlnočty 2 250 – 2 000 cm^{-1} , který přísluší skupinám SiH_x , kde x může nabývat hodnot 1, 2 a 3. Plochu pásu těchto skupin SiH_x v závislosti na efektivním výkonu můžeme vidět na obr. 65 (jak pro a-CSi:H, tak pro a-CSiO:H vrstvy). Z obr. 65 lze vidět, že koncentrace skupin SiH_x , při stejných hodnotách výkonu, klesá s přibývajícím množstvím kyslíku v depoziční směsi. Trendy koncentrací skupin SiH_x s narůstajícím výkonem jsou podobné u série vrstev z čistého TVS a u vrstev z TVS s nejnižším přidavkem kyslíku (53 % O_2), kdy mezi výkony 2 – 10 W koncentrace skupin SiH_x roste, a poté od 10 W do 150 W koncentrace těchto skupin klesá (oranžová a modrá křivka na obr. 65). Podobné jsou také trendy u vrstev se dvěma nejvyššími přidavky kyslíku (růžová a zelená křivka na obr. 65), kdy je koncentrace skupin SiH_x přibližně stejná pro všechny hodnoty výkonu (s výjimkou vrstvy z TVS se 79 % O_2 u 25 W).



Obr. 65: Plocha pásu skupin SiH_x v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi TVS + O_2 (různé poměry plynů ve směsích)

Pro ucelení představy o chemické síti vrstev připravených ze směsi TVS + O_2 byl určen vývoj koncentrací i zbylých pásů na obr. 60, 61 a 62. Plocha pásu skupin C=O (s maximy u 1 740 – 1 710 cm^{-1}) a plocha pásu skupin C=C (s maximy u 1 595 – 1 550 cm^{-1}) v závislosti

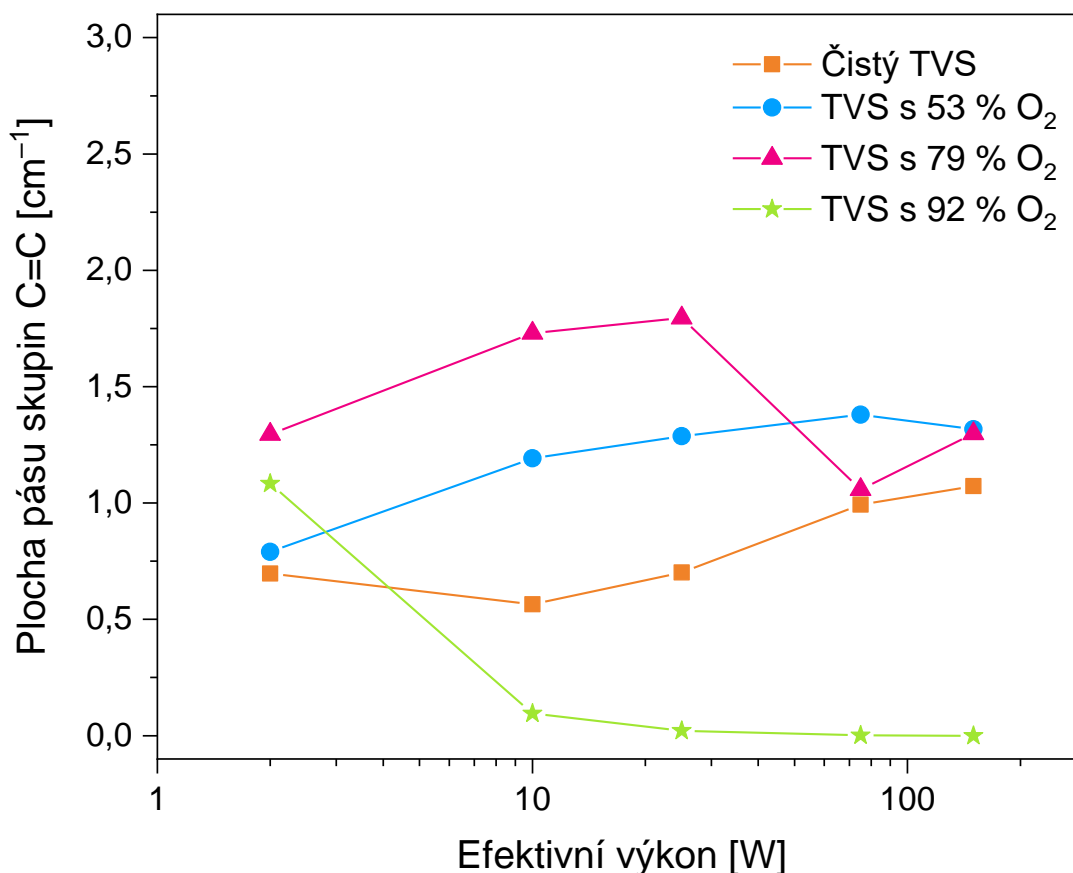
na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu je zobrazena na obr. 66 a 67. Plocha pásu skupin C=O i C=C byla získána dekonvolucí v oblasti spekter 1 790 – 1 480 cm^{-1} . Z obr. 66 je dobře patrné, že koncentrace skupin C=O při 2 W narůstá s přibývajícím obsahem kyslíku ve směsi. U ostatních výkonů (10 – 150 W) narůstá koncentrace skupin C=O, při daných výkonech, pouze do obsahu kyslíku 79 %. U vrstev s nejvyšším obsahem kyslíku (TVS s 92 % O_2) je koncentrace skupin C=O mezi výkony 10 – 150 W podobná jako u vrstev ze směsi 47 % TVS + 53 % O_2 (modrá a zelená křivka na obr. 66). Z hlediska efektivního výkonu můžeme na obr. 66 vidět, že s narůstajícím efektivním výkonem koncentrace skupin C=O klesá (pro všechny a-CSiO:H vrstvy s výjimkou TVS se 79 % O_2 mezi 75 – 150 W). Ve spektrech vrstev z čistého TVS nebyly skupiny C=O vůbec nalezeny, a proto byla na obr. 66 koncentrace skupin C=O u těchto vrstev vyobrazena jako nulová.



Obr. 66: Plocha pásu skupin C=O (1 740 – 1 710 cm^{-1}) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{\text{ef}} = 2 - 150 \text{ W}$) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi TVS + O_2 (různé poměry plynů ve směsích)

Koncentrace dvojných vazeb (obr. 67) narůstala stejně jako u vazeb C=O, při daných výkonech (mezi 10 – 150 W), do obsahu kyslíku 79 % (s výjimkou TVS se 79 % O_2 u 75 W a 150 W). U vrstev s nejvyšším obsahem kyslíku (TVS s 92 % O_2) je koncentrace dvojných vazeb mezi výkony 10 – 150 W ze všech a-CSi:H i a-CSiO:H vrstev nejnižší (zelená křivka na obr. 67). Při 2 W je koncentrace dvojných vazeb nejnižší u vrstev z čistého TVS a nejvyšší u vrstev se 79 % kyslíku. Jak můžeme vidět ve spektrech na obr. 60 a 61, pás náležící vinylovým skupinám (reprezentovaných skupinami CH_2 scissoring ve vinylu u 1 406 cm^{-1}) se

při nárůstu kyslíku z 53 % na 79 % výrazně snížil, kdežto koncentrace dvojných vazeb se mezi výkony 2 – 25 W u těchto vrstev zvýšila – dvojně vazby tedy nebudou odpovídat vinylovým skupinám, ale jiným dvojným vazbám v chemické síti.

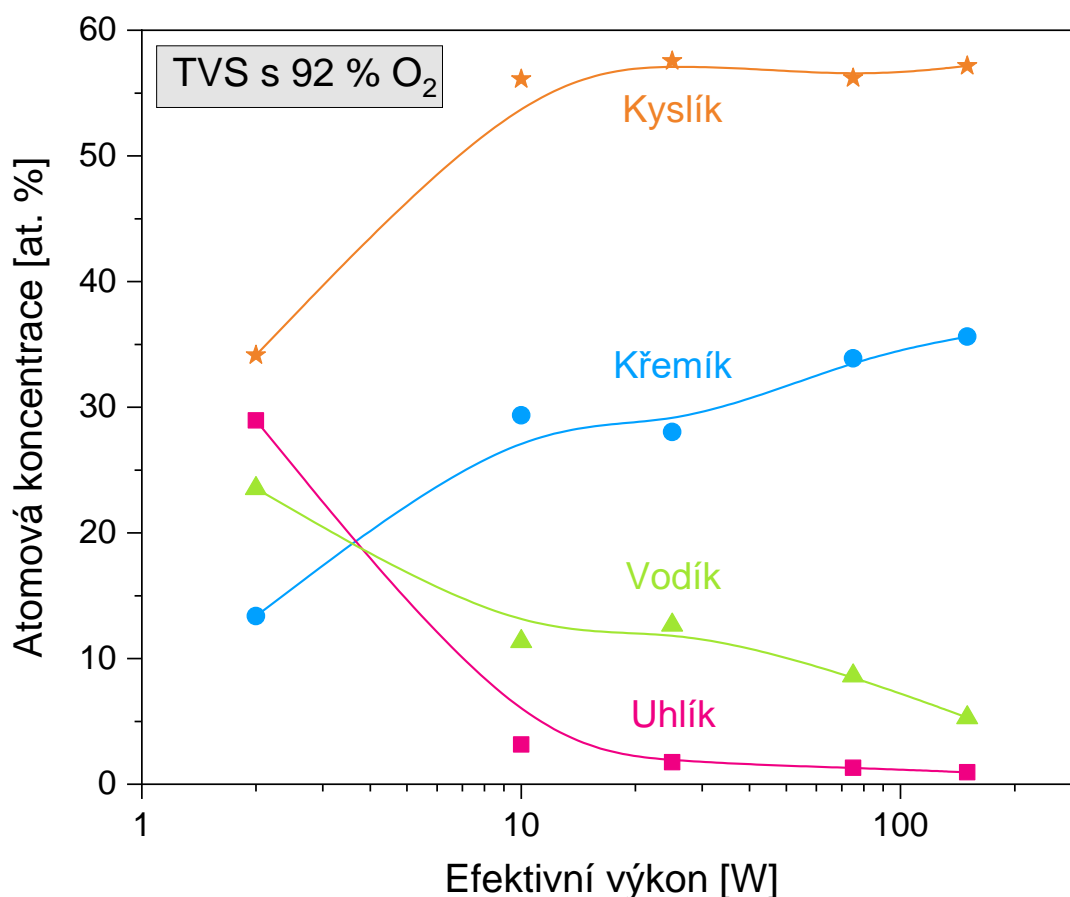


Obr. 67: Plocha pásu skupin C=C (1 595 – 1 550 cm⁻¹) v závislosti na efektivním výkonu dodávaném do výboje plazmatu ($P_{ef} = 2 - 150$ W) pro a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a pro a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi TVS + O₂ (různé poměry plynů ve směsích)

Nejvýraznější absorpční maximum na obr. 60, 61 a 62 můžeme vidět mezi vlnočty 1 075 – 1 010 cm⁻¹. Pás s tímto maximem náleží skupinám Si–O–C, Si–O–Si anebo C–O–C. Jednotlivé přiřazené funkční skupiny není možné od sebe spolehlivě rozlišit, neboť všechny zmíněné skupiny se ve FTIR spektrech nacházejí mezi stejnými vlnočty (pásky jednotlivých skupin se překrývají). Z obr. 60, 61 a 62 můžeme ale vidět, že intenzita pásu náležící těmto skupinám (Si–O–C, Si–O–Si anebo C–O–C) roste s přidáním kyslíku do depoziční směsi.

Absorpční maxima u nejnižších vlnočtů 880 – 815 cm⁻¹ a 455 – 445 cm⁻¹ na obr. 60, 61 a 62 byla přiřazena vibračním skupinám Si–O bending/Si–C stretching a Si–O rocking. Vibraci vazeb Si–O bending a Si–C stretching (880 – 815 cm⁻¹) opět není možné od sebe spolehlivě rozlišit.

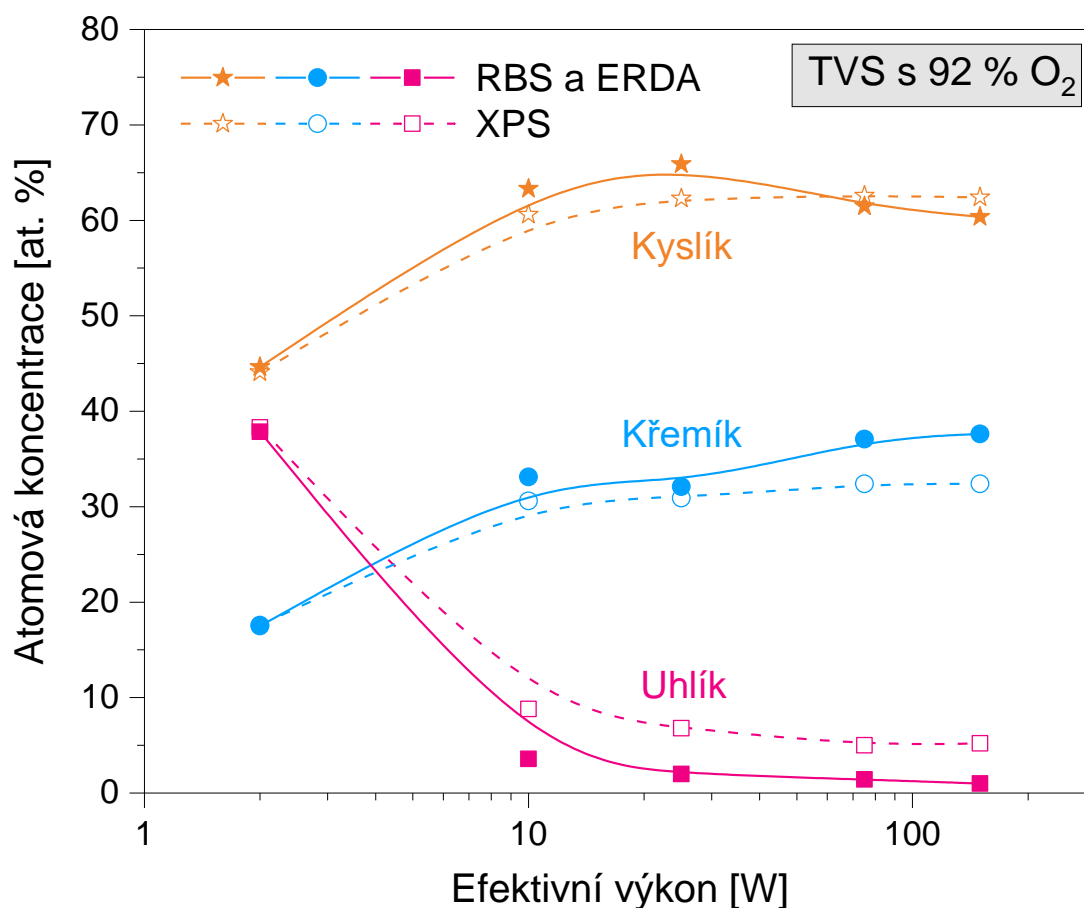
Dále byla podrobněji zkoumána pouze chemická struktura vrstev připravených z depoziční směsi s nejvyšším přídávkem kyslíku (tedy 8 % TVS + 92 % O₂). Elementární složení a-CSiO:H tenkých vrstev (TVS s 92 % O₂), zjištěné pomocí metod RBS a ERDA, je pro různé hodnoty efektivního výkonu znázorněno na obr. 68. Koncentrace atomů uhlíku, stejně jako koncentrace atomů vodíku, klesala s narůstajícím efektivním výkonem. Mezi výkony 10 – 150 W byla koncentrace atomů uhlíku dokonce nejnižší ze všech prvků obsažených ve vrstvě, což naznačuje, že atomy uhlíku byly jako vedlejší produkty odčerpány z prostoru reaktoru čerpacím systémem (ve formě CH₄, CO a CO₂). Atomová koncentrace křemíku s přibývajícím efektivním výkonem narůstala (především mezi 2 – 10 W). Poslední prvek, kterého si lze na obr. 68 všimnout, je kyslík. Atomová koncentrace kyslíku zpočátku prudce narůstá (mezi výkony 2 – 10 W), a poté se téměř nemění (10 – 150 W). Stejný trend můžeme pozorovat ve FTIR spektrech na obr. 62, kdy u absorpčního pásu s maximem mezi 1 075 – 1 010 cm⁻¹, který náleží skupinám Si–O–C, Si–O–Si anebo C–O–C, je intenzita pásu nejnižší při 2 W a poté se pro výkony 10 – 150 W téměř nemění. Naměřená koncentrace kyslíku tedy koresponduje s naměřenými FTIR spektry.



Obr. 68: Elementární složení a-CSiO:H tenkých vrstev připravených z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % O₂ (zjištěné pomocí metod RBS a ERDA) pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)

Prvky obsažené ve vrstvách ze směsi 8 % TVS + 92 % O₂ byly kromě metod RBS a ERDA zkoumány také pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Atomová

koncentrace uhlíku, křemíku a kyslíku, zjištěná pomocí metod RBS a ERDA v porovnání s hodnotami zjištěnými pomocí XPS, je pro různé hodnoty efektivního výkonu uvedena na obr. 69. Metoda XPS je na rozdíl od metod RBS a ERDA povrchově selektivní (informace o složení materiálu jsou z hloubky do 4 nm). Na obr. 69 však můžeme vidět, že koncentrace jednotlivých prvků, zjištěných pomocí RBS a ERDA, i XPS, se příliš neliší. Příliš se nelišící koncentrace naznačují, že elementární složení povrchu vzorku se podobá jeho objemovému složení, a nedošlo tedy k výraznému ovlivnění povrchu vzorku atmosférou při přemísťování z depoziční aparatury k dalším metodám pro charakterizaci struktury vrstev.

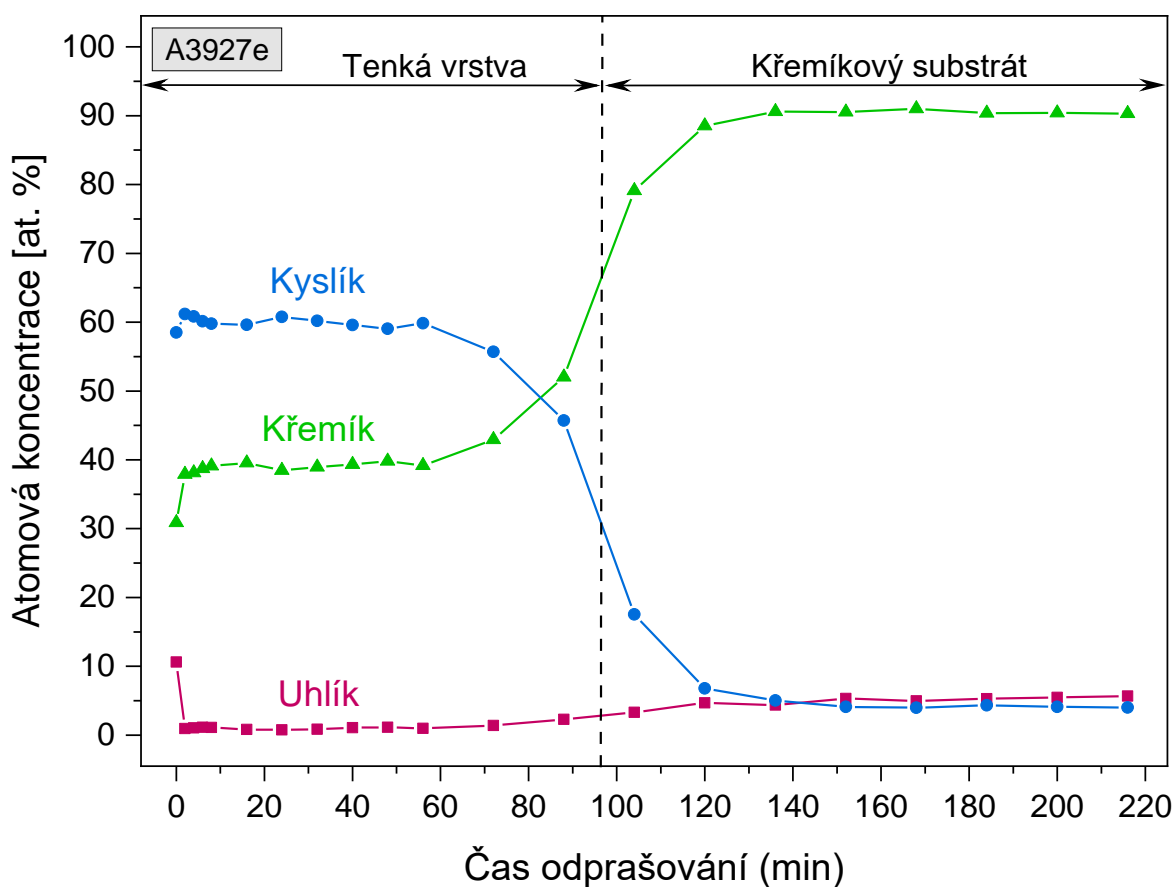


Obr. 69: Koncentrace atomů uhlíku, křemíku a kyslíku, obsažených v a-CSiO:H tenkých vrstvách připravených z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % O₂, zjištěná pomocí metod RBS a ERDA (plné čáry) v porovnání s hodnotami zjištěnými pomocí XPS (přerušované čáry), pro různé hodnoty efektivního výkonu ($P_{ef} = 2 - 150$ W)

4.2.3.1 XPS hloubkové profilování a XPS spektra s vysokým energetickým rozlišením

Pro charakterizaci hloubkového profilu elementárního složení materiálu napříč tenkou vrstvou bylo využito postupné odprašování vrstvy argonovými klastry. K hloubkovému profilování byl využit vzorek s označením A3927e, který byl vyroben z depoziční směsi 8 % TVS (průtok 0,3 sccm) + 92 % O₂ (průtok 3,5 sccm). Při depoziaci vzorku byl použit efektivní výkon 25 W a tloušťka připravené vrstvy byla 40 nm.

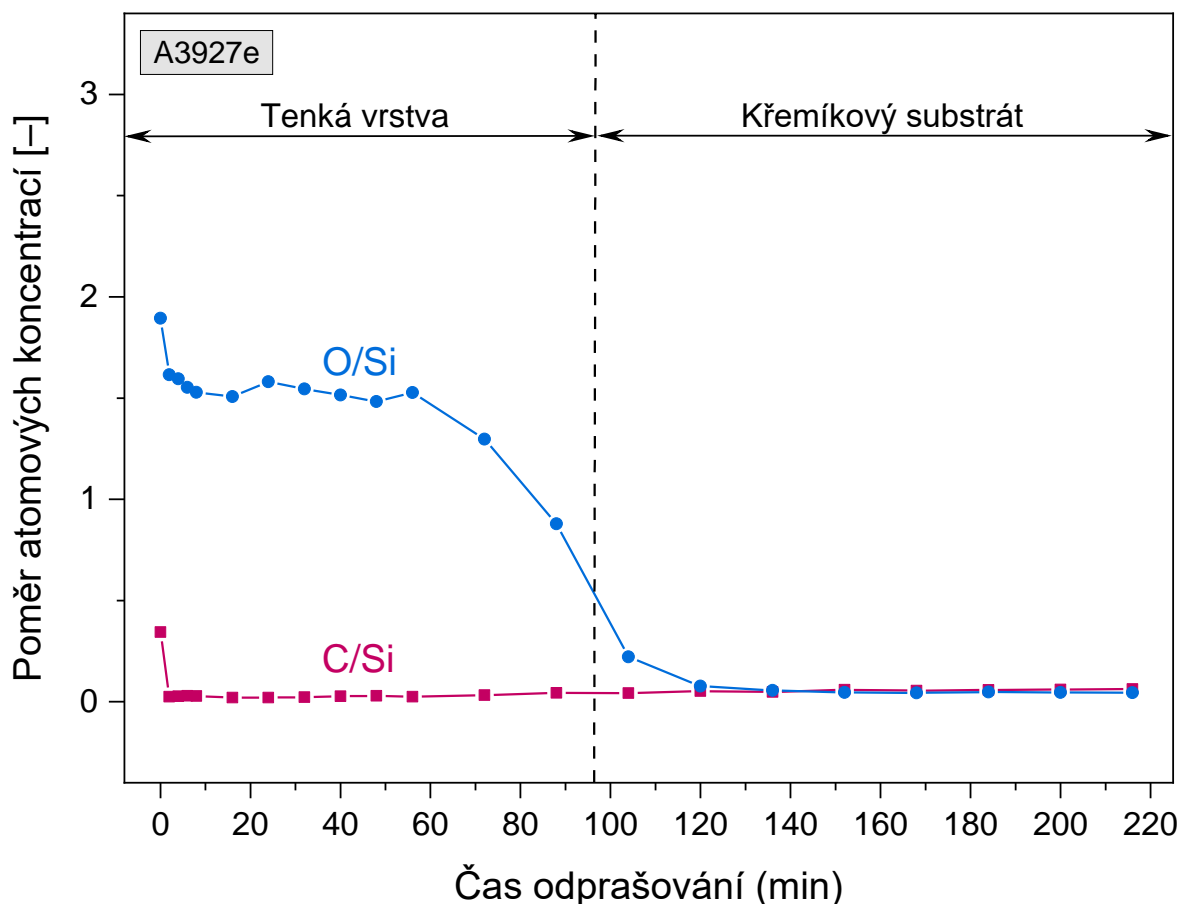
Koncentraci atomů uhlíku, křemíku a kyslíku, obsažených ve vzorku A3927e, v závislosti na čase odprašování (XPS hloubkový profil) můžeme vidět na obr. 70. Čas odprašování odpovídá době trvání dopadu iontového svazku Ar klastrů na vzorek. Atomová koncentrace v čase odprašování nula tedy odpovídá povrchu tenké vrstvy. S narůstajícím časem odprašování postupně získáváme koncentrační hloubkový profil napříč celou vrstvou a dostáváme se až k rozhraní mezi tenkou vrstvou a křemíkovým substrátem. Očekávaná poloha rozhraní mezi vrstvou a křemíkovou podložkou je na obr. 70 znázorněna vertikální přerušovanou černou čarou. Z obr. 70 je patrné, že složení tenké vrstvy je homogenní napříč celou vrstvou (složení se s narůstající hloubkou nemění). Nárůst koncentrace uhlíku na povrchu vzorku (v nulovém čase odprašování) je způsoben kontaminací povrchu vzorku fyzisorbovanými uhlovodíky z okolního vzduchu. Tato kontaminace povrchu poté způsobila zdánlivý pokles koncentrací křemíku a kyslíku na neodprašené nanostruktuře vzorku.



Obr. 70: Koncentrace atomů uhlíku, křemíku a kyslíku, obsažených ve vzorku A3927e, v závislosti na čase odprašování (XPS hloubkový profil) – vertikální přerušovaná čára naznačuje očekávanou polohu rozhraní mezi tenkou vrstvou a křemíkovou podložkou

Poměr atomové koncentrace kyslíku ku křemíku (O/Si) a uhlíku ku křemíku (C/Si) napříč vzorkem A3927e v závislosti na čase odprašování je znázorněn na obr. 71. Z obr. 71 lze vidět, že povrch vrstvy nebyl ovlivněn pouze kontaminací uhlovodíky, ale také post-depoziční oxidací, případně kontaminací povrchu vzorku fyzisorbovanými molekulami vody a kyslíku. S narůstající dobou odprašování se poté poměr C/Si i O/Si téměř neměnil, což znovu ukazuje

na homogennost složení vzorku. Očekávaná poloha rozhraní mezi tenkou vrstvou a křemíkovým substrátem je opět naznačena vertikální přerušovanou černou čarou (obr. 71).

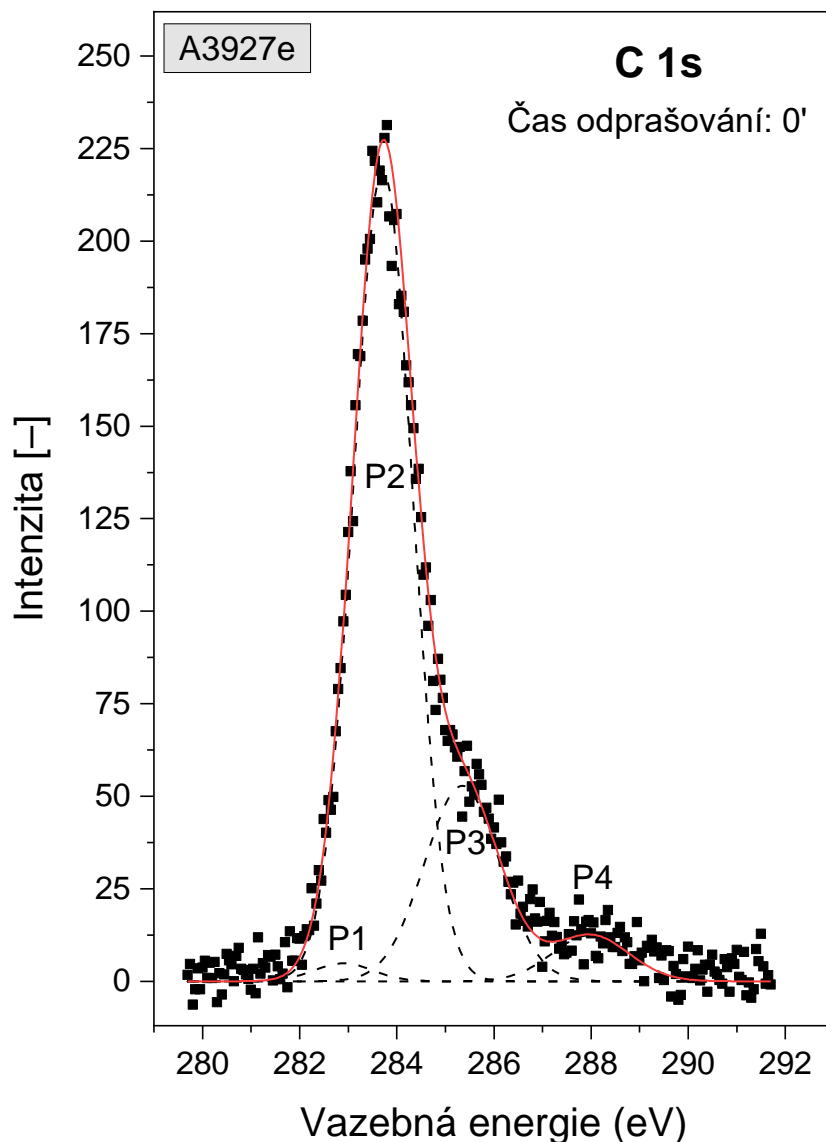


Obr. 71: Poměr atomové koncentrace kyslíku ku křemíku (O/Si) a uhlíku ku křemíku (C/Si) napříč vzorkem A3927e v závislosti na čase odprašování – vertikální přerušovaná čára naznačuje očekávanou polohu rozhraní mezi tenkou vrstvou a křemíkovou podložkou

Na ukázkou XPS spektra s vysokým energetickým rozlišením bylo vybráno spektrum C 1s v nulovém čase odprašování (obr. 72). Fitováním linií C 1s spektra na obr. 72 byl získán větší přehled o vazbách přítomných na povrchu tenké vrstvy (vzorek A3927e). Spektrum C 1s odpovídající povrchové kontaminaci vzorku bylo dekonvoluováno do čtyř pásů – pásy byly označeny P1 až P4 a můžeme je vidět na obr. 72. Podrobnosti o typu vazby, poloze pásu, plné šířce v polovině maxima (FWHM – Full width at half maximum) a o plošném zastoupení jednotlivých složek jsou uvedeny nad obr. 72. Pás P1 byl přiřazen vazbě C–Si (283,9 eV), pás P2 vazbám C–C a C–H (284,7 eV), pás P3 byl přiřazen vazbě C–O (286,3 eV) a pás P4 vazbě O–C=O (289,0 eV). Pás P2 byl tedy přiřazen dvěma typům vazeb (C–C a C–H), neboť tyto dva typy vazeb mají stejnou vazebnou energii a není proto možné je od sebe odlišit. Největší procentuální zastoupení celkové plochy pásu na obr. 72 zaujímají právě tyto dva typy vazeb, tedy C–C a C–H, kterým přísluší 71,5 % z celkové plochy, a tyto vazby tak na povrchu vrstvy dominují. Naopak nejmenší procentuální zastoupení náleží vazbě C–Si (1,6 % z celkové plochy pásu), takže tohoto typu vazeb bude na povrchu vrstvy nejméně. Chemickou strukturu

povrchu pak budou doplňovat vazby C–O se zastoupením 21,7 % a O–C=O se zastoupením 5,2 %.

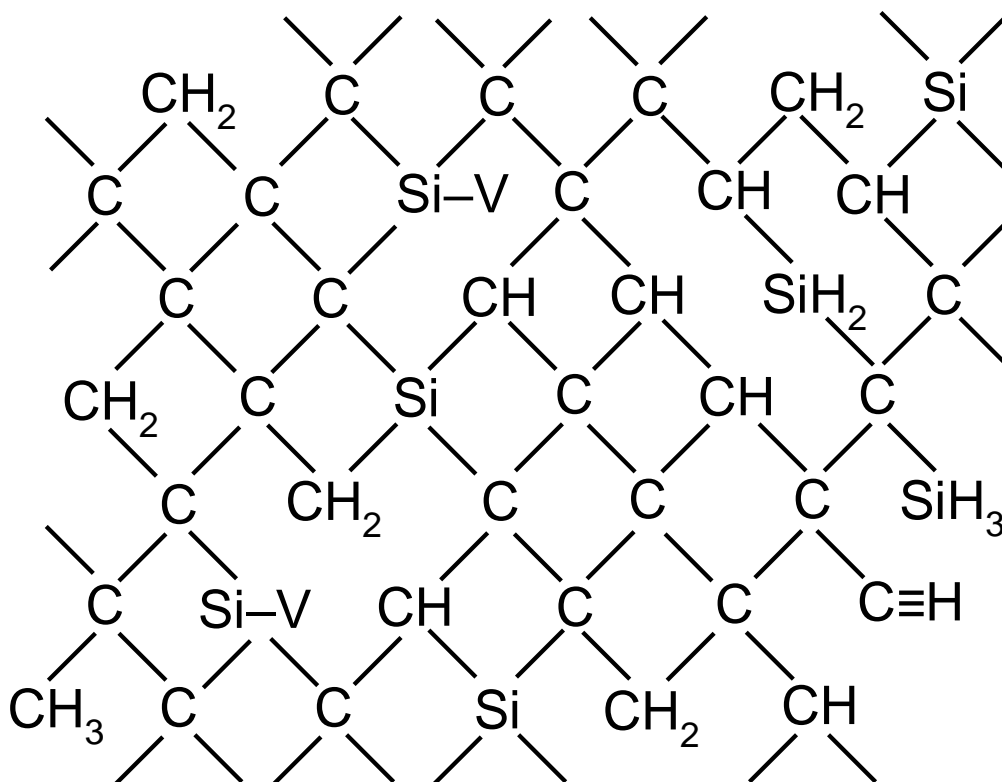
Pás	Vazba	Pozice [eV]	FWHM	Plocha [%]
P 1	C–Si	283,9	1,46	1,6
P 2	C–C, C–H	284,7	1,47	71,5
P 3	C–O	286,3	1,86	21,7
P 4	O–C=O	289,0	1,89	5,2



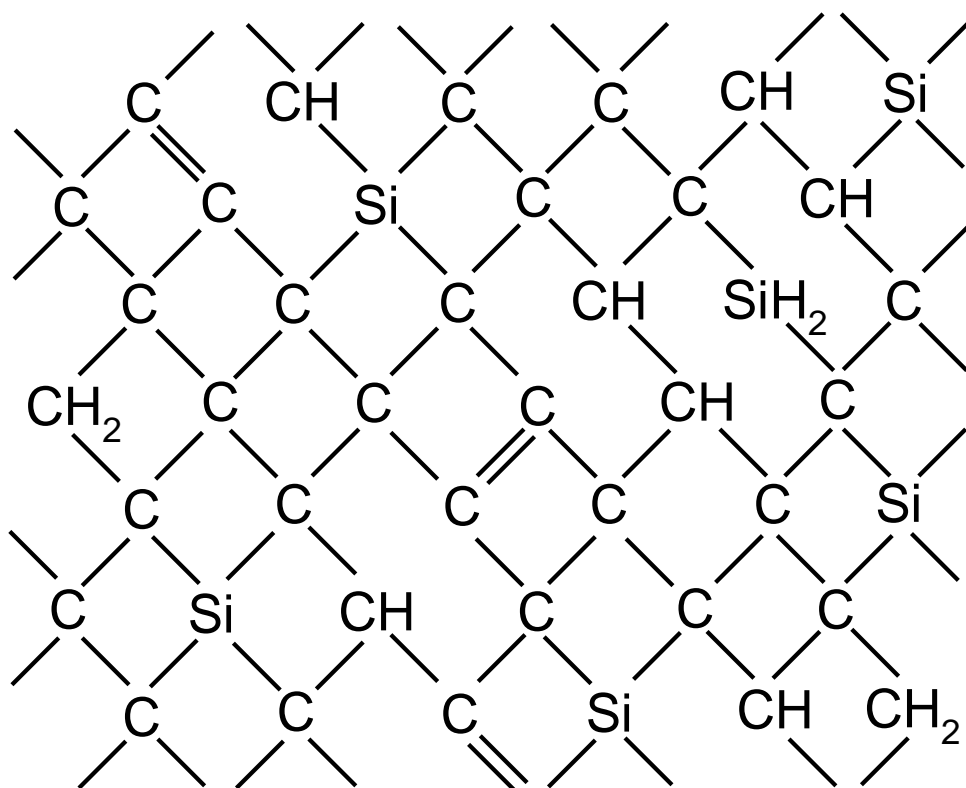
Obr. 72: XPS spektrum C 1s s vysokým energetickým rozlišením neodprašené nanostruktury vzorku A3927e

4.3 Návrh chemické sítě materiálu vrstev

Z veškerých získaných informací z infračervené spektroskopie (FTIR) a metod RBS, ERDA a XPS, byla navržena 2D chemická síť materiálu vybraných a-CSi:H a a-CSiO:H tenkých vrstev, připravených z různých vstupních prekurzorů a za různých depozičních podmínek. Konkrétní návrh chemické struktury materiálu a-CSi:H vrstvy připravené z čistého TVS a při efektivním výkonu 2 W a 150 W je znázorněn na obr. 73 a 74.



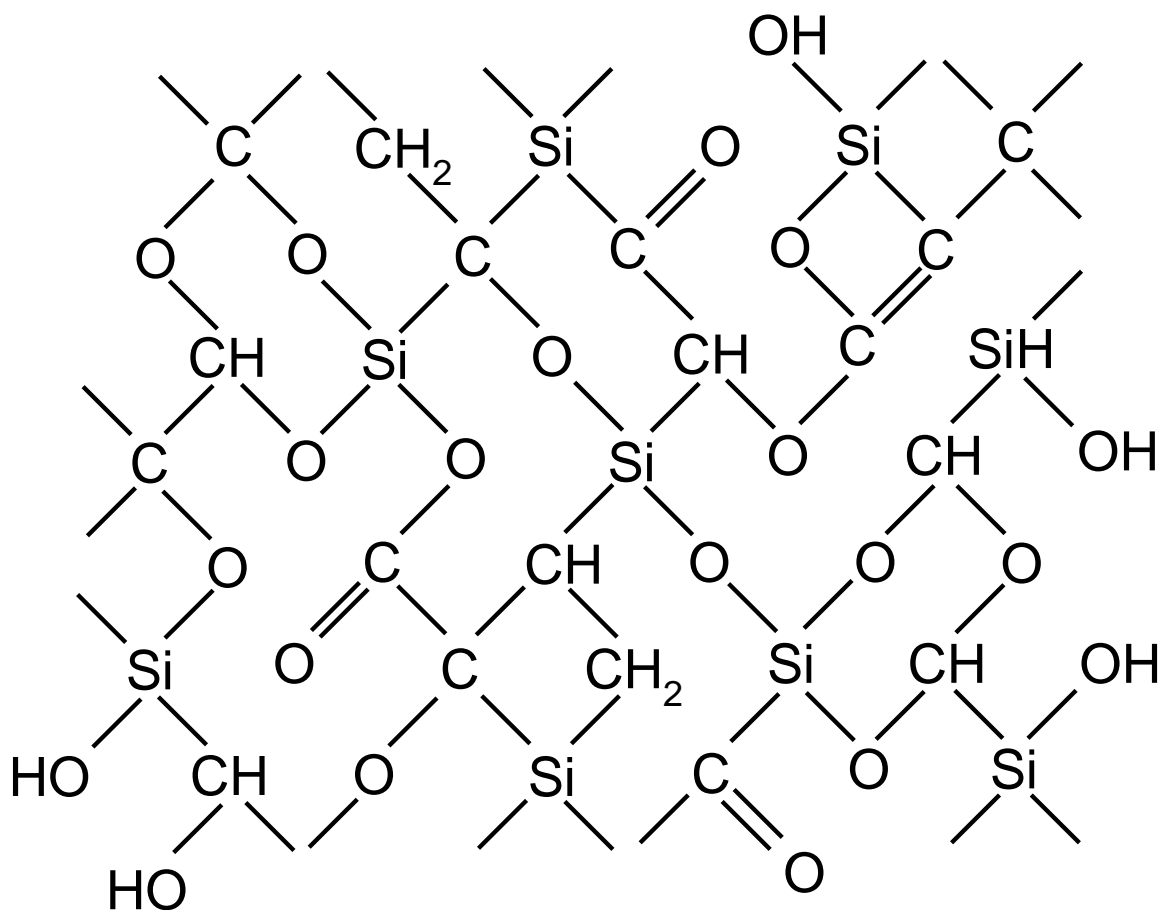
Obr. 73: Návrh 2D chemické sítě materiálu a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a při efektivním výkonu 2 W (pozn. písmeno V značí vinylové skupiny, tedy vazbu -CH=CH₂)



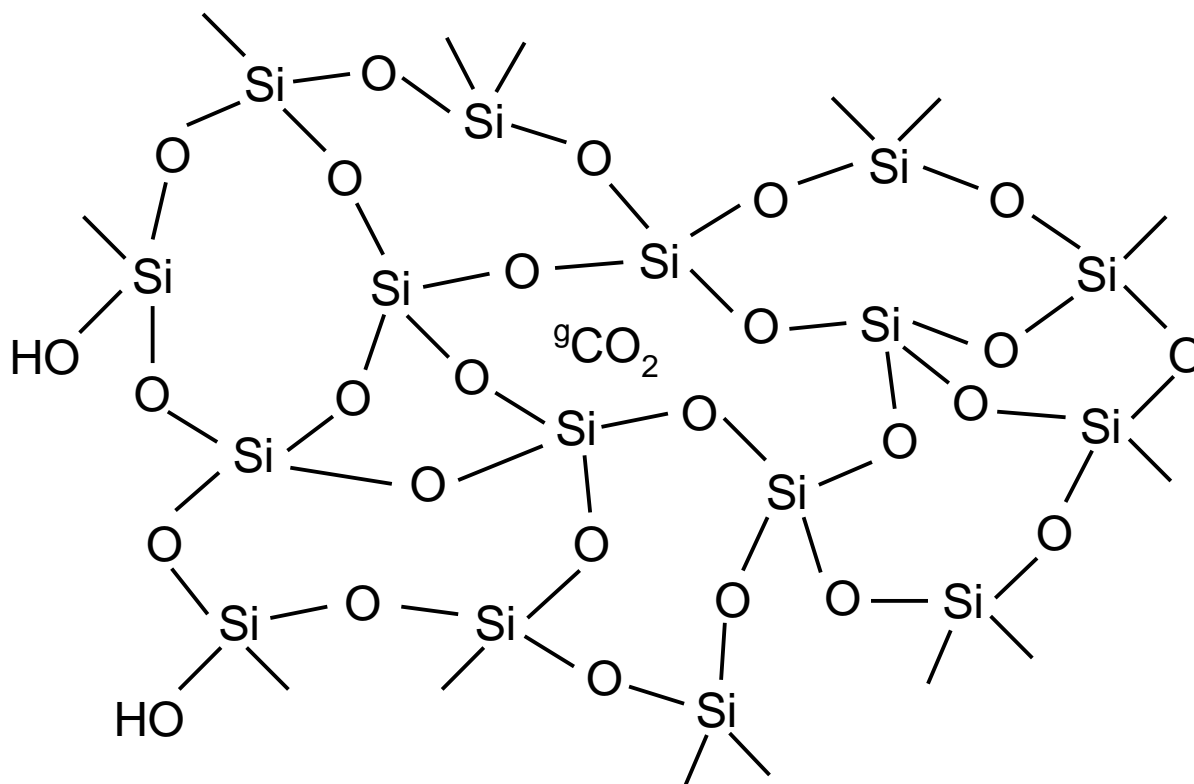
Obr. 74: Návrh 2D chemické sítě materiálu a-CSi:H tenké vrstvy připravené z čistého TVS a při efektivním výkonu 150 W

Protože u vrstev ze směsi TVS + Ar bylo zjištěno, že chemická struktura těchto vrstev obsahuje stejné funkční skupiny (pouze v jiné koncentraci) jako u vrstev z čistého TVS, nebyla již 2D chemická síť těchto vrstev navrhována. Chemická struktura vrstev TVS + Ar připravených při nižších hodnotách výkonů se bude podobat chemické struktuře vrstev připravených z čistého TVS při vyšších výkonech (viz obr. 74), neboť argon dodává do výboje plazmatu elektrony, které stejně jako vyšší použité výkony podporují fragmentaci prekursoru TVS. Jedinou rozdílností v chemickém složení vrstev ze směsi TVS + Ar jsou atomy argonu, které jsou zachyceny v plynném skupenství v nanopórech vrstev.

U a-CSiO:H tenkých vrstev byla navrhována 2D chemická síť materiálu vrstev připravených z TVS s nejvyšším přidávkem kyslíku, tedy 8 % TVS + 92 % O₂. Konkrétní navržená chemická struktura materiálu a-CSiO:H vrstvy připravené z TVS s 92 % O₂ a při efektivním výkonu 2 W a 150 W je znázorněna na obr. 75 a 76.



Obr. 75: Návrh 2D chemické sítě materiálu a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % O₂ a při efektivním výkonu 2 W



Obr. 76: Návrh 2D chemické sítě materiálu a-CSiO:H tenké vrstvy připravené z depoziční směsi 8 % TVS + 92 % O₂ a při efektivním výkonu 150 W

Z poznatků z předcházejících kapitol i z navržených chemických struktur na obr. 73, 74, 75 a 76 lze vidět, že připravené materiály tenkých vrstev mají strukturu od polymerů až po materiály podobné amorfnímu sklu. Změnou depozičních podmínek či vstupních prekurzorů lze tedy řídit chemickou strukturu materiálu připravovaných tenkých vrstev. Plazmová nanotechnologie tak umožňuje řídit chemické vlastnosti syntetizovaných nanovrstev, a to v závislosti na depozičních podmínkách (zde byl měněn efektivní výkon dodávaný do výboje plazmatu) i v závislosti na vstupních prekurzorech. Jak bylo ukázáno, chemické vlastnosti připravených nanovrstev souvisí i s fyzikálními vlastnostmi vrstev – plazmochemickou deposicí tedy můžeme připravit materiály na míru pro nejrůznější použití.

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem chemické struktury organokřemičitých tenkých vrstev na křemíkových substrátech připravených metodou plazmochemické depozice z plynné fáze. K syntéze vrstev plazmovou nanotechnologií byly využity různé depoziční podmínky a různé vstupní prekurzory. Jako vstupní prekurzory byly využity čistý tetravinylsilan, směs tetravinylsilanu a argonu a směs tetravinylsilanu a kyslíku (přičemž byly měněny i poměry plynů v jednotlivých směsích). Měněnými depozičními podmínkami byl efektivní výkon dodávaný do výboje plazmatu (a to v rozsahu 2 – 150 W). Pomocí infračervené spektroskopie a dalších vybraných chemických analýz byla poté podrobněji zkoumána chemická struktura materiálu připravených vrstev a vývoj této struktury v závislosti na výkonu dodávaném do plazmatu a na vstupních prekurzorech.

Na základě vyhodnocení transmisních infračervených spekter byly určeny funkční skupiny nacházející se v chemické struktuře vrstev. Pro lepší představu o struktuře vrstev byla provedena také dekonvoluce absorpčních pásů a pomocí integrace ploch pásů byl zkoumán také vývoj koncentrací jednotlivých funkčních skupin. Poznatky z infračervené spektroskopie byly ještě doplněny informacemi z iontových technik, a to z Rutherfordovy spektroskopie zpětného rozptylu a detekce elasticky vyražených atomů, a informacemi z rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Pomocí zmíněných chemických analýz tak byla získána představa o chemické struktuře jednotlivých tenkých vrstev.

U vrstev připravených z čistého tetravinylsilanu (a-CSi:H vrstev) bylo zjištěno, že chemická síť těchto vrstev se skládá především z atomů uhlíku, doplněných v menší míře atomy křemíku, které tvořily vazby Si–C, přičemž koncentrace uhlíku ve vrstvách narůstala s přibývajícím efektivním výkonem dodávaným do výboje. S rostoucím výkonem potom docházelo k odstraňování atomů vodíku ze sítě a vzniklé molekuly vodíku byly odčerpány z prostoru reaktoru jako vedlejší produkty. Z vyhodnocených FTIR spekter bylo poté zjištěno, že s narůstajícím dodaným efektivním výkonem klesá také koncentrace skupin CH_x, což odpovídalo i klesající koncentraci atomů vodíku v připravených tenkých vrstvách. Dále bylo zjištěno, že při vyšších hodnotách výkonů je vyšší koncentrace vazeb C=C přítomným v chemické síti vrstev. Koncentrace vinylových skupin vázaných na uhlíko-křemíkovou síť se s narůstajícím výkonem snižovala, což ukázalo, že při vytváření vrstev v plazmatu nedochází pouze k oddělení vinylových skupin od molekuly tetravinylsilanu, ale že při vysokých hodnotách výkonu dochází i k fragmentaci samotných vinylových skupin na menší fragmenty. U vrstev z čistého tetravinylsilanu byla zkoumána také souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu. Bylo zjištěno, že zvýšení efektivního výkonu dodávaného do výboje, a tím snížení počtu atomů vodíku obsažených ve vrstvách, vede ke zlepšení mechanických vlastností vrstev (konkrétně k nárůstu modulu pružnosti a tvrdosti). Koncentrace vodíku obsažená ve vrstvách tedy řídí mechanické vlastnosti vytvořených tenkých vrstev a může být využita i pro charakterizaci úrovně zesíťování materiálu vrstvy. Růst zesíťovanosti vrstev se zvyšujícím se výkonem byl potvrzen i narůstající hustotou vrstev s přibývajícím výkonem.

Dále byla pozorována změna chemické struktury vrstev syntetizovaných ze směsi tetravinylsilanu a argonu oproti vrstvám z čistého tetravinylsilanu. U vrstev připravených ze směsi TVS + Ar byly nalezeny stejné funkční skupiny jako u vrstev z čistého TVS, avšak lišila se koncentrace jednotlivých skupin. Bylo zjištěno, že přídavek argonu k TVS prekurzoru způsobí vyšší zesílení materiálu při použití stejného výkonu (to bylo potvrzeno pro rozsah výkonů 2 – 75 W). Při 150 W se fragmentace prekurzoru TVS s narůstajícím obsahem argonu snižovala (a tedy i zesílení vrstev), což bylo vysvětleno poklesem hustoty výkonu dodávaného do plazmatu (při 150 W pravděpodobně docházelo ke změně objemu plazmatu). Vyšší zesílení vrstev TVS + Ar s narůstajícím obsahem argonu ve směsi a vyšší fragmentace prekurzoru TVS mezi výkony 2 – 75 W, oproti vrstvám z čistého TVS, byly potvrzeny i naměřenými mechanickými vlastnostmi, kdy s narůstajícím obsahem argonu ve směsi, při daném výkonu, stoupal modul pružnosti až do 75 W. Při 150 W modul pružnosti s přibývajícím množstvím argonu klesal, což opět odpovídalo i zjištěné chemické struktuře při tomto výkonu. Jedinou rozdílností v chemickém složení vrstev ze směsi TVS + Ar, oproti vrstvám z čistého TVS, byly atomy argonu, které byly zachyceny v plynném skupenství v nanopórech vrstev.

Posledními syntetizovanými vrstvami byly vrstvy ze směsi tetravinylsilanu a kyslíku (a-CSiO:H vrstvy). Zde došlo ke změně chemického složení vrstev, kdy nově byl do chemické sítě vrstev kromě uhlíku, křemíku a vodíku zabudován i kyslík. Ve FTIR spektrech těchto vrstev tak byly oproti vrstvám z čistého TVS objeveny nové funkční skupiny. Bylo zjištěno, že s narůstajícím množstvím kyslíku v depoziční směsi, při stejných hodnotách výkonu, narůstá koncentrace skupin OH. Naopak koncentrace skupin CH_x a SiH_x s narůstajícím obsahem kyslíku ve směsi, při daných výkonech, klesala. V chemické struktuře vrstev se dvěma nejvyššími přídávky kyslíku byl dokonce nalezen plynný oxid uhličitý, který se do vrstev dostal postupným „zarůstáním“ během depozice. Pro podrobnější zkoumání chemické struktury vrstev pak byla vybrána pouze depoziční směs s nejvyšším přídávkem kyslíku (TVS s 92 % O₂). Bylo zjištěno, že koncentrace atomů uhlíku a vodíku, obsažených v a-CSiO:H vrstvách (TVS s 92 % O₂), klesala s narůstajícím efektivním výkonem. Atomová koncentrace křemíku s přibývajícím efektivním výkonem narůstala. Koncentrace kyslíku prudce narůstala mezi výkony 2 – 10 W a poté se s dalším nárůstem výkonu téměř neměnila (10 – 150 W). Při nejvyšším použitém výkonu (150 W) bylo zjištěno, že chemická síť těchto vrstev, připravených z TVS s 92 % O₂, je již převážně tvořena atomy křemíku a kyslíku (a to zhruba z 93 at. %). Naměřené koncentrace jednotlivých prvků (chemické složení) korespondovalo i s naměřenými FTIR spektry.

K charakterizaci hloubkového profilu elementárního složení materiálu napříč tenkou vrstvou byl ještě zkoumán XPS hloubkový profil vrstvy připravené z TVS s 92 % O₂ o tloušťce 40 nm. Při zkoumání koncentračního hloubkového profilu bylo zjištěno, že složení tenké vrstvy je s výjimkou povrchu homogenní napříč celou vrstvou. Na ukázkou bylo také uvedeno XPS spektrum s vysokým energetickým rozlišením. Vyhodnocením tohoto XPS spektra (C 1s) byl získán větší přehled o vazbách přítomných na povrchu tenké vrstvy.

Nakonec byly z veškerých získaných informací z chemických analýz navrhnuty chemické struktury (2D chemické sítě) vybraných a-CSi:H a a-CSiO:H tenkých vrstev, připravených z různých vstupních prekurzorů a za různých depozičních podmínek. Bylo ukázáno, že připravené materiály tenkých vrstev mohou mít strukturu podobající se polymerům až po strukturu podobnou amorfnímu sklu. Výsledky tedy potvrzují závislost chemické struktury tenkých vrstev na zvolených depozičních podmínkách a vstupních prekurzorech. Pomocí plazmové nanotechnologie je tedy možné kontrolovaně řídit chemické vlastnosti syntetizovaných nanovrstev. A protože byla prokázána i souvislost mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi připravených vrstev, je zřejmé, že plazmochemickou depozicí je možné připravit materiály na míru pro nejrůznější aplikace a tyto materiály tak mohou být využity v mnoha technických oblastech.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] OHRING, Milton. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN 0-12-524975-6.
- [2] ECKERTO VÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1973. Populární přednášky o fyzice.
- [3] NALWA, Hari Singh. *Handbook of thin film materials*. San Diego: Academic Press, 2002. ISBN 01-251-2913-0.
- [4] ČECH, Vladimír. *Tenké vrstvy* [online]. Prezentace. Brno: Fakulta chemická [cit. 2020-11-14]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/folder/view.php?id=141554>
- [5] *Oil Film Interference* [online]. [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: <http://campbelldemo.blogspot.com/2012/05/oil-spot.html>
- [6] FREUND, L.B a S. SURESH. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. ISBN 05-218-2281-5.
- [7] WASA, Kiyotaka, Hideaki ADACHI a Makoto KITABATAKE. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich: William Andrew Publishing, 2004. ISBN 08-155-1483-2.
- [8] HOFFMAN, Dorothy M., Bawa SINGH a John H. THOMAS. *Handbook of vacuum science and technology*. San Diego: Academic Press, 1998. ISBN 01-235-2065-7.
- [9] SIRAVAM, S. *Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. New York: Springer Science & Business Media, 1995. ISBN 978-1-4757-4751-5.
- [10] SESHAN, Krishna. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. 2nd ed. Norwich, New York: Noyes Publications, 2002. ISBN 08-155-1442-5.
- [11] OKADA, Katsuyuki. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Plasma Chemical Vapor Deposition of Nanocrystalline Diamond*. National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan: American Scientific Publishers, 2004, s. 691-702. ISBN 1-58883-064-0.
- [12] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [13] CHEN, Francis F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Third edition. University of California at Los Angeles: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-22308-7.

- [14] *PhysicStuff: The physics of lightning and thunders* [online]. [cit. 2020-11-24].
Dostupné z: <http://physicstuff.com/how-does-lightning-occur-thunders-explained/>
- [15] *Severní polární záře (Aurora Borealis)* [online]. [cit. 2020-11-24]. Dostupné z:
<http://www.epipactis.com/blog/severni-polarni-zare-49.html>
- [16] BELLAN, Paul Murray. *Fundamentals of Plasma Physics*. Third edition. Edinburg: Cambridge University Press, 2008. ISBN 0-52-152800-3.
- [17] NGUYEN-KUOK, Shi. *Theory of Low-Temperature Plasma Physics*. Switzerland: Springer International Publishing, 2017. ISBN 978-3-319-43719-4.
- [18] LIEBERMAN, Michael A. a Allan J. LICHTENBERG. *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0-471-72001-1.
- [19] GOLDSTON, Robert J. a Paul H. RUTHERFORD. *Introduction to plasma physics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997. ISBN 07-503-0183-X.
- [20] FRIEDRICH, Jörg. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. ISBN 978-3-527-64803-0.
- [21] *Katedra makromolekulární fyziky: Plazmová polymerace* [online]. [cit. 2020-12-29].
Dostupné z: <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/gallery/24/plazmova-polymerace-01.png>
- [22] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 15-667-6337-1.
- [23] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985. ISBN 01-276-8760-2.
- [24] SABU, Thomas, Miran MOZETIČ, Uroš CVELBAR, Petr ŠPATENKA a K. M. PRAVEEN. *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials: Applications in Composites, Nanostructured Materials, and Biomedical Fields*. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-813152-7.
- [25] WROBEL, A. M. a M. R. WERTHEIMER. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics*. San Diego: Academic Press, 1990. ISBN 0-12-200430-2.
- [26] HEGEMANN, D., U. SCHÜTZ a C. OEHR. *Plasma Processes and Polymers: RF-Plasma Deposition of SiO_x and a-C:H as Barrier Coatings on Polymers*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005. ISBN 3-527-40487-2.
- [27] D'AGOSTINO, Riccardo, Pietro FAVIA a Francesco FRACASSI. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. ISBN 07-923-4859-1.

- [28] STREET, R. A. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge: Cambridge university press, 1991. ISBN 0-521-371562.
- [29] RACINE, B., A. C. FERRARI, N. A. MORRISON, I. HUTCHINGS, W. I. MILNE a J. ROBERTSON. *Journal of Applied Physics: Properties of amorphous carbon–silicon alloys deposited by a high plasma density source* [online]. 2001, **90** (5002) [cit. 2021-02-03]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1406966>
- [30] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [31] SOUBUSTA, Jan a Antonín ČERNOCH. *Optické vlastnosti pevných látek*. Olomouc, Přírodovědecká fakulta: Univerzita Palackého v Olomouci, 2017. ISBN 978-80-244-4111-5.
- [32] SOUBUSTA, Jan. *Fyzika pevných látek SLO/PL*. Olomouc: Společná laboratoř optiky UP a Fyzikálního ústavu AV ČR: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3095-9.
- [33] STUART, Barbora H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. England: John Wiley & Sons, 2004. ISBN 0-470-85427-8.
- [34] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [35] KANIA, Patrik. *Infračervená spektroskopie* [online]. VŠCHT Praha: Ústav analytické chemie [cit. 2021-02-15]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [36] KOVÁČ, Štefan, Ján LEŠKO a Dušan ILAVSKÝ. *Metódy kontroly technologických procesov: Spektrálne metódy v organickej chémii a technológii*. Celostátna vysokoškolská učebnica pre chemicko-technologické a prírodovedecké fakulty vysokých škôl. Bratislava: Alfa, 1987. Edícia chemickej literatúry (Alfa).
- [37] MIERTUŠ, Stanislav. *Atómová a molekulová spektroskopia*. Bratislava: Alfa, 1991. ISBN 80-05-00946-1.
- [38] MILATA, Viktor a Peter SEGLA. *Spektrálne metódy v chémii*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2004. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 80-227-2049-6.
- [39] LARKIN, Peter. *Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*. Amsterdam: Elsevier, 2011. ISBN 978-0-12-386984-5.
- [40] GÜNZLER, Helmut a Hans-Ulrich GREMLICH. *IR Spectroscopy: An Introduction*. Weinheim: WILEY-VCH, 2002. ISBN 3-527-28896-1.

- [41] KLÍČ, Alois, Karel VOLKA a Miroslava DUBCOVÁ. *Fourierova transformace s příklady z infračervené spektroskopie*. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-708-0478-5.
- [42] CHRISTY, Alfred A., Yukihiro OZAKI a Vasilis G. GREGORIOU. *Modern fourier transform infrared spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2001. ISBN 04-445-0044-8.
- [43] *IR Spectroscopy* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://cz.pinterest.com/pin/466263367647672349/>
- [44] BUBERT, Henning a Holger JENNET. *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2002. ISBN 3-527-30458-4.
- [45] ECKERTO VÁ, L. *Metody analýzy povrchu - elektronová spektroskopie*. Praha: Akademia, 1990. ISBN 80-200-0261-8.
- [46] *X-Ray Photoemission Spectroscopy: Electronic Properties of Materials* [online]. In: University of Vienna: Faculty of Physics [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: https://epm.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_epm/xps-machine.png
- [47] WATTS, John F. a John WOLSTENHOLME. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester: John Wiley, 2003. ISBN 0-470-84712-3.
- [48] BASTL, Zdeněk. *Chemické listy 103: Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí* [online]. In: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, 2009, s. 373-380 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_05_373-380.pdf
- [49] VAN DER HEIDE, Paul. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken: WILEY-VCH, 2012. ISBN 978-1-118-06253-1.
- [50] WAGNER, Johanna M. *X-ray photoelectron spectroscopy*. New York: Nova Science Publishers, 2011. ISBN 978-1-61728-240-9.
- [51] FRIEDBACHER, Gernot a Henning BUBERT. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. Second, Completely Revised and Enlarged Edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co., 2011. ISBN 978-3-527-32047-9.
- [52] PEŘINA, Vratislav. *RBS a ERDA: spektroskopie rozptýlených a vyražených iontů* [online]. In: Ústav jaderné fyziky AV ČR [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2014/C5965/um/RBS_a_ERDA__Perina.pdf?lang=cs
- [53] VERMA, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Berlin: Springer, 2007. ISBN 3-540-30277-8.

- [54] FRANK, Luděk a Jaroslav KRÁL. *Metody analýzy povrchů: Iontové, sondové a speciální metody*. Praha: Academia, 2002. ISBN 80-200-0594-3.
- [55] Ion Beam Analysis Techniques: Elastic recoil detection analysis (ERDA). In: *RBS Lab* [online]. [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: <https://sites.google.com/a/lbl.gov/rbs-lab/ion-beam-analysis/elastic-recoil-detection-analysis-erda>
- [56] FRITZSCHE, Helmut, Jacques HUOT a Daniel FRUCHART. *Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials*. Switzerland: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-22792-4.
- [57] FT-IR Spectrometers VERTEX 80/80v. In: *BRUKER OPTIK GmbH* [online]. [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://pdf.medicalexpo.com/pdf/bruker-optik-gmbh/vertex-80-ftir-spectrometer/96471-131657.html>
- [58] SAARILAHTI, J. a E. RAUHALA. Interactive personal-computer data analysis of ion backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Elsevier, 1992, **64**(1-4), Pages 734 – 738. ISSN 0168-583X.
- [59] MAYER, Matej. SIMNRA User's Guide. *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik* [online]. In: Garching, Germany, 1997 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <http://portal.if.usp.br/lamfi/sites/portal.if.usp.br.ifusp/files/simnra.pdf>
- [60] Ústav jaderné fyziky AV ČR: *Tandetron 4130 MC* [online]. [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <http://www.ujf.cas.cz/export/sites/ujf/.content/files/onf/brozura.pdf>
- [61] *Tandetron 4130 MC* [online]. In: Ústav jaderné fyziky AV ČR [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <http://www.ujf.cas.cz/cs/oddeleni/oddeleni-neutronove-fyziky/instruments/tandetron.html#&gid=1&pid=11>
- [62] DAVIDSON, G. The vibrational spectrum of tetravinylsilane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. Department of Chemistry, University of Nottingham, England: Elsevier, 1971, **27**(7), 1161-1169. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80198-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80198-8)
- [63] SEARLE, Tim. *Properties of amorphous silicon and its alloys*. London, United Kingdom: INSPEC (The Institution of Electrical Engineers), 1998. ISBN 0-85296-922-8.
- [64] LIN-VIEN, Daimay, Norman B. COLTHUP, William G. FATELEY a Jeanette G. GRASSELLI. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego, California: Academic Press, 1991. ISBN 0-12-451160-0.

- [65] ČECH, V., J. STUDÝNKA, N. CONTE a V. PEŘINA. Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2006, **201**(9–11), 5512–5517. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.086
- [66] TOLSTOY, Valeri P., Irina V. CHERNYSHOVA a Valeri A. SKRYSHEVSKY. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. ISBN 0-471-35404-X.
- [67] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd Edition. Chichester, England: John Wiley, 2001. ISBN 0-471-85298-8.
- [68] BRÁNECKÝ, Martin, Naghmeh ABOUALIGALEDARI a Vladimír ČECH. Plasma Nanotechnology for Controlling Chemical and Physical Properties of Organosilicon Nanocoatings. *Materials Today Communications*. Institute of Materials Chemistry, Brno University of Technology: Elsevier, 2020, **24**(101234). Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101234
- [69] BELLAMY, L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Third edition. London: Chapman and Hall, 1975. ISBN 978-94-011-6017-9.
- [70] SANTRA, T. S., T. K. BHATTACHARYYA, P. PATEL, F. G. TSENG a T. K. BARIK. Structural and tribological properties of diamond-like nanocomposite thin films. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2011, **206**(2–3), 228-233. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.057
- [71] LAUNER, Philip J. a Barry ARKLES. Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Relationships. *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*. Morrisville, USA: Gelest, 2013, , 175–178. ISSN 978-0-578-12235-9. Dostupné z: doi:http://doi.org/10.5281/zenodo.3696063
- [72] SON, Young-Ho, Woo-Chul JUNG a Jae-In JEONG. FTIR Characteristics of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by ECR-PECVD. *Journal of the Korean Physical Society*. Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, 2001, **39**(4), 713-717. ISSN 1976-8524.
- [73] CHU, Paul K. a Liuhe LI. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*. Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong: Elsevier, 2006, **96**, 253-277. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048
- [74] STAN, G. E., D. A. MARCOV, A. C. POPA a M. A. HUSANU. Polymer-like and diamond-like carbon coatings prepared by RF-PECVD for biomedical applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2010, **5**(3), 705-718.

- [75] CHEAH, L. K., X. SHI, E. LIU, B. K. TAY, J. R. SHI a Z. SUN. Influence of hydrogen on the structure and properties of tetrahedral amorphous carbon films obtained by the filtered cathodic vacuum arc technique. *Philosophical Magazine Part B*. Nanyang Technological University, Singapore, 1999, **79**(10), 1647-1658. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.1080/13642819908218328>
- [76] LAZAR, G., K. ZELLAMA, I. VASCAN, M. STAMATE, I. LAZAR a I. RUSU. Infrared Absorption Properties of Amorphous Carbon Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005, **7**(2), 647-652.
- [77] KESSELS, W. M. M., Denise C. MARRA, M. C. M. VAN DE SANDEN a Eray S. AYDIL. In situ probing of surface hydrides on hydrogenated amorphous silicon using attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology: A. Vacuum Surfaces and Films*. 2002, **20**(3), 781-789. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.1469012
- [78] MARRA, Denise C., Erik A. EDELBERG, Ryan L. NAONE a Eray S. AYDIL. Silicon hydride composition of plasma-deposited hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon films and surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology: A. Vacuum Surfaces and Films*. 1998, **16**(6), 3199-3210. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.58152
- [79] FARJAS, J., D. DAS, J. FORT, P. ROURA a E. BERTRAN. Calorimetry of hydrogen desorption from a-Si nanoparticles. *Physical review. B*. 2002, **65**(11), 1-5. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.65.115403
- [80] AGARWAL, Sumit, Akihiro TAKANO, M. C. M. VAN DE SANDEN, Dimitrios MAROUDAS a Eray S. AYDIL. Abstraction of atomic hydrogen by atomic deuterium from an amorphous hydrogenated silicon surface. *The Journal of Chemical Physics*. 2002, **117**(23), 10805-10812. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1522400
- [81] PÁLESCH, Erik. *Povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstev*. Brno, 2014. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [82] Infrared Spectrum of Carbon dioxide (gas phase spectrum). In: *National Institute of Standards and Technology (NIST)* [online]. [cit. 2021-05-02]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>
- [83] HOUDKOVÁ, Jana, Martin BRÁNECKÝ, Tomáš PLICHTA, Petr JIŘÍČEK, Josef ZEMEK a Vladimír ČECH. Chemical depth profile of layered a-CSiO:H nanocomposites. *Applied Surface Science*. Elsevier, 2018, (456), 941–950. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.227>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Ampér
CCP	Capacitively coupled plasma – kapacitně vázané plazma
CVD	Chemical vapor deposition
ERDA	Elastic recoil detection analysis
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
eV	Elektronvolt
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	Full width at half maximum
Hz	Hertz
ICP	Inductively coupled plasma – indukčně vázané plazma
IRS	Infrared spectroscopy
J	Joule
K	Kelvin
LF	Low radio frequency (30 – 300 kHz) – nízká rádiová frekvence
μ W	Microwave frequency (100 MHz – 300 GHz) – mikrovlnná frekvence
OFHC	Oxygen Free High Conductivity
Pa	Pascal
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition
PVD	Physical vapor deposition
RBS	Rutherford back-scattering spectroscopy
RF	Radio frequency (3 kHz – 300 GHz) – rádiová frekvence
Sccm	Standard cubic centimeter per minute
TVS	Tetravinylsilan
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy