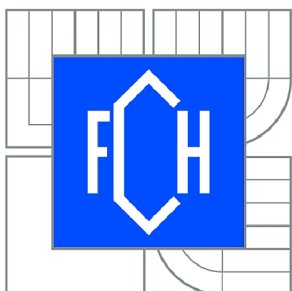




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA PLAZMOCHEMICKÝCH DEPOZIČNÍCH PROCESŮ S VYUŽITÍM ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

DIAGNOSTICS OF PLASMA CHEMICAL DEPOSITION PROCESSES USING ORGANOMETALLIC
PRECURSORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. HANA SAHÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0530/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Hana Sahánková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Diagnostika plazmochemických depozičních procesů s využitím organokovových sloučenin

Zadání diplomové práce:

Aplikace tenkých organokovových vrstev v soudobých technologiích a metody jejich přípravy
Plazmochemické depoziční procesy za atmosférického a sníženého tlaku
Spektroskopie plazmatu využívaného k depozičním procesům
Charakterizace vytvářených tenkých vrstev (povrchová energie, FTIR, XPS, atd.)

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Hana Sahánková
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tématem diplomové práce je diagnostika plazmochemických depozičních procesů s využitím organokovových sloučenin. Zástupcem organokovových sloučenin byl zvolen titanium (IV)isopropoxid, jenž je často využíván jako prekursor pro plazmochemické deposice fotokatalytických vrstev TiO_2 , které nacházejí široké uplatnění v oblasti environmentálních procesů a technik, zejména k odstraňování různých polutantů. Tenké vrstvy obecně se v poslední době staly jedním z nejvyužívanějších způsobů pro povrchové úpravy materiálů. Jsou využívány jako ochranné nebo funkční vrstvy, používají se pro zlepšení povrchových vlastností materiálů jako je např. modifikace adheze k různým sloučeninám. Struktura plazmových polymerů je odlišná od klasického polymeru.

Měření probíhalo na komerčním zařízení Plasmatreater AS 400. V teoretické části je popsán aparát pro studium a diagnostiku plazmochemických procesů a technologií. Jako diagnostická metoda byla zvolena optická emisní spektroskopie, proto jsou zde uvedeny její základní poznatky využitě v práci. Pro diagnostiku vytvořených tenkých vrstev byla zvolena infračervená spektroskopie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie, které jsou rovněž velmi stručně uvedeny v této části práce.

Výsledková část se skládá ze dvou oddílů. První oddíl je věnován diagnostice plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie pro výboj generovaný v dusíku a pro výboj generovaný ve vzduchu. Měření bylo prováděno při sedmi odlišných střídách a dvou různých průtocích pro každý z pracovních plynů zvlášť. V obou případech jsme identifikovali pásy dusíku prvního negativního a druhého pozitivního systému, radikálu CN, atomárního kyslíku a čar Cr a Cu pocházejících z materiálu trysky. V případě, že byl přidáván prekursor, byly rovněž identifikovány čary titanu a pásy TiO. Z identifikovaných čar chromu byly vypočítány elektronové teploty a sestaveny mapy elektronových teplot výboje pro kontinuální a pulzní režim se střídou 70 % pro dusíkové plazma s průtokem prekursoru 500 sccm. Mapy výboje byly zpracovány rovněž pro vybranou čaru titanu (520 nm) a vybraný pás TiO (625 nm) za stejných podmínek výboje. Na ose výboje byly proměřeny v obou pracovních plynech při průtoku prekursoru 1000 sccm závislosti stejných veličin na použité střídě.

Druhý oddíl se věnuje diagnostice deponovaných tenkých vrstev. V případě infračervené spektroskopie byly identifikovány píky anatasu a rutilu. Pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie jsme zjistili, že deponované vrstvy obsahovaly značné množství nedisociovaného prekursoru a na povrchu zůstávalo velké množství radikálů, které vzájemně reagovaly, a zároveň docházelo k sekundární oxidaci. Bylo ukázáno, že tyto nežádoucí procesy lze odstranit žíháním či iontovým leptáním.

Všechny výsledky získané během studia deposice mohou být využity při optimalizaci procesu deposice tenkých fotokatalytických vrstev TiO_2 . Získané zkušenosti s diagnostikou depozičního procesu pak po detailním prostudování vytvářených vrstev umožní predikci vlastností vrstev v závislosti na depozičních podmínkách. To by mělo následně vést k získání komplexních znalostí, které povedou k širšímu využití těchto vrstev v technologické praxi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazmochemická deposice, Titanium (IV) isopropoxide, optická emisní spektroskopie, Infračervená spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, TiO_2 .

ABSTRACT

The aim of this work is diagnostic of plasma chemical deposition thin films based on organometallic precursors. Thin layers have recently become one of the most used methods for surface treatment of materials. They are used as a protective, functional layer, they improve surface properties of materials or increase or reduce the adhesion to various compounds. Plasma polymers are a modern trend in surface treatment technology. Their structure is different from classical polymers. The titanium (IV)isopropoxide was chosen as a monomer example, which is frequently used as a monomer for photocatalytic TiO₂ films plasma deposition. These thin films are very promising for the removal of various air and water pollutants and thus they can significantly help in the increase of the environmental quality.

Measurements took place on a commercial device Plasmatreater AS 400. The theoretical part describes the background needed for the study and diagnostics of plasma processes and technologies. The optical emission spectroscopy was chosen as a diagnostic method, and thus its principles are outlined in the theoretical part. Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were applied for the diagnostics of prepared thin films and they are also described in the theoretical part.

The experimental part contains two sections. The first section is dedicated to the plasma diagnostics by optical emission spectroscopy. Discharge was generated in nitrogen or in the air. Measurements were performed at seven different duty cycles and at two different flow rates for each of the working gases.

The molecular bands of nitrogen first negative and second systems, CN violet bands, and atomic lines of oxygen and nozzle elements (Cu, Cr) were identified in the spectra. The titanium lines, and bands of TiO were determined if the precursor was added. Electron temperature was calculated using chromium lines, and electron temperature maps were obtained for continuous mode and pulse mode with duty cycle 70 % for nitrogen plasma with 500 sccm precursor flow. Similar discharge maps were also processed using the selected line of titanium (520 nm) TiO band (625 nm) again for the same discharge conditions. Furthermore, the dependences of the same quantities were obtained along the discharge axis as a function of duty cycle in both gases with precursor flow of 1000 sccm.

The second part of results brings material analyzes of the deposited samples. The peaks of anatase and rutile have been identified by infrared spectroscopy. Using X-ray photoelectron spectroscopy, we found that our layers contain a significant amount of non-dissociated precursor. Moreover, a large number of radicals, which can interact with atmospheric gases, was determined on the surface. These radicals are removable by annealing or by ion etching.

All results obtained during this research can significantly help us to improve the quality of deposited layers and allow us also some prediction of the thin film properties at given plasma conditions. Of course, further experimental as well as theoretical studies should be completed to obtain complete knowledge needed for the wide applications of these layers.

KEY WORDS

Plasmochemical deposition, titanium (IV) isopropoxide, optical emission spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, TiO₂.

SAHÁNKOVÁ, H. *Diagnostika plazmochemických depozičních procesů s využitím organokovových sloučenin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 74 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, 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

Ráda bych poděkovala panu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D za ochotu, vstřícnost a poskytnutí odborných rad a materiálů. Dále bych chtěla poděkovat mému vedoucímu v Paříži prof. Farzaneh Arefi-Khonsari a kolegům v laboratoři Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre et Marie Curie, ParisVI a Dr. Martinovi Kormundy z UJEP v Ústí nad Labem. V neposlední řadě patří dík také mé rodině a mému příteli Jiřímu Brdušikovi, za podporu v průběhu celého studia na FCH VUT v Brně a při realizaci této práce.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. METODY DIAGNOSTIKY PLAZMATU	10
2.1. Optická emisní spektroskopie	10
2.1.1. Atomová emisní spektroskopie	10
2.1.2. Stanovení teploty neutrálního plynu	11
2.1.3. Stanovení teploty elektronů	11
2.1.4. Molekulová emisní spektra	12
2.1.5. Energetické hladiny molekul.....	12
2.1.6. Rotační teplota.....	14
2.1.7. Vibrační rozdělení a vibrační teplota.....	14
2.2. Elektronová spektroskopie molekul	15
2.3. Spektrální přechody v molekulách.....	16
3. PLAZMOVÁ POLYMERIZACE	17
4. VYBRANÉ METODY DIAGNOSTIKY TENKÝCH VRSTEV.....	20
4.1. Infračervená spektroskopie	20
4.1.1. Princip ATR infračervené spektroskopie.....	20
4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	21
5. EXPERIMENT	24
5.1. Titanium (IV) isopropoxid.....	24
5.2. Experimentální zařízení	25
5.2.1. Plazmatreater AS 400	25
5.2.2. Měřicí zařízení – spektrometr Ocean Optics HR4000.....	27
5.2.3. Spektrometr Bruker Tensor 27	27
5.2.4. Rentgenový fotoelektronový spektroskop (XPS).....	28
6. IDENTIFIKACE SPEKTER	29
6.1. Dusíkové plazma bez prekursoru	29
6.2. Dusíkové plazma s prekursorem	32
6.3. Plazma generované ve vzduchu bez prekursoru	34
6.4. Plazma generované ve vzduchu s prekursorem	36
7. VÝSLEDKY, DISKUZE	40
7.1. Elektronová teplota.....	40
7.2. Dusíkové plazma bez prekursoru	41

7.3. Dusíkové plasma s prekursorem	42
7.3.1. Kontinuální režim	43
7.3.2. Pulzní režim 70 %	44
7.3.3. Dusíkové plasma, průtok prekursoru 500 sccm.	46
7.3.4. Dusíkové plasma, průtok prekursoru 1000 sccm	49
7.4. Výboj generovaný ve vzduchu bez prekursoru.....	51
7.5. Výboj generovaný ve vzduchu s prekursorem.....	51
7.5.1. Výboj generovaný ve vzduchu, průtok prekursoru 1000 sccm	51
7.5.2. Výboj generovaný ve vzduchu, průtok prekursoru 1500 sccm.....	54
8. ANALÝZA PŘIPRAVENÝCH TENKÝCH VRSTEV	57
8.1. Infračervená spektroskopie	57
8.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	59
8.2.1. Plazma generované ve vzduchu	60
8.2.2. Dusíkové plasma	62
8.2.3. Stechiometrie.....	65
9. ZÁVĚR.....	69
10. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	71
11. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	74

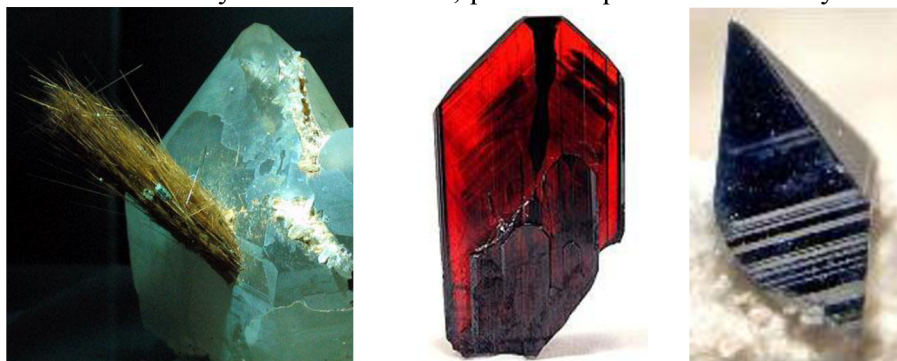
1. ÚVOD

S rozvojem technologií a environmentálními požadavky se stále více klade důraz na čistotu odpadních vod i odstranění polutantů ve vzduchu. Velký obsah organických barviv ve výrobních odpadních vodách se stává vážným environmentálním problémem. Klasické metody ošetření odpadních vod jsou neefektivní kvůli původu syntetických barviv. Jako jednou z efektivních metod se ukazuje využití fotokatalýzy¹. Oxid titaničitý, díky jeho vlastnostem, je v současnosti jeden z nejvíce studovaných polovodičů pro fotokatalýzu. Když je vhodný polovodič excitován odpovídajícím světlem, jeho chemické vlastnosti na povrchu jsou změněny. Jeho povrch se stává chemicky aktivní a hydrofilní. Tyto zajímavé vlastnosti nacházejí široké uplatnění od katalyzované syntézy chemikálií přes produkci samočisticích, či snadno čistících vrstev až k superhydrofilním materiálům. Využití fotokatalýzy je relativně levná, účinná, trvanlivá a lehce rozšiřitelná metoda odstranění všech nežádoucích látek jak ve vzduchu, tak ve vodě. Oxid titaničitý je přirozeně se vyskytující polovodič. Uměle připravený se nazývá titanová běloba, jež se používá jako pigment do nátěrových hmot, jako potravinářské barvivo či do některých opalovacích přípravků. Oxid titaničitý je biologicky a chemicky inertní, neovlivnitelný fotochemickou korozí, relativně levný a dostupný². Vyskytuje se v několika minerálních formách – je tudíž polymorfní. Jeho formy jsou:

Anatas – zachovává tetragonální krystalickou strukturu, používaný pro fotokatalytické reakce a barvivem senzibilizované solární články, při 915°C tvoří formu rutilu.

Rutil – má opět tetragonální strukturu, přírodní se používá pro výrobu žáruvzdorných keramik, dále jako pigment. Nanočástice pohlcují UV záření a jsou používány do opalovacích krémů.

Brookit - orthorhombická krystalická struktura, při 750°C přechází do formy rutilu³.



jehlice brookitu v
křemenu

anatas

rutil

Obrázek 1 – Názorná ukázka forem oxidu titaničitého v přírodě.

Amorfní forma TiO_2 je známá jako fotokatalyticky neaktivní, ale forma zvaná anatas již fotokatalyticky aktivní je. Film TiO_2 je kompletně transparentní viditelnému spektru světla. Tloušťka filmu umožňuje absorpci UV světla, protože absorbance UV je závislá na tloušťce, viz LambertBeerův zákon. Maximální fotokatalytický efekt byl pozorován u filmů s tloušťkou 275 nm až 700 nm². Příprava fotokatalytických vrstev může probíhat různými metodami, Klasické metody jsou například sol-gel, cold-gas spray, PVD, CVD¹. Poslední výsledky ukazují na zajímavé vlastnosti tenkých vrstev dopovaných dusíkem, čehož nejde dosáhnout klasickými metodami přípravy, ale plazmochemickou cestou⁴. Plazmochemické procesy jsou suché, čisté, bezodpadové. Procesy probíhající při depozici fotokatalytických vrstev nejsou stále dostatečně prozkoumány a tudíž je nutná jejich kontrola a diagnostika. Malá změna

podmínek může zapříčinit výrazné změny ve struktuře a vlastnostech vrstvy, jako například hladkost, poréznost, sorpce atd. Z těchto důvodů je potřeba diagnostiky i v průběhu samotné depozice. Jednou z metod diagnostiky plazmatu je optická emisní spektroskopie.

Optická emisní spektroskopie je metoda založena na analýze záření emitovaného plazmatem. Tato metoda je neinvazivní, což je jí velkou výhodou. Bohužel, touto metodou nezískáme komplexní informace o plazmatu, ale pouze o některých atomárních a molekulových stavech. Ke komplexnímu porozumění procesů je nutné následné studium výsledných deponovaných vrstev.

Za vybraných podmínek byly nedeponovány tenké vrstvy. Ke studiu vrstev bylo využito infračervené spektroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

Tato práce se zaměřuje na diagnostiku plazmochemických depozičních procesů s využitím organokovových sloučenin, ačkoli existuje celá řada dalších technik pro tvorbu fotokatalytických vrstev. Detailnější přehled základních poznatků potřebných pro řešení této práce je podán v následující kapitole.

2. METODY DIAGNOSTIKY PLAZMATU

Plazmochemické depozice tenkých vrstev rozličných materiálů se stávají v poslední době jednou z nejrychleji se rozvíjející technologií. Zároveň s rozvojem technologií roste i potřeba kontroly procesů a mechanismů vzniku tenkých vrstev. K tomu nám slouží různé metody diagnostiky plazmatu⁵.

Základní parametry plazmatu se dělí na dvě skupiny a to na „makro“ parametry, mezi něž patří například tlak, intenzity elektrického pole či elektrického proudu procházejícího plazmatem, a na „mikro“ parametry, jež je koncentrace daného druhu částic, teplota tohoto druhu částic, rozdělovací funkce, nebo střední srážková frekvence mezi dvěma druhy částic. Tzv. „mikro“ parametry můžeme určit dvěma druhy metod a to aktivními (kontaktními) anebo pasivními, tedy bezkontaktními metodami. Při použití aktivních metod vkládáme něco přímo do plazmatu, například sondu, či záření. Tudiž, na začátku diagnostiky plazmatu je vhodné vybrat metodu, jež nám bude dostupná a zároveň má dostatečný počet parametrů, které jsme schopni s jejím užitím určit, a zároveň míra zásahu do plazmatu, tedy jeho ovlivnění metodou, bude na přijatelné úrovni. Naším cílem u diagnostiky plazmatu je plazma co nejméně ovlivnit, abychom dosáhli relevantních výsledků⁶. V našem případě byla zvolena metoda optické spektroskopie, která je jednou z nejsnáze dostupnějších metod, prakticky nezasahuje do plazmatu a pomocí ní lze získat dostatečné množství parametrů výboje.

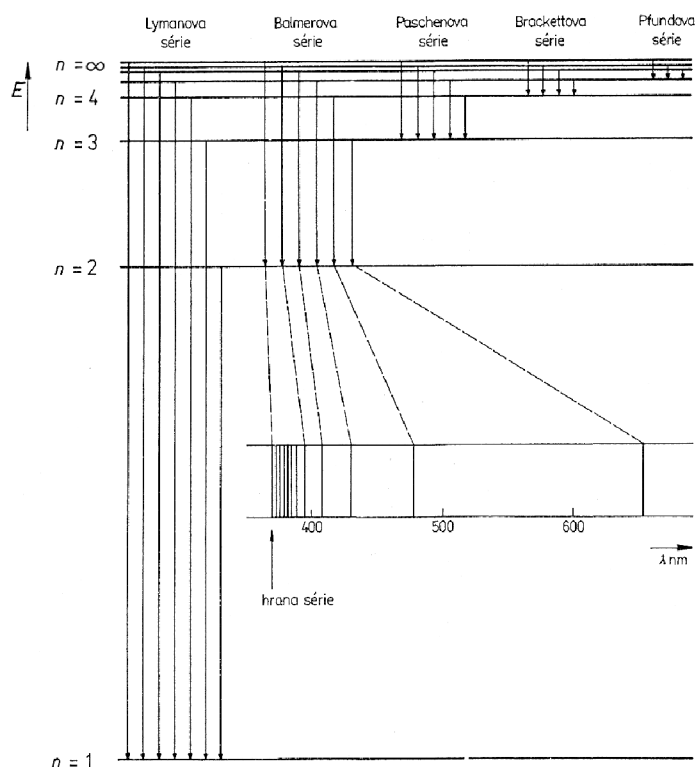
2.1. Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie je jednou ze základních metod diagnostiky plazmatu. Jak již bylo řečeno výše, nezasahuje nijak do plazmatu, což je její nespornou výhodou. Navíc je použitelná pro všechny typy výbojů za nejrůznějších podmínek. Optická emisní spektroskopie se používá ke stanovení složení plazmatu, ale pouze ke stanovení molekul a atomů, které září, ke stanovení teploty neutrálního plynu a vibračního rozdělení jednotlivých molekulových stavů⁵.

2.1.1. Atomová emisní spektroskopie

Atomová emisní spektrometrie používá kvantitativní měření emise z excitovaných atomů. Všechny čáry emisního spektra lze rozdělit do sérií. Do jedné série patří všechny čáry odpovídající přechodům ze všech energeticky vyšších hladin do jediné. Z obrázku 2 je vidět, že se čáry v dané sérii k sobě stále více přibližují až k určité čáře o nejkratší vlnové délce, které se říká hrana série. Ta odpovídá přechodu elektronu ze stavu s nejvyšší možnou energií do stavu s energií charakteristickou pro danou sérii⁵.

Vzhledem k tomu, že spektrální čáry odpovídající přechodům mezi odlišnými energetickými hladinami jsou úzké a plazma může obsahovat mnoho prvků (tudiž mnoho spektrálních čar), může být obtížné spektrum identifikovat. Proto se doporučuje použití více detektorů⁷. Atomová emisní spektra slouží k objasnění struktury elektronových obalů atomů, k identifikaci jednotlivých atomů.



Obrázek 2 - Série emisního spektra atomárního vodíku⁸.

2.1.2. Stanovení teploty neutrálního plynu

Při výpočtu teploty se vychází z předpokladu, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány tepelně. Intenzita spektrální čáry je dána vztahem

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

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je frekvence přechodu, g_n je statistická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu, Z je stavová suma, N je celkový počet atomů, E_n je excitační energie hladiny n , k je Boltzmanova konstanta a T je teplota neutrálního plynu.

Specifické parametry pro jednotlivé čáry atomů $A_{nm}, \nu_{nm}, g_n, E_n$ najdeme v tabulkách⁹, zbylé veličiny jsou konstanty. Z rovnice tedy plyne, že intenzita spektrální čáry závisí na teplotě. Naměříme-li ve spektru větší počet čar z různých excitovaných stavů, můžeme vypočítat teplotu za pomoci grafické závislosti. Sestrojíme-li závislost $\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \nu_{nm} g_n}$ na energii E_n , její směrnice je rovna $-\frac{1}{kT}$, z níž vypočítáme teplotu neutrálního plynu⁵. Toto ovšem platí jen v případě, že je plazma tzv. izotermické, tedy když střední kinetické energie všech částic jsou stejné.

2.1.3. Stanovení teploty elektronů

Termín elektronová teplota pochází z hypotézy užití při výpočtu elektronové teploty. Vycházíme z toho, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány ze základního stavu přímo interakcí s elektrony. Kinetická energie těchto elektronů odpovídá dle Maxwellova rozdělení určité nejpravděpodobnější teplotě. Dále se usuzuje, že pravděpodobnost excitace různých stavů přímo odpovídají pouze energiím elektronů a je nezávislá na dalších parametrech. Poté počty atomů excitovaných do různých stavů přímo odpovídají energiím elektronů v plazmatu. Při výpočtu se postupuje shodně jako u výpočtu teploty neutrálního plynu⁵.

2.1.4. Molekulová emisní spektra

Spektroskopie se zabývá studiem interakce látek se zářením. Ze změřených frekvencí absorbovaného nebo emitovaného záření poskytuje spektroskopie důležité informace o energetických hladinách studovaných látek. Teoretická interpretace těchto energetických hladin, která je založená na zákonech kvantové mechaniky, dovoluje z naměřených dat získat podrobné informace o struktuře studovaných látek.

Molekulová emisní spektra jsou mnohem komplikovanější než spektra atomární. Kromě hladin energie spojených s pohybem elektronů v jednotlivých molekulových orbitalech (analogickým pohybům v atomech), existují u molekul další hladiny energie, které odpovídají dalším druhům pohybů, se kterými se nesetkáváme u atomů. Molekuly jsou složeny z atomů, které jsou spojeny vazbami. Udělením patřičné energie se mohou atomy rozkmitat a vibrují sem a tam kolem rovnovážných poloh. Další z pohybů je pohyb rotační. Všechny σ vazby jsou otáčivé, mohou nastat i jiné rotace molekuly jako celku kolem os procházejících těžištěm molekuly. Jednotlivé molekuly se navíc nacházejí v silových polích ostatních molekul. V plynném skupenství molekuly navíc vykonávají translační pohyb jako celek vzhledem k nějakému bodu v prostoru. Molekuly tedy mají orbitální elektronové hladiny a kvantové hladiny odpovídající rotačním a vibračním pohybům. Z toho plyne, že i jednoduchá molekula má velký počet možných energetických stavů⁷.

2.1.5. Energetické hladiny molekul

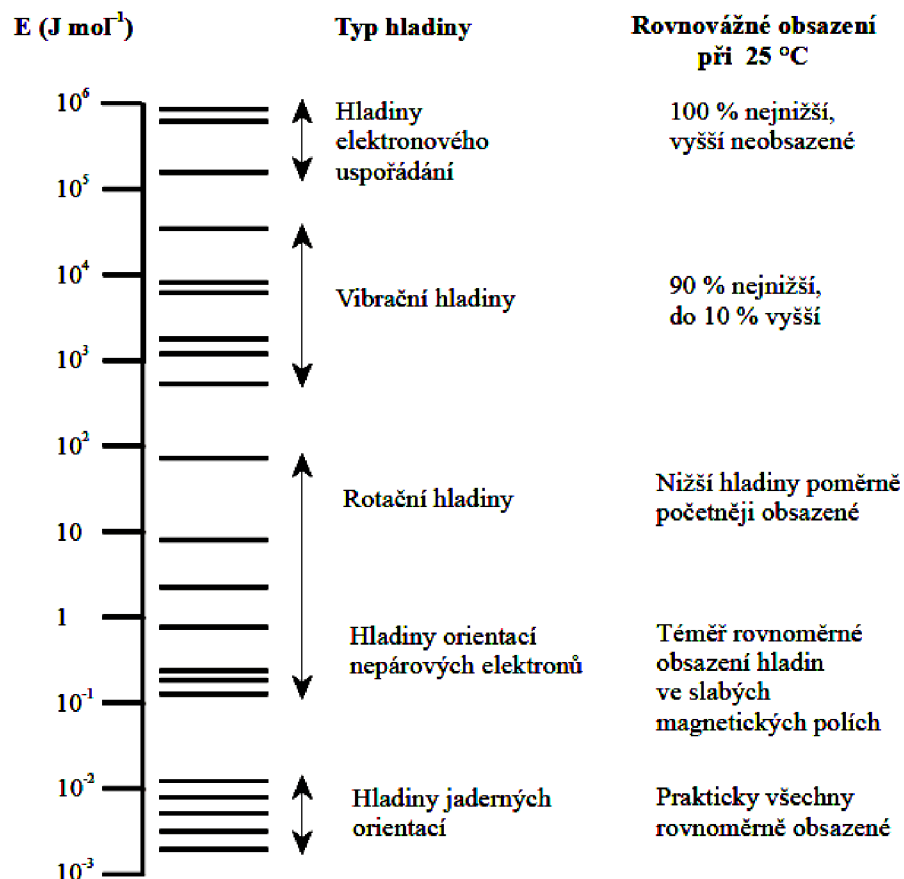
Molekula může vykonávat několik druhů pohybu a to translační, rotační a vibrační, její elektrony se mohou nacházet v různých elektronových stavech a atomová jádra i elektrony mohou mít různou orientaci, jak již bylo řečeno výše. Jakémukoliv ze zmíněných pohybů náleží řádově rozdílné oblasti energie (obr. č. 3) s diskrétními energetickými hladinami, jejichž hodnoty vyplývají z kvantové teorie. Zároveň každá molekula může být jen v jediném energetickém stavu, tzn., že se současně nemůže nacházet ve dvou a více odlišných rotačních stavech, avšak je schopna pojmout či odevzdat energii a přejít do jiného energetického stavu. Které hladiny v rámci jednoho druhu pohybu budou obsazeny, záleží na rozdílu energií mezi hladinami a na teplotě. Relativní obsazenost hladin molekul určuje tzv. Boltzmanův rozdělovací zákon:

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(\frac{\Delta E_{nm}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{E_m - E_n}{kT}\right).$$

Jednotlivé jaderné hladiny budou téměř stejně obsazené, protože rozdíly mezi hladinami jaderných orientací při 25°C jsou velmi malé (řádově asi 10^{-3} J mol⁻¹). Ale při vibracích jsou rozdíly mezi hladinami dostatečně veliké ($10^3 - 10^4$ J mol⁻¹), takže převážná část molekul bude na základní vibrační hladině a jen asi 10% molekul (v závislosti na teplotě a velikosti energie dané vibrační hladině vzhledem k základní vibrační hladině) bude na vyšší vibrační hladině. Vyšší elektronové hladiny jsou v podstatě neobsazené, jelikož jsou potřebné při elektronových přechodech energie řádu disociace chemických vazeb ($10^5 - 10^6$ J mol⁻¹) na energii přechodů do vyšších elektronových stavů.

Vzhledem k tomu, že translační pohyb nedává o struktuře molekuly žádnou informaci, můžeme ho zanedbat. Rotační a vibrační pohyby skýtají velmi hodnotné informace o struktuře molekuly a o povaze vazebných sil, jež vymezují její stabilitu. Na rotačním a vibračním pohybu a také i na jaderném spinu se podílejí hlavně jádra, která jsou nositeli hmotnosti molekuly. Síly působící na elektrony a jádra jsou podobně veliké, ale pohyby reprezentované jádry jsou výrazně pomalejší než pohyby elektronů. Protože hmotnost

nejlehčího jádra (protonu) je více jak o tři řády vyšší než hmotnost elektronu ($m_p / m_e = 1836$), za dobu jedné periody kmitu určitého jádra vykonají elektrony velký počet period orbitálního pohybu. Na základě tohoto poznatku se domníváme, že elektrony sledují pohyb jader tak věrně, že při jakékoliv okamžité konfiguraci jader se molekuly chovají tak, jako kdyby jádra byla v klidu¹⁰.



Obrázek 3 - Přehled energií jednotlivých druhů pohybů v molekule a jejich rovnovážné obsazení při 20°C¹⁰.

Rotační a vibrační pohyby molekul se nedají od sebe zcela separovat, jelikož atomy v rychle rotující molekule jsou působením odstředivých sil oddalovány jeden od druhého, což se projeví jistými změnami v charakteru vibrací. Obdobné změny v mezijaderných vzdálenostech v důsledku vibračních pohybů atomů molekuly ovlivňují elektronovou energii molekuly. Energie elektronových přechodů je asi 100krát vyšší než energie vibračních přechodů a asi 1000krát vyšší než energie rotačních přechodů, tj. $\Delta E_e \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$. Molekuly v daném elektronovém stavu současně vibrují a rotují, a tudíž všechny elektronové stavy obsahují řadu vibračních hladin a dále každá vibrační hladina obsahuje řadu hladin rotačních. Molekuly mohou energii přijmout (absorbovat) a přejít do vyšších energetických stavů, anebo mohou energii odevzdat (emitovat) a přejít do nižších energetických stavů. Tyto přechody jsou spojeny s absorpcí nebo emisí elektromagnetického záření.

Schrödingerova rovnice pro molekulu se dá v rámci Bornovy – Oppenheimerovy aproximace rozložit na Schrödingerovu rovnici pro pohyb elektronů při fixovaných polohách jader a na Schrödingerovu rovnici pro pohyby jader. Tato rovnice má tvar:

$$\hat{H}\Psi(R) = [\hat{T}(R) + E(R)]\Psi(R),$$

kde první člen Hamiltonova operátoru představuje kinetickou energii jader a druhý člen reprezentuje elektronovou energii jakou funkci souřadnic. Tento člen tedy reprezentuje potenciál elektronů působící na jádra molekuly. Operátor kinetické molekuly se dá rozložit na tři části

$$\hat{T} = \hat{T}_{tr} + \hat{T}_{rot} + \hat{T}_{vib},$$

kde každá část popisuje translaci, rotaci nebo kinetickou energii vibračních pohybů atomů molekuly zvlášť.

Celkový hamiltonián, který popisuje pohyb jádra molekuly, lze rozložit na několik částí. Pohyby molekul jako celku nezávisí na potenciální energii elektronů (translační a rotační pohyb).

$$\hat{H} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}.$$

Schrödingerova rovnice pro pohyb jader molekuly lze rozložit na tři rovnice, popisující tři druhy pohybů, pohyb rotační, translační a vibrační.

Napišeme celkovou vlnovou funkci jaderných pohybů ve tvaru součinu tří funkcí odpovídajících jednotlivým druhům pohybů

$$\Psi = \Psi_{tr} \Psi_{rot} \Psi_{vib},$$

a rozložíme na tři rovnice popisující uvedené tři druhy pohybů. První je translační Schrödingerova rovnice, která nemá význam ve spektroskopii

$$\hat{H}_{tr} \Psi_{tr} = E_{tr} \Psi_{tr}.$$

Hamiltonián rotačních pohybů závisí jen na úhlových souřadnicích. Řešení příslušné Schrödingerovy rovnice je základ pro interpretaci rotačních spekter molekul

$$\hat{H}_{rot} \Psi_{rot} = E_{rot} \Psi_{rot}.$$

Vibrační hamiltonián závisí na vzájemných vzdálenostech jader a Schrödingerova rovnice harmonického oscilátoru je základem pro interpretaci vibračních spekter molekul¹⁰.

2.1.6. Rotační teplota

Teplota neutrálního plynu je jedním z nejdůležitějších parametrů plazmatu. Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů rotační teplota v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu¹¹. Toto platí pouze, jsou-li v plazmatu přítomny jen molekuly jednoho plynu. Pokud ale v plazmatu jsou přítomny i jiné molekuly (např. ve vzduchu) pak se při srážkových procesech Boltzmannovské rozdělení narušuje a pro každou molekulu jde naměřit různé teploty¹².

Při výpočtu rotační teploty vycházíme ze změřených intenzit jednotlivých rotačních čar daného vibračního pásu. Sestrojíme závislost $\ln \frac{I(J)}{J+1}$ na $J(J+1)$ pro R větve spektra, respektive $\ln \frac{I(J)}{J}$ na $J(J+1)$ pro P větve spektra. $I(J)$ značí intenzity jednotlivých rotačních čar, J je rotační kvantové číslo v horním stavu přechodu. Teplotu poté vypočteme jako

$$T_R = -\frac{hcB_v}{Kk},$$

kde K je směrnice závislosti, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, B_v je rotační konstanta horního elektronového stavu a k je Boltzmanova konstanta⁵.

2.1.7. Vibrační rozdělení a vibrační teplota

Vibrační teplota v neizotermickém plazmatu většinou bývá vyšší než rotační teplota a menší než teplota elektronová. Za předpokladu termodynamické rovnováhy i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň

ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu. Na hodnoty vibrační teploty mají rovněž vliv chemické reakce probíhající v plazmatu (například je třeba přihlídnout k aktivační energii reakce nově vznikající molekuly v plazmatu). V případě neizotermického plazmatu jsou výpočty naměřených hodnot k správné interpretaci poměrně rozsáhlé a složité, zároveň v případě neizotermického plazmatu je vhodnější stanovit pouze relativní vibrační populaci jednotlivých vibračních hladin¹⁰.

Při výpočtu vibrační teploty, někdy také excitační teploty vycházíme z faktu, že počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu charakterizovaného vibračním číslem ν je dle Boltzmanova statistiky roven $e^{-\frac{E_{\nu'}}{kT}}$, kde $E_{\nu'}$ je energie určité vibrační hladiny, k je Boltzmanova konstanta, T je teplota. Sestrojením závislosti $\ln \frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu^4 A(\nu'\nu')}$, kde ν' je vibrační kvantové číslo horního stavu, ν'' je vibrační kvantové číslo dolního stavu, $A(\nu'\nu'')$ je tabelovaná pravděpodobnost přechodu pro jednotlivé přechody, ν je vlnčet pásu. Vibrační teplotu poté vypočteme

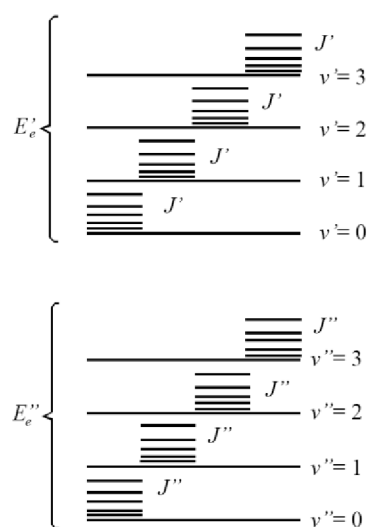
$$T = -\frac{1}{kK}$$

kde k je Boltzmanova konstanta a K je směrnice závislosti⁵.

2.2. Elektronová spektroskopie molekul

Při přechodech mezi jednotlivými elektronovými stavy molekul dochází k absorpci nebo emisi záření v infračervené, viditelné, nebo ultrafialové oblasti elektromagnetického záření. Elektronová spektra se sestávají z velkého počtu čar, neboť v rámci elektronového přechodu se nachází velký počet rotačních a vibračních přechodů. Elektronové spektrum je tvořeno tzv. elektronovým pásem, který vzniká v důsledku rozšíření velkého množství spektrálních čar v elektronovém spektru. Elektronová spektroskopie je základem studia vlastností molekul v elektronových excitovaných stavech. Znalost těchto vlastností je důležitá pro pochopení fotochemických reakcí.

Rozdíl mezi energetickými hladinami různých elektronových stavů je mnohem větší než rozdíl mezi různými vibračními a rotačními hladinami¹⁰.



Obrázek 4 - Rozdíly mezi různými energetickými stavy molekul.

Z různých vzdáleností vyplývá že, elektronový přechod z jednoho stavu do jiného elektronového stavu se děje za přechodu mezi vibračními a rotačními stavy

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_R,$$

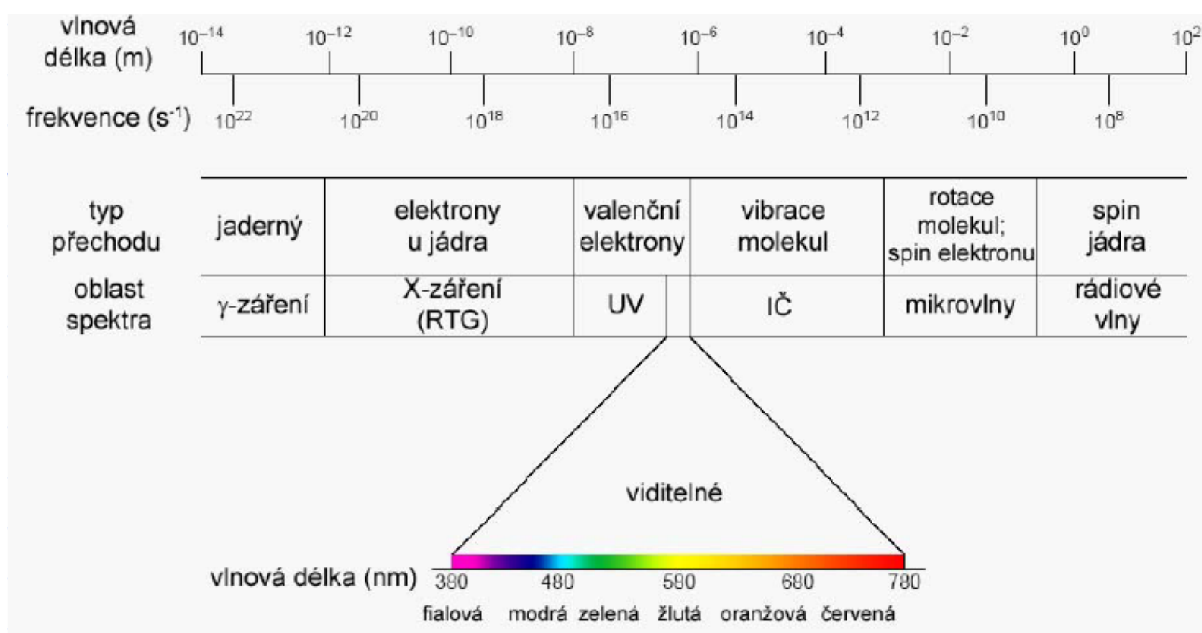
neboli

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_R,$$

kde ν_e je frekvence odpovídající elektronovému přechodu, ν_v je frekvence odpovídající vibračnímu přechodu a ν_R je frekvence rotačního přechodu.

Z výběrových pravidel plyne, že budou povoleny jen takové elektronové přechody, při nichž mění svůj stav jen jediný elektron. Pro pozorování struktury elektronových páسů potřebujeme zařízení s velmi velkou rozlišovací schopností. Jelikož rotační čáry jsou ve vibračně – rotačním pásu od sebe vzdáleny řádově desítky cm^{-1} a změna elektronového stavu odpovídá záření o vlnočtu desítek tisíc cm^{-1} , jsou rotační čáry ve spektru vzdáleny jen o zlomky nm^{10} .

2.3. Spektrální přechody v molekulách



Obrázek 5 - Schéma spektrálního záření¹³.

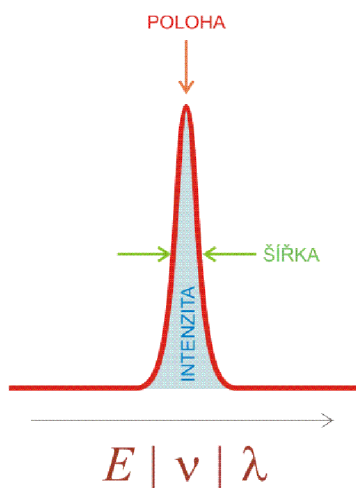
Elektronové, vibrační a rotační stavy molekul jsou kvantovány, přísluší jim diskrétní energie. Má-li molekula přejít z jednoho stavu do druhého, musí energetický rozdíl ΔE mezi stavy souhlasit s energií fotonu, který je vyzářen nebo pohlcen $\Delta E = h\nu$. Každý z přechodů má svoji pravděpodobnost, která je vyjádřena intenzitou spektrální čáry. Hodně pravděpodobné přechody se projeví jako intenzivní („velké“) spektrální čáry nebo pásy, málo pravděpodobné nemusíme vůbec zaznamenat. Přechody, které pozorujeme, označujeme jako povolené. Ostatním říkáme zakázané. Projevem spektrálního přechodu je spektrální čára, která má tři základní charakteristiky (obrázek 6).

1) **Poloha** je dána energií spektrálního přechodu. Podle typu spektroskopie se však tradičně poloha čar uvádí v jednotkách, kterými je v dané spektroskopii obvyklé charakterizovat elektromagnetické záření. Například v UV spektroskopii to bývá

vlnová délka, v infračervené vlnově. Poloha spektrální čáry je kvalitativní charakteristikou látky, jejíž spektrum pozorujeme.

2) **Intenzita** je dána pravděpodobností spektrálního přechodu a tím i množstvím (koncentrací) měřené látky. Kvantitativní mírou intenzity je plocha pod spektrální čarou. Využití v kvantitativní analytické chemii je nasnadě.

3) **Šířka** je u jednoduché čáry dána dynamikou spektrálního přechodu. Příčiny rozšíření spektrální čáry jsou početné a při použití spektrometrů s velmi vysokou rozlišovací schopností (cca 0,001 nm) je lze využít ke stanovení některých parametrů plazmatu¹⁴.

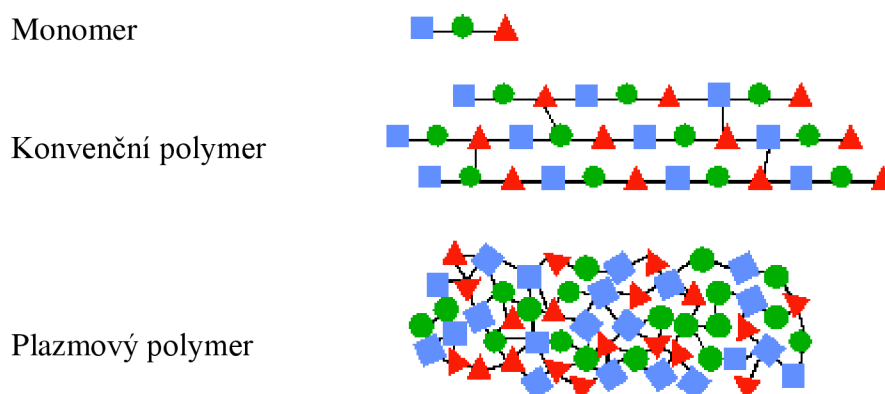


Obrázek 6 - Charakteristiky spektrální linie¹⁴.

3. PLAZMOVÁ POLYMERIZACE

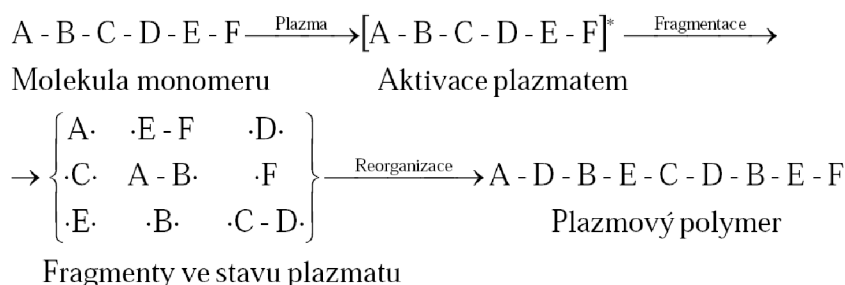
Plazmová polymerace je unikátní technika produkce tenkých polymerních filmů z množství organických i anorganických prekurzorů¹⁵. Plazmová polymerizace je postup, při kterém jsou plynné monomery pomocí stimulace plazmatem deponovány na volném povrchu ve formě vysoce síťovaných povrchů. Plazma obsahuje aktivované částice, schopné iniciovat chemické a fyzikální reakce na povrchu. Částice, vedoucí k plazmatickým reakcím jsou elektrony, ionty a radikály, které jsou generovány kolizemi mezi elektrony a plynnými molekulami, jež se nacházejí v plazmatu. Výsledkem jsou reakce, které vedou k modifikaci povrchu a tudíž změně povrchových vlastností a povrchové morfologie. Tento proces povrchové modifikace je nazýván plazmová povrchová úprava. Podobně, když plazma interaguje s organickou molekulou v plynném skupenství, jsou tvořeny polymery a všechny povrchy v plazmatu jsou potaženy polymerem. Proces tvoření polymeru plazmatem je nazýván plazmová polymerace. Plazma je iniciátor pro plazmové opracování a plazmovou polymeraci a interakce s plazmatem hrají důležitou roli v těchto reakcích. Z chemické stránky, interakce mezi elektrony, ionty, a radikály jsou implantační reakce atomů, generace radikálů a reakce formující polymery. Po stránce fyzikální, jsou tyto interakce leptáním. Které reakce jsou iniciovány těmito částicemi, závisí hlavně na druhu plynu v plazmatu a rovněž na energetické hladině plazmatu a složení polymerních materiálů¹⁶. Z chemického hlediska je plazmová polymerizace odlišná od konvenční polymerizace. Na obrázku 7 je ukázka strukturních rozdílů konvenčního polymeru a plazmového polymeru. Konvenční polymer zachovává strukturu monomeru, kdežto plazmový polymer má zcela novou, jinou strukturu.

Zachování struktury monomeru u plazmové polymerace lze docílit nastavením parametrů polymerizace jako je tlak, tok pracovního plynu a výkon¹⁷.



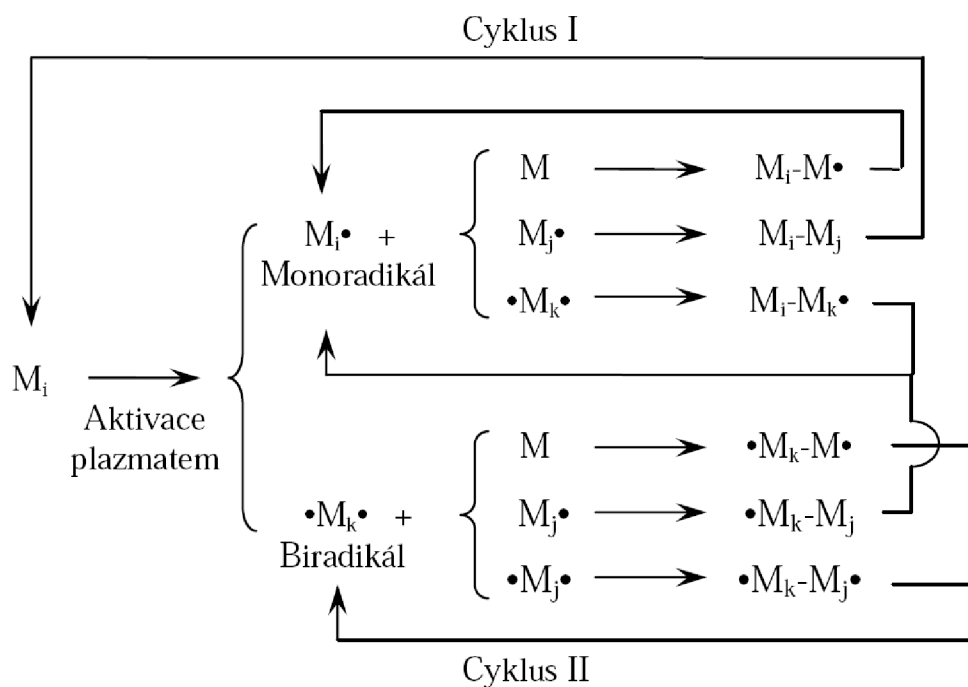
Obrázek 7 - Názorná ukázka rozdílu konvenčního a plazmového polymeru¹⁷.

Z obrázku 7 rovněž vyplývá, že mechanismus plazmové polymerace je odlišný od mechanismu klasické polymerace. Při klasické polymeraci dodržujeme tři základní kroky a to iniciaci, propagaci a terminaci, při níž vzniká polymer řetězovou reakcí. U plazmové polymerace nelze tyto tři kroky rozlišit. Zároveň u klasické polymerace potřebujeme násobné vazby, či cyklické struktury k vytvoření polymeru, kdežto u plazmatické polymerace tomu tak není. V plazmatu se monomer rozdělí za pomoci energie na radikály, které spolu na povrchu substrátu reagují a postupně vytvářejí prostorovou síť (obr. 8)¹⁶.



Obrázek 8 – Schéma plazmové polymerace¹⁶.

Jak jsou první molekuly fragmentovány na aktivní malé fragmenty, závisí na stupni plazmatu a původu prvních molekul. Toto je důvod, proč mají plazmové polymery odlišné složení při odlišných podmínkách polymerace jako je tok monomeru, radiofrekvenční výkon, tlak v reakční komoře a rovněž záleží na druhu monomeru. Fragmentace prvních molekul je reprezentována dvěma způsoby reakce. Prvním typem je eliminace vodíku a druhým typem je roztržení vazby mezi dvěma uhlíky. Odtržení vodíku se zdá být častějším způsobem. V plazmatu dochází k eliminaci vodíku z monomeru za tvorby monoradikálů a biradikálů. Poté nastává adice radikálů na monomer, rekombinace mezi dvěma radikály a tvorba velkých molekul s, nebo bez radikálů. Celý proces je schematicky znázorněn na obrázku 9¹⁶.



Obrázek 9 - Mechanismus plazmové polymerace¹⁶.

Plazmové polymery jsou vysoce zesíťované, a tudíž jsou nerozpustné, termálně stabilní, chemicky inertní a mechanicky odolné¹⁵. Pro plazmové polymery je charakteristická vysoká přilnavost na téměř všechny substráty a chemická, mechanická a tepelná stabilita. Těchto vlastností se využívá zejména při výrobě nátěrů odolných proti poškrábání, jako ochrana proti korozi nebo povlaky odolné proti zašpinění¹⁷.

4. VYBRANÉ METODY DIAGNOSTIKY TENKÝCH VRSTEV

4.1. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Výhodou této metody je, že je nedestruktivní a vzorek může být v plynném, kapalném i pevném stavu.

Oblast elektromagnetického spektra, v němž se pohybujeme je přibližně ve vlnočtu od $13\,000\text{ cm}^{-1}$ do 10 cm^{-1} , neboli ve vlnové délce $0,78$ do $1000\text{ }\mu\text{m}$. Hranicí je „červený konec“ viditelného spektra při vysokých frekvencích až do nízkých frekvencí mikrovlnné oblasti. Infračervená spektra je možné pozorovat v podstatě pouze v absorpci.

Spektra jsou často prezentována v závislosti na vlnové délce, či vlnočtu. Vlnočtet definuje počet vln za jednotkovou délku. Tudíž vlnočtet je přímo úměrný frekvenci a rovněž energii infračervené absorpci. Vlnočtet a vlnová délka jsou přepočítávány následovně:

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \cdot 10^4,$$

kde $\tilde{\nu}$ je vlnočtet a λ je vlnová délka.

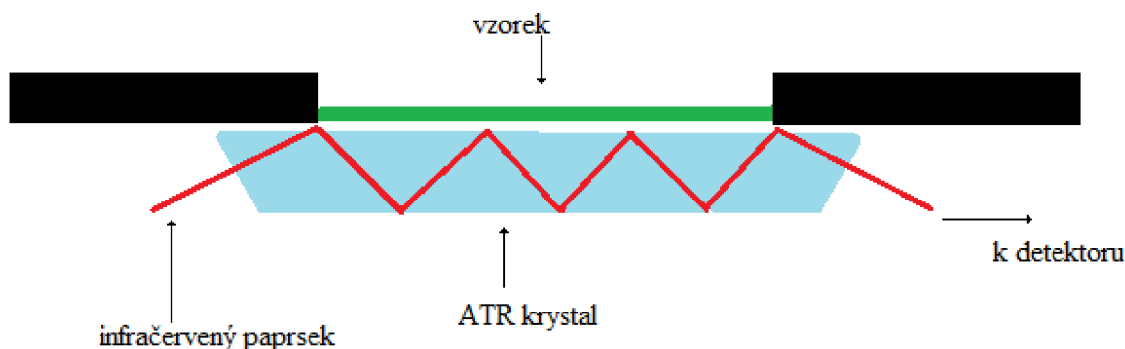
Infračervená spektra jsou často prezentována jako závislost absorpance nebo transmitance na vlnové délce, či vlnočtu. Transmitance, T , je množství světla, které prošlo vzorkem. Absorbance, A , se definuje jako dekadický logaritmus transmitance.

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0},$$

kde I je intenzita světla, které prošlo vzorkem a I_0 je intenzita světla, které prošlo slepým vzorkem. Transmisní spektra podávají lepší kontrast mezi intenzitami slabých a silných vazeb, jelikož transmitance se pohybuje od 0 do 100 %, kdežto absorpance od nekonečna do nuly¹⁸.

Na základě výše uvedeného popisu energetických poměrů v molekulách je vidět, že infračervená spektroskopie odráží vibrační energetické hladiny, a tedy, že umožňuje identifikaci jednotlivých vazeb v molekulách. Pro identifikaci molekul jako celku je tato metoda reálně použitelná jen ve spojení s databází infračervených spekter, protože jednotlivé vazby se v molekule navzájem ovlivňují. Protože pro vibrační pohyby lineární molekuly odpovídá počet stupňů volnosti $3n-5$, pro nelineární molekuly pak $3n-6$, jsou vibrační spektra molekul velmi komplexní¹⁹.

4.1.1. Princip ATR infračervené spektroskopie²⁰



Obrázek 10 - Schéma principu infračervené ATR spektroskopie²⁰.

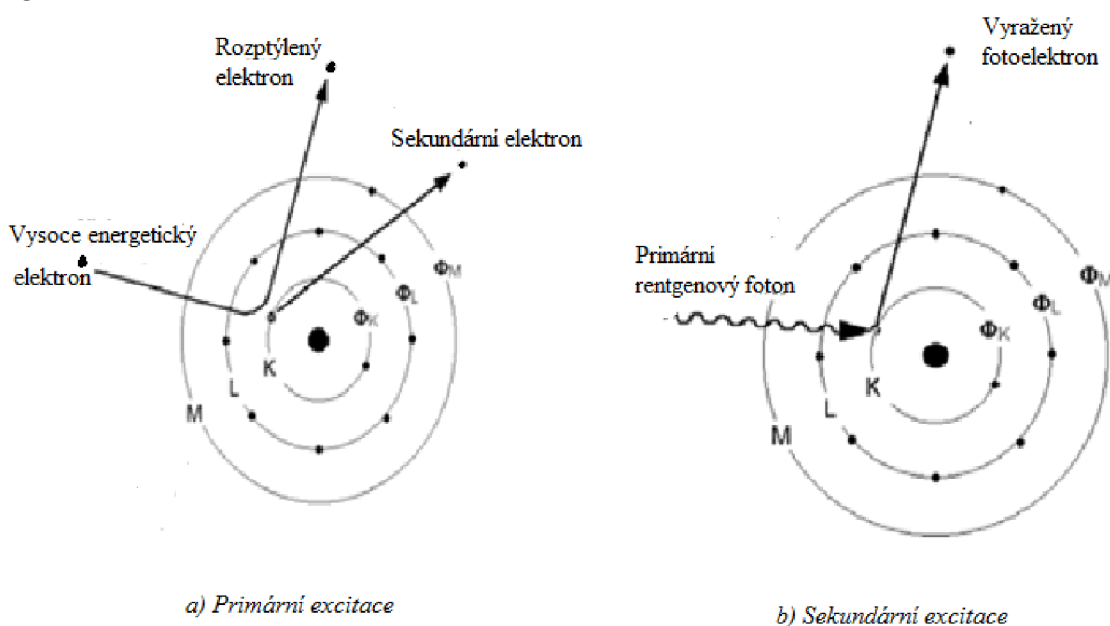
Infračervená spektroskopie zeslabené úplné reflektance má v posledních letech velký ohlas. Aby technika byla úspěšná, je třeba zajistit několik podmínek. Vzorek musí být v těsném kontaktu s ATR krystalem a index refrakce ATR krystalu musí být významně vyšší než vzorku, jinak paprsek transmittuje uvnitř krystalu. Typický ATR krystal má refrakční index od 2,38 do 2000 cm^{-1} , a většina pevných látek a kapalin má mnohem nižší indexy.

V současnosti se využívá následujícího zapojení ATR krystalu (obrázek 10). Krystal je horizontálně umístěn, jeho velikost je kolem 5 cm na 1 cm. Počet odrazů na každém povrchu krystalu se pohybuje mezi 5 a 10, v závislosti na délce a tloušťce krystalu. Při měření nezapomeneme zajistit vzorek v kontaktu s krystalem, většina zařízení je vybavena klipsnou k přichycení. Výhodou infračervené spektroskopie v ATR módu je, že umožňuje studium složení tenkých vrstev, neboť infračervené záření neprochází materiálem substrátu, ale odráží se jen od povrchové vrstvy.

4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

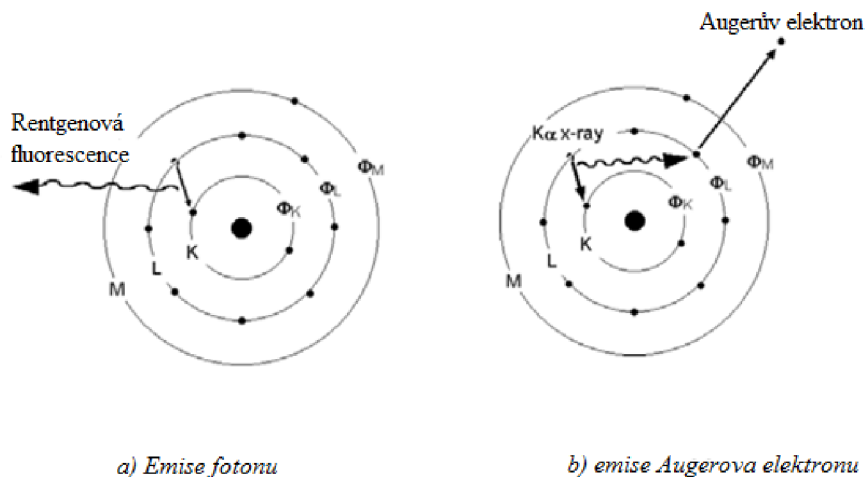
Metoda XPS je založena na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vlivem jeho ozáření primárními elektrony nebo fotony. Základem je tedy proces fotoelektronové a sekundární emise. Spektrometry mají dvě základní součásti a to primární zdroj a elektronový analyzátor. Z principu metody vyplývá, že musí pracovat za nízkých tlaků důležitých pro provoz žhavených katod a elektronových násobičů a zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy pro pohyb elektronů v systému vzorek - detektor.

Elektronové spektrum neboli intenzita fotoelektronového toku, je funkcí energie emitovaných elektronů, která závisí hlavně na vazebné energii excitovaného elektronu. Jestliže k vyrazení subvalenčního elektronu došlo srážkou s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace, obr. 11a, v případě vyrazení proudem fotonů (Rentgenovo nebo ultrafialové záření) je proces označován jako excitace sekundární, obr. 11b. K vyvolání těchto přechodů je zapotřebí energie v rozsahu 100 eV až 150 keV.

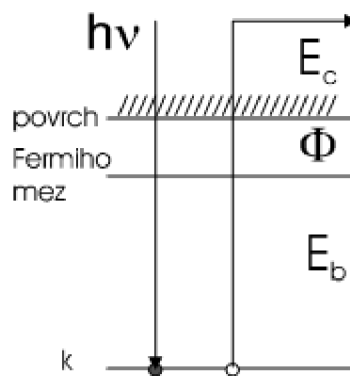


Obrázek 11 – Interakce částic a fotonů o vysoké energii s atomem – proces primární a sekundární excitace.

Vakance po vyraženém elektronu je okamžitě zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Přeskok elektronu je doprovázen uvolněním přebytečné energie ve formě fotonu, obr. 12a, nebo tzv. Augerova elektronu, obr. 12b. Množství uvolněné energie je dáno energetickým rozdílem hladin, mezi kterými se uskutečnil přeskok elektronu. Tímto rozdílem je tedy určena vlnová délka emitovaného fotonu charakteristického záření, případně energie sekundárně uvolněného Augerova elektronu²¹.



Obrázek 12 – Procesy vedoucí k obnově energetické rovnováhy po vysokoenergetické ionizaci atomu.



Obrázek 13 – Vztah mezi energiemi.

Na obrázku 13 lze vidět závislost mezi energií primárního fotonu a emitovaného elektronu a můžeme ji vyjádřit:

$$h\nu = E_b(k) + \Phi + E_c,$$

kde $E_b(k)$ je vazebná energie hladiny k vztáženou k Fermiho hladině vzorku, Φ výstupní práci (energii potřebnou k extrakci elektronu z látky do vakua) a E_c kinetickou energii elektronu. Rovnice umožňující interpretaci elektronových spekter je odvozena ze skutečnosti, že emitovaný elektron je ještě urychlen (nebo zbržděn) kontaktním rozdílem potenciálů vzorek – spektrometr $\Phi_s - \Phi$, výsledná rovnice má tvar:

$$E = h\nu - E_b(k) - \Phi_s,$$

kde Φ_s je kontaktní potenciál pro vzorek. Na základě této rovnice je možné přiřadit píky jednotlivým energetickým hladinám $E_b(k)$ atomů obsažených ve vzorku. Ve spektroskopii XPS je dodržována konvence označování jednotlivých hladin pomocí kvantových čísel n a l ($n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 1(s), 2(p), 3(d)$ a $4(f)$). Jelikož v procesu fotoionizace je snímána spin-orbitalová degenerace jsou rozlišena rozštěpení píků $l \pm 1/2$.

Pokud je fotoionizovaný atom součástí molekuly nebo pevné látky, jsou vazebné energie elektronů ovlivňovány vytvářením chemických vazeb s okolními atomy. Navíc se mění i hodnota relaxační energie vlivem relaxace elektronů okolních atomů. Výsledkem je pozorování tzv. chemických posuvů hodnot vazebných energií. XPS tak lze využívat i ke studiu chemického stavu atomů. Proto je tato metoda často nazývána ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis, elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu)²².

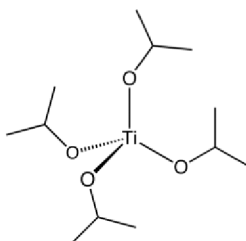
5. EXPERIMENT

V teoretické části jsem popsala způsob diagnostiky plazmatu pomocí emisní optické spektrometrie. V experimentální části se zaměřím na způsob získávání parametrů plazmatu a jejich vyhodnocování.

Experiment se sestával z měření optické emisní spektrometrie plazmatického výboje („jetu“) za atmosférického tlaku ve dvou pracovních plynech a při použití stejného prekursoru. Jelikož se jedná o komerční zařízení, prvotním cílem bylo stanovit základní parametry plazmatického výboje a posléze parametry během depozice tenkých vrstev za charakteristických podmínek, používaných při depozicích či povrchových úpravách materiálů. Parametry výboje zjistíme tak, že rozbořem naměřených optických emisních spekter stanovíme druh částic a jejich množství v plazmatu. Naměříme-li vhodné částice, jsme schopni za pomoci konstant z literatury stanovit teploty plazmatu. Zároveň musíme uvažovat i vliv samotného průmyslového zařízení. Samo zařízení může do značné míry ovlivnit měření, zejména hraje roli materiál, z jakého je zařízení sestaveno. Dále musíme i uvažovat nejvhodnější nastavení parametrů depozice a posléze i pro měření, abychom získali relevantní údaje.

5.1. Titanium (IV) isopropoxid

Jako zdroj prekursoru byl použit 97% roztok titanium (IV) isopropoxidu. Roztok je hůře odpařitelný (teplota varu je 232°C za atmosférického tlaku), tudíž se musí používat přídavné zahřívací zařízení. Další vlastnosti TTiP jsou uvedeny v tabulce 1²³.



Obrázek 14 – Strukturální vzorec Titanium(IV) isopropoxidu.

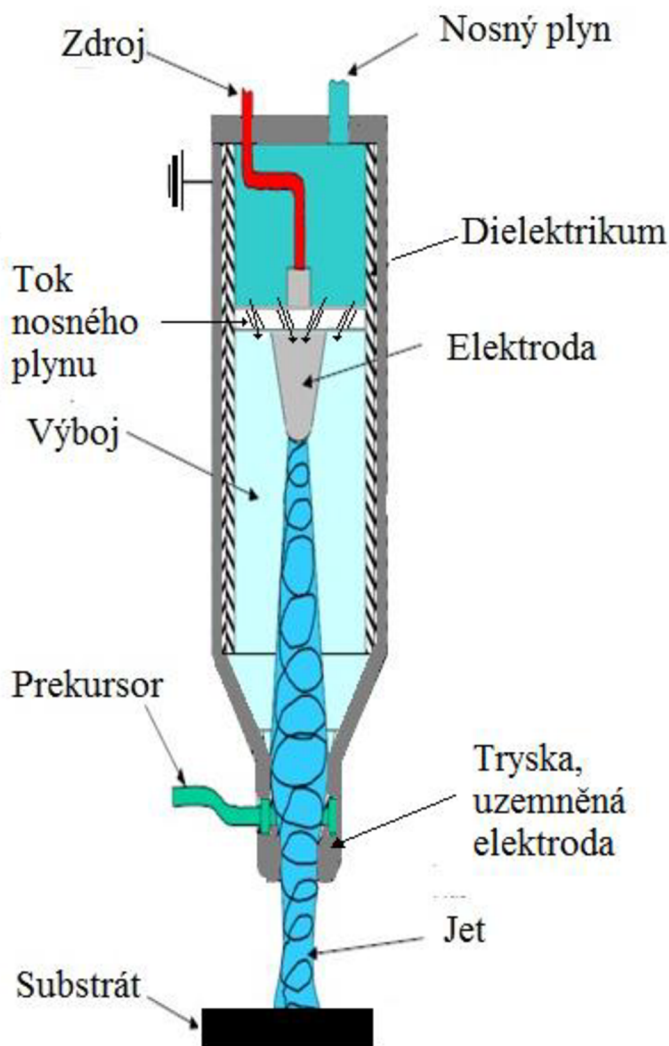
Tabulka 1 – Vlastnosti Titanium(IV) isopropoxidu²³.

Název	Titanium (IV) isopropoxid
Molekulový vzorec	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
CAS RN	546-68-9
Relativní molekulová hmotnost	284.22 g.cm ⁻³
Bod varu	232°C
Bod tání	14-17°C
Hustota	0,96 g/mL
Nebezpečnost	Xi - Dráždivý.
Rizikové věty (R-věty)	R 10 – Hořlavý. R 36 - Dráždí oči.
Bezpečnostní věty (S-věty)	S 26 – Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc. S 36/37/39 – Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

5.2. Experimentální zařízení

5.2.1. Plazmatreater AS 400

Aparatura použitá při měření je komerční zařízení Plazmatreater AS 400 od společnosti Plazmatreat GmbH. Tryska tohoto zařízení je patentována European Patent EP 0 761 415²⁴. Na obrázku 15 je schéma trysky používané při měření i samotných depozicích. Venturiho tryska může mít dvě zapojení. Spodní konec může být statický, či rotační. Při měření bylo použito statického nastavení.



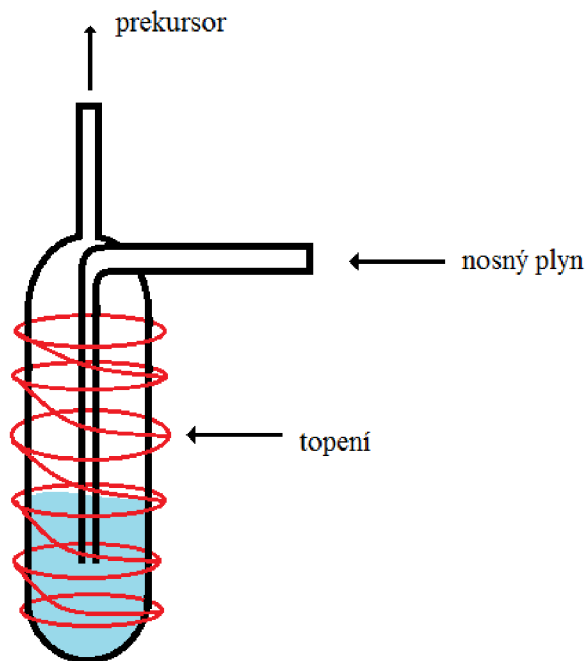
Obrázek 15 - Schéma trysky.



Obrázek 16 – Výboj.

Obecně, v závislosti na energii, může být plazmový paprsek až 40 mm dlouhý a široký až 15 mm, v současnosti speciální rotační systémy umožňují dosáhnout délky až 13 cm, čehož se využívá zejména při medicínských aplikacích. Pracovní plyn je přiváděn do prostoru trysky, která je zevnitř chráněna dielektrikem. Tok plynu během experimentů byl 2400 sccm. Do prostoru katody je přiváděn šikmými otvory, díky nimž plyn v trysce rotuje. Pracovním plynem byly vzduch a dusík technické čistoty (99,99%). Dielektrikum a rotace plynu zabraňují tavení materiálu trysky a elektrody. Na elektrodu se přivádí napětí o frekvenci 21 kHz, přičemž výkon dosahuje 900 až 1000W. Po zapálení výboje je plazmový výboj

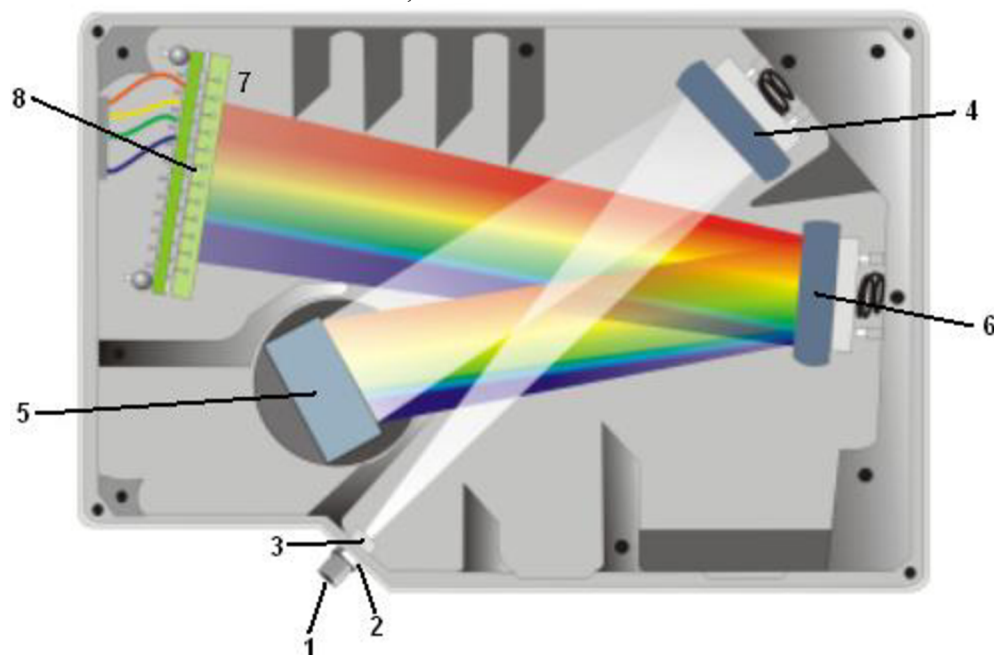
unášen proudícím plynem ven z trysky. Před výstupem z trysky je obohacen prekursorem. Prekursor se do toho systému zavádí pomocí probublávače (obrázek 17) za zvýšené teploty. Jako nosný plyn prekursoru byl zvolen dusík. Teplota prekursoru byla udržována od 80°C výše. Při nižších teplotách nebylo dostatečně zajištěno jeho odpařování. Plazmová depozice se provádí Venturiho tryskou, která může rastrovat povrch v různých rychlostech a výškách, nebo může sloužit jen k bodovému opracování, či depozici. Výkon přístroje je 1,2 kW.



Obrázek 17 - Schéma probublávače.

5.2.2. Měřící zařízení – spektrometr Ocean Optics HR4000

Optická emisní spektra byla získána pomocí spektrometru Ocean Optics HR4000 s rozsahem 330 – 790 nm a rozlišením 0,14 nm.



Obrázek 18 – Schéma spektrometru²⁵.

Popis zařízení²⁵.

1 – SMA Konektor. Chrání spojení optického kabelu a spektrometru. Světlo z optického kabelu prochází tímto konektorem a vstupuje do spektrometru.

2 – Štěrba. Černý kousek materiálu obsahující obdélníkový otvor, který je namontován přímo za SMA konektor. Velikost otvoru reguluje množství světla vstupujícího do spektrometru a kontroluje spektrální rozlišení.

3 – Filtr. Omezuje vlnovou délku světla.

4 – Zrcadlo odrazové. Zaostruje světlo na mřížku.

5 – Mřížka. Rozkládá světlo a zaostruje jej na fokusační sférické zrcadlo. Použitá mřížka spektrometru byla 600 čar/mm.

6 – Sférické zrcadlo. Zaostruje světlo na CCD prvek.

7 – L2 fokusační čočka. Zaostruje světlo na CCD prvek.

8 - CCD prvek.

5.2.3. Spektrometr Bruker Tensor 27

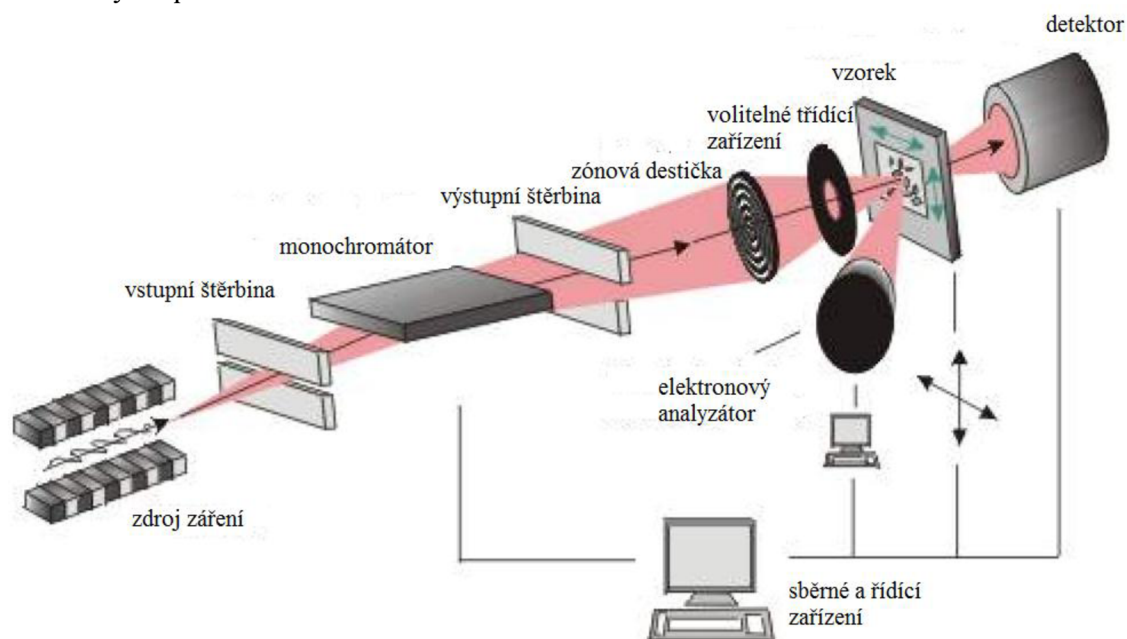
Pro měření infračervených spekter byl použit infračervený spektrometr Bruker Tensor 27 s Fournierovskou transformací. Spektrální rozsah je 7500 až 370 cm^{-1} se standardním KBr krystalem s rozlišením 1 cm^{-1} . Zdrojem infračerveného záření je lampa RockSolidTM. Spektrometr je vybaven detektorem DigiTectTM, který je snadno vyměnitelný za vysoce citlivý modul DLATGS. Optická lavice, sběr dat a jejich zpracování je řízeno mikropočítačem vybaveným softwarem OPUSTM. Zařízení bylo využíváno během mého studijního pobytu v Paříži v Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre et Marie Curie, ParisVI.



Obrázek 19 – Spektrometr Bruker Tensor 27.

5.2.4. Rentgenový fotoelektronový spektroskop (XPS)

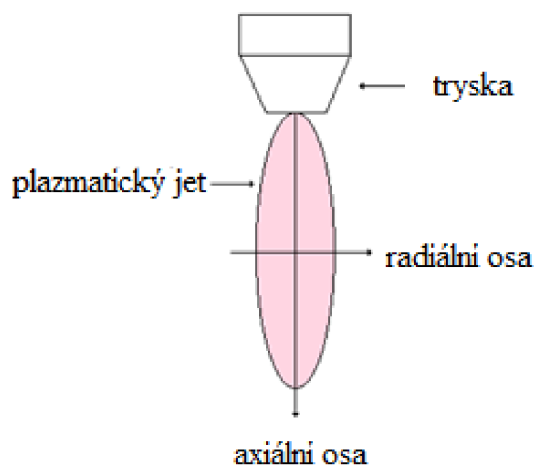
XPS analýzy byly realizovány Dr. Martinem Kormundou na UJEP v Ústí nad Labem. Princip zařízení je uveden na obrázku 22. K analýze bylo využito zařízení skládající se z vakuové komory, zdroje záření SPECS X-Ray XR50 a analyzátozem SPECS PHOIBOS 100 Hemispheric Analyzer. Zařízení jako zdroj rentgenovského záření používá rentgenku vybavenou dvěma anodami zhotovenými z Mg a Al. Ty jsou bombardovány elektrony s energií 12 kV a emitují intenzivní čáry K_{α} o energiích 1253,6 eV s pološířkou 0,7 eV pro Mg a 1486,6 eV s pološířkou 0,85 eV pro Al. Systém byl udržován pod tlakem $3 \cdot 10^{-7}$ Pa. Vazebné energie byly korigovány na C1 pik při 285 eV. Systém byl dále vybaven iontovým leptáním (Tetra Ion Etch Sputter Gun) pro čištění vzorků v komoře. Výsledky byly vyhodnoceny za pomoci softwaru CasaXPS.



Obrázek 20 – Schematické znázornění XPS spektroskopu^{26,27}.

6. IDENTIFIKACE SPEKTER

Naměřila jsem optická emisní spektra a nyní musím dle souboru rovnic a postupů zmíněných v teoretické části získat z dat informace vypovídající o použitém monomeru, které mohou být využity při jeho dalším studiu, a také o použitém průmyslovém zařízení. Měření bylo provedeno pro dva různé pracovní plyny a to dusík a stlačený vzduch. Spektra byla snímána ve dvou osách výboje, axiální s krokem 1 mm, a radiální s krokem 0,5 mm, viz obr. 21.



Obrázek 21 – Schéma výboje a os měření.

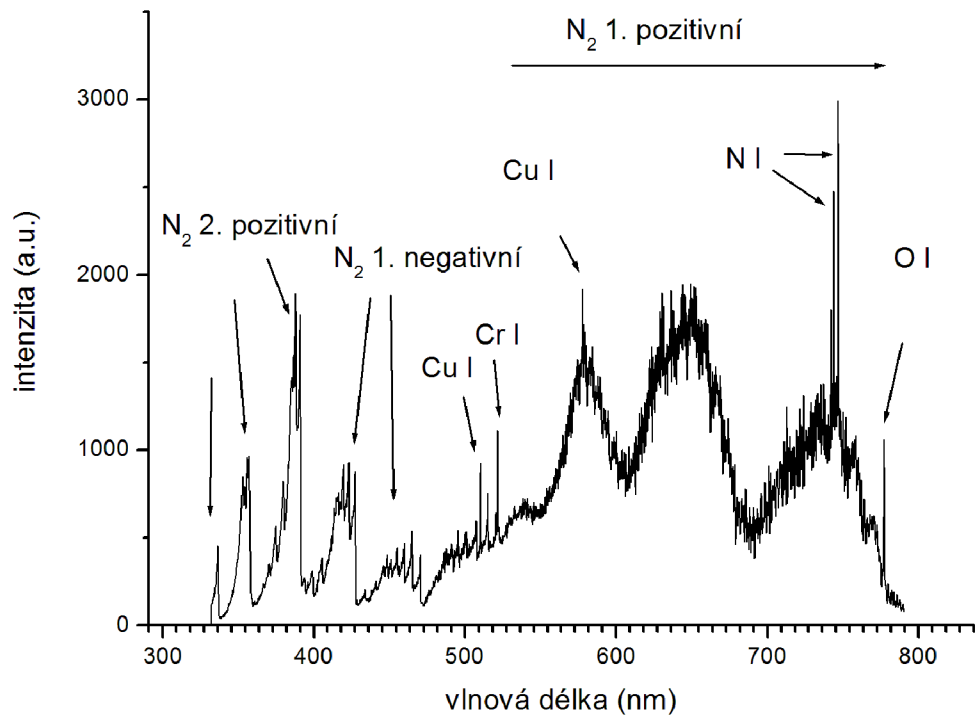
6.1. Dusíkové plazma bez prekursoru

Dusík jako pracovní plyn zvolen z důvodu podobnosti se vzduchem, jelikož vzduch je tvořen ze 78 procent dusíkem. Zároveň pro porovnání spotřeby kyslíku pro tvorbu fragmentů TiO z prekursoru a z okolního vzduchu kolem výboje.

K identifikaci spekter bylo využito dostupné literatury^{9,28}. Jako první bylo identifikováno spektrum dusíkového plazmatu bez prekursoru. Z důvodu přesnější identifikace čar byly určité části spektra přiblíženy (v detailních grafech na obrázcích 24 - 26). Ze spekter je patrné, že samotné dusíkové spektrum je vcelku složité. Spektrum bylo nasnímáno u trysky v centru výboje při integračním čase 10 s v kontinuálním režimu při výkonu 1,2 kW. I když nosný plyn byl dusík, jednalo se o atmosférické plazma, tudíž ve spektru jsou patrné píky kyslíku. Zároveň zde vidíme píky chromu, radikál CN a čáry mědi pocházející z trysky. Tryska aparatury nebyla kvalitní a docházelo k jejímu odpalování v průběhu pokusu (viz obr. 22). Rovněž z tohoto důvodu nebyl ani tvar výboje zcela symetrický.

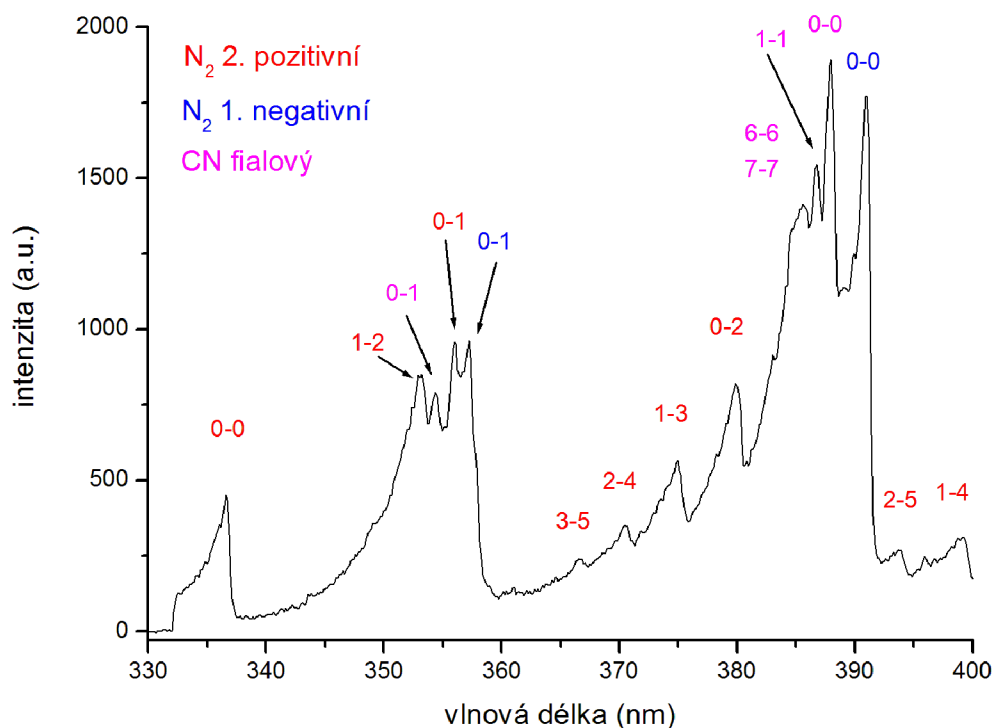


Obrázek 22 – Poškozená tryska.



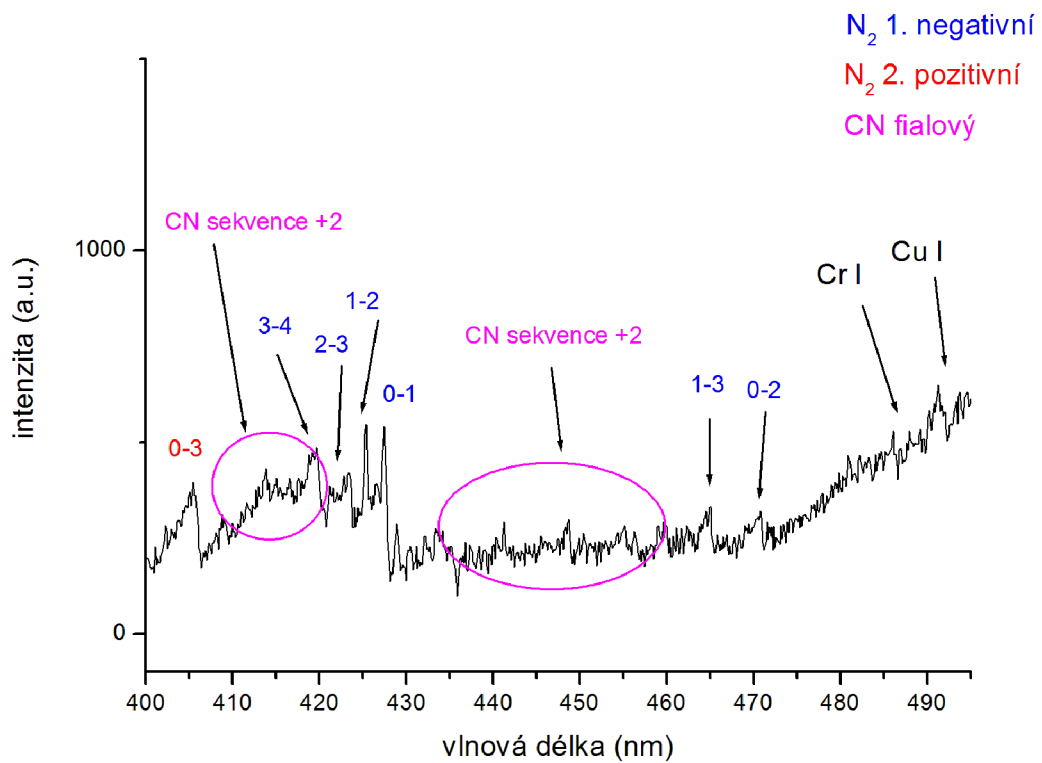
Obrázek 23 – Celkové spektrum.

Dusíkové plazma, kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.



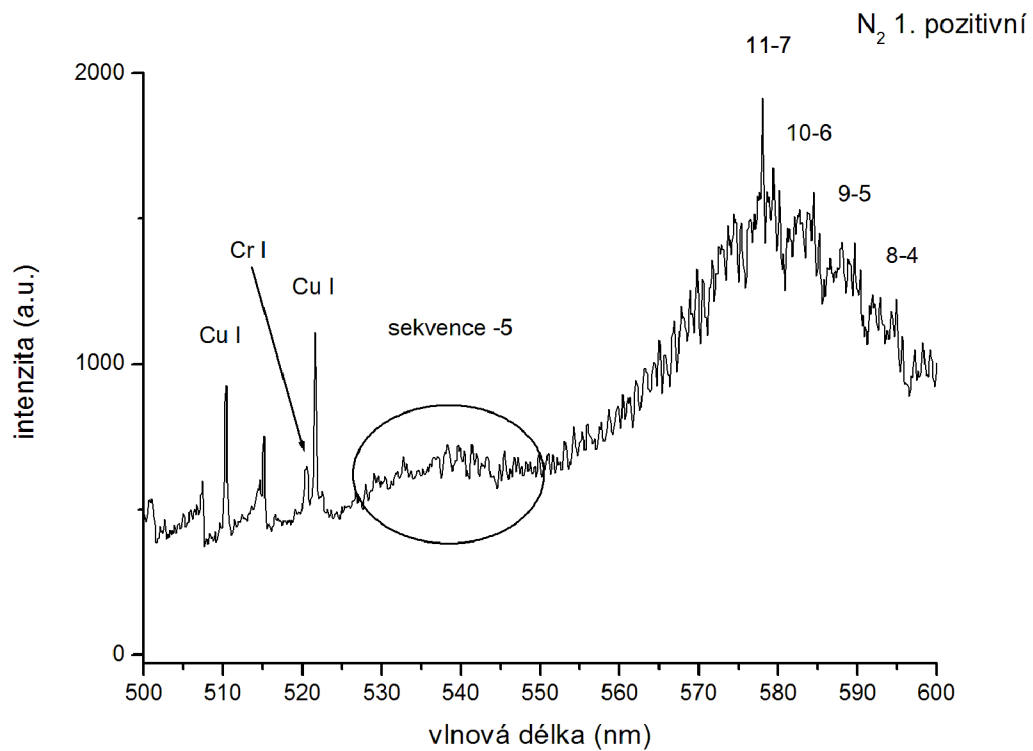
Obrázek 24 – Detail spektra na obrázku 23.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.



Obrázek 25 – Detail spektra na obrázku 23.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, bez prekursoru, v centru, u trysky.

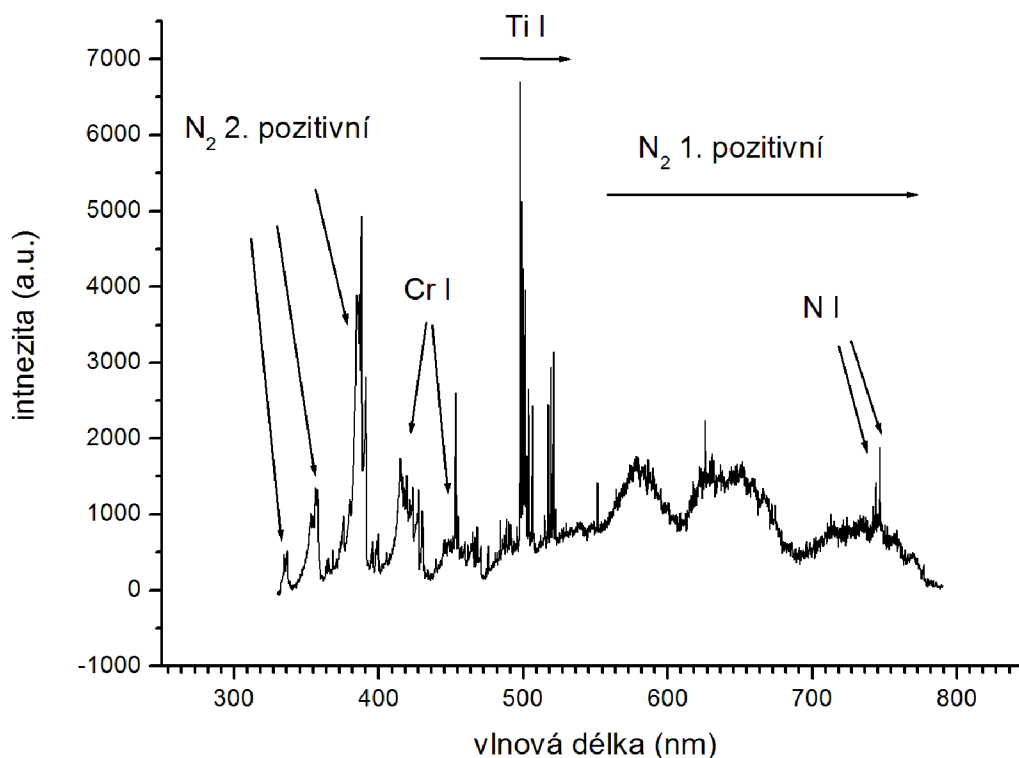


Obrázek 26 – Detail spektra na obrázku 23.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.

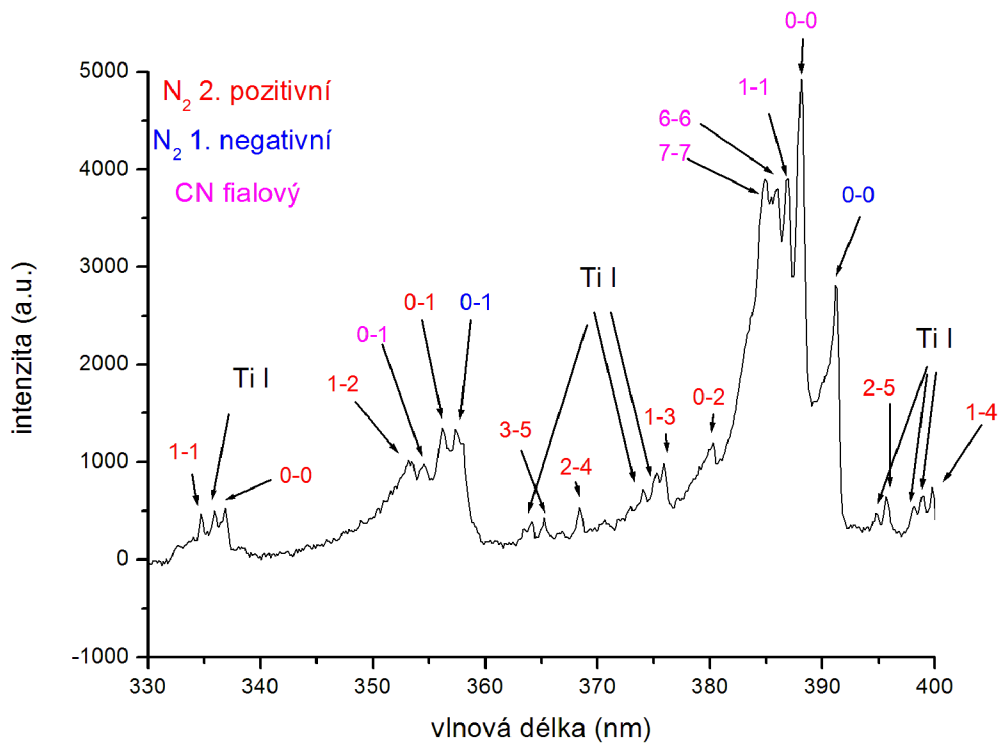
6.2. Dusíkové plazma s prekursorem

V následujícím případě bylo spektrum snímáno ve stejných polohách jako předchozí sérii měření. Tudiž spektrum jsem nasnímala u trysky v centru výboje. Integrační doba byla 1 s, plazma hořelo v kontinuálním režimu při výkonu 1,2 kW. Průtok vypařeného prekursoru s dusíkem byl 500 sccm. Za povšimnutí stojí absence kyslíkového píku, nejspíše v důsledku tvorby TiO_2 prášku a zvýšení intenzity dusíku v druhém pozitivním systému (vlnové délky 300 nm až 400 nm). Opět bylo nutné pro identifikaci určité části spektra přiblížit (detailní grafy na obrázcích 28 - 30).



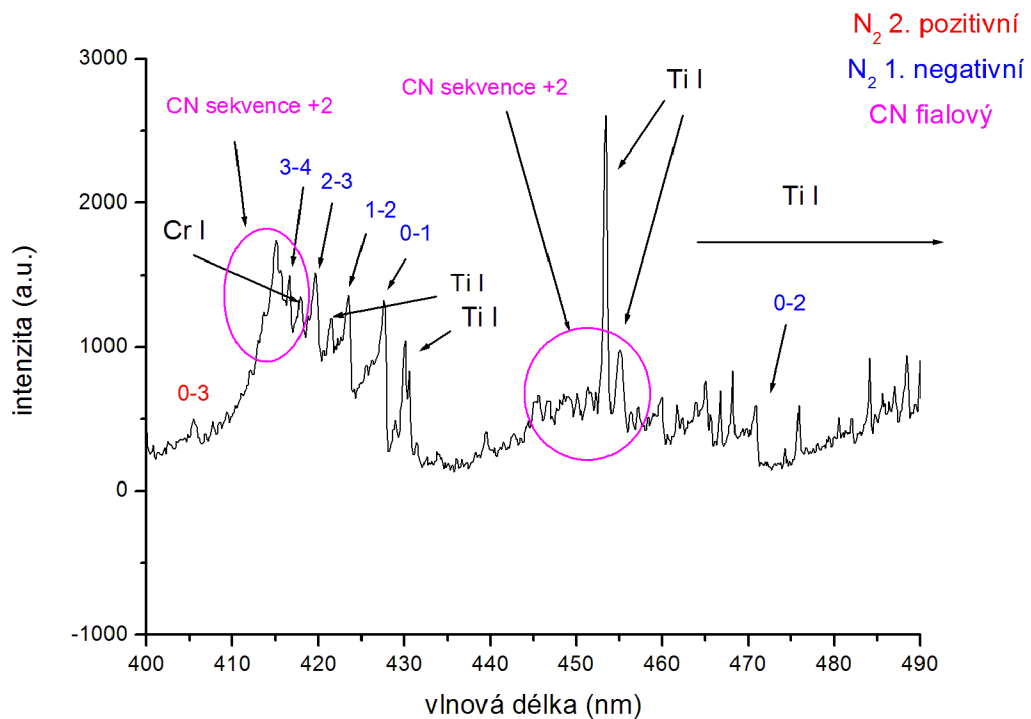
Obrázek 27 – Spektrum dusíkového plazmatu s prekursorem.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 500 sccm, v centru výboje, u trysky.



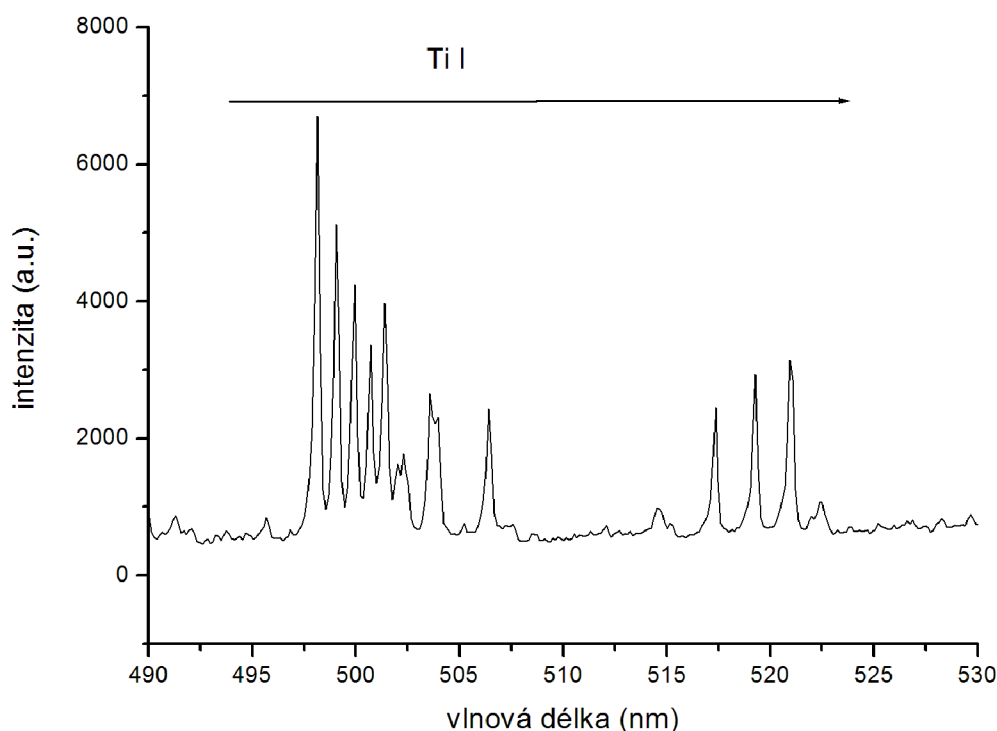
Obrázek 28 - Detail spektra na obrázku27.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 500 sccm, v centru výboje, u trysky.



Obrázek 29 – Detail spektra na obrázku27.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 500 sccm, v centru výboje, u trysky.

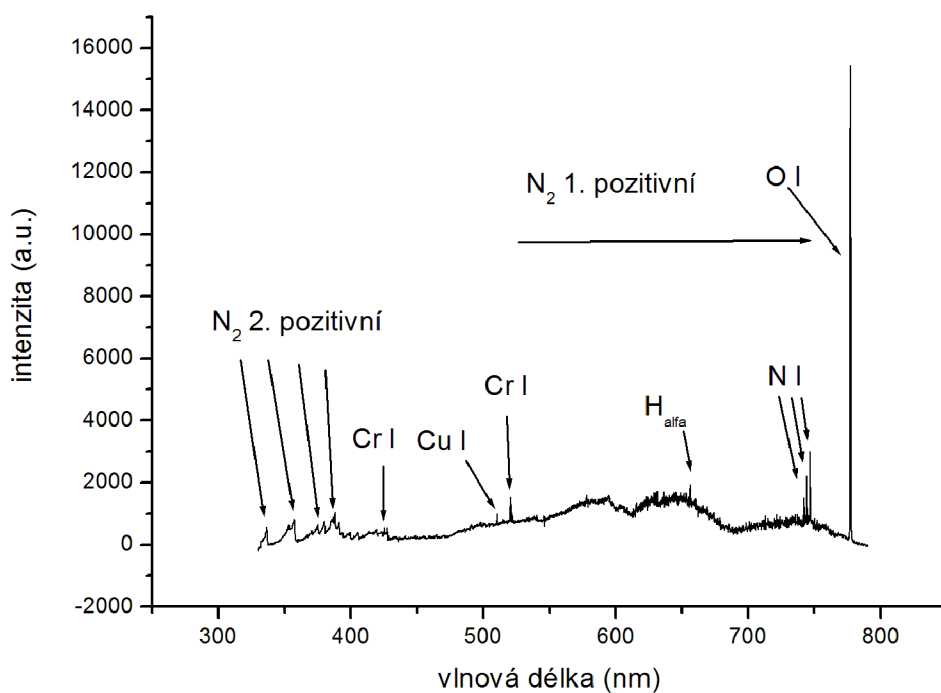


Obrázek 30 – Detail spektra na obrázku 27.

Dusíkové plazma., kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 500 sccm, v centru výboje, u trysky.

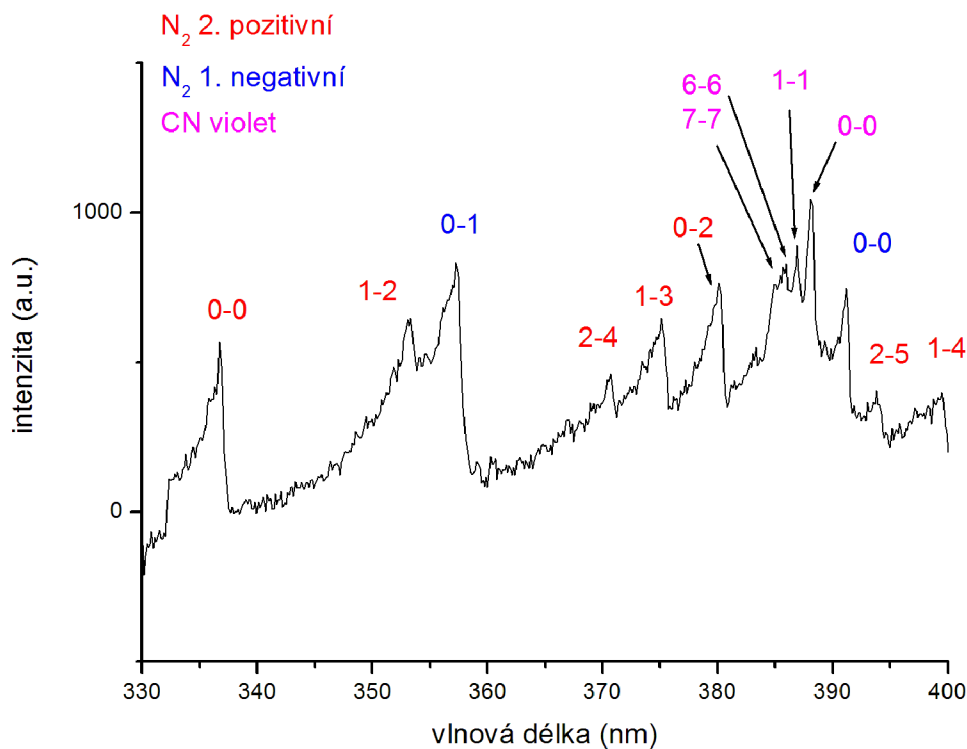
6.3. Plazma generované ve vzduchu bez prekursoru

Následující grafy představují spektra získaná měřením parametrů výboje, kdy pracovním plynem byl stlačený vzduch. Spektra byla opět snímána ve stejné pozici jako v předchozích případech. Za povšimnutí stojí v grafu na obrázku 31 absence pásu dusíku 1. negativního systému (záření molekulárního iontu dusíku) oproti situaci v čistě dusíkovém plazmatu, viz graf na obrázku 23. Může to být způsobeno zejména tím, že v přítomnosti kyslíku je dominantní ionizace kyslíku, který má nižší ionizační potenciál než dusík. Dále k povšimnutí je pík kyslíku (odpovídá tripletu, proto není použito termínu spektrální čára), u nějž byla naměřena podle očekávání vysoká intenzita.



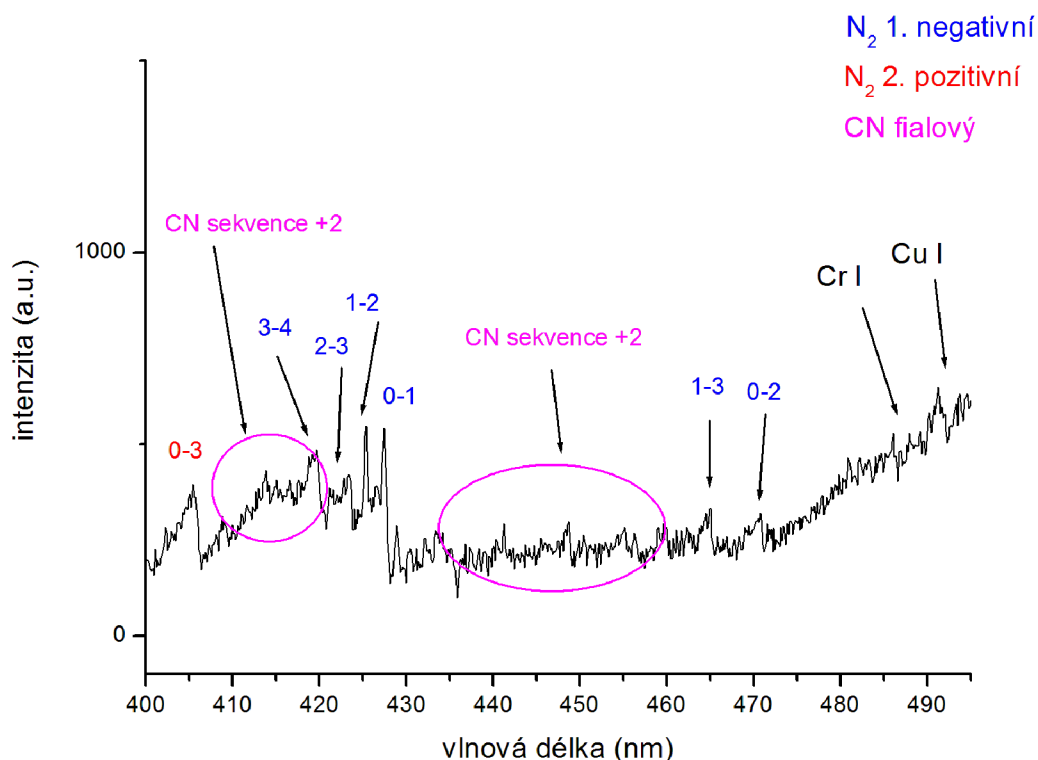
Obrázek 31 – Celkové spektrum.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.



Obrázek 32 – Detail spektra na obrázku 31.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.

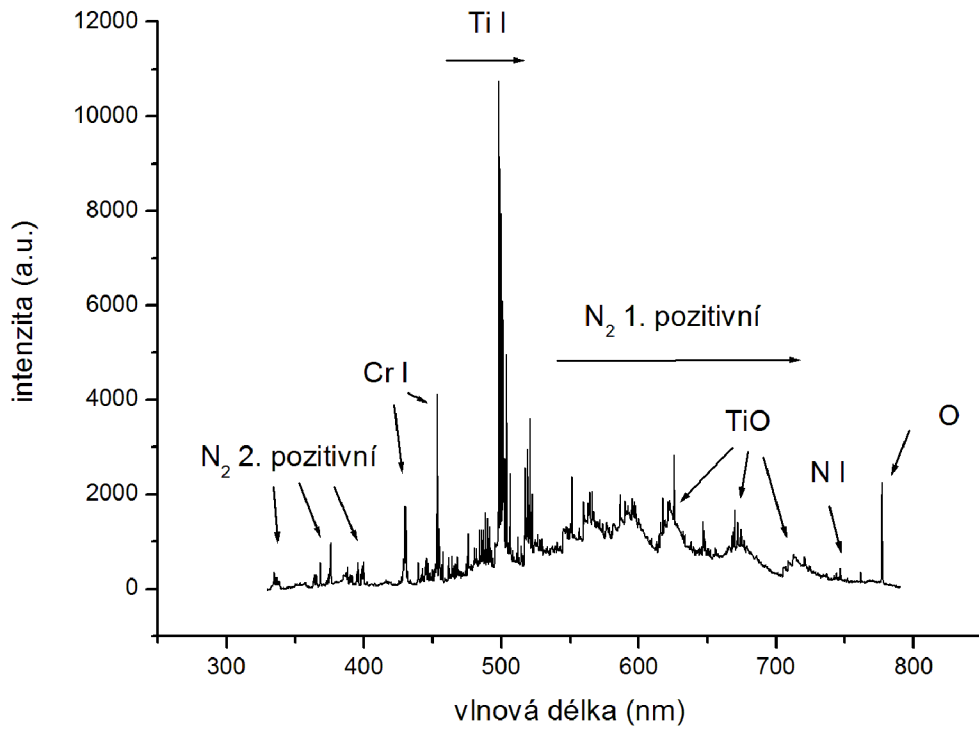


Obrázek 33 – Detail spektra na obrázku 31.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.

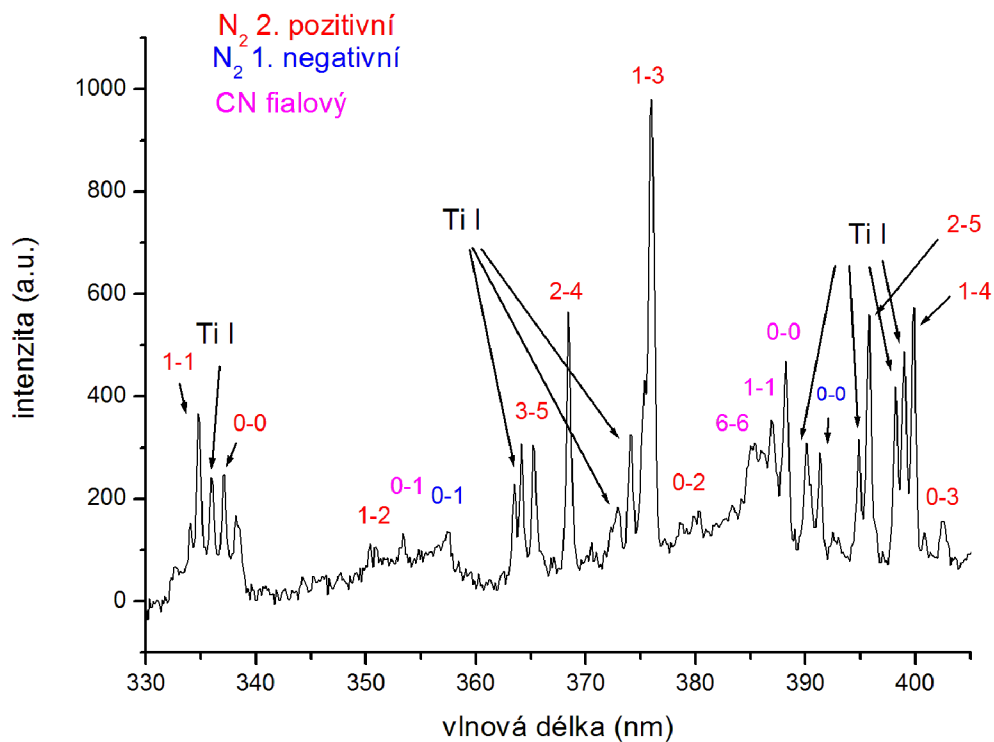
6.4. Plazma generované ve vzduchu s prekursorem

Spektra představená níže jsou získána měření plazmatu za přítomnosti prekursoru. Pracovní plyn byl opět stlačený vzduch. Spektra uvedená v detailních grafech na obrázcích 34-37 byla snímána opět ve stejné pozici jako v předchozích případech, ale ukázkové přehledové spektrum z pozice 3 mm od trysky v ose výboje kvůli lepšímu zobrazení pásů TiO, které těsně u trysky mají jen zanedbatelnou intenzitu. Za povšimnutí stojí relativně vysoká intenzita píků kyslíku a titanu, přestože ve spektru vidíme píky TiO. Integrační doba byla 1 s. Výkon aparatury byl 1,2 kW a v kontinuálním režimu. Opět zde vidíme píky chromu, radikálu CN a mědi pocházející z trysky.



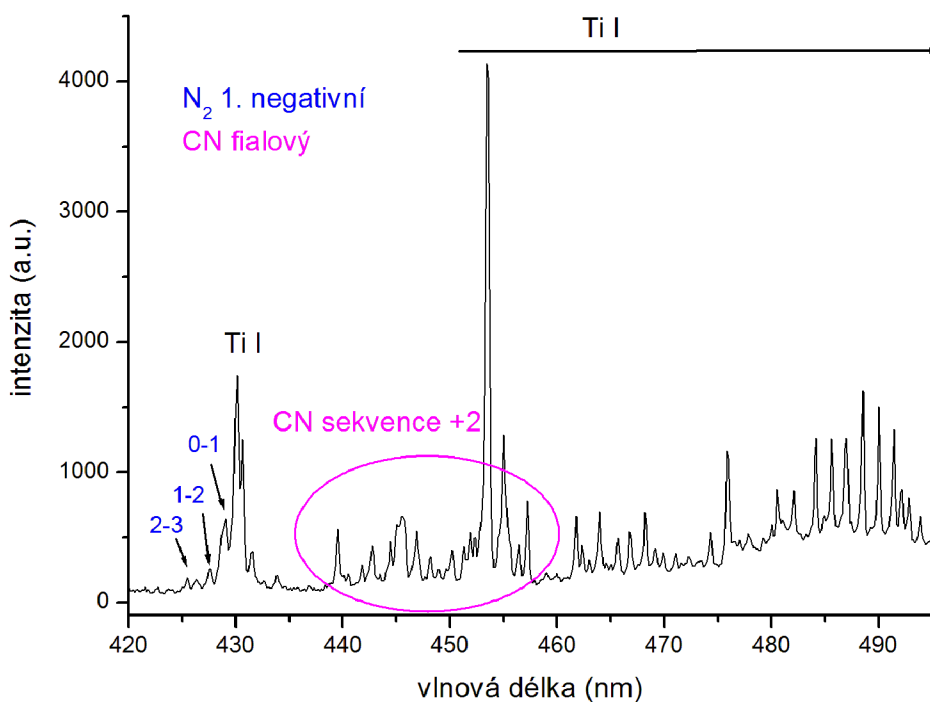
Obrázek 34 – Celkové spektrum

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 1000 scem, v centru výboje, 3 mm od trysky.



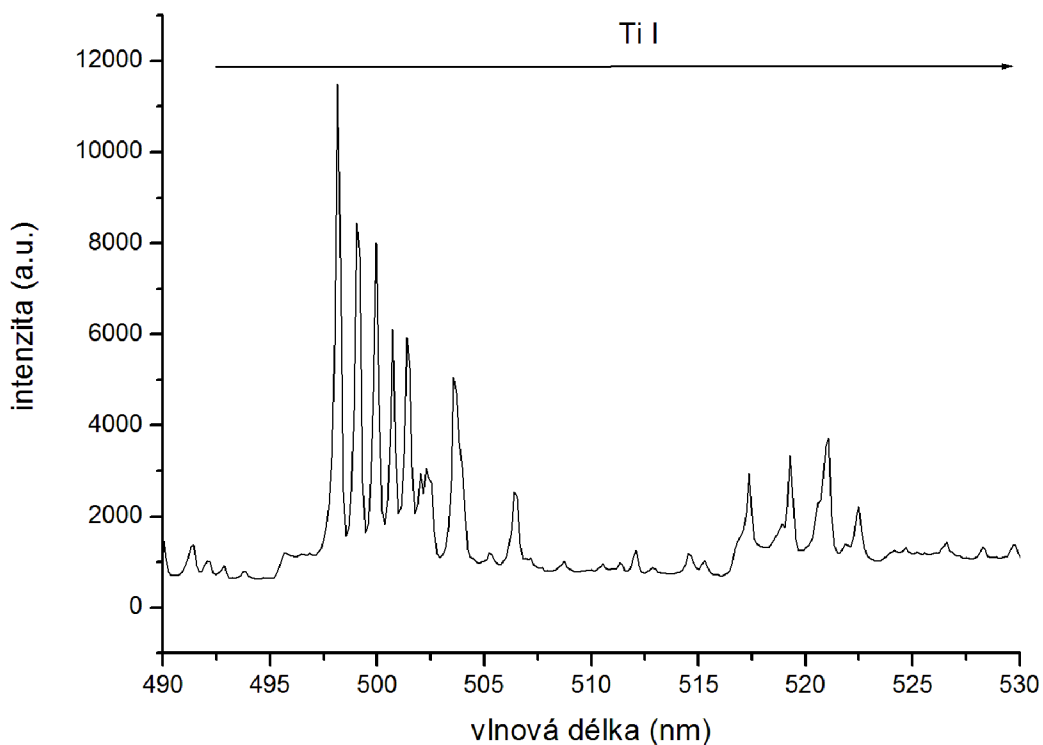
Obrázek 35 – Detail spektra na obrázku 34.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 1000 scem, v centru výboje, 3 mm od trysky.



Obrázek 36 – Detail spektra na obrázku 34.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 1000 scem, v centru výboje, 3 mm od trysky.



Obrázek 37 – Detail spektra na obrázku 34.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, s prekursorem o průtoku 1000 scem, v centru výboje, 3 mm od trysky.

V tabulce 2 je seznam identifikovaných piků a jim náležící intenzita. Spektra byla snímána v centru výboje u trysky při kontinuálním režimu při výkonu aparatury 1,2 kW. Průtok prekursoru v případě dusíkového plazmatu byl 500 sccm, u plazmatu generovaného ve vzduchu 1000 sccm.

Tabulka 2 - Intenzity významných piků.

		Intenzita (a.u.)			
		Dusíkové plazma		Plazma generované ve vzduchu	
Částice	Vlnová délka (nm)	S prekursorem	Bez prekursoru	S prekursorem	Bez prekursoru
N ₂ 2. poz.	337	430	389	247	571
Cr	358	483	314	233	300
Cr	359	72,5	20,5	43,4	45,7
Cr	361	59,1	20,8	42,7	62,3
N ₂ 2. poz.	367	70,6	25,2	66,7	72,2
N ₂ 2. poz.	371	119	62,8	111	145
N ₂ 2. poz.	375	233	170	142	304
N ₂ 2. poz.	381	219	265	316	412
N ₂ 1. neg.	391	2450	1530	499	435
N ₂ 2. poz.	394	190	85,1	77,0	143
Cr	425	152	69,8	267	121
Cr	487	139	11,3	285	82,4
Cu	490	254	212	153	70,2
Cu	511	44,7	182	138	144
Cu	515	105	112	172	53,5
Cu	522	204	211	380	125
Cr	525	33,5	9,68	150	26,6
Cr	526	67,0	26,6	149	42,1
Cr	530	74,8	47,0	156	54,3
Cr	533	60,1	36,5	81,5	64,1
Cr	535	38,5	14,9	103	57,1
Cr	541	82,5	73,1	215	115
H	656	110	199	478	302
N	742	152	278	445	309
N	744	288	525	948	541
N	747	483	972	1520	871
O	777	75,6	437	12700	9720
Ti	498	4680		7840	
Ti	499	3210		5530	
Ti	500	3150		5060	
Ti	501	2880		4490	
Ti	503	1830		2440	
Ti	517	1370		1780	
Ti	519	1750		2910	

7. VÝSLEDKY, DISKUZE

7.1. Elektronová teplota

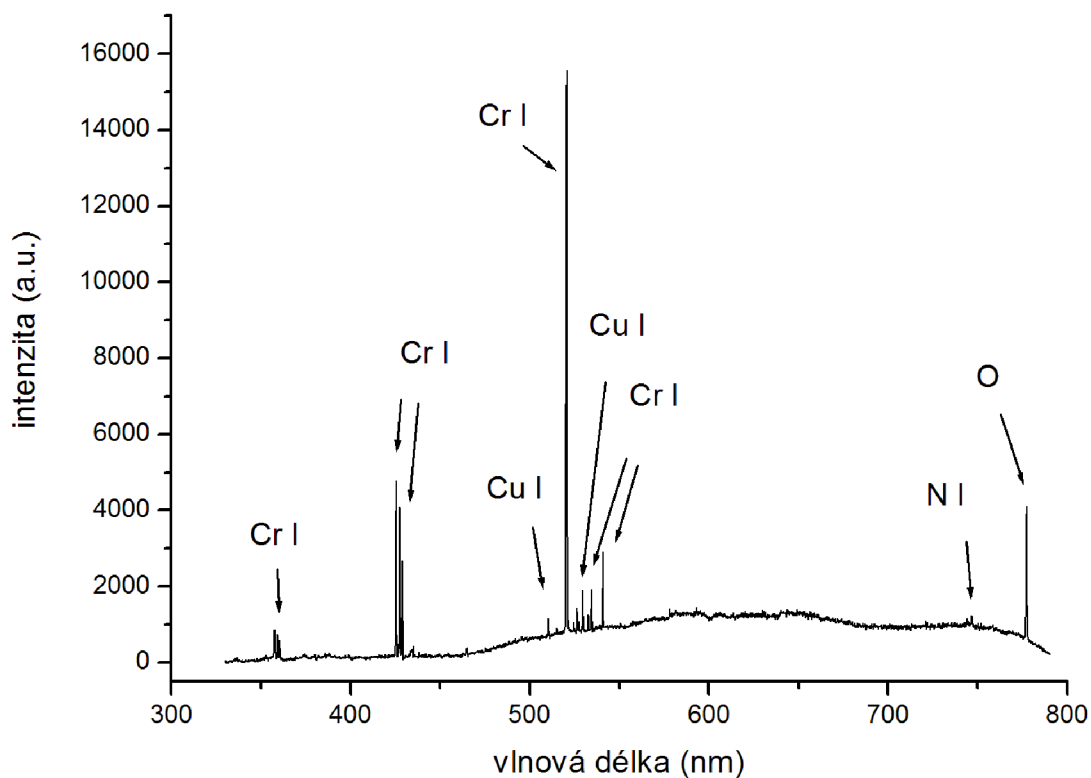
Elektronová teplota je jedním z parametrů plazmatu. V našem případě jsme pomocí elektronové teploty sledovali změny chování fragmentů v plazmatu a dále odvozovali závislosti tvorby TiO.

Teplota byla stanovena pomocí spekter chrómu. Ze spekter jsem odečetla intenzity pro píky chrómu, které jsou uvedeny v tabulce č. 3, zároveň jsou zde zmíněny hodnoty konstant potřebných pro výpočet elektronové teploty pro pozici v centru výboje. V grafu na obrázku 38 je ukázka spektra čar chrómu, zároveň zde vidíme i čáry mědi pocházející z trysky a čáru dusíku a kyslíku.

Tabulka 3 – Příklad výpočtu elektronové teploty ⁹.

pík	λ (nm)	ν (m ⁻¹)	A (s ⁻¹)	g	E (J)	f_k	ΔI	$\ln \frac{\Delta I \cdot f_k}{Avg}$
Cr	357,869	2794319	148000000	9	$5,52 \cdot 10^{-19}$	1,57	483,126	-8,498
Cr	359,349	2782810	150000000	7	$5,53 \cdot 10^{-19}$	1,81	72,536	-10,010
Cr	360,533	2773671	162000000	5	$5,51 \cdot 10^{-19}$	1,7	59,142	-10,014
Cr	425,435	2350535	31500000	9	$4,67 \cdot 10^{-19}$	4,77	152,289	-6,821
Cr	427,48	2339291	30700000	7	$4,65 \cdot 10^{-19}$	4,95	358,261	-5,647
Cr	428,972	2331154	31600000	5	$4,63 \cdot 10^{-19}$	4,83	139,294	-6,305
Cr	520,452	1921407	50900000	3	$5,32 \cdot 10^{-19}$	0,241873	1022,802	-7,078
Cr	520,604	1920846	51400000	5	$5,32 \cdot 10^{-19}$	0,407082	1022,802	-7,078
Cr	520,844	1919961	50600000	7	$5,32 \cdot 10^{-19}$	0,561045	1022,802	-7,078
Cr	524,756	1905648	1900000	3	$5,32 \cdot 10^{-19}$	1,18	33,485	-5,616
Cr	526,415	1899642	4100000	3	$5,32 \cdot 10^{-19}$	1,16	67,048	-5,705
Cr	529,827	1887409	3300000	5	$5,32 \cdot 10^{-19}$	1,14	74,869	-5,900
Cr	532,834	1876757	62000000	11	$8,40 \cdot 10^{-19}$	1,11	60,098	-9,862
Cr	534,581	1870624	4900000	5	$5,32 \cdot 10^{-19}$	1,1	38,459	-6,988
Lineární regrese: $y = -1,053 \cdot 10^{19}x - 1,5715$ $T_e = -\frac{1}{Kk_B}$ $T_e = \frac{1}{-1,053 \cdot 10^{19}(\text{J}^{-1}) \cdot 1,380\,658 \cdot 10^{-23}(\text{JK}^{-1})}$ $T_e = (6900 \pm 500)\text{K}$								

Elektronová teplota byla počítána při každém měření uvedeném níže. V případě dusíkového plazmatu byly vypočítány a sestaveny mapy elektronových teplot pro průtok prekursoru 500 sccm pro kontinuální a pulzní režim 70 % střída. V případě dalších stříd u dusíkového plazmatu a plazmatu generovaného ve vzduchu jsou sestaveny závislosti na pozici v axiální ose výboje.



Obrázek 38 – Ukázka spektra čar chrómu.

Výboj generovaný ve vzduchu, kontinuální režim, bez prekursoru, v centru výboje, u trysky.

7.2. Dusíkové plasma bez prekursoru

Seznam měření

Mapa výboje s krokem 1 mm v axiálním směru a 0,5 mm v radiálním směru.

Tabulka 4 – Seznam měření pro dusíkové plazma bez prekursoru.

Podmínky	Integrační doba (s)	Průtok pracovního plynu (ml/min)	Tlak nosného plynu (kPa)
Výkon 100% = 1,2 kW, kontinuální režim	10	2400	500
Výkon 100% = 1,2 kW, střída 70 %	10	2400	500

7.3. Dusíkové plasma s prekursorem

Seznam měření

Měření v axiální ose s krokem 1 mm.

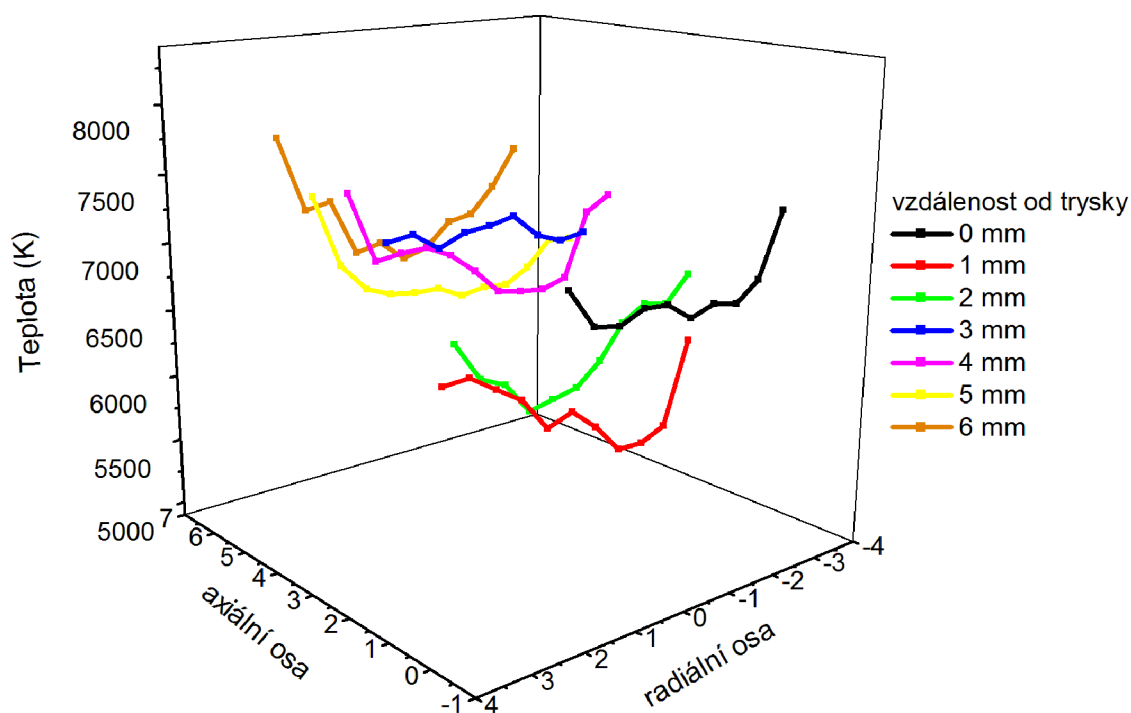
Tabulka 5 – Seznam měření pro dusíkové plasma s prekursorem.

Podmínky						
Výkon (kW)	Střída (%)	Integrační doba (s)	Průtok prekursoru (sccm)	Průtok pracovního plynu (ml/min)	Tlak pracovního plynu (kPa)	Tlak nosného plynu pro prekursor (kPa)
1,2	100	10	500	2400	500	200
1,2	95	10	500	2400	500	200
1,2	90	10	500	2400	500	200
1,2	85	10	500	2400	500	200
1,2	80	10	500	2400	500	200
1,2	75	10	500	2400	500	200
1,2	70	10	500	2400	500	200
1,2	100	1	1000	2400	500	200
1,2	95	1	1000	2400	500	200
1,2	90	1	1000	2400	500	200
1,2	85	1	1000	2400	500	200
1,2	80	1	1000	2400	500	200
1,2	75	1	1000	2400	500	200
1,2	70	1	1000	2400	500	200

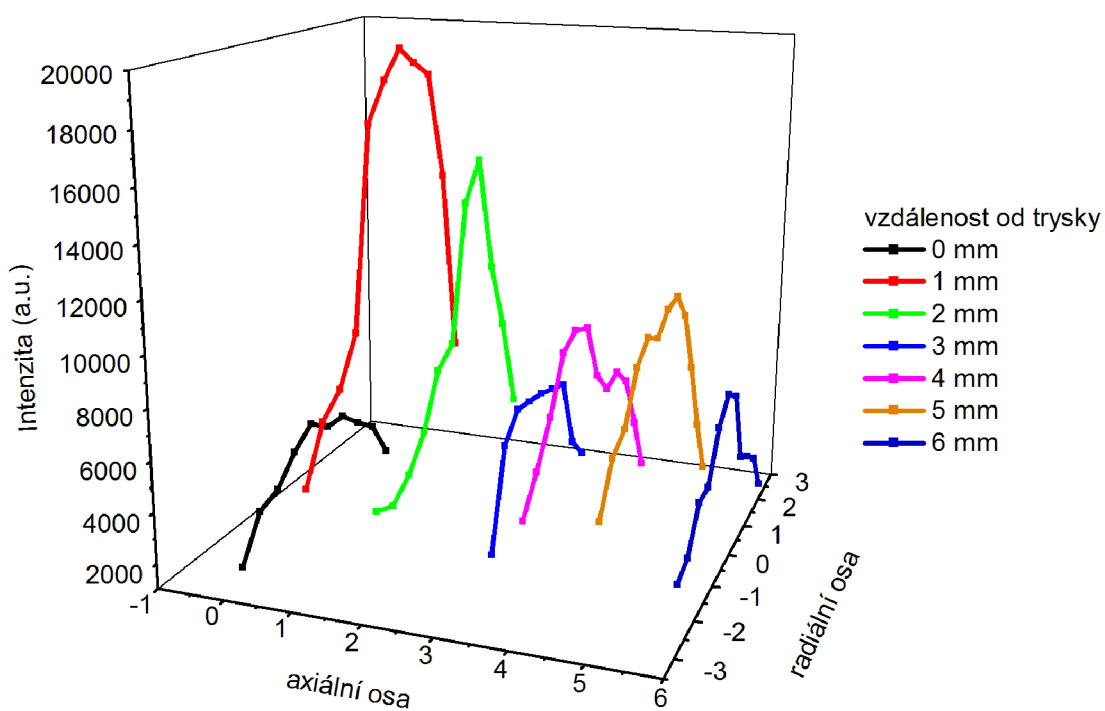
V následující kapitole se budu věnovat studiu map intenzit a elektronových teplot výboje s čistým dusíkem jako pracovním plynem. Průtok vypařeného monomeru byl 500 sccm. Hodnoty byly nasnímány při dvou režimech – kontinuálním a pulzním se střídou 70 %. Mapy parametrů výboje jsou výborným ukazatelem chování fragmentů ve výboji.

V grafech na obrázcích 39 (kontinuální režim) a 42 (pulzní režim se střídou 70 %) je patrná změna elektronové teploty. Elektronová teplota s postupným oddalováním od trysky klesá, ale v pozici 3 mm od trysky náhle vzrostla. S dalším vzdalováním od trysky nadále klesá, ale již ne tak rapidně. Toto chování mne zajímalo dále. Sestrojila jsem mapu intenzity nejintenzivnějšího píku titanu (498 nm). V grafech na obrázcích 40 (kontinuální režim) a 43 (pulzní režim) je opět patrná významná změna intenzity píku titanu (498 nm) ve vzdálenosti 3 mm od trysky.

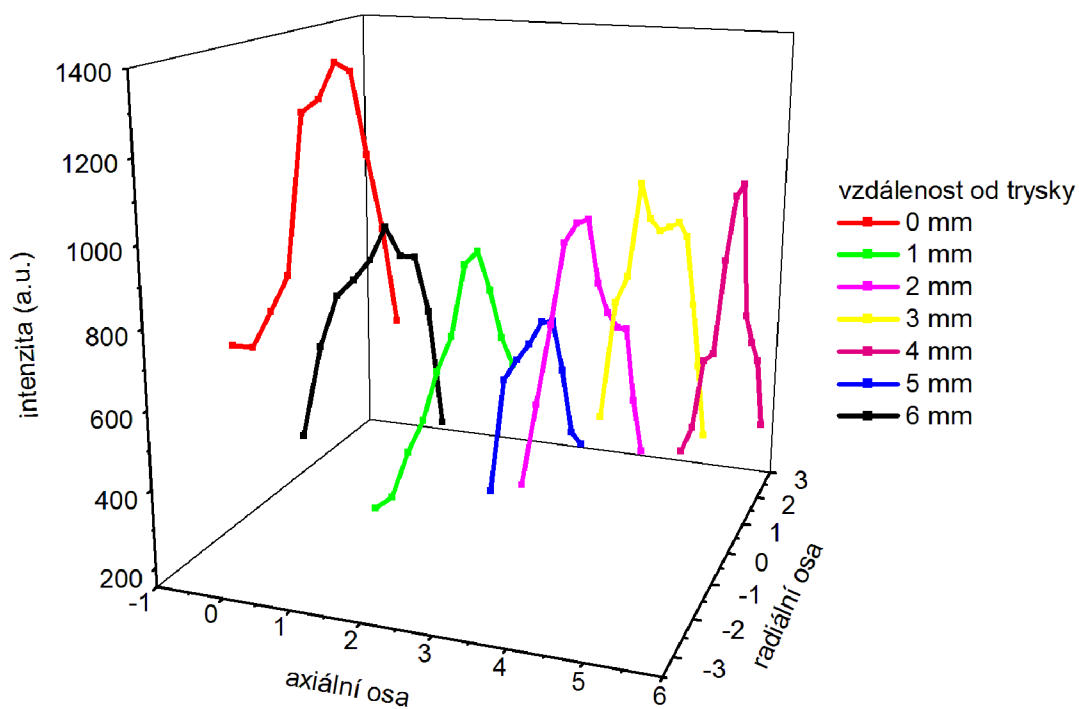
7.3.1. Kontinuální režim



Obrázek 39 – Mapa elektronové teploty výboje.

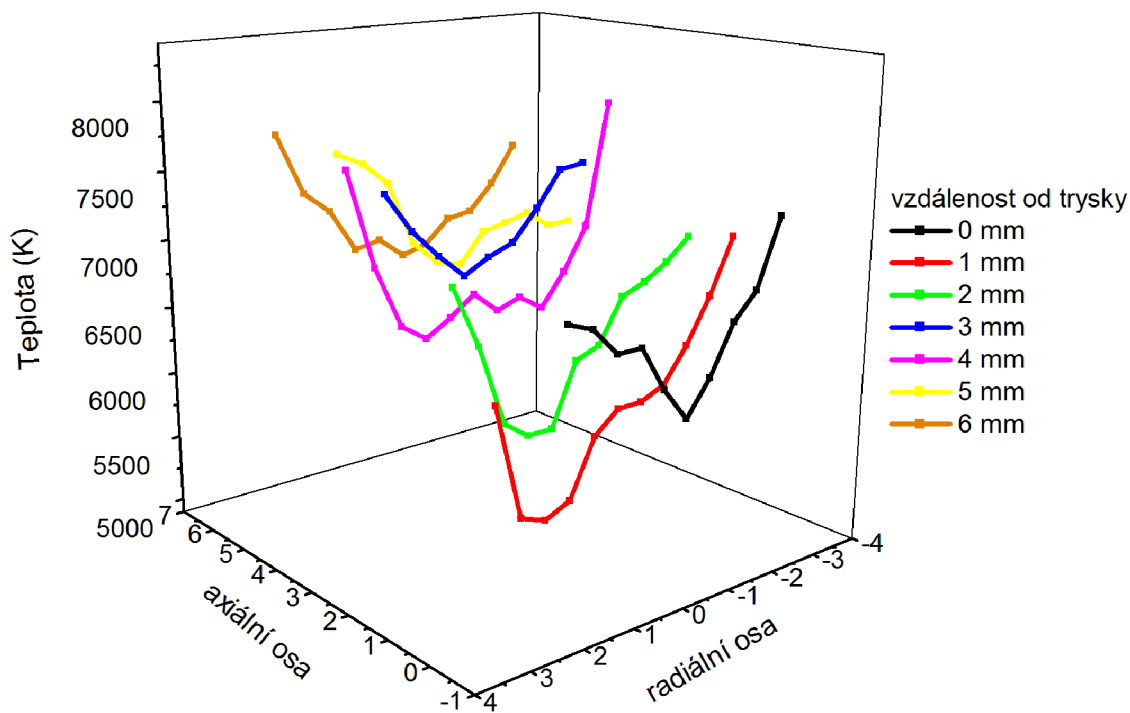


Obrázek 40 – Mapa intenzity Ti (520 nm).

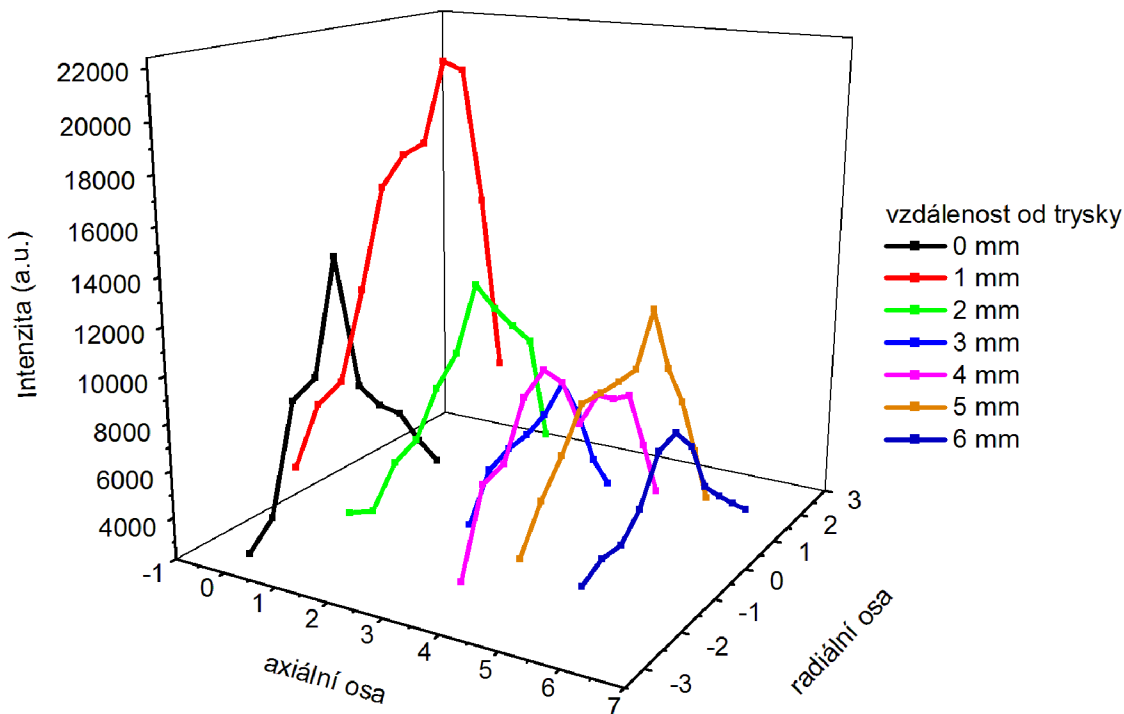


Obrázek 41 - Mapa intenzity píku 625 nm (překrývá se dusík s TiO).

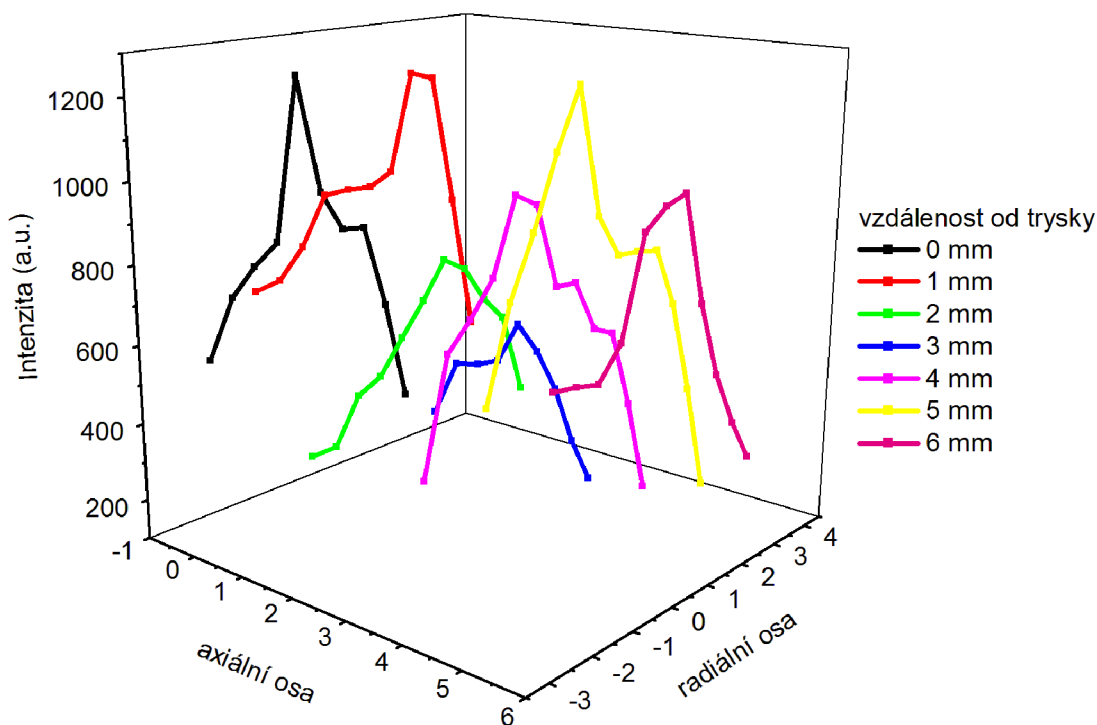
7.3.2. Pulzní režim 70 %



Obrázek 42 – Mapa elektronové teploty výboje.



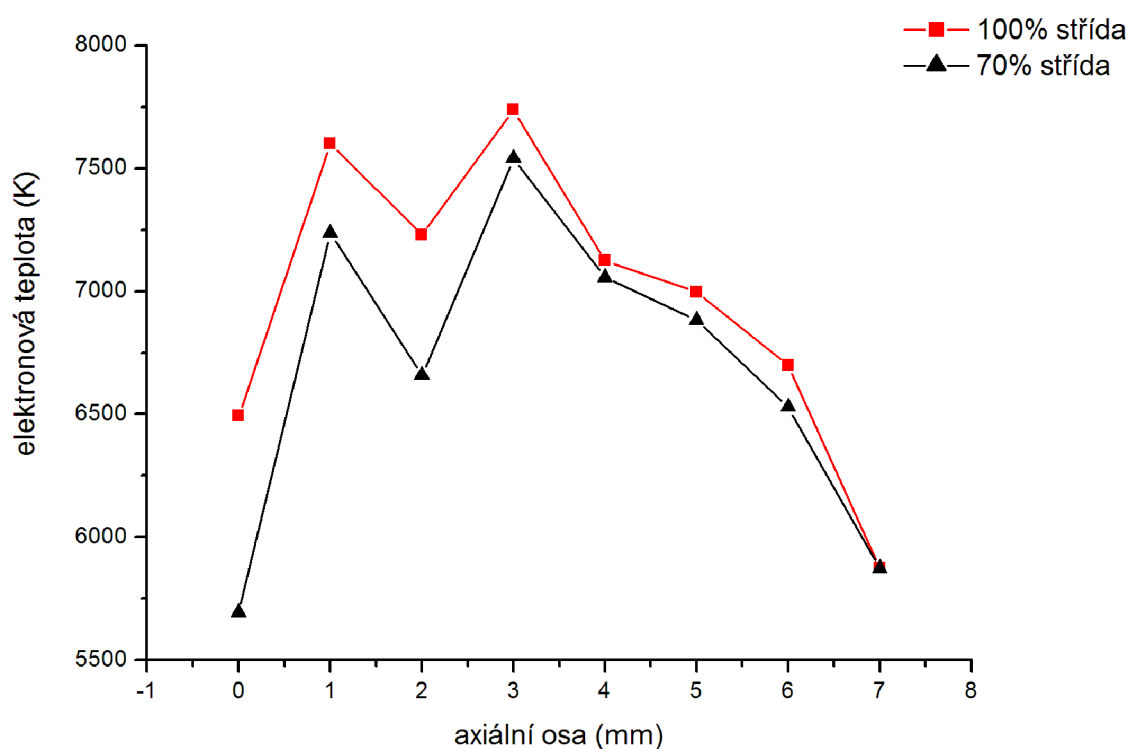
Obrázek 43 – Mapa intenzity Ti (520 nm).



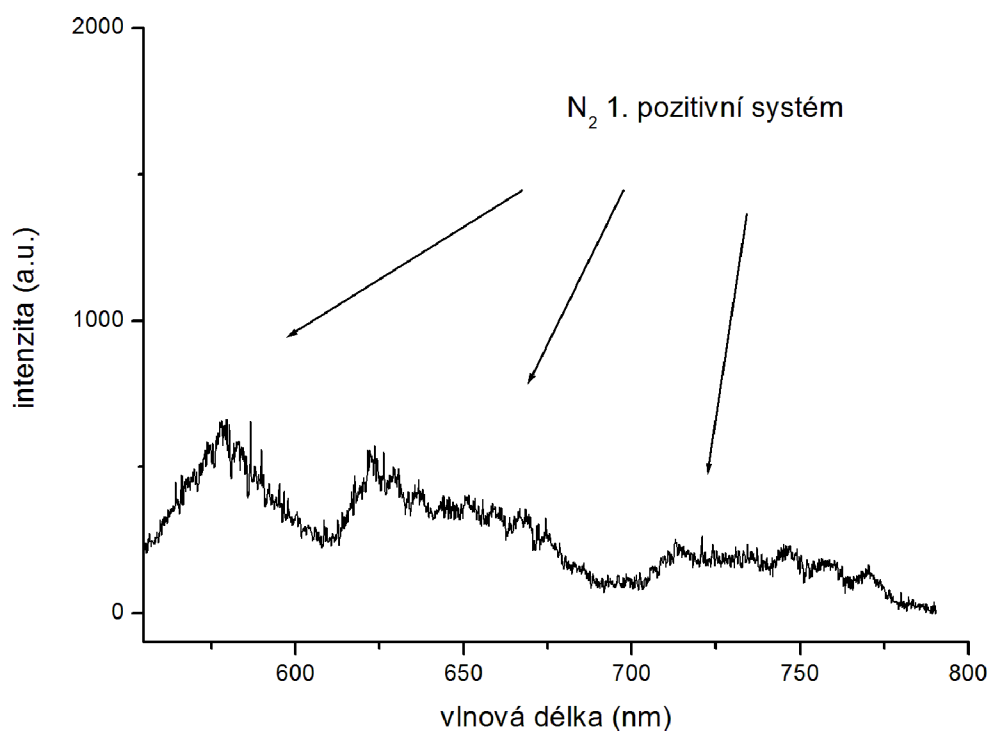
Obrázek 44 – Mapa intenzity piku 625 nm (překrývá se dusík s TiO).

Bohužel v průběhu experimentu došlo k nenávratnému poškození trysky u přívodu prekursoru, tudíž po naměření základních map výboje musela být tryska vyměněna a nadále se pokračovalo s novou tryskou stejného materiálu, ale s odlišnou velikostí výstupního otvoru díky erozi provozem.

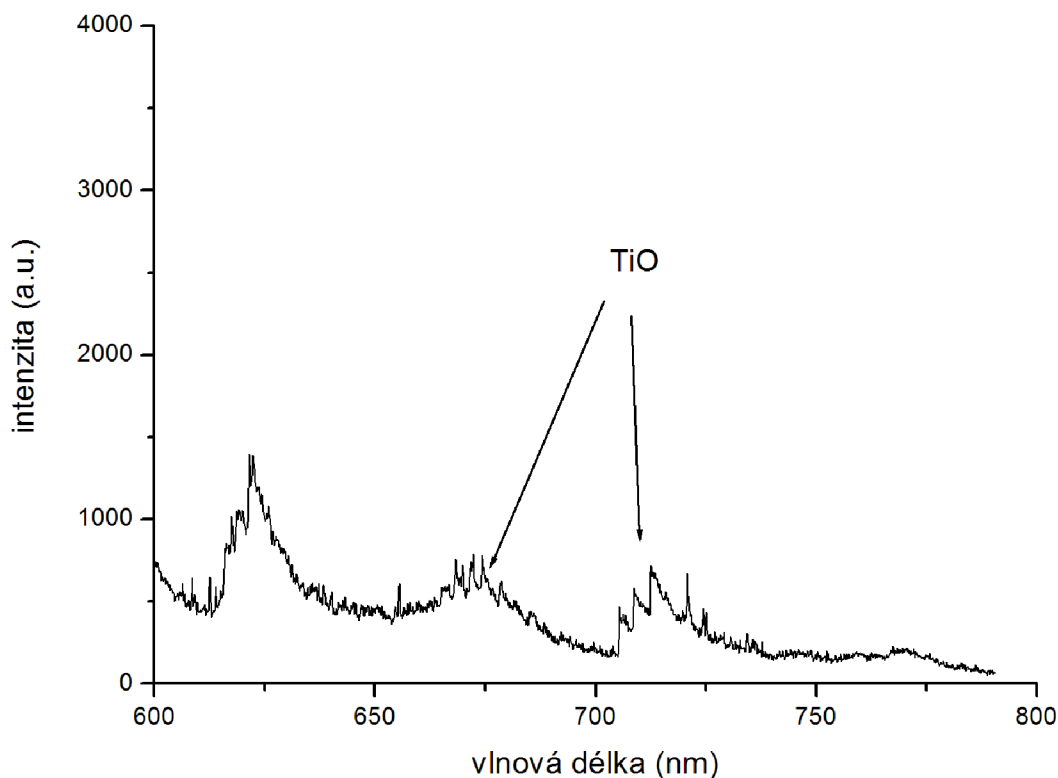
7.3.3. Dusíkové plasma, průtok prekursoru 500 sccm.



Obrázek 45 – Závislost elektronových teplot na pozici v axiální ose výboje.

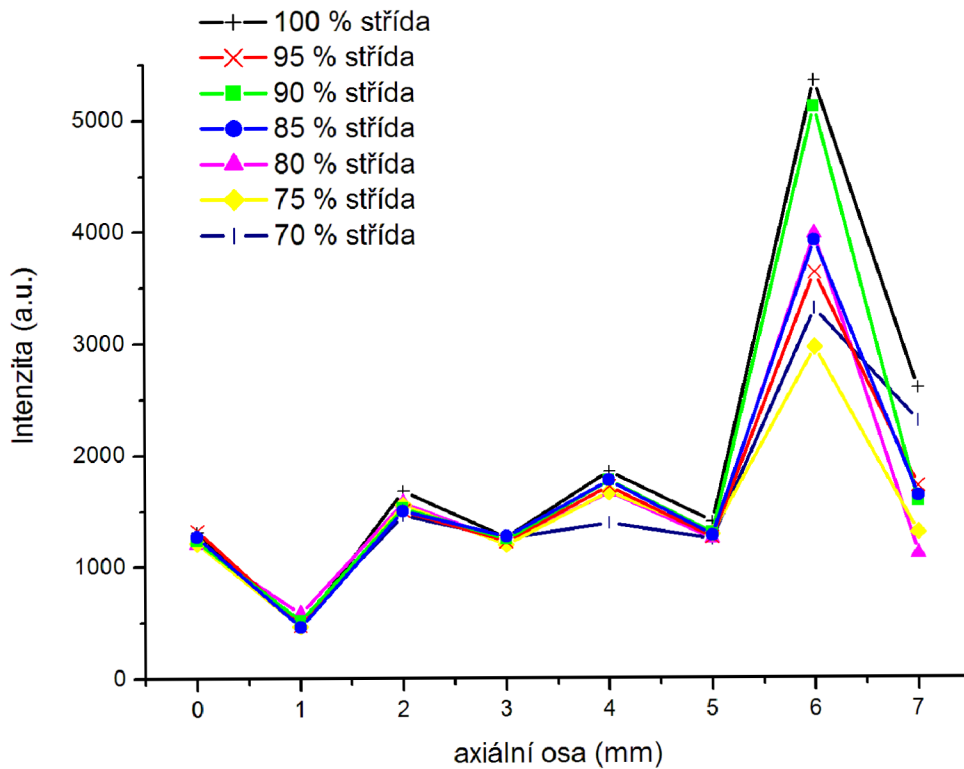


Obrázek 46 – Ukázka pásů dusíku 500 nm – 800 nm.

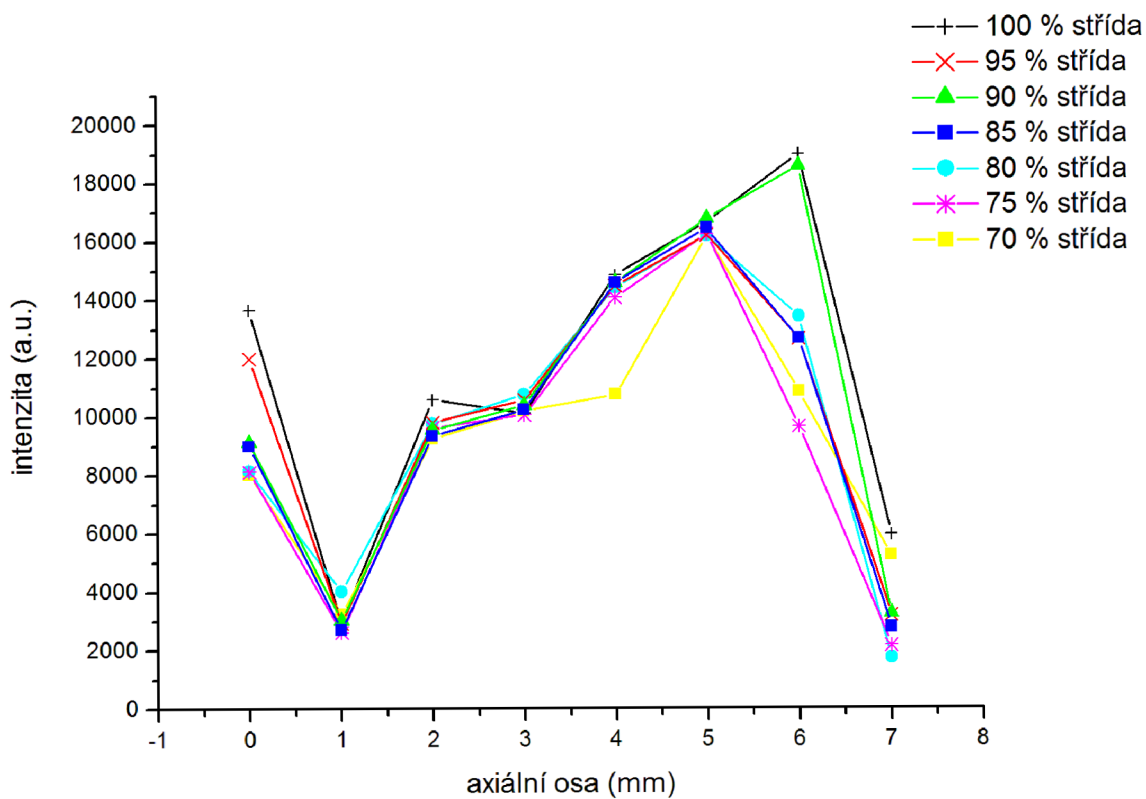


Obrázek 47 – Ukázka pásů TiO 600 nm – 800 nm.

Z grafů na obrázcích 46 a 47 jsou patrné změny ve spektrální oblasti 600 nm až 800 nm. Dle tabulek⁹ jsme pásy identifikovali jako TiO. V obou případech (jak v kontinuálním režimu, tak v pulzním režimu) jsme vypožorovali stejné chování. Z grafu na obrázku 48 je patrné, že nejvyšší intenzita TiO je ve vzdálenosti 6 mm od trysky. To může být způsobeno promícháním pracovního plynu s okolním vzduchem, což vedlo k vyššímu obsahu kyslíku v hořící směsi a tudíž k vyšší intenzitě TiO. Poté intenzita rapidně klesá z důvodu rozšíření jetu a nižší intenzity. Domníváme se, že spektrum TiO může vznikat dvěma způsoby. Rekombinací Ti a O, kdy ve spektru vidíme rekombinační záření, nebo vzniká na začátku jetu a postupně získává energii od dalších částic v plazmatu, kterou dále vyzáří. Proces vzniku TiO bude předmětem dalšího studia.

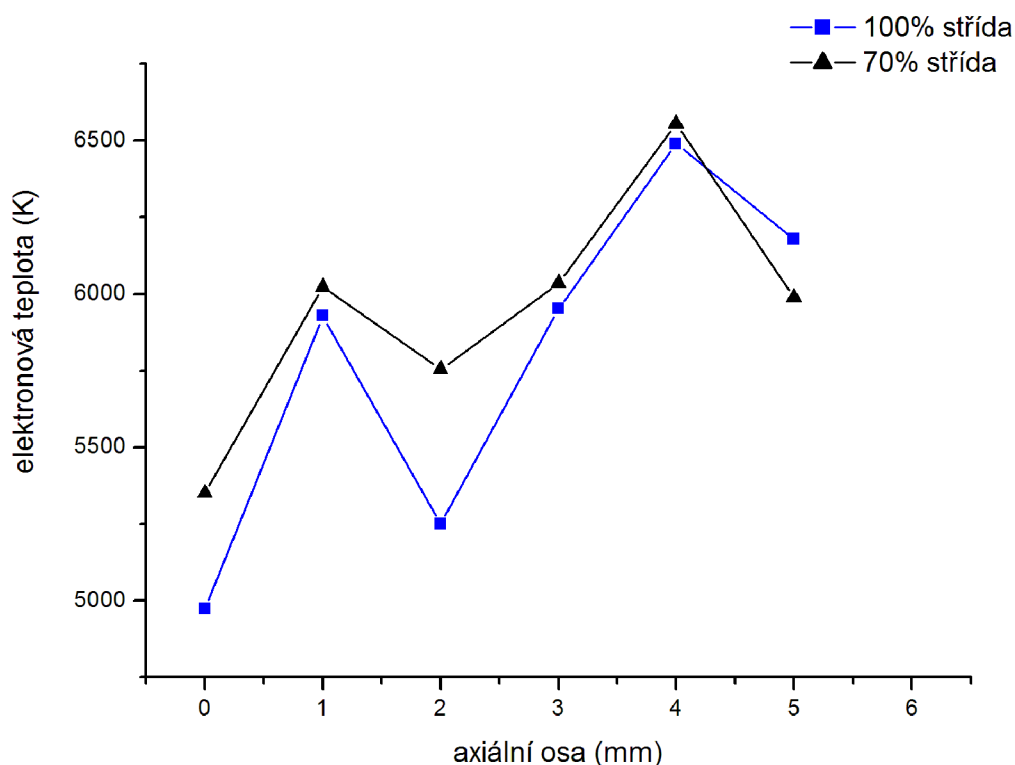


Obrázek 48 – Intenzita piku 625 nm (překrývá se dusík s TiO) na pozici v axiální ose výboje při různých střídách.



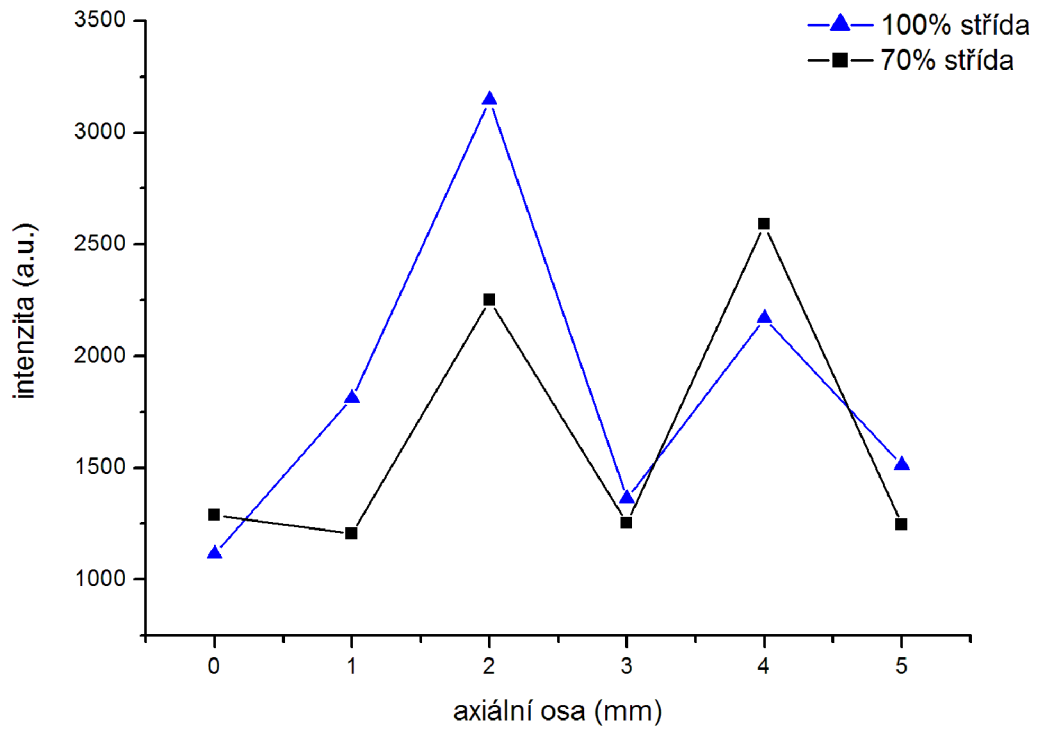
Obrázek 49 – Intenzita Ti (520 nm) na pozici v axiální ose výboje při různých střídách.

7.3.4. Dusíkové plasma, průtok prekursoru 1000 sccm

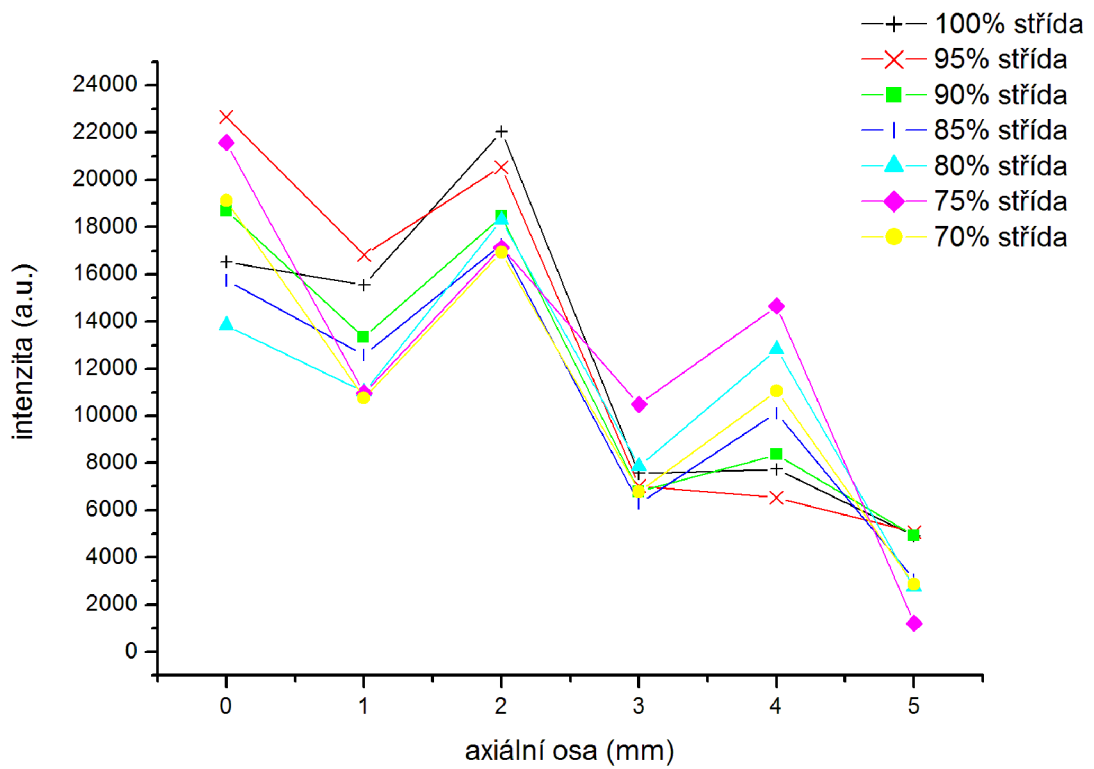


Obrázek 50 – Závislost elektronových teplot na pozici v axiální ose výboje.

Z grafu na obrázku 50 je patrné, že elektronová teplota roste téměř lineárně s rostoucí vzdáleností od trysky a je v podstatě nezávislá na střídě výboje. Pokles elektronové teploty ve vzdálenosti 2 mm od trysky zřejmě souvisí se změnou excitačních podmínek v jetu, protože právě v této vzdálenosti bylo zaznamenáno výrazné maximum intenzity píku při 625 nm (viz graf na obrázku 51), které je výraznější v kontinuálním režimu.



Obrázek 51 – Intenzita piku 625 nm (překrývá se dusík s TiO) na pozici v axiální ose výboje při různých střídách.



Obrázek 52 – Intenzita Ti (520 nm) na pozici v axiální ose výboje při různých střídách.

7.4. Výboj generovaný ve vzduchu bez prekursoru

Seznam měření

Mapa výboje s krokem 1 mm v axiální ose a 0,5 mm v ose radiální.

Tabulka 6 – Seznam měření pro plazma generované ve vzduchu.

Podmínky	Integrační doba (s)	Tok pracovního plynu (ml/min)	Tlak nosného plynu pro prekursor (kPa)
Výkon 100% = 1,2 kW, kontinuální režim	10	2400	500

7.5. Výboj generovaný ve vzduchu s prekurem

Seznam měření

Mapa výboje s krokem 1 mm v axiální ose a 0,5 mm v ose radiální.

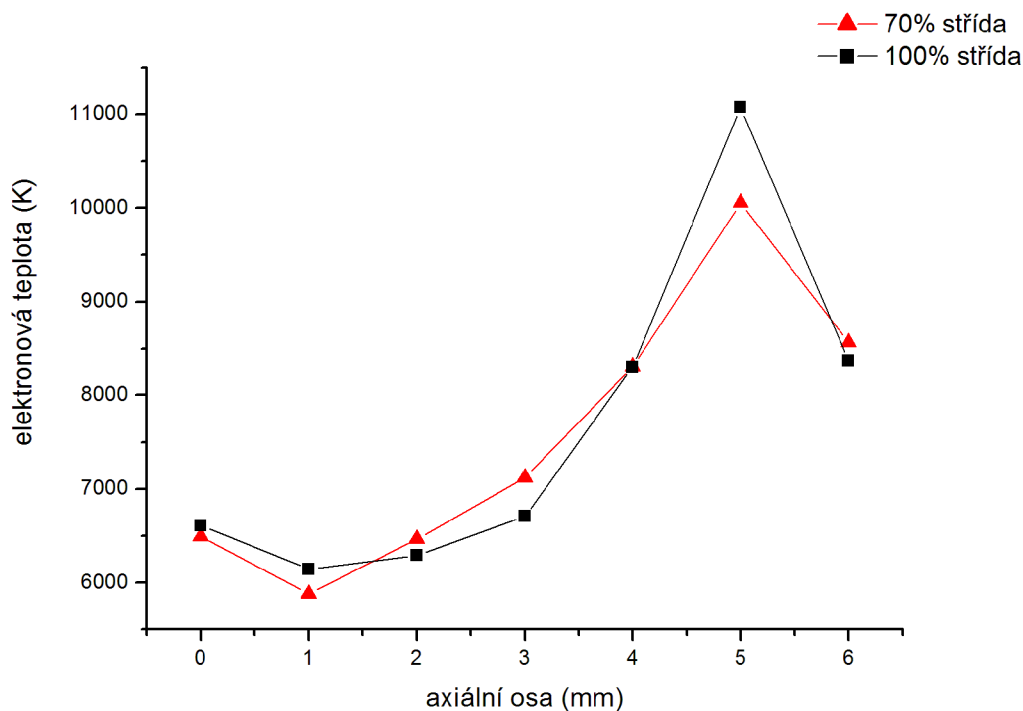
Tabulka 7 – Seznam měření pro plazma generované ve vzduchu s prekurem.

Podmínky						
Výkon (kW)	Střída (%)	Integrační doba (s)	Průtok prekursoru (sccm)	Průtok pracovního plynu (ml/min)	Tlak pracovního plynu (kPa)	Tlak nosného plynu pro prekursor (kPa)
1,2	100	1	1000	2400	500	200
1,2	95	1	1000	2400	500	200
1,2	90	1	1000	2400	500	200
1,2	85	1	1000	2400	500	200
1,2	80	1	1000	2400	500	200
1,2	75	1	1000	2400	500	200
1,2	70	1	1000	2400	500	200
1,2	100	5	1500	2400	500	200
1,2	95	5	1500	2400	500	200
1,2	90	5	1500	2400	500	200
1,2	85	5	1500	2400	500	200
1,2	80	5	1500	2400	500	200
1,2	75	5	1500	2400	500	200
1,2	70	5	1500	2400	500	200

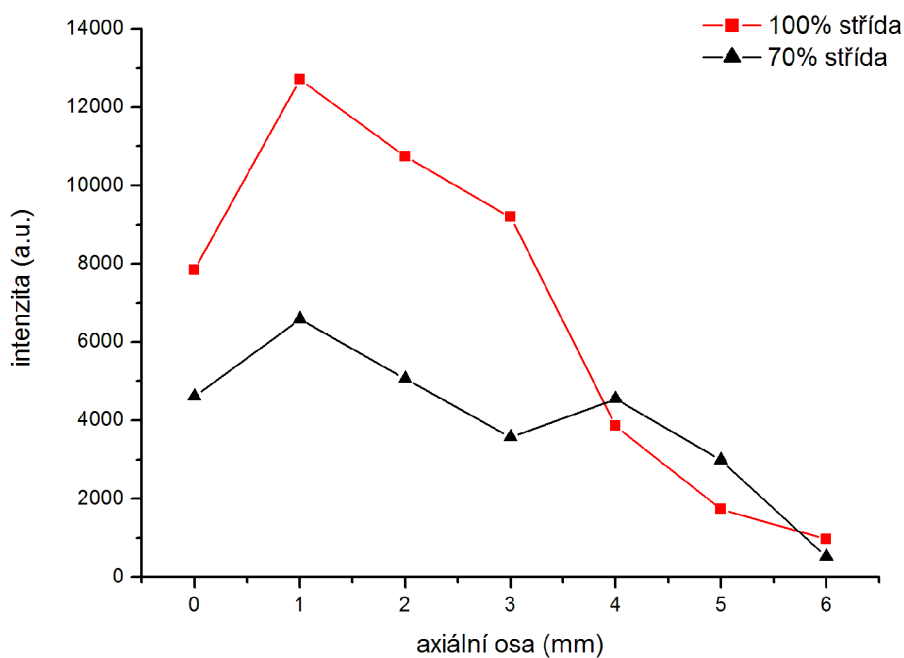
7.5.1. Výboj generovaný ve vzduchu, průtok prekursoru 1000 sccm

Při použití vzduchu jako pracovního plynu je chování ve výboji poněkud odlišnější. Tvorba TiO je vyšší, protože plazma hoří ve vzduchu, který obsahuje více kyslíku. Ze spektroskopických pozorování bylo zjištěno, že první fragmenty TiO se tvoří již 1 mm od trysky. Důvodem by mohl být již zmíněný vyšší obsah kyslíku v reakčním plynu. V případě dusíku se TiO fragmenty převážně tvořily u konce výboje za pomoci kyslíku z okolní atmosféry, kdežto u pracovního plynu vzduchu je kyslík přítomen již na začátku plamene, tudíž atomy titanu mají možnost zreagovat a vytvořit TiO již v oblasti trysky.

Z grafu na obrázku 54 je vidět, že intenzita Ti relativně lineárně klesá se vzdáleností, ale kyslík ubývá exponenciálně (graf na obrázku 55). Kyslík je ovšem v excitovaném stavu, který není podmínkou pro tvorbu TiO. TiO ze začátku přibývá, pak ubývá (graf na obrázku 56). Vysvětlení by mohlo být velké množství Ti na začátku výboje, ale omezené množství kyslíku. Kyslík se postupně přimíchává z okolí. S postupným ubýváním Ti, kyslík nemá s čím reagovat, což koresponduje s předpokladem pozorování rekombinačního záření TiO

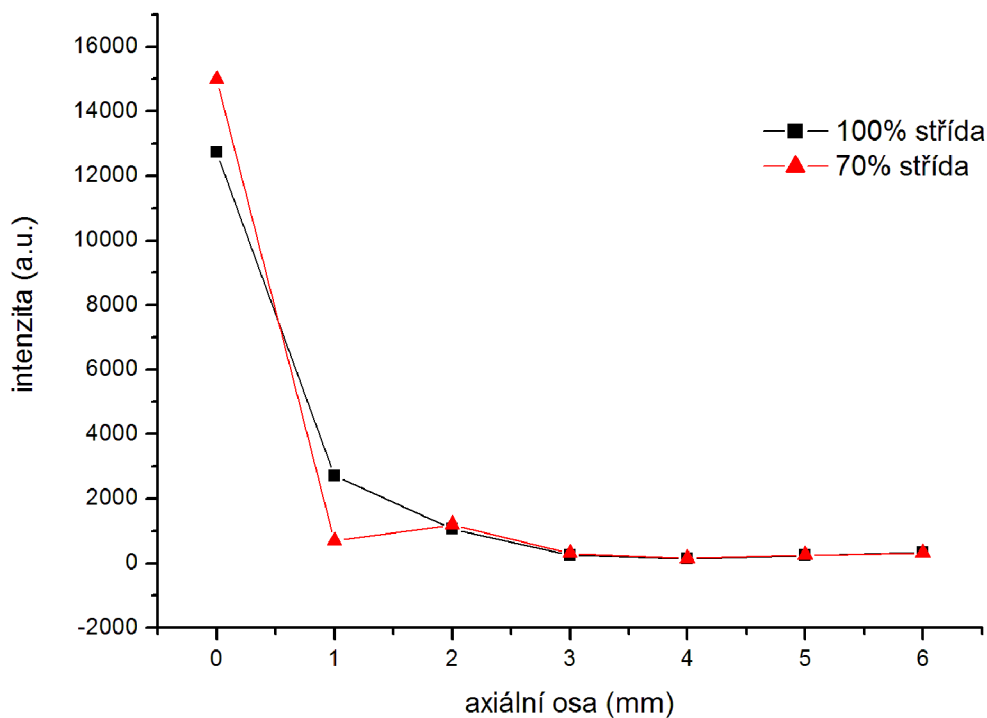


Obrázek 53 – Závislost elektronových teplot na pozici v axiální ose výboje.

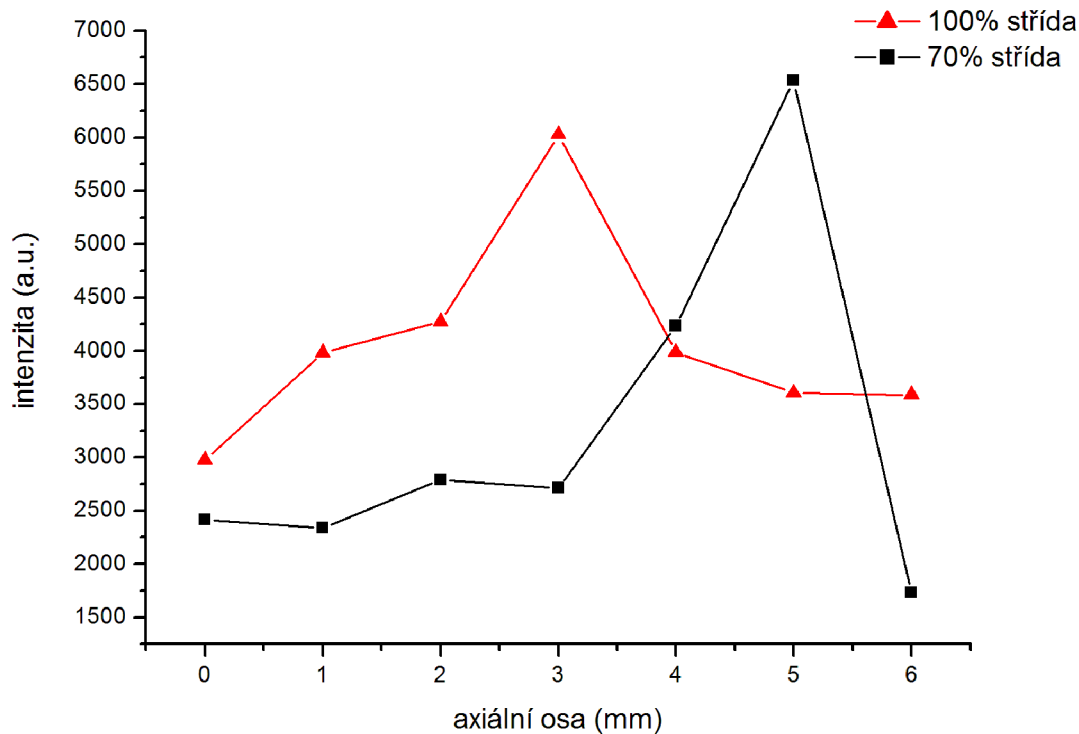


Obrázek 54 – Závislost intenzity Ti (520 nm) na pozici v axiální ose výboje.

V grafu na obrázku 54 se potvrzuje zjištění, že k tvorbě TiO fragmentů dochází ve vzdálenosti 1 mm od trysky. V této pozici klesá intenzita Ti, které je spotřebováno k tvorbě TiO.



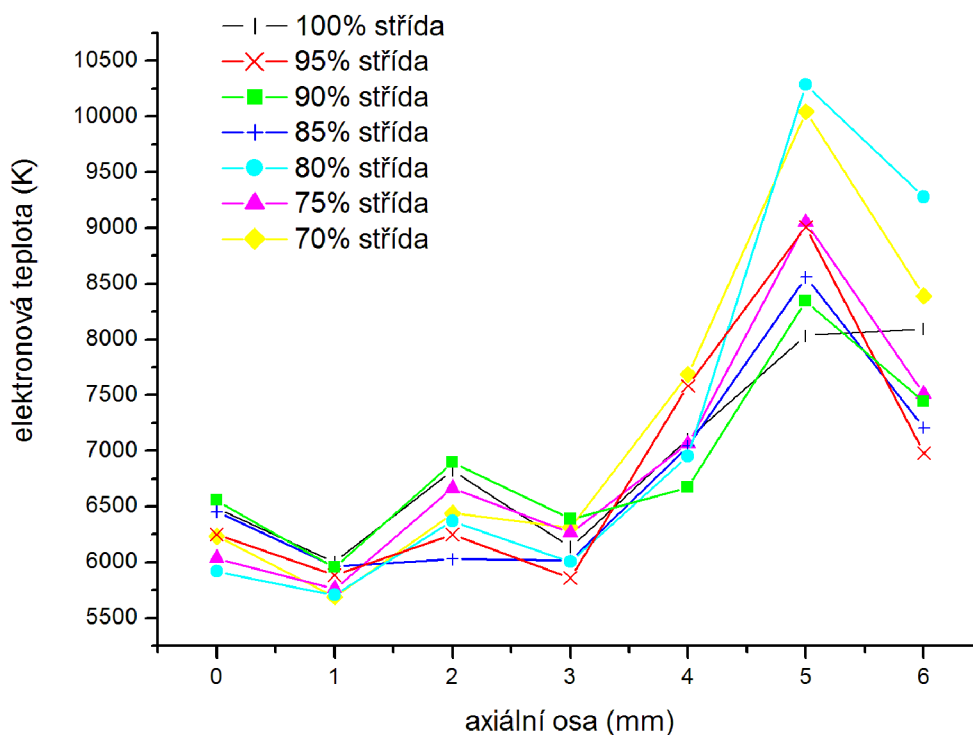
Obrázek 55 – Závislost intenzity kyslíku (777 nm) na pozici v axiální ose výboje.



Obrázek 56 – Závislost intenzity píku 625 nm (překrývá se dusík s TiO) na pozici v axiální ose výboje.

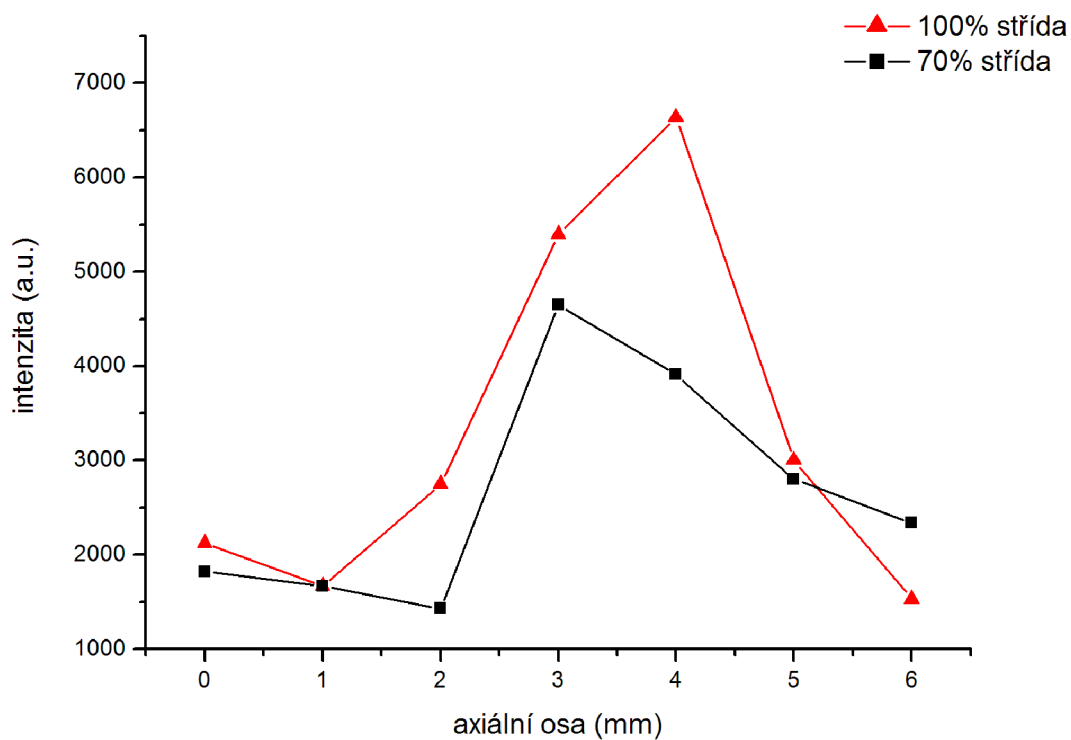
Z grafu na obrázku 56 vidíme, že maximum emise se nachází na pozici 3 mm od trysky případě kontinuálního režimu. S nižší střídou se maximum emise posouvá do větší vzdálenosti od trysky.

7.5.2. Výboj generovaný ve vzduchu, průtok prekurosu 1500 sccm

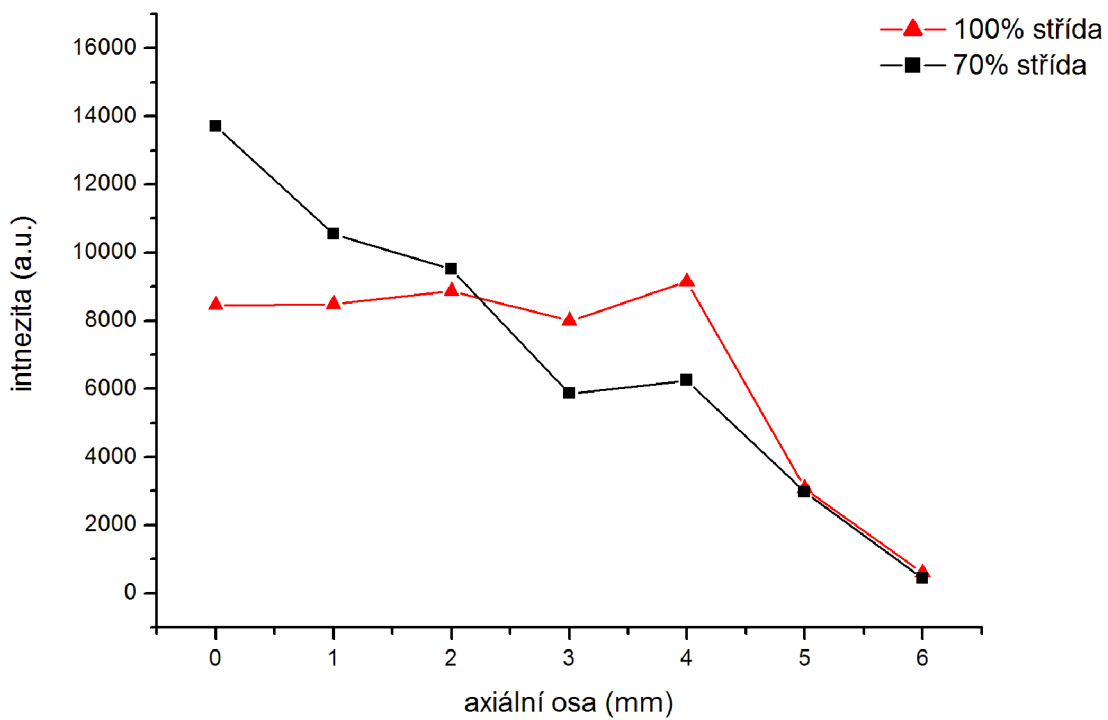


Obrázek 57 – Závislost elektronových teplot na pozici v axiální ose výboje pro různé střídy.

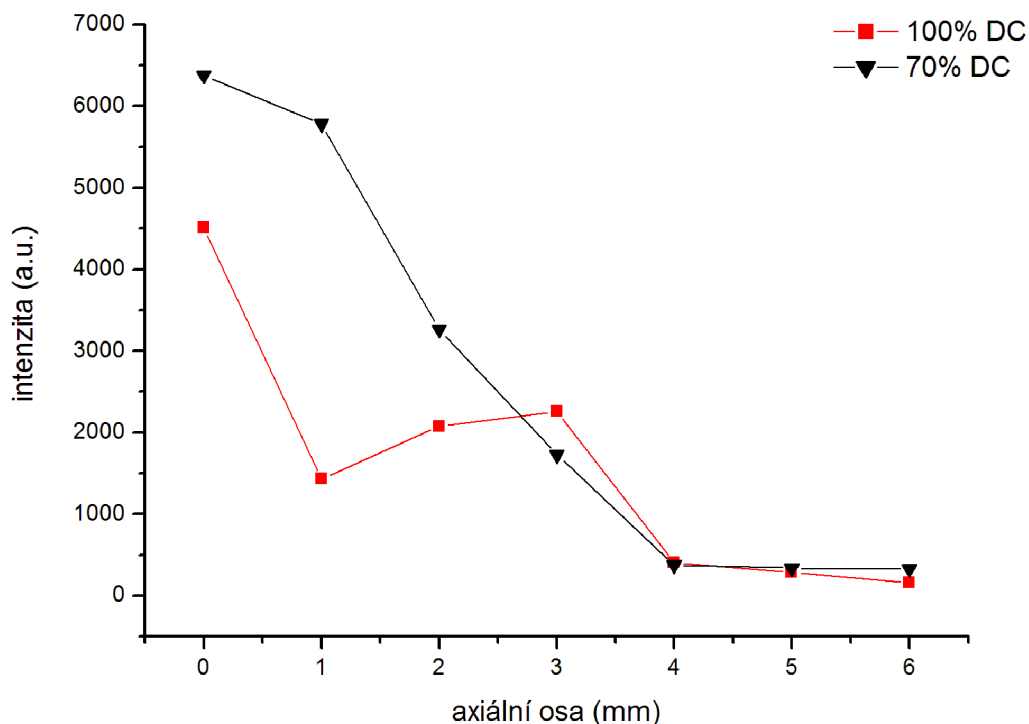
V grafu na obrázku 57 lze vidět, že elektronová teplota má při všech střídách stejný trend, liší se jen v hodnotách. V průběhu výboje dochází k nepatrnému poklesu ve vzdálenosti 1 mm a 3 mm od trysky. Nejvyšší hodnoty dosahuje ve vzdálenosti 5 mm od trysky. U nižšího průtoku prekursoru, je tento trend obdobný (viz. graf na obrázku 53). Maximálních hodnot opět dosahuje ve vzdálenosti 5 mm od trysky.



Obrázek 58 – Závislost píku 625 nm (překrývá se dusík s TiO) na pozici v axiální ose výboje.



Obrázek 59 – Závislost Ti (520 nm) na pozici v axiální ose výboje.



Obrázek 60 – Závislost kyslíku (777 nm) na pozici v axiální ose výboje.

Z grafů na obrázcích 58, 59 a 60 je zřejmé, že při kontinuálním režimu je pokles či nárůst intenzit vcelku rovnoměrný.

Můžeme si všimnout, že ve výboji bylo dostatečné množství prekursoru z důvodu vyššího průtoku, neboť intenzita Ti (graf na obrázku 59) se vzdáleností neklesala tak rapidně. Množství kyslíku i atomárního titanu (grafy na obrázcích 59 a 60) vykazuje se vzdáleností od trysky stejný průběh. V případě kontinuálního režimu jsou intenzity obou spektrálních čar blízko u trysky nižší než v pulzním režimu, ve větších vzdálenostech je tomu naopak. TiO vzniká již v trysce (viz. graf na obrázku 58), jeho emise se vzdáleností až do cca 3 – 4 mm roste, následně je pak pozorovatelný její pokles.

8. ANALÝZA PŘIPRAVENÝCH TENKÝCH VRSTEV

Po základním spektroskopickém měření byly deponovány vzorky při kontinuálním a pulzním režimu pro dva průtoky pro pracovní plyn vzduch a dva průtoky pro pracovní plyn dusík. Vzorky byly deponovány na křemíkový substrát. Jako první byl povrch substrátu ošetřen v etanolové ultrazvukové lázni po dobu 30 minut, poté byly vzorky vysušeny stlačeným vzduchem a ošetřeny čistým dusíkovým plazmatem v množství 4 průjezdů výboje nad substrátem rychlostí 15 m/s. Vzorky byly tvořeny za následujících podmínek uvedených v tabulce 8.

Tabulka 8 – Podmínky přípravy vzorků.

Pracovní plyn	Režim	Průtok prekursoru (sccm)	Počet průjezdů	Rychlost přejíždění (m/s)
Dusík	kontinuální	500	10	15
Dusík	kontinuální	1000	10	15
Dusík	70 % střída	500	10	15
Dusík	70 % střída	1000	10	15
Vzduch	kontinuální	1000	10	15
Vzduch	kontinuální	1500	10	15
Vzduch	70 % střída	1000	10	15
Vzduch	70 % střída	1500	10	15

Po depozici byly vzorky žhánuty při 450°C po dobu 1 hodiny.

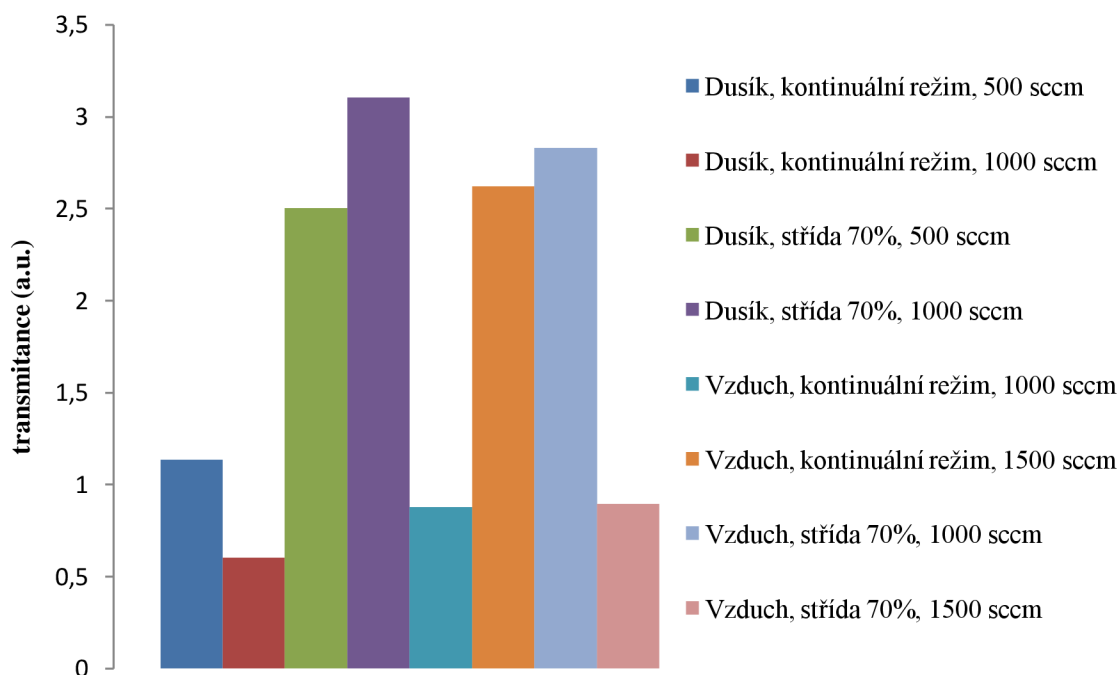
8.1. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla provedena a vyhodnocena v laboratořích na hostující zahraniční univerzitě v Paříži v Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

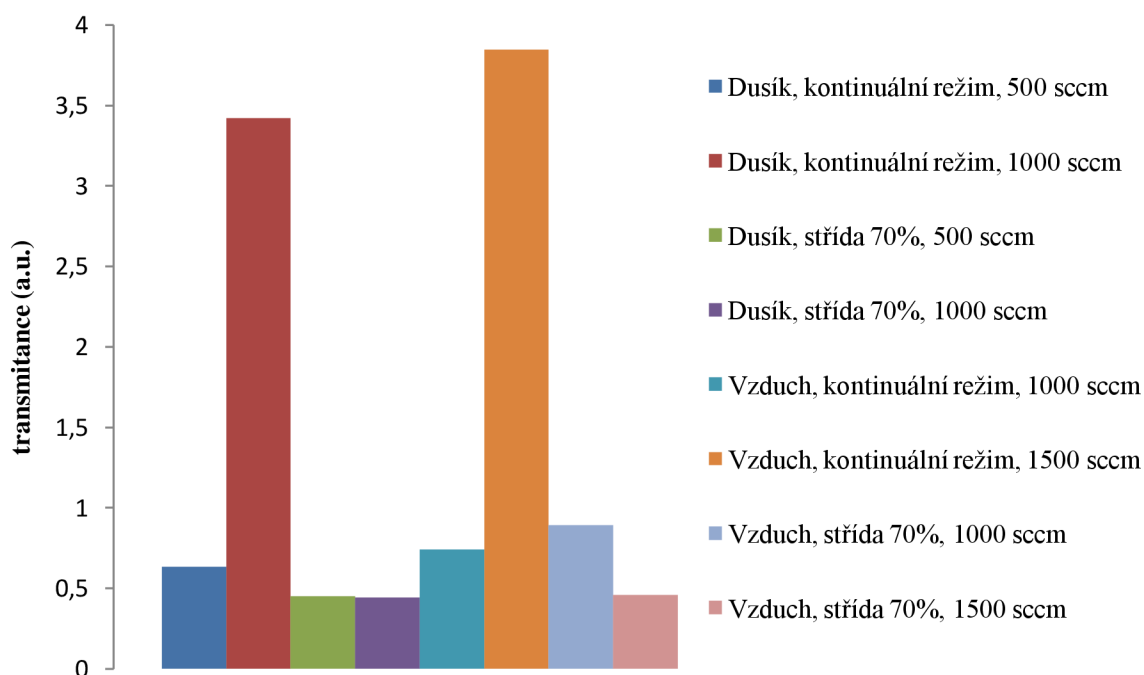
Tabulka 9 – Zastoupení jednotlivých forem TiO₂.

Pracovní plyn	Režim	Průtok prekursoru (sccm)	Transmitance (a.u.)	
			Anatas (435 cm ⁻¹)	Rutil (502 cm ⁻¹)
Dusík	Kontinuální	500	1,13458	0,63246
Dusík	Kontinuální	1000	0,60458	3,41985
Dusík	70 % střída	500	2,50193	0,4514
Dusík	70 % střída	1000	3,10357	0,44351
Vzduch	Kontinuální	1000	0,87951	0,74097
Vzduch	Kontinuální	1500	2,61948	3,84608
Vzduch	70 % střída	1000	2,83087	0,89361
Vzduch	70 % střída	1500	0,89658	0,45921

Zastoupení jednotlivých píků je zobrazeno v následujících grafech na obrázcích 61 a 62.



Obrázek 61 – Zastoupení anatasu (435 cm⁻¹).



Obrázek 62 – Zastoupení rutilu (502 cm⁻¹).

Z grafů na obrázcích 61 a 62 lze vidět, že nejvyšší zastoupení jak fotokatalyticky aktivního anatasu, tak i rutilu je při depozici ve vzduchu v kontinuálním režimu při průtoku prekursoru 1500 sccm. Výsledky ukazují, že deponované TiO₂ bylo tvořeno převážně formou anatas. Přítomnost rutilu je v souladu s dříve publikovanými poznatky²⁹, že transformace anatasu do formy rutil může začít již při 400°C. Bohužel se v našem případě nejednalo o vrstvu, ale spíše o nanoprášek. Celkově malé množství rutilu odpovídá teorii, že transformace rutilu z anatasu začíná na svrchní vrstvě nanočástic na jejich povrchu²⁹. Tvorba nanoprášku mohla být

způsobena několika v literatuře uváděnými důvody. Jednou z příčin může být depozice v trysce, což vede k nehomogenní depozici či tvorbě nanoprášku. Druhým důvodem by mohla být celková vysoká koncentrace částic prekursoru, které za vysokého tlaku mohou poměrně snadno reagovat mezi sebou, a tak vytváří shluky již v plazmatické fázi. Obdobný jev byl již dříve pozorován při depozičních procesech za sníženého tlaku³⁰. Posledním důvodem může být velmi malá účinnost přeměny prekursoru na tenký film. Jako jednou z příčin se rovněž uvádí nízký stupeň disociace. Produkty disociace nedosáhnou povrchu substrátu a pouze radikály s nízkou adhezí k substrátu dosahují povrchu³¹.

8.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Seznam měření

Tabulka 10 – Seznam měření a vzorků.

Pracovní plyn	Režim	Průtok prekursoru (sccm)	Vzorek č.	Vzorek č.
Dusík	Kontinuální	1000	1	
Dusík	Kontinuální	500	2	
Dusík	70 % střída	500	3	
Dusík	70 % střída	1000	4	
Vzduch	70 % střída	1000		1
Vzduch	Kontinuální	1000		2
Vzduch	70 % střída	1500		3
Vzduch	Kontinuální	1500		4

Vzorky byly rovněž zkoumány pomocí metody XPS, jejíž výsledky jsou uvedeny níže. Na rozdíl od infračervené spektroskopie jsou vzorky porovnávány před žiháním a po žihání. Vzorky č. 1 a 2 u dusíkového plazmatu a vzorek č. 2 u plazmatu generovaného ve vzduchu byly leptány argonovými ionty. Toto leptání ve výsledku objasnilo některé získané výsledky, uvedené níže.

Pro mnoho XPS měření je důležité determinovat relativní koncentraci různých prvků. Koncentraci lze spočítat následovně.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}}$$

kde n je počet atomů elementu na cm^3 vzorku, I je počet fotoelektronů za sekundu ve specifickém píku spektra a S je atomový senzitivní faktor. Poměr S_1/S_2 je nezávislý na substrátu pro všechny materiály.

Výsledná rovnice pro určení atomové frakce C_x jakéhokoliv atomu ve vzorku je počítána následovně:

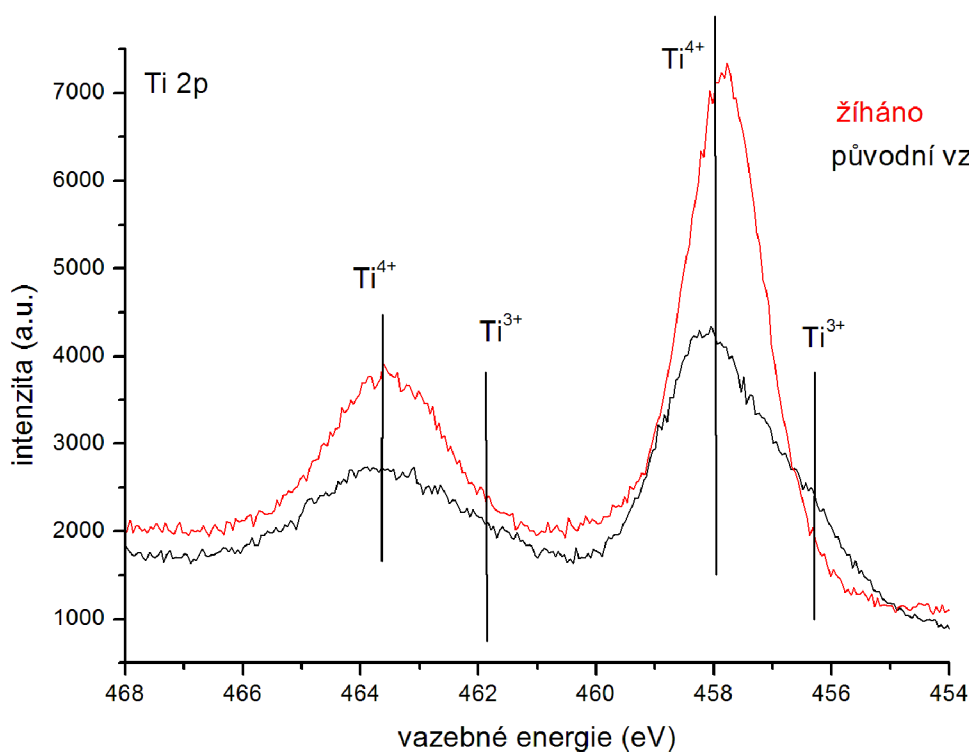
$$C_x = \frac{n_1}{\sum n_i} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\sum \frac{I_i}{S_i}}$$

kde n je počet atomů elementu na cm^3 vzorku, I je počet fotoelektronů za sekundu ve specifickém píku spektra, S je atomový senzitivní faktor a C_x je atomová frakce jakéhokoliv atomu ve vzorku^{32,33}.

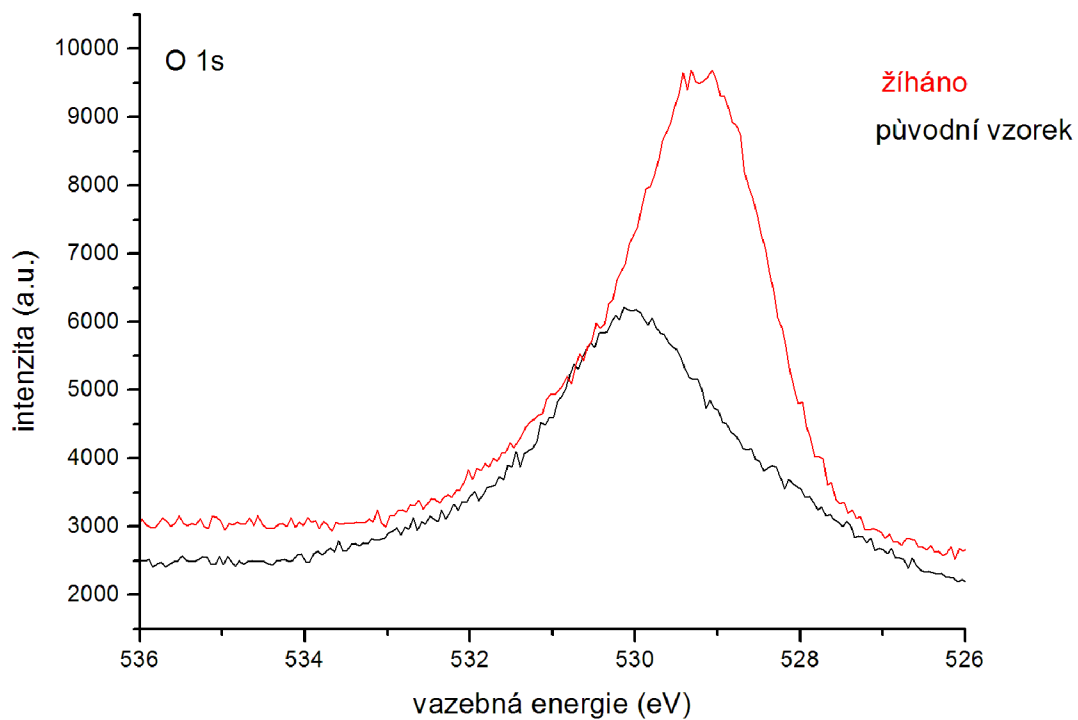
8.2.1. Plazma generované ve vzduchu

Vzorek č. 2

Vzorek č. 2 vykazoval rozdíl mezi stavem před a po žihání zejména v oblasti nižších vazebných energií u Ti 2p 3/2 i Ti 2p 1/2 (graf na obrázku 63), to by mohlo odpovídat výskytu Ti_2O_3 podle výsledků publikovaných v literatuře³⁴. Tedy nežiháný vzorek obsahuje směs TiO_2 a Ti_2O_3 a zbytky prekursoru. Ve tvaru píku O 1s je vidět významná změna vlivem žihání (graf na obrázku 64).

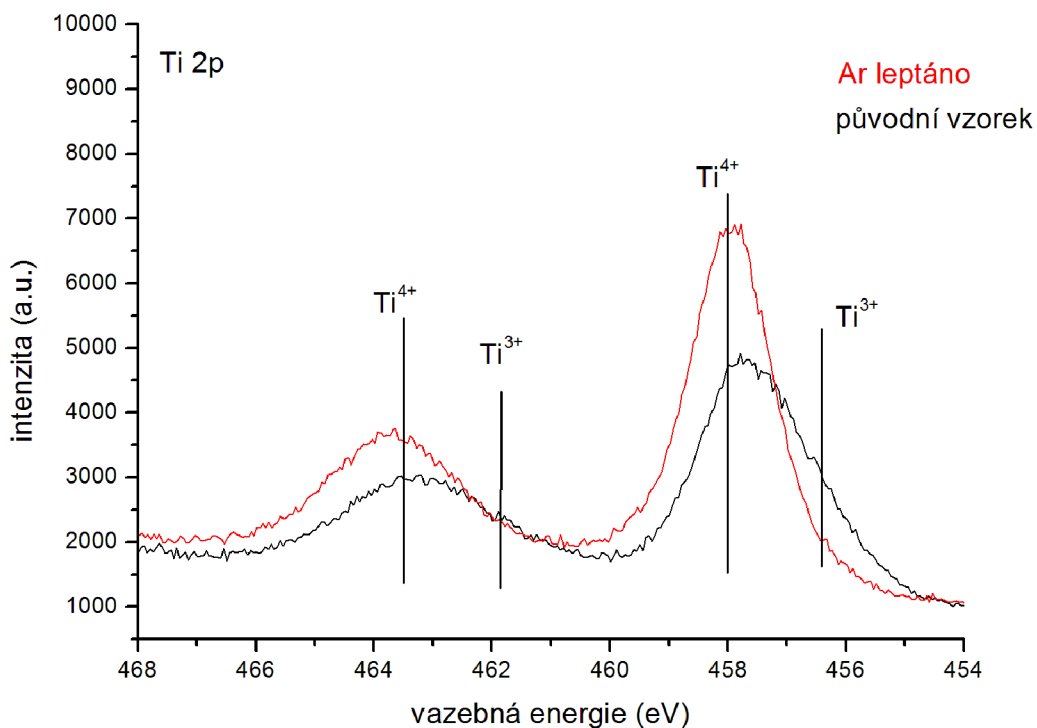


Obrázek 63 – Píky titanových iontů před a po žihání vzorku.
Kontinuální režim, průtok prekursoru 1000 sccm.

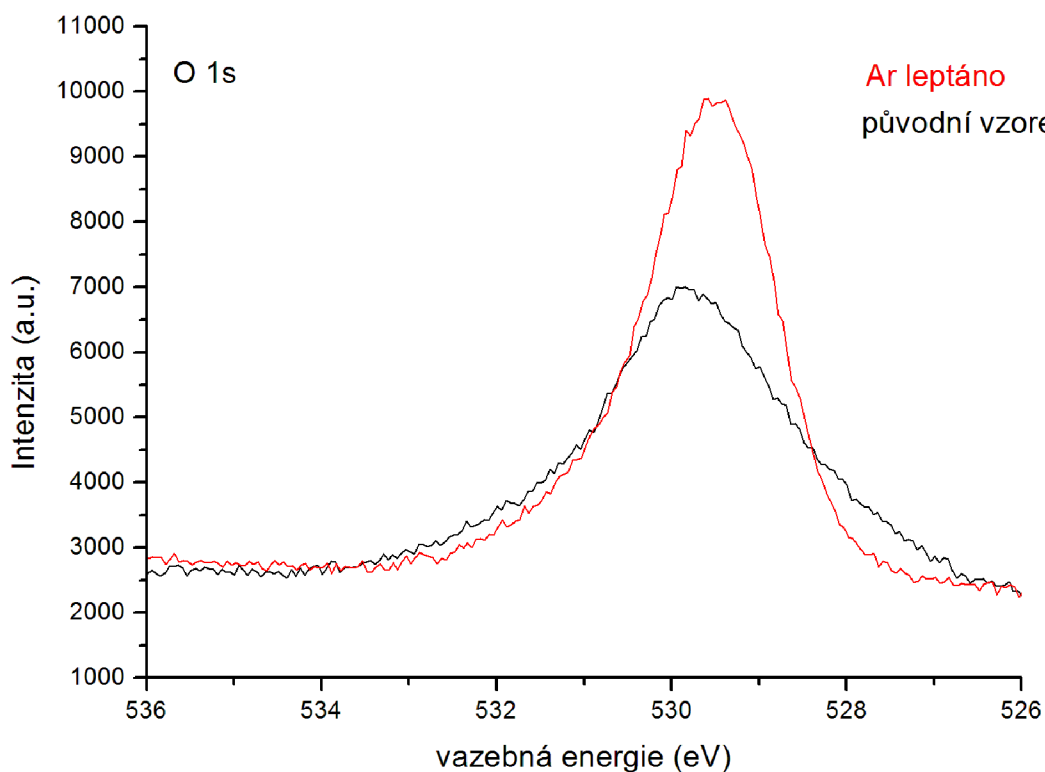


Obrázek 64 – Pik kyslíku před a po žihání.
Kontinuální režim, průtok prekursoru 1000 sccm.

Pro ověření zda se tato charakteristika zachovává i uvnitř vzorku byl povrch vzorku leptán ionty argonu s energií 2,5 keV.



Obrázek 65 – Píky titanových iontů před žiháním a po leptání.
Kontinuální režim, průtok prekursoru 1000 sccm.

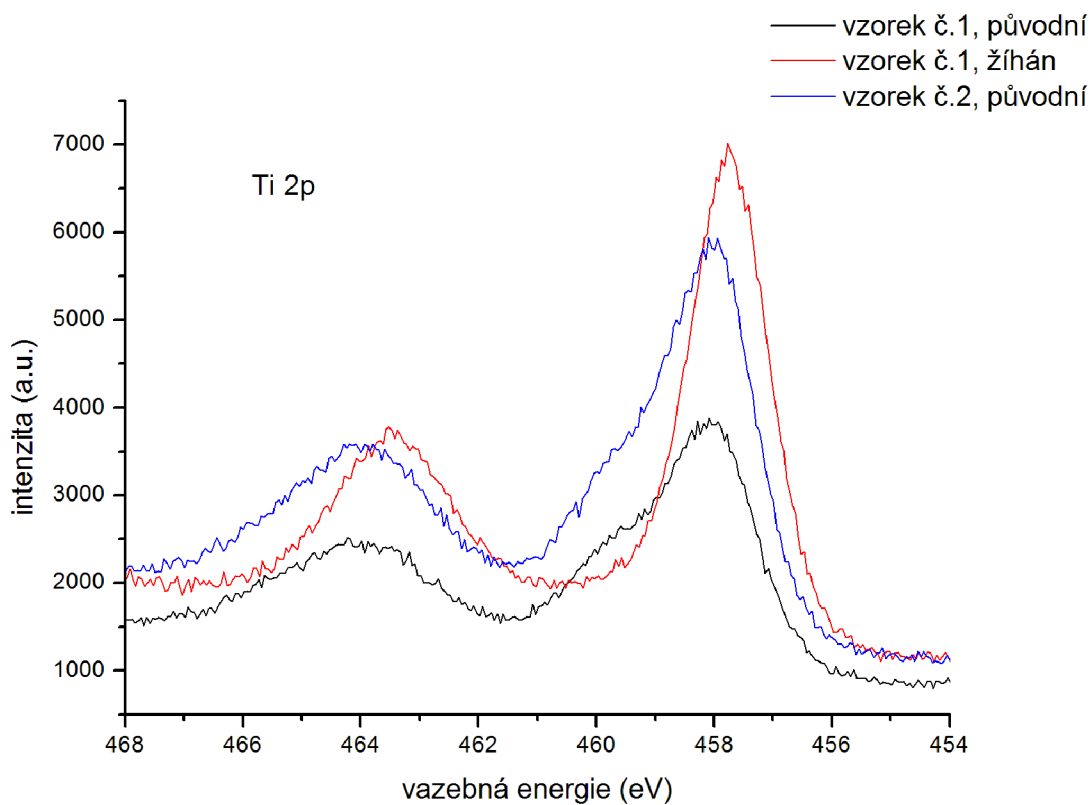


Obrázek 66 – Pík kyslíku před žiháním a po leptání.
Kontinuální režim, průtok prekursoru 1000 sccm.

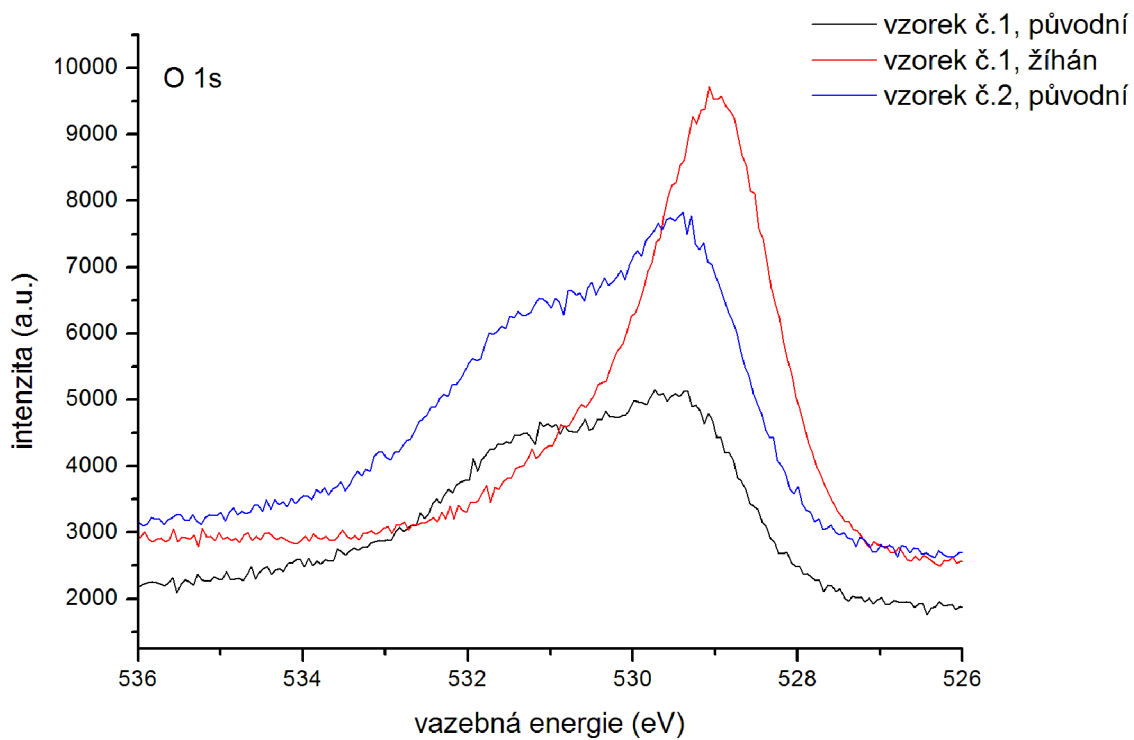
Je vidět, že iontové leptání zcela odstranilo rozšíření Ti 2p u nižších vazebných energií. Tvary píků jsou po iontovém leptání skoro identické se vzorky po žihání. Ale žihané vzorky mají maximum O 1s posunuté o cca 0,5 eV k nižším vazebným energiím. Zřejmě byl povrch vzorku odlišný od vnitřku. Rovněž ke změnám mohlo dojít i sekundární oxidací, protože vzorky byly dlouho před analýzou na volné atmosféře. Obvykle po depozici zůstane na povrchu mnoho volných radikálů, které po určitou dobu od depozice vzájemně reagují. Žiháním lze povrch stabilizovat. Další možností je, že došlo dopady iontů argonu ke kompletnímu přesíťování, tedy vlastně k provedení žihání iontovým leptáním.

8.2.2. Dusíkové plazma

Vzorky č. 1 a č. 4 měly velice podobné tvary všech zkoumaných píků. Tedy oba nežihané vzorky jsou směsí TiO₂ a TiO a zbytky prekursoru. U těchto vzorků bylo opět provedeno iontové odleptání povrchu a po této úpravě jsou tvary píků identické. Opět je vidět změna O 1s vlivem žihání.

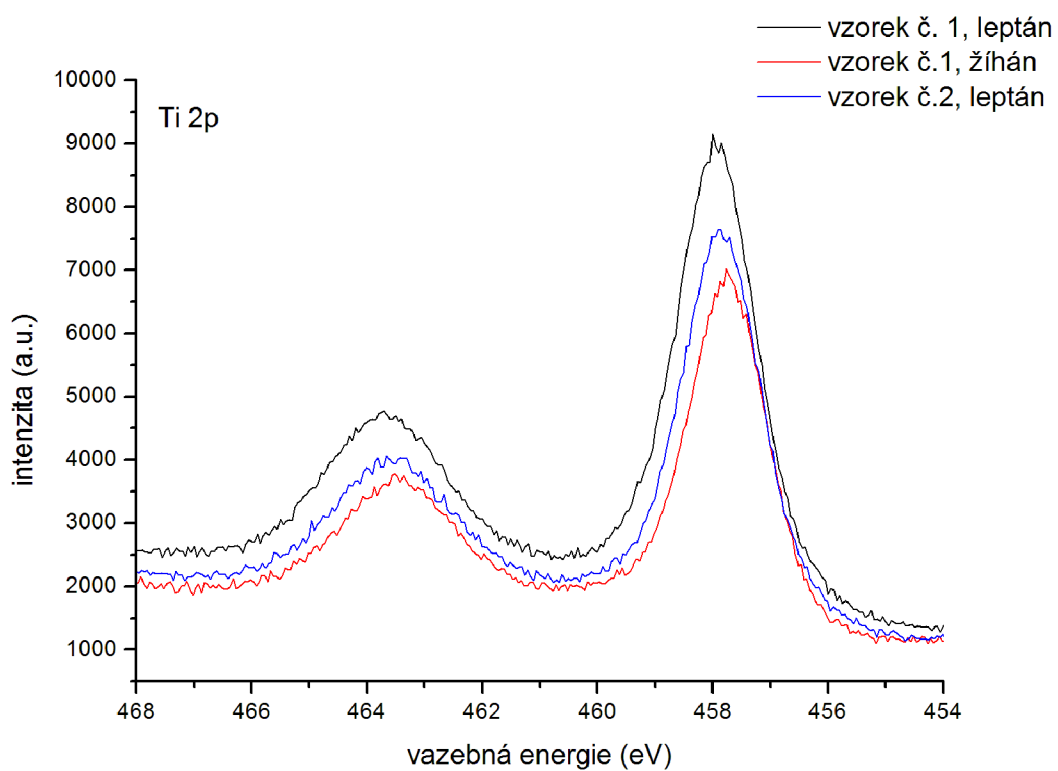


Obrázek 67 – Píky titanových iontů před a po žhání.

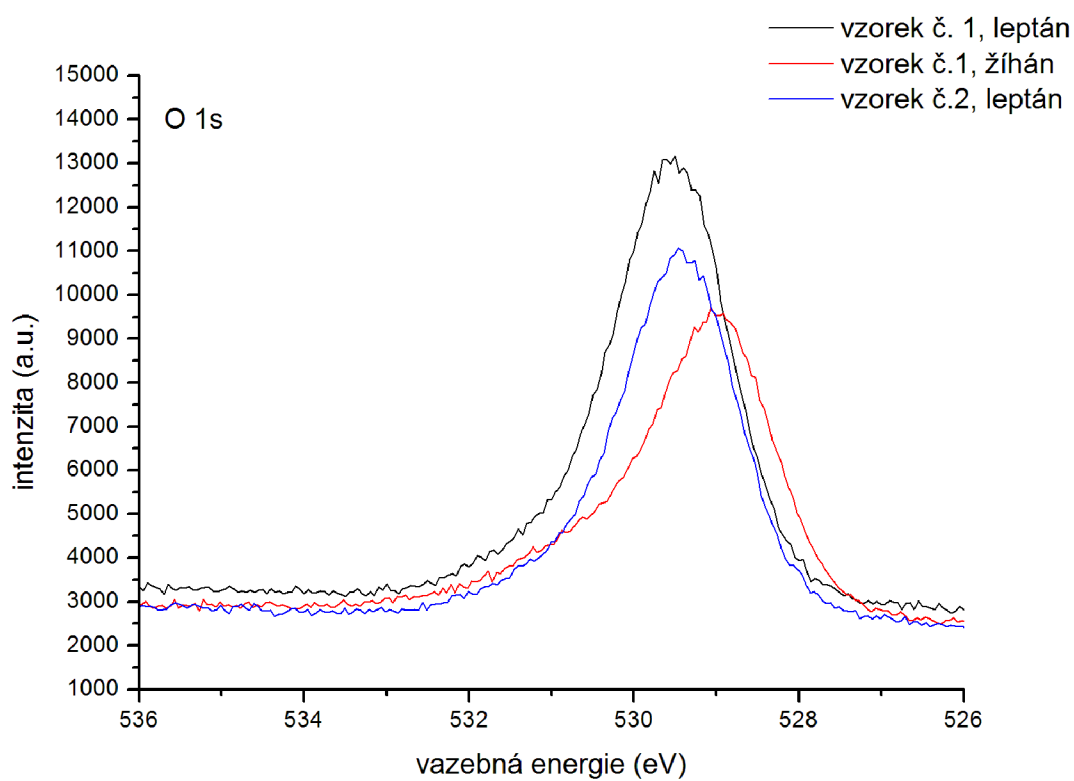


Obrázek 68 – Pik kyslíku před a po žhání.

Vzorky byly opět leptány, pro ověření, zda se tato charakteristiky zachová.



Obrázek 69 – Píky titanových iontů před žiháním a po leptání.

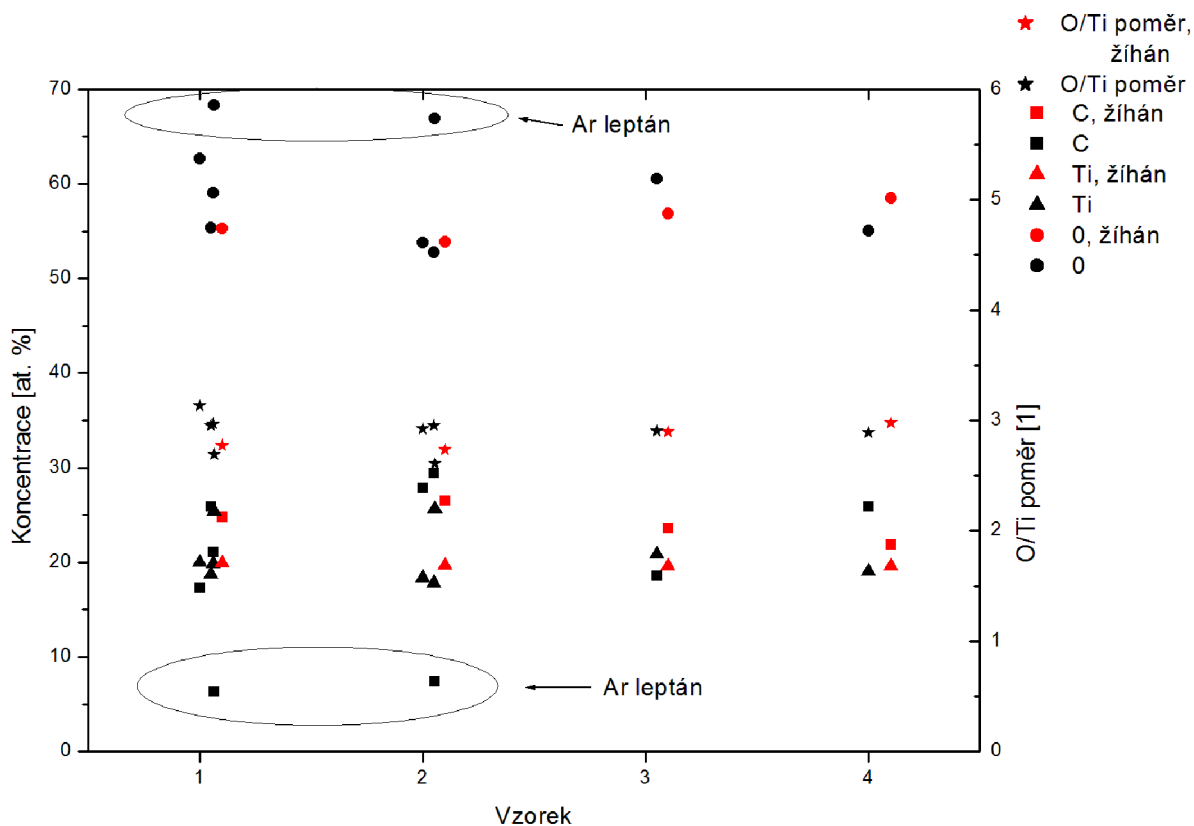


Obrázek 70 – Pík kyslíku před žiháním a po leptání.

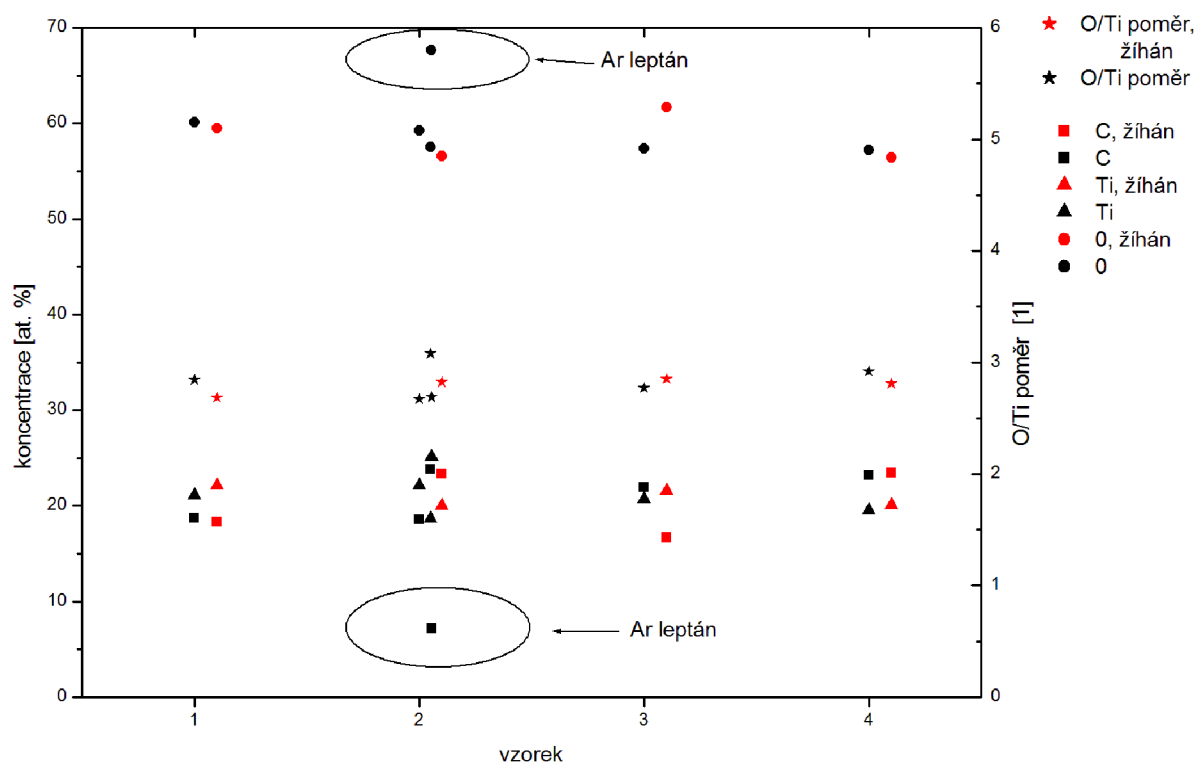
Po iontovém odleptání jsou opět tvary píků skoro identické se vzorky po žihání. Opět je drobný rozdíl (přibližně 0,5 eV posunutí k vyšším vazebným energiím) ve vazebné energii O 1s. Rovněž si můžeme všimnout, že iontové leptání odstranilo rozšíření píku u Ti 2p i O 1s. Zároveň bylo odstraněno rozšíření vlevo u píku O 1s. Toto rozšíření mohlo být způsobeno nejspíše navázanou vodou na povrchu deponované vrstvy.

8.2.3. Stechiometrie

V této části se věnuji celkovému pohledu na výsledky získané pomocí metody XPS. Po změření vzorků v rozsahu přehledového spektra a spektra s vysokým rozlišením pro vybrané přechody C 1s, O 1s a Ti 2p byl spočítán z ploch píků poměr Ti/O, který by měl být pro TiO₂ roven 2. Tento poměr byl v našich vzorcích roven přibližně 3.



Obrázek 71 – Dusíkové plazma.



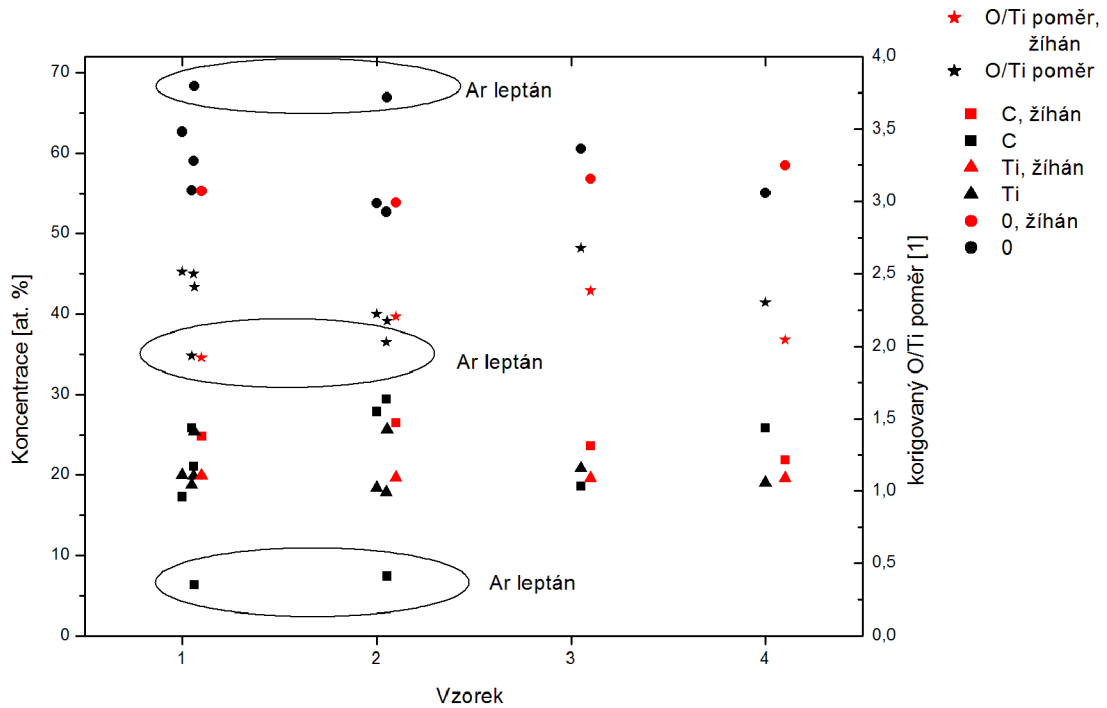
Obrázek 72 – Plazma generované ve vzduchu.

V grafech na obrázcích 71 a 72 jsou uvedeny první získané výsledky pomocí XPS metody. Jsou zde uvedeny hodnoty koncentrací prvků C, O a Ti a poměr O/Ti u vzorků před žiháním (černě vyznačeny) a po žihání (červeně vyznačeny), rovněž hodnoty pro vzorky ošetřené argonovým leptáním. Jak je vidět, proti očekávání argonové leptání nemělo zásadní vliv na poměr O/Ti. Nicméně obsah uhlíku poklesl z 25 at. % na přibližně 8 at. %. Tedy v objemu vrstvy musí být zabudovaný poměrně významný obsah uhlíku. Přestože iontové čištění bylo poměrně intenzivní, byl zbytkový obsah uhlíku nad očekávání vysoký. Důvodem může být vysoký obsah zbytku prekursoru zabudovaný ve vrstvě, který nebyl dostatečně vyžihán či odleptán.

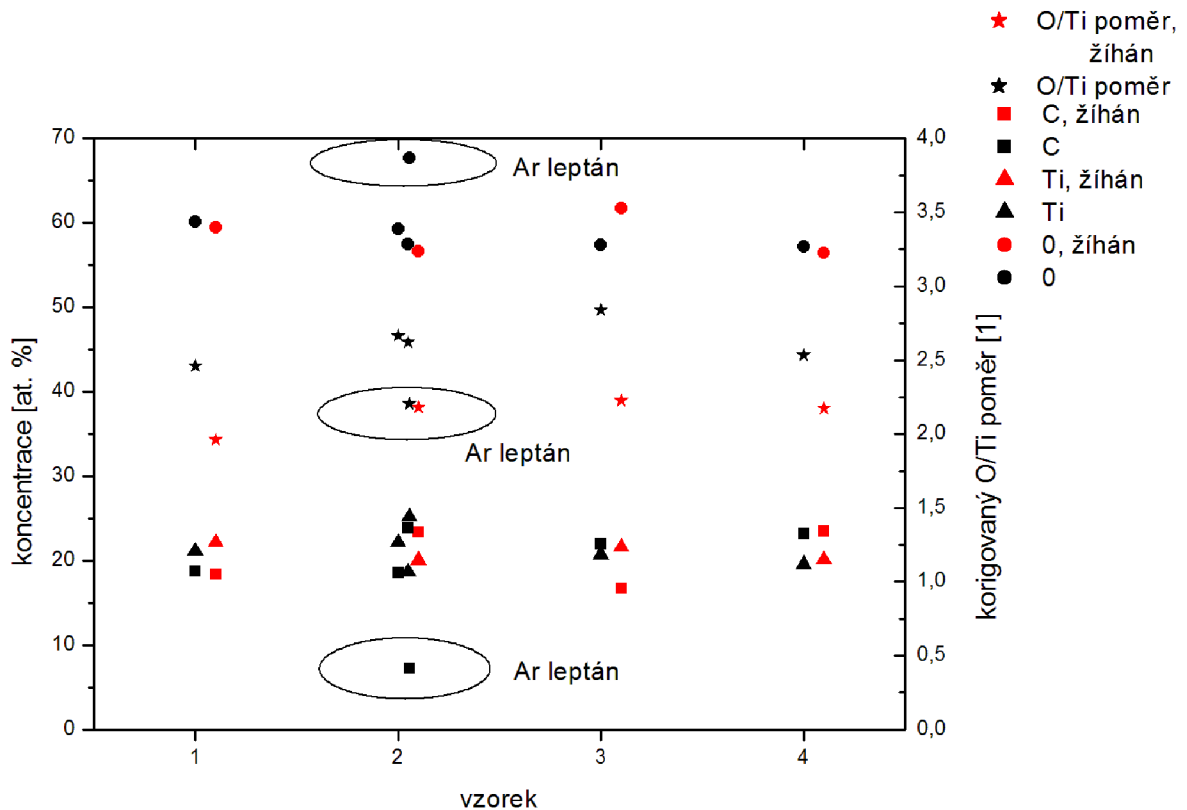
Důvodem pro vyšší poměry O/Ti je vysoký obsah kyslíku ve vrstvách, pokud se detailně podíváme na prekursor, je zřejmé, že obsahuje poměr O/Ti v poměru 4/1, nicméně v plazmatu lze očekávat rozklad prekursoru. Zřejmě nebyl rozklad prekursoru v plazmatu trysky dokonalý. Při následném žihání by měl být rozklad dokončen nebo alespoň nějaké změny stechiometrie by měly být detekovatelné.

Výše uvedené prvky nejsou všechny, které byly ve vzorcích identifikovány, dále byl identifikován C 1s, na jehož spektrech je viditelné významné zastoupení vazeb C-O (max. 40% ze všeho uhlíku na vzorku). Toto potvrzuje předpoklad, že uhlík pochází z nedostatečně disociovaného prekursoru, kde C-O je 4 krát na každý Ti. Rovněž byl identifikován pík Si (max. at. 2,5%), jenž byl ztotožněn s výskytem SiO₂ a pochází proto zcela zjevně z křemíkového substrátu.

Proto byl spočítán korigovaný poměr O/Ti ve vzorku, kde obsah kyslíku byl ponížen o kyslík vázaný na Si a na C.



Obrázek 73 – Dusíkové plazma.



Obrázek 74 – Plazma generované ve vzduchu.

Je zřejmé, že tato korekce má na velikost poměru O/Ti značný vliv. Po korekci je poměr O/Ti na žiháných vzorcích přibližně 2 a je vždy nižší nebo roven poměru v nežiháných vzorcích, kromě vzorků očištěných iontovým bombardem.

Přesnost určení poměru O/Ti s použitím přehledových spekter je omezená, proto lze konstatovat, že po vyžhání jsou vrstvy tvořeny stechiometrickým TiO_2 s obsahem zbytkového uhlíku ve vrstvě nenavázaného na Ti. Uhlík vázaný na kyslík je v množství přibližně 4 at. %.

Nicméně vzorky, které nebyly žíhané, mají stále poměr O/Ti vyšší než stechiometrický poměr, činí přibližně 2,5. To znamená, že rozklad prekursoru nebyl úplný a vrstva je tvořena kompozitem organických vazeb $\text{Ti-O}_4 + \text{CH}_3$ a TiO_2 , Ti_2O_3 a TiO .

Vzorky před žháním obsahovaly značný podíl zbytků prekursoru, který nelze v Ti 2p odlišit. Změny v O 1s při žhání by mohly odpovídat přechodu od zbytků prekursoru na TiO_2 .

Jediné identifikované změny jsou posun O 1s a pokles korigovaného poměru O/Ti, zřejmě způsobené rozkladem zbytků prekursorů a přesíťováním na TiO_2 s rozpuštěným C nevázaným na Ti.

V nežíhaném vzorku 1 v případě plazmatu generovaného ve vzduchu byl kromě TiO_2 a zbytků prekursoru také nalezen Ti_2O_3 a ve vzorcích 1 a 2 u dusíkového plazmatu také TiO .

Odprášení iontovým leptáním Ar^+ provedlo očištění povrchu a odprášení do stavu, který jak poměrem O/Ti tak tvarem píků odpovídá vyžháným vzorkům, ačkoliv posun píku O 1s nebyl zcela na pozici identickou se žíhanými vzorky, na což měl zřejmě vliv zbytků prekursoru ve větší hloubce.

9. ZÁVĚR

Cílem této práce byla diagnostika plazmochemických depozičních procesů s využitím organokovových sloučenin. Diagnostickou metodou plazmatu byla zvolena optická emisní spektroskopie, diagnostickými metodami vzorků infračervená spektroskopie a rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Depoziční procesy byly studovány s využitím monomeru titanium (IV) isopropoxidu (TTiP). Původní záměr studovat procesy depozice i za sníženého tlaku nemohl být proveden z důvodu poruchy aparatury.

Spektra byla snímána během depozice TTiP atmosférickou plazmatickou tryskou komerčního zařízení Plasmatreater AS 400 v sedmi střídou odlišných režimech, pro dva různé pracovní plyny a pro každý z pracovních plynů při dvou různých průtocích prekursoru.

V dusíkovém plazmatu a v plazmatu generovaném ve vzduchu byly v obou případech identifikovány čáry chrómu, mědi a radikálu CN a pík atomárního kyslíku. Dále jsem identifikovala pásy dusíku druhého pozitivního systému a prvního negativního systému. V případě plazmatu s prekursorem byly identifikovány opět ty samé čáry a pásy jako v předchozích případech, ale byly zaznamenány i čáry titanu a pásy TiO.

Poté byl studován proces depozice v závislosti na nastavených podmínkách. Z intenzit čar chrómu byly vypočítány mapy elektronové teploty pro dusíkové plazma s průtokem prekursoru 500 sccm při kontinuálním režimu a pulzním režimu se střídou 70 %. Mapy parametrů výboje jsou výborným ukazatelem chování fragmentů ve výboji. Bohužel v průběhu pokusu došlo k nevratnému poškození trysky, která byla vyměněna za jinou ze stejného materiálu, ale s mírně odlišnou geometrií. Pro stejný průtok prekursoru v dusíkovém plazmatu byla sestavena závislost elektronové teploty na pozici v axiální ose výboje pro kontinuální režim a pulzní režim se střídou 70 %. Stejná závislost byla sestavena i pro vybranou čáru titanu a vybraný pás TiO. Za zvýšeného průtoku prekursoru byly opět sestaveny závislosti zmíněné výše. V případě plazmatu generovaného ve vzduchu jsem sestrojila již zmíněné závislosti, navíc byly přidány závislosti pro čáru kyslíku. Ze získaných výsledků plyne, že TiO fragment se tvořil v odlišných vzdálenostech v závislosti jak na střídě, tak na průtoku monomeru a rovněž v závislosti na pracovním plynu. Obecně lze říci, že klesající intenzity čar Ti a kyslíku se odráží v rostoucí intenzitě emise pásu TiO. V případě dusíkového plazmatu s průtokem prekursoru 500 sccm je intenzita emise TiO nejvyšší ve vzdálenosti 6 mm od trysky pro všechny střídy. Za zvýšeného průtoku prekursoru (1000 sccm) bylo významné maximum intenzity emise zaznamenáno ve vzdálenosti 2 mm od trysky v případě kontinuálního režimu a ve vzdálenosti 4 mm v případě pulzního režimu se střídou 70 %. U výboje generovaného ve vzduchu se TiO fragment tvořil již v trysce. V případě průtoku prekursoru 1000 sccm se maximum emise TiO pohybovalo ve vzdálenosti 3 mm od trysky pro kontinuální režim, a ve vzdálenosti 5 mm od trysky pro pulzní režim se střídou 70 %. Za zvýšeného průtoku prekursoru (1500 sccm) se maximum emise TiO pohybuje ve vzdálenosti 3 mm pro pulzní režim se střídou 70 % a pro kontinuální režim ve vzdálenosti 4 mm od trysky.

Hodnoty elektronových teplot se měnily rovněž v závislosti na depozičních podmínkách. V případě dusíkového plazmatu s průtokem prekursoru 500 sccm se maximální hodnoty (7500 K – 7750 K) pohybovaly ve vzdálenosti 3 mm od trysky pro kontinuální i pulzní režim se střídou 70 %. Za zvýšeného průtoku prekursoru (1000 sccm) je maximum (6500 K) pozorováno ve vzdálenosti 4 mm od trysky pro oba režimy. Maximální hodnoty elektronové teploty (10000 K – 11300 K) v případě plazmatu generovaného ve vzduchu s průtokem

prekursoru 1000 sccm byly pozorovány ve vzdálenosti 5 mm od trysky. Za zvýšeného průtoku prekursoru (1500 sccm) se maximum elektronové teploty (8000 K – 10250 K) vyskytovalo na pozici 5 mm od trysky pro všech sedm měřených stříd.

Po základní charakterizaci výboje byla realizována za vybraných podmínek depozice tenkých vrstev. K jejich analýzám bylo využito infračervené spektroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Deponovaná vrstva byla tvořena spíše nanopráškem, než souvislou vrstvou. Jedním z důvodů může být vysoká koncentrace prekursoru v plazmatu. S přibývajícím množstvím roste pravděpodobnost, že se budou fragmenty prekursoru vzájemně srážet a tvořit nanočástice v objemu. Velikost nanočástic závisí na interakční době a tlaku. Tato skutečnost by se dala aplikovat v praxi při tvorbě nanočástic o definované velikosti. Tudíž v objemu se stihají vytvářet nanočástice. Na vzorcích byl rovněž proveden pokus o měření povrchové energie, který ale nebyl úspěšný vzhledem k vlastnostem vrstvy. Z výsledků infračervené spektroskopie plyne, že nejvyšší zastoupení fotokatalyticky aktivního anatasu je u vrstev připravených v dusíkovém plazmatu s pulzním režimem se střídou 70 % při průtoku prekursoru 1000 sccm. Celkově nejvyšší zastoupení anatasu a zároveň rutilu je při depozici v plazmatu generovaném ve vzduchu v kontinuálním režimu při průtoku prekursoru 1500 sccm. Celkové výsledky ukazují, že deponované TiO_2 bylo tvořeno převážně fotokatalyticky aktivní formou anatas.

Z výsledků rentgenové fotoelektronové spektroskopie plyne, že rozklad prekursoru v plazmatu nebyl úplný a deponované vrstvy jsou tvořeny kompozitem organických vazeb $\text{Ti-O}_4 + \text{CH}_3$ a TiO_2 , Ti_2O_3 a TiO . Vzorky obsahovaly před žiháním značný podíl prekursoru. Po aplikaci leptání iontovým svazkem se vzorky dostaly do stavu, který odpovídá vyžíhaným vzorkům.

Získané výsledky ukazují řadu cenných informací o procesech, které probíhají během depozice tenkých vrstev. Bohužel optickou emisní spektroskopií nelze stanovit všechny parametry plazmatu, proto byla využita i analýza nadeponovaných vzorků. Výsledky by mohly být aplikovány v dalším výzkumu přípravy nanočástic fotokatalytické formy TiO_2 a zejména pro další studium vlastností fotokatalytických vrstev deponovaných komerčním zařízením Plasmatreater AS 400.

10. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ¹ MAURY, F.; DUMINICA, F.-D. TiO_xN_y coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coating Technology*. 2010, 08, 112. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ² NIZARD, H., et al. Deposition of titanium dioxide from TTIP by plasma enhanced and remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coating Technology*. 25.5.2008, 17, 202, s. 4076-4085. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ³ *Minerals* [online]. 1995 [cit. 2011-04-20]. The Mineral Brookite. Dostupné z WWW: <<http://www.galleries.com/minerals/oxides/brookite/brookite.htm>>.
- ⁴ WANG Y., FENG C., ZHANG M., Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 11. října 2010, s. 84-90, ISSN 0926-3373
- ⁵ KRČMA F., SLAVÍČEK P.: Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku. *Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky*, 2005, roč. 13., č. 2, s. 6-16, Malá Morávka 2005
- ⁶ SCHMIEDT, Lukáš. *Plazma* [online]. [cit. 2011-04-20]. Diagnostika Plazmatu. Dostupné z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=2>>.
- ⁷ BRIAN, M. *The Chemistry Hypermedia Project* [online]. 2000 [cit. 2011-04-20]. Atomic Emission Spectroscopy (AES, OES). Dostupné z WWW: <<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/atomic/aes.html>>.
- ⁸ BURDA, Jaroslav. *Katedra chemické fyziky a optiky, Karlova Univerzita v Praze* [online]. [cit. 2011-04-20]. Struktura a vlastnosti látek. Dostupné z WWW: <<http://physics.mff.cuni.cz/kchfo/burda/OCh/Part04.pdf>>.
- ⁹ *National Institute of Standards and Technology* [online]. Červen 1994 [cit. 2011-04-20]. Physical Reference Data. Dostupné z WWW: <<http://www.nist.gov/index.html>>
- ¹⁰ PELIKÁN, P., LAPČÍK, L., ZMEŠKAL, O., KRČMA, F.: *Fyzikální chemie, Struktura hmoty*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000
- ¹¹ MOON, Se Youn; CHOE, W. A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas. *Spectrochimica Acta*. 2003, 58, s. 249-257.
- ¹² TESAŘ C., JANČA J.: *Proceedings 17th Symposium on Plasma Processes and Technologies*, Praha 1995, p.258-260
- ¹³ MILDE, David. *Spektrální metody* [online]. 2004-2008 [cit. 2011-04-20]. Katedra analytické chemie. Dostupné z WWW: <<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-uvod-1284989954.pdf>>.
- ¹⁴ KUBÁČEK, Pavel; MICHALIČOVÁ, Zdena. *Podmínky spektrálního přechodu* [online]. 2011 [cit. 2011-04-20]. Základy fyzikální chemie. Dostupné z WWW: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/fotony/prechody.htm>>.
- ¹⁵ AREFI, F., et al. Plasma polymerization and surface treatment of polymers. *Pure and Appl. Chem.*. 1992, 5, s. 715-723.

-
- ¹⁶ INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. U.S.A. : Technomic Publishing Company, Inc., 1996. Plasma Polymerization, s. 101-152. ISBN 1566763371.
- ¹⁷ Baalman, A.: Plasma polymerization [online]. 2009, [cit. 19. 12. 2009] Dostupné z: <http://www.eurobonding.org/Englisch/Oberflaechen/Plasma_polymerization.htm>
- ¹⁸ SETTLE, Frank. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*.: Prentice Hall, 4. června 1997. Infrared Spectroscopy, s. 247-283. Dostupné z WWW: <www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>. ISBN 0131773380.
- ¹⁹ NOVOTNÁ, Miroslava, et al. *Laboratoř molekulové spektroskopie VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2011-04-20]. Infračervená spektroskopie. Dostupné z WWW: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>.
- ²⁰ *PerkinElmer* [online]. [cit. 2011-04-20]. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance. Dostupné z WWW: <http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf>
- ²¹ *RMI, Analytical and Testing Instrumets* [online]. [cit. 2011-04-20]. Úvod do XRF spektrometrie. Dostupné z WWW: <www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf>.
- ²² MATOLÍN, Vladimír. *Metody přípravy povrchů pro fyzikální elektroniku* [online]. květen 2002 [cit. 2011-04-20]. Diagnostika povrchů a tenkých vrstev elektronově spektroskopickými metodami – XPS, AES . Dostupné z WWW: <physics.mff.cuni.cz/to.cs/kfpp/skripta/evf075>.
- ²³ *Titanium(IV) isopropoxide* [online]. [cit. 2011-04-20]. Sigma Aldrich. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=205273|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>.
- ²⁴ *Plasma Treat* [online]. [cit. 2011-04-20]. Industrial Aplication. Dostupné z WWW: <<http://www.plasmatreat.com/>>.
- ²⁵ *Ocean Optics* [online]. [cit. 2011-04-20]. Technical. Dostupné z WWW: <<http://www.oceanoptics.com/technical/hr4000.pdf>>.
- ²⁶ *Isaac Newton Group of Telescopes* [online]. . [cit. 2011-04-20]. The need for order-sorting filters. Dostupné z WWW: <http://www.ing.iac.es/Astronomy/observing/manuals/html_manuals/general/obs_guide/node194.html>.
- ²⁷ *Gymnázium Na Vítězné pláni* [online]. 2004 [cit. 2011-04-20]. Ohyb světla. Dostupné z WWW: <http://www.gvp.cz/~vinkle/mafynet/fyz_5_6lete/vlnova_optika/DIFRAKCE_FO.PDF>.
- ²⁸ PEARS R. W. B., GAYDON A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley, 4th edit., London (1976).
- ²⁹ YANG, Guan-Jun, et al. Effects of annealing treatment on microstructure and photocatalytic performance of nanostructured TiO₂ coatings through flame spraying with liquid feedstocks. *American Vacuum Society*. 2004, 5, s. 2364-2368. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- ³⁰ FRIDMAN. A., *Plasma Chemistry*, Cambridge Univerzity Press, 2008, Dostupná také z WWW: <<http://books.google.com>>

³¹ BENEDIKT, J., et al. Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool. *American Institute of Physics*. 2006, 89, Dostupný také z WWW: <http://apl.aip.org/resource/1/applab/v89/i25/p251504_s1>.

³² MOULDER J. F., STICKLE W.F., SOBOL P.E. and BOMHEN K. D.; Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Co. 1992

³³ BAND I.M., KHARITONOV Y.I. and TRZHASKOVSKAYA M.B., At. Data Nucl. Data Tables 1979, 23, 443

³⁴ BABA Y., SASAKI T.A *Surface chemical changes of TiC, TiN and TiO₂ by light-ion bombardments*, Journal of Nuclear Materials, Volumes 145-147, 2. února 1987, s. 396-400. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.

11. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

A	Absorbance
A_{mn}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
$A(v'v'')$	Tabelovaná pravděpodobnost přechodu pro jednotlivé přechody
B_v	Rotační konstanta horního elektronového stavu
c	Rychlost světla ve vakuu
C_x	Atomová frakce jakéhokoliv atomu ve vzorku
$E_b(k)$	Vazebná energie hladiny k vztažená k Fermiho hladině vzorku
E_c	Kinetickou energii elektronu
E_n	Excitační energie hladiny n
E_v'	Energie určité vibrační hladiny
g_n	Statistická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu
h	Planckova konstanta
\hat{H}	Hamiltonův operátor
I	Počet fotoelektronů za sekundu ve specifickém píku spektra
$I(J)$	Intenzity jednotlivých rotačních čar
I_{mn}	Intenzita elektronového přechodu
J	Rotační kvantové číslo v horním stavu přechodu
k	Boltzmanova konstanta
λ	Vlnová délka
S	Atomový senzitivní faktor
T	Transmitance
T_R	Rotační teplota
ν_{nm}	Frekvence přechodu
ν	Vibrační číslo
ν'	Vibrační kvantové číslo horního stavu
ν''	Vibrační kvantové číslo dolního stavu
ν_e	Frekvence odpovídající elektronovému přechodu
ν_v	Frekvence odpovídající vibračnímu přechodu
ν_R	Frekvence rotačního přechodu
$\tilde{\nu}$	Vlnočet
Φ	Výstupní práci (energii potřebnou k extrakci elektronu z látky do vakuu)
Φ_s	Kontaktní potenciál pro vzorek