

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky

Nanotechnologie



Diplomová práce

Charakterizace optických tenkých vrstev pomocí

optické emisní spektroskopie

Vypracovala: Bc. Sabina Malecová

Vedoucí práce: Mgr. Radim Čtvrtlík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Radima Čtvrtlíka, Ph.D. a že jsem užíla zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne:

Podpis autora:

Poděkování

Děkuji za podporu projektu IGA_PrF_2020_007 Univerzity Palackého v Olomouci a projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008422 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Dále bych velmi ráda poděkovala vedoucímu práce Mgr. Radimovi Čtvrtlíkovi, Ph.D. za cenné rady, množství věnovaného času, nadstandardní přístup a v neposlední řadě velkou trpělivost během přípravy této diplomové práce.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Sabina Malecová
Název práce:	Charakterizace optických tenkých vrstev pomocí optické emisní spektroskopie
Typ práce:	diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Radim Čtvrtlík, Ph.D.
Školitel specialista:	doc. Mgr. Pavel Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Abstrakt:	<p>Cílem této práce je využití optické emisní spektroskopie v doutnavém výboji k určení prvkového složení primárně tenkých vrstev nebo vícevrstvých systémů. Pomocí této techniky je možné získat hloubkové profily prvkového složení vodivých i nevodivých materiálů. Charakterizovány byly optické multivrstvy, kovové multivrstvy, hybridní anorganické vrstvy a ochranné TiN vrstvy. Pozornost byla zejména věnována nalezení optimalizace parametrů měření a získání ideálních hloubkových profilů daných vrstev.</p>
Klíčová slova:	Optická emisní spektroskopie, plazma, tenké vrstvy, chemické složení, naprašování.
Počet stran:	68
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification

Author's first name and surname: Bc. Sabina Malecová

Title: Characterization of optical thin films by optical emission spectroscopy

Type of thesis: master

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Radim Čtvrtlík, Ph.D.

Consultant: doc. Mgr. Pavel Tuček, Ph.D.

The year of presentation: 2020

Abstract: The aim of this thesis is to use optical emission spectroscopy in glow discharge to determine the elemental composition of primarily thin films or multi-layer systems. By using this technique, it is possible to obtain depth profiles of the elemental composition of conductive and non-conductive materials. Optical multilayers, metal multilayers, hybrid inorganic layers and protective TiN layers were characterized. The effort has been devoted to finding the optimal measurement parameters and obtaining the ideal depth profiles of the layers.

Keywords: Optical emission spectroscopy, plasma, thin films, chemical composition, sputtering.

Number of pages: 68

Number of appendices: 0

Languages: Czech

Obsah

Úvod	8
1 Plazma	10
1.1 Typy plazmatu	11
1.1.1 Nízkoteplotní plazma a doutnavý výboj	12
1.2 Srážkové procesy	14
2 Příprava tenkých vrstev.....	17
2.1 CVD techniky	18
2.2 PVD techniky.....	18
2.2.1 Naprašování.....	19
2.2.2 DC naprašování.....	19
2.2.3 RF naprašování	20
2.2.4 Magnetronové naprašování	21
2.2.5 Reaktivní naprašování.....	22
2.3 PECVD techniky.....	23
3 Základní metody charakterizace chemického složení tenkých vrstev.....	23
3.1 XPS	23
3.2 SIMS	24
3.3 SEM – EDS.....	25
4 Optická emisní spektroskopie doutnavého výboje	25
4.1 Možnosti analýzy	27
4.2 Typické fáze rozprašování vzorku	27
4.2.1 Propláchnutí GD lampy	28
4.2.2 Čištění povrchu vzorku.....	29
4.2.3 Integrovní doba.....	29
4.3 Paměťový efekt.....	30

4.4	Základní procesní parametry.....	30
4.4.1	Napětí.....	30
4.4.2	Proud.....	31
4.4.3	Výkon	32
4.4.4	Tlak pracovního plynu.....	32
4.5	Tvary kráterů	33
4.6	Doporučené parametry pro objemovou analýzu	33
4.7	Doporučené parametry pro hloubkové profilování	34
5	Experimentální analýza prvkového složení.....	35
5.1	Průběh měření.....	38
5.2	Přehledová analýza složení	39
5.3	Pulzní vs. kontinuální režim.....	41
5.4	Efekt základních procesních parametrů	42
5.5	Parametry pulzního režimu	45
5.6	Opakovatelnost měření	49
5.7	Analýza multivrstev.....	50
5.8	Příprava a analýza vrstev TiN	56
5.9	Neobvyklé využití GDOES.....	61
	Závěr.....	65
	Použitá literatura a zdroje	67

Úvod

Tenkové vrstvy se používají již mnoho let a mají všestranné využití, jejich aplikace je možné najít v mnoha různých oblastech, jako jsou elektrotechnický průmysl, strojírenství, energetika, optika atd. Například velmi tvrdé vrstvy TiN_x , $TiAlN_x$ je možné nanášet na řezné nástroje (vrtáky, frézy, pilky), pomocí těchto vrstev je možné například prodloužit jejich životnost. Optické tenké vrstvy se používají také k antireflexnímu pokrytí čoček, na interferenční filtry a tvoří odrazné plochy zrcadel. Tenké vrstvy obecně modifikují povrch směrem k jejich konkrétní aplikaci, ke zvýšení životnosti, užitnosti, snížení hmotnosti apod.

Tenká vrstva je materiál s tloušťkou od jednotek nanometrů až po desítky mikrometrů (v případě povlaků), jenž je typicky uložen na substrátu. K přípravě tenkých vrstev byly postupně vyvinuty technologie, které můžeme rozdělit do tří skupin: na metody PVD (Physical Vapor Deposition), metody CVD (Chemical Vapor Deposition) a metody PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Velmi často se v případě optických prvků používají vícevrstvé systémy, které umožňují definovaným způsobem modifikovat jejich optické vlastnosti. Zajímavým příkladem může být dielektrické zrcadlo, také známé jako Braggovo zrcadlo, které se skládá z několika tenkých vrstev dielektrického materiálu, deponovaného na skleněném substrátu nebo jiném optickém materiálu. Při zvolení vrstev s optimální tloušťkou a druhem materiálu je možné vytvořit optický povlak se specifickou odrazivostí pro různé vlnové délky světla. [1]

Je zřejmé, že jedním ze zásadních aspektů ve vývoji a výzkumu nových materiálů je spolehlivá charakterizace složení, struktury a dalších vlastností. Toto samozřejmě platí také pro tenké vrstvy, kde použitá technologie silně determinuje vlastnosti každého materiálu.

Jednou z velice perspektivních technik hodnocení chemického složení povrchů je optická emisní spektroskopie doutnavého výboje (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), která je využívána pro kvantitativní a kvalitativní prvkovou analýzu hloubkového profilu vodivých, nevodivých a stejně tak i polovodičových materiálů [2]. Jedná se o rychlou a snadno ovladatelnou plazmovou spektroskopickou

techniku, jež umožňuje přímé určení hlavních a dopujících (stopových) prvků, bez potřeby ultra vysokého vakua. Pomocí této techniky mohou být měřeny v podstatě všechny prvky periodické tabulky. GDOES nabízí pro studium objemových materiálů i tenkých vrstev celou řadu výhod, každopádně pro tenké vrstvy se nejedná o triviální záležitost a je zde třeba uvažovat určitá specifika.[3]

Cílem této diplomové práce je experimentální studium využití techniky GDOES pro analýzu složení primárně optických tenkých vrstev a vícevrstevných systémů deponovaných na různých typech substrátů a hledání optimálních procesních parametrů pro získávání hloubkových profilů jejich chemického složení. Pozornost je soustředěna zejména na vliv základních parametrů determinujících proces rozprašování zkoumaných povrchů, které zahrnují kovové tenké vrstvy a různé druhy multivrstev převážně na skleněných substrátech. V neposlední řadě je to také testování možností techniky GDOES pro stanovování tloušťky tenkých vrstev a povlaků.

V práci je představena základní teorie doutnavého výboje, princip a některá specifika procesu rozprašování. Je třeba zdůraznit, že uvedené principy lze využít jak při vytváření tenkých vrstev a povlaků, tak i při jejich charakterizaci. Typickým příkladem může být například analýza složení povrchů pomocí optické emisní spektroskopie doutnavého výboje, nebo také technologické využití magnetronového naprašování. V obou těchto procesech se využívá doutnavý výboj, pro magnetronové naprašování je odprašován výchozí materiál, zatímco v případě GDOES je odprašován zkoumaný povrch.

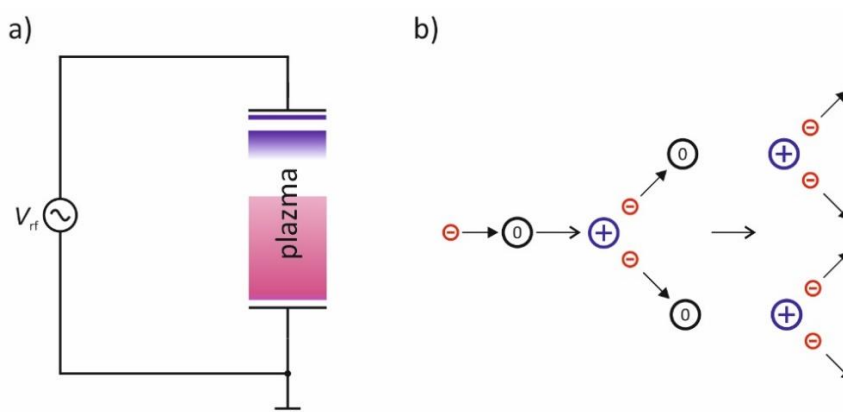
1 Plazma

Plazma je kvazineutrální soubor nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování (schopnost reagovat na vnější magnetické pole jako celek). Vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomárního plynu nebo ionizací atomů a molekul.[4]

Plazma je běžný stav hmoty ve vesmíru, na Zemi se vyskytuje zřídka. S plazmatem je možné se setkat v elektrických výbojích, v polárních zářích, ve hvězdách, ve slunečním větru a v mlhovinách. Díky jeho jedinečným vlastnostem je velmi často s výhodou cíleně používáno při úpravě materiálů, odstraňování materiálu (leptání), pro nanášení tenkých vrstev, povlaků apod.[5]

V plazmatu vykonávají neutrální částice Brownův pohyb, přičemž dochází ke vzájemným srážkám a srážkám s nabitými částicemi. Je-li hustota nabitých částic dostatečně velká ve srovnání s objemem plazmatu, uplatňují se také vzájemné coulombovské interakce. Celkově je plazma elektricky neutrální, což znamená, že obsahuje přibližně stejný počet pozitivně a negativně nabitých částic. Plazma může být buď částečně ionizované (ne všechny atomy jsou ionizovány) nebo úplně ionizované (všechny částice jsou ionizovány, některé i vícenásobně).[4, 5]

Plazmatického stavu plynu lze dosáhnout jednoduše například pomocí doutnavého výboje, který je schematicky znázorněn na obr. 1a. Skládá se ze zdroje napětí, který řídí proud přes nízkotlaký plyn mezi dvěma paralelními elektrodami. Plyn se ionizuje (obr. 1b) a vytvoří plazma, obvykle slabě ionizované (tj. hustota plazmatu je jen malou částí hustoty neutrálního plynu).



Obr. 1: Schematické zobrazení a) jednoduchého výboje a b) ionizace.

Plazma může být obecně charakterizováno hustotou nabitých částic $n_e \approx n_i \approx n / m^3$, kde n_e je počet elektronů, n_i počet iontů a n počet neutrálních částic. Pro výboje je většinou využívána nízkotlaké plazma, které se vyskytuje ve stavu termodynamické rovnováhy: $T_e \gg T_i$, kde T_e je teplota elektronů a T_i teplota iontů.[6]

Příkladem plazmatu v tepelné rovnováze $T_e = T_i = T$ mohou být hvězdy. Při dostatečně vysoké teplotě se molekuly plynu rozkládají za vzniku atomů, které se volně pohybují v náhodných směrech, s občasnými srážkami. Pokud se teplota bude dále zvyšovat, atomy se rozloží na volně se pohybující nabitě částice (elektrony a pozitivní ionty) a dochází ke vzniku plazmatu. Teploty potřebné k vytvoření plazmatu z čisté látky v tepelné rovnováze se pohybují v rozmezí od 4000 K pro prvky se snadnou ionizací, jako je např. cesium, až po 20 000 K pro těžko ionizovatelné prvky, jako je helium. [6]

Jednou ze základních charakteristik plazmatu je stupeň ionizace plazmy, který je definován jako:

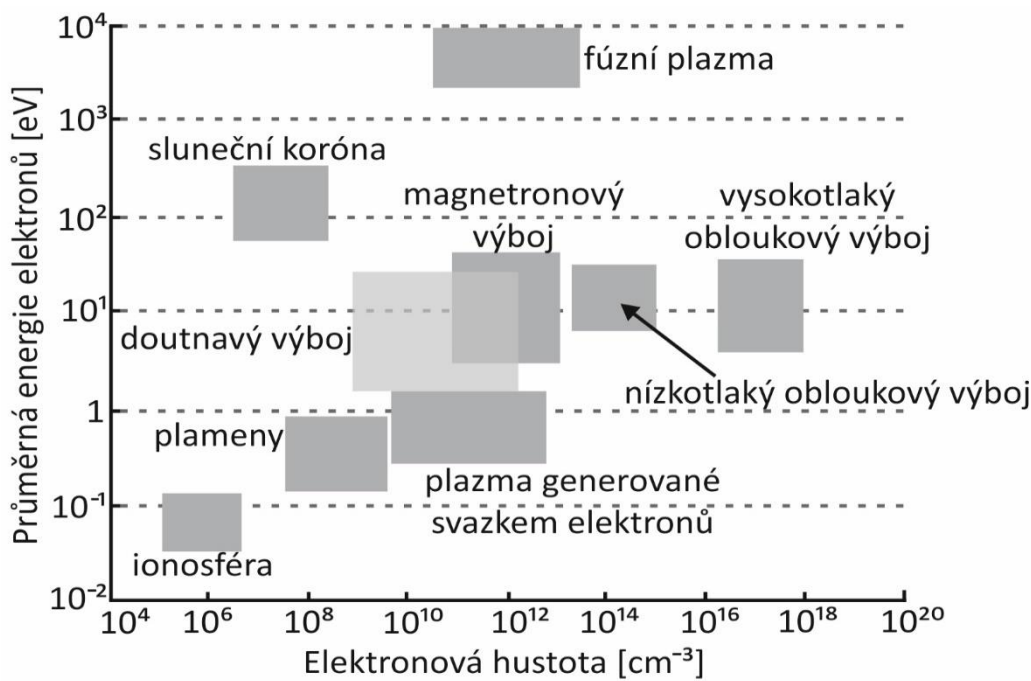
$$\chi_{iz} = \frac{n_i}{n_g + n_i}, \quad (1)$$

kde n_g je počet částic neutrálního plynu, n_i je počet iontů. Pokud se χ_{iz} blíží k 1, jedná se o plně ionizované plazma, pro $\chi_{iz} \ll 1$ se jedná o slabě ionizované plazma. To znamená, že nízkotlaké plazma se vyznačuje nízkým stupněm ionizace, zatímco vysokotlaké vysokým. [6]

1.1 Typy plazmatu

Plazma je možné rozdělit podle teploty na dva druhy: vysokoteplotní a nízkoteplotní. Ve vysokoteplotním plazmatu je střední energie nabitých částic větší než 100 eV, tato energie přibližně odpovídá teplotě 10^6 K. Vysokoteplotní plazma můžeme najít ve hvězdách nebo se využívá pro experimenty s řízenou termonukleární syntézou. Nízkoteplotní plazma má využití např. v zářivkách nebo při výbojích. Na obr. 2 jsou ukázány různé typy plazmatu v závislosti na počtu nabitých částic a teplotě elektronů. Různé druhy plazmatu mohou existovat na obrovské škále elektronových hustot a teplot.

Nízkotlaké výboje ($p = 0,1 - 150 \text{ Pa}$) jsou charakterizovány $T_e = 1-10 \text{ V}$, $T_i \ll T_e$ a $n \approx 10^8-10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Vysokotlaké výboje jsou charakterizovány $T_e = 0,1-2 \text{ V}$ a $n \approx 10^{14}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a lehké a těžké částice jsou téměř v tepelné rovnováze ($T_i \approx T_e$), provozní tlaky jsou obvykle blízké atmosférickému tlaku.[6]



Obr. 2: Typy plazmatu v závislosti na elektronové hustotě a průměrné energii elektronů (převzato a upraveno z[5]).

1.1.1 Nízkoteplotní plazma a doutnavý výboj

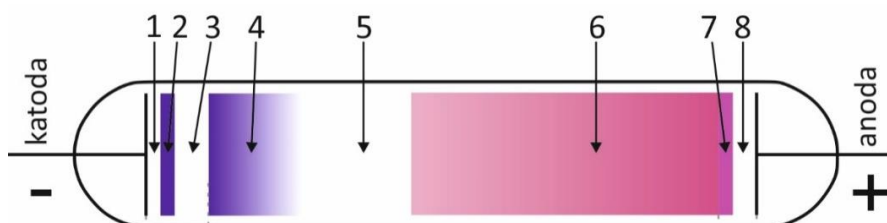
Nízkoteplotní plazma lze definovat pomocí teploty elektronů 23000 K, iontů 290 K a neutrálů 460 K. Tyto teploty T lze také vypočítat v závislosti na energii využitím vztahu: $T \approx \frac{E_{kin}}{k}$, kde E_{kin} je kinetická energie a k je Boltzmanova konstanta.[4]

Typickým příkladem nízkoteplotního a nerovnovážného plazmatu je doutnavý výboj, který se využívá např.: v osvětlovací technice, k analýze materiálů, k povrchové úpravě materiálů, jako prostředek pro depozici tenkých vrstev, k úpravě znečištěných plynů atd.

Při vytváření doutnavého výboje musí nejdříve dojít k lavinové ionizaci, během které bude v elektrickém poli urychlen elektron nacházející se mezi katodou a anodou, přičemž bude narážet do okolních částic pracovního plynu, typicky Ar, a ionizovat je. Při ionizaci vzniká nový volný elektron a kladný iont. Volné elektrony budou

přitahovány k anodě a během této cesty budou ionizovat další neutrální částice, čímž vzniká elektronová lavina, viz obr. 1b. Kladné ionty budou naopak přitahovány ke katodě. Pro udržení výboje je nutné, aby ionty narážející do katody měly dostatečnou energii k sekundární emisi elektronů z katody.[4]

Ve chvíli, kdy je splněna podmínka samostatného výboje, začne plyn zářit, napětí poklesne a proud prudce vzroste. Toto je oblast normálního doutnavého výboje. Zpočátku je iontové bombardování katody nerovnoměrné, soustřeďuje se u hran a rohů a na nerovnostech povrchu. Se zvyšováním napětí roste dále proud a bombardování se rozšíří rovnoměrně po celém povrchu a proudová hustota bude téměř konstantní. Toto je režim abnormálního doutnavého výboje, ve kterém probíhají plazmatické technologické procesy.[4]



Obr. 3: Zobrazení charakteristických oblastí doutnavého výboje: 1=Astonův tmavý prostor, 2=katodová záře, 3=katodový tmavý prostor (Crooksovův prostor), 4=oblast negativního záření, 5=Faradayův tmavý prostor, 6=kladný sloupec, 7= anodová záře, 8= anodový tmavý prostor (převzato a upraveno z [4]).

Pro vytvoření samotného doutnavého výboje je také důležité dosáhnout zápalného napětí, které závisí na použitém plynu a jeho tlaku. Při dosažení tohoto napětí se bude v blízkosti anody objevovat slabé světélkování, protože se lavina elektronů šíří od katody k anodě. Kolem anody se bude nacházet největší počet srážek elektronů s atomy plynu. Tyto částice budou excitovány a při zpětné de-exitaci vyzáří fotony charakteristického záření. Při dalším zvyšování napětí bude narůstat počet i energie volných elektronů a světélkování se rozšíří až ke katodě. Pokud by bylo napětí dále zvyšováno, dojde mezi elektrodami k vytvoření prostorových nábojů a formaci charakteristických oblastí doutnavého výboje, kterými jsou: katodová vrstva (obr. 3 oblasti 1 až 5), kladný sloupec (obr. 3 oblast 6) a anodová vrstva (obr. 3 oblasti 7 a 8). Anodová i katodová vrstva jsou podél trubice dále rozděleny na posloupnost tmavých a zářících oblastí s různou intenzitou. Tyto oblasti jsou dobře rozlišitelné zejména za

malých tlaků, jelikož rozměr oblastí je obvykle úměrný střední volné dráze elektronů, která je dále nepřímo úměrná tlaku plynu.[4]

Dopad kladných iontů na katodu a emise sekundárních elektronů jsou důležité pro udržení doutnavého výboje. Za katodou se nachází Astonův temný prostor (obr. 3 oblast 1), v této oblasti mají emitované elektrony nízkou energii pro excitaci částic plynu, proto tento prostor nezáří. Za touto vrstvou se nachází tenká vrstva katodového doutnavého světla (obr. 3 oblast 2), zde dochází k excitaci částic plynu elektrony. Elektrony jsou postupně přitahovány k anodě a získávají dostatečnou energii i k ionizacím a vzniku volných elektronů za použití mechanismu Townsendových lavin, které začnou převažovat na úkor excitací, až ionizace převládne a intenzita vyzařování klesá. Dále následuje katodový temný prostor (tzv. Crookesův prostor), viz obr. 3 oblast 3. Kladné ionty a záporné elektrony vygenerované na konci katodového temného prostoru vytvoří lokální elektrické pole opačného směru, než je elektrické pole vnější. To způsobí další pokles elektrického pole. V této oblasti elektrony opět nemají dostatečnou energii k ionizaci a začne přibývat excitací a dojde k vytvoření katodového doutnavého světla (obr. 3 oblast 4). Postupně se ale kvůli excitacím a ionizacím snižuje kinetická energie elektronů. Intenzita záření v této oblasti klesá a katodové doutnavé světlo přechází do Faradayova temného prostoru (obr. 3 oblast 5).[4]

Tento popis definuje oblast (obr. 3 oblast 1-5) s názvem katodová vrstva, která je stěžejní oblastí pro rozprašovací procesy. V případech, kdy je doutnavého výboje využito pro technologické účely, např. při magnetronovém naprašování je substrát typicky umístěn uvnitř negativní záře před temným Faradayovým prostorem, který se spolu s pozitivním sloupcem normálně neobjeví.[4],[7]

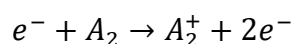
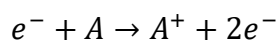
1.2 Srážkové procesy

Pro vlastnosti doutnavého výboje jsou rozhodující srážky mezi elektrony a ostatními částicemi v plazmatu. Může docházet k elastickým i neelastickým srážkám. Během elastické srážky dochází pouze k výměně kinetické energie translačního pohybu částic a nedochází k excitaci nebo ionizaci. Při neelastické srážce je část kinetické energie přeměněna na potenciální energii dané částice. V závislosti na konkrétních

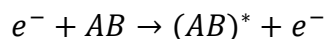
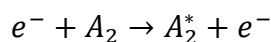
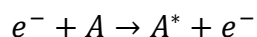
podmínkách může při nepružné srážce dojít k excitaci, ionizaci nebo disociaci neutrálního atomu nebo molekuly. Při excitaci se část kinetické energie kolidujícího elektronu odevzdá elektronu neutrální částice, který tím vystoupí na vyšší energetickou hladinu, přičemž nedojde k jeho odtržení. Při ionizaci neutrální částice naopak dochází k vytržení a uvolnění elektronu, což má prakticky za následek vznik nového páru elektron – kladný iont. Níže popsané reakce mohou být zkoumány hmotnostní a/nebo světelnou spektroskopií.[4]

Během neelastických srážek elektronu e^- a atomu A (B) může docházet k následujícím několika procesům:

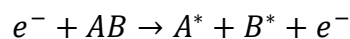
1. Ionizace:



2. Excitace:



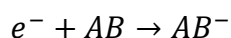
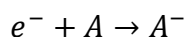
3. Disociace:



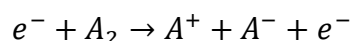
4. Disociativní ionizace:



5. Záchyt elektronu:

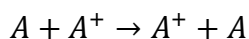


6. Disociativní záchyt elektronu:

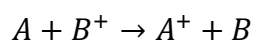


Dále také může docházet k atomárním a molekulárním srážkám mezi atomy A, B metastabilních částic A^* a iontů A^+ , B^+

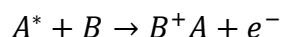
1. Symetrický přenos náboje:



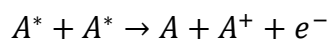
2. Asymetrický přenos náboje:



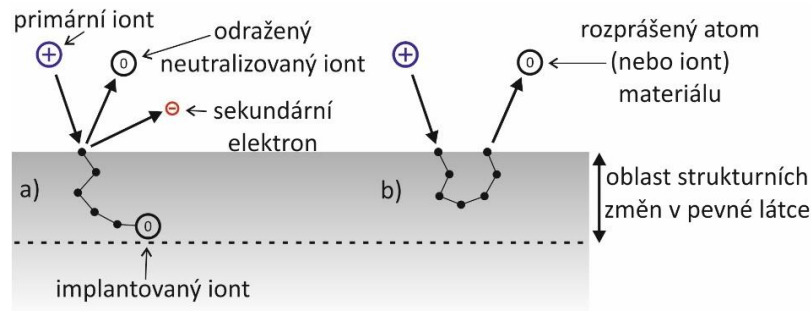
3. Srážka metastabilní částice a neutrálu:



4. Ionizace při srážce dvou metastabilních částic:



Kromě samotných srážek v plynné fázi může docházet při doutnavém výboji také k rozprašovacímu procesu, kdy mezi sebou interagují částice obsažené v plazmatu a atomy na povrchu látky. Tyto interakce převážně závisí na typu částic, jejich energii (zejména elektronů a iontů) a atomech na povrchu. Když se energetické ionty střetnou s atomy terče, dojde u nich ke změně hybnosti, a tedy k přenosu momentu hybnosti. Tyto ionty mohou v terči vytvořit kolizní kaskády. Pokud kolizní kaskáda dosáhne povrchu odprašovaného materiálu a její zbývající energie je větší než vazebná energie, atom bude vyražen. Na tomto principu jsou založeny různé modifikace technologie naprašování, stejně tak jako analytické metody GDOES, sloužící pro určení chemického složení, případně iontové leptání suchou cestou. Základním principem tohoto procesu je odprašování atomů, které je definováno pomocí parametru nazývaného rozprašovací výtěžek, který říká, jaký je počet vyražených atomů nebo molekul na jeden dopadený iont. Na následujícím obr. 4 je zobrazeno schéma interakce iontů s povrchem pevné látky.[4]



Obr. 4: Hlavní procesy probíhající během analýzy v doutnavém výboji.

Při interakci iontů s povrchem pevné látky může docházet ke dvěma základním procesům, kterými jsou: kaskádní proces bez uvolnění atomu z materiálu zobrazen na obr. 4a), kdy se energie iontů přemění na teplo, a kaskádní proces s uvolněním atomu zobrazen na obr. 4b), ke kterému dochází asi jenom v 1 % případů z celkového počtu dopadajících iontů. Dále mohou být ionty odraženy a neutralizovány, tyto ionty se využívají při analýze povrchů.[4]

2 Příprava tenkých vrstev

Pro přípravu tenkých vrstev se používá velké množství různých metod. Výběr metody pro přípravu tenkých vrstev je závislý převážně na tom, jaké jsou požadavky na deponovaný materiál. Tyto metody lze rozdělit do tří základních skupin:

1. Metody chemické (značíme CVD – Chemical Vapor Deposition),
2. Metody fyzikální (značíme PVD – Physical Vapor Deposition),
3. Metody fyzikálně chemické (značíme PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Metody těchto tří skupin mají různé modifikace, pomocí kterých je možné připravovat vrstvy s různými vlastnostmi na substrátech s různou geometrií. Rozdílem mezi PVD a CVD metodami je použití pevného nebo roztaveného zdroje v případě PVD, na rozdíl od obecně plynných prekurzorů v CVD. Hlavní charakteristikou PVD metod je využívání fyzikálních mechanismů (odpařování nebo kolizní dopad (přenos momentu hybnosti)), kterými atomy zdroje vstupují do plynné fáze, a obecná absence chemických reakcí v plynné fázi a na povrchu substrátu. Dále je pro ně typické prostředí se sníženým tlakem, kterým jsou plynné částice transportovány (výjimkou mohou být reaktivní procesy PVD). [4, 8]

2.1 CVD techniky

Chemická depozice z par (CVD) je základem řady procesů, při nichž je pevný materiál deponován z páry chemickou reakcí, ke které dochází na zahřátém povrchu substrátu nebo v jeho blízkosti. Výsledný pevný materiál je ve formě tenkého filmu, prášku nebo monokrystalu.

Změnou experimentálních podmínek, včetně materiálu substrátu, teploty substrátu a složení reakční plynné směsi, celkových toků plynů je možné připravovat materiály s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

Výhodou CVD techniky je schopnost lokalizovaného nebo selektivního ukládání na vzorovaných substrátech a vytváření i vrstev s větší tloušťkou. Nevýhodou by mohla být potřeba vyšší teploty během procesu.

CVD a související procesy se používají v mnoha aplikacích pro vytváření tenkých filmů, např. pro dielektrické a pasivační vrstvy, oxidační bariéry, antikorozi povlaky, tepelně odolné povlaky a epitaxní vrstvy pro mikroelektroniku. Dalšími aplikacemi CVD jsou příprava vysokoteplotních materiálů (wolfram, keramika atd.) a výroba solárních článků, vysokoteplotních vláknitých kompozitů a částic dobře definované velikosti.[4, 8]

2.2 PVD techniky

Fyzikální depozice z plynné fáze zahrnuje různé metody vakuové depozice, které lze použít k přípravě tenkých filmů a povlaků. Fyzikální depozice z par je charakterizována procesem, ve kterém materiál přechází z kondenzované fáze do plynné fáze a poté zpět do kondenzované fáze na tenkém filmu.

Obecně lze tento proces rozdělit do dvou hlavních skupin: napařování a napařování. Obě metody byly dále rozvinuty do celé řady specifických technik, podrobněji např. [4, 9].

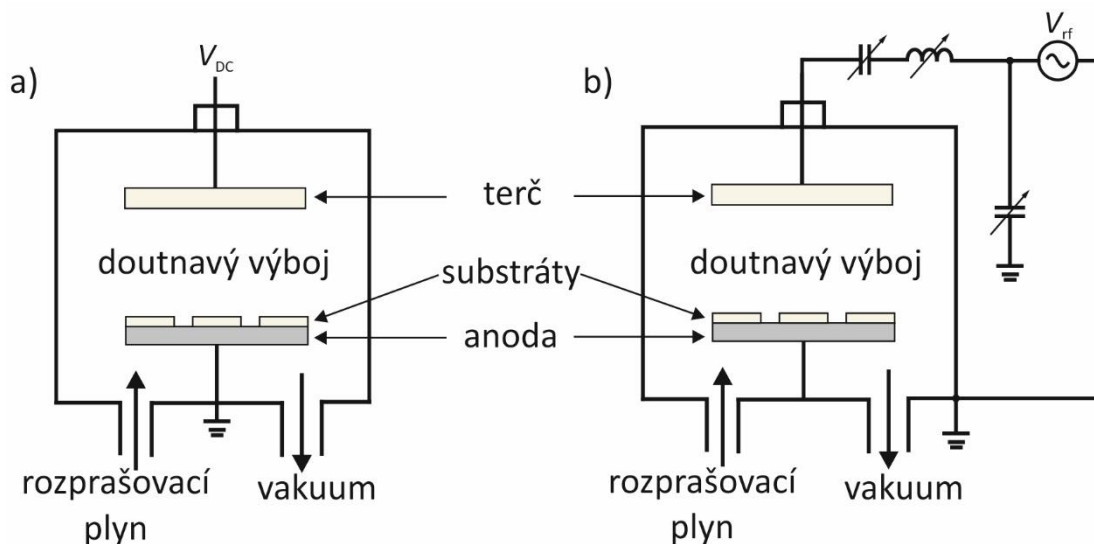
2.2.1 Naprašování

Naprašovací procesy lze principiálně rozdělit do čtyř hlavních kategorií: DC, RF, reaktivní a magnetronové, přičemž v praxi téměř vždy dochází k jejich kombinaci. Magnetronové naprašování může probíhat s DC nebo RF zdrojem, stejně jako reaktivní varianty. Hlavní motivací pro kombinování těchto technik je možnost zvýšení účinnosti těchto procesů.[4]

Naprašování většinou probíhá za nízkých tlaků (typicky v rozsahu 10^{-1} - 10^{-2} Pa) v inertní atmosféře, kdy mezi katodou a anodou dochází k plazmovému výboji. Katoda, která je tvořena terčem z výchozího materiálu (čistý kov, polovodič, slitina apod.) je bombardována kladnými ionty inertního plynu (nejčastěji Ar^+). Tímto jsou z terče vyráženy atomy převedeny do plynné fáze, které následně dopadají na substrát. Kromě atomů deponovaného materiálu jsou z terče vyráženy také sekundární elektrony, které ionizují plyn v blízkosti katody a pomáhají tím udržovat plazmový výboj. Na terč, jenž je zapojen jako katoda může být přiváděno stejnosměrné (DC) nebo vysokofrekvenční elektrické napětí (RF). V blízkosti terče je umístěna anoda, která udržuje plazmový výboj ve vhodné pozici vůči terči a tím usměrňuje odprašování materiálu směrem k substrátu. [4, 10]

2.2.2 DC naprašování

Pro DC naprašování se používá stejnosměrné napětí a může probíhat za nízkých i vysokých tlaků. Při nízkých tlacích je typické, že je zde široká oblast katodového spádu a ionty jsou produkovány daleko od terče, což zvyšuje pravděpodobnost ztracení iontu na stěně komory. Z důvodu nízkého tlaku (nízkého počtu molekul pracovního plynu) je zde také dlouhá střední volná dráha elektronu. Pro DC naprašování nemohou být většinou použity tlaky nižší než 1 Pa. Během naprašování při vysokých tlacích se rozprašované atomy častěji sráží s plynem, rozptylují se a nejsou efektivně deponovány. Na obr. 5 je zobrazeno základní schéma pro DC (obr. 5a) a RF (obr. 5b) rozprašovací procesy.[4]



Obr. 5: Schéma pro DC a RF rozprašovací procesy.

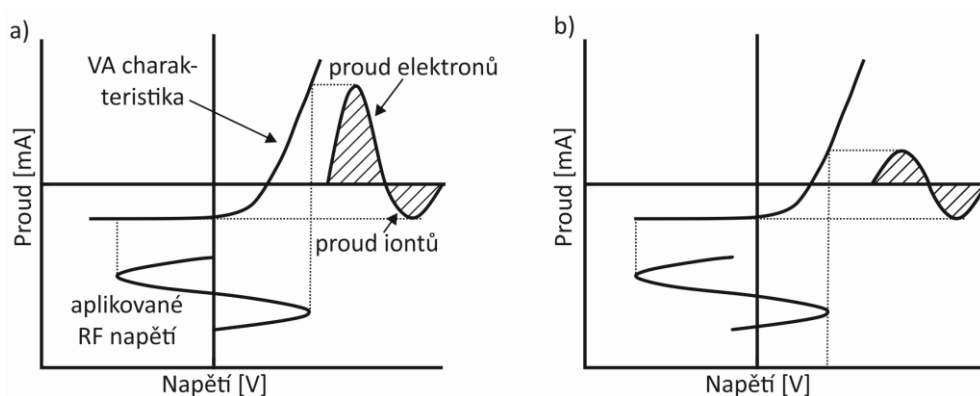
2.2.3 RF naprašování

Oproti výše zmíněnému DC naprašování využívá RF naprašování radiofrekvenční zdroj. Zásadní výhodou však je možnost naprašovat i dielektrické materiály. Další výhodou RF oproti DC je také, že při stejném příkonu zdroje se udrží za nižších tlaků a má vyšší ionizační účinnost. S rostoucí frekvencí zdroje klesá minimální tlak a impedance. [5]

RF zdroje je možné rozdělit na vysoko (nad 1MHz) a nízko frekvenční (pod 1 MHz). Při použití frekvence pod 1MHz budou těžké ionty i lehké elektrony dostatečně pohyblivé a v každé půlperiodě vznikne kompletní výboj a elektrody se budou chovat střídavě jako katoda a anoda. Z tohoto důvodu se budou obě rozprašovat. Pro frekvence nad 1 MHz získají elektrony nacházející se v oblasti negativní záře dostatek energie, čímž mohou ionizovat plyn a tím snižují potřebu sekundárních elektronů vyzářených z katody, které udržují výboj při použití DC zdroje.[4]

Důležitou součástí RF zdroje je tzv. self bias, někdy též označovaný jako záporné předpětí. Jedná se o vlastní nabíjení elektrody, které je způsobeno nelineární VA charakteristikou plazmatu, viz obr. 6. Příčinou vzniku nelinearity jsou rozdíly v pohyblivosti elektronů a kladných iontů. Standardně se využívá RF zdroj, který je buď přímo připojen k elektrodě, která je nevodivá a bude tvořit kondenzátor nebo pokud je elektroda vodivá, potom je možné zdroj připojit pomocí vazebního kondenzátoru. Po připojení RF napětí k elektrodě umístěné v plazmatu začne nejprve v kladné

půlperiodě vznikat velký elektronový proud a elektroda se nabije záporně. V následující záporné půlperiodě poteče mezi elektrodami malý iontový proud, který nestačí odvést záporný náboj elektrody. S každou periodou se bude elektroda nabíjet víc záporně, přičemž bude odpuzovat elektrony a přitahovat kladné ionty a bude se měnit poměr I_{el}/I_{ion} . Nabíjení se zastaví až ve chvíli, kdy se nastaví rovnováha mezi přitékajícím záporným nábojem v kladné půlperiodě a kladným nábojem v záporné půlperiodě. Schematický princip vytváření záporného předpětí je uveden na obr. 6. [4]

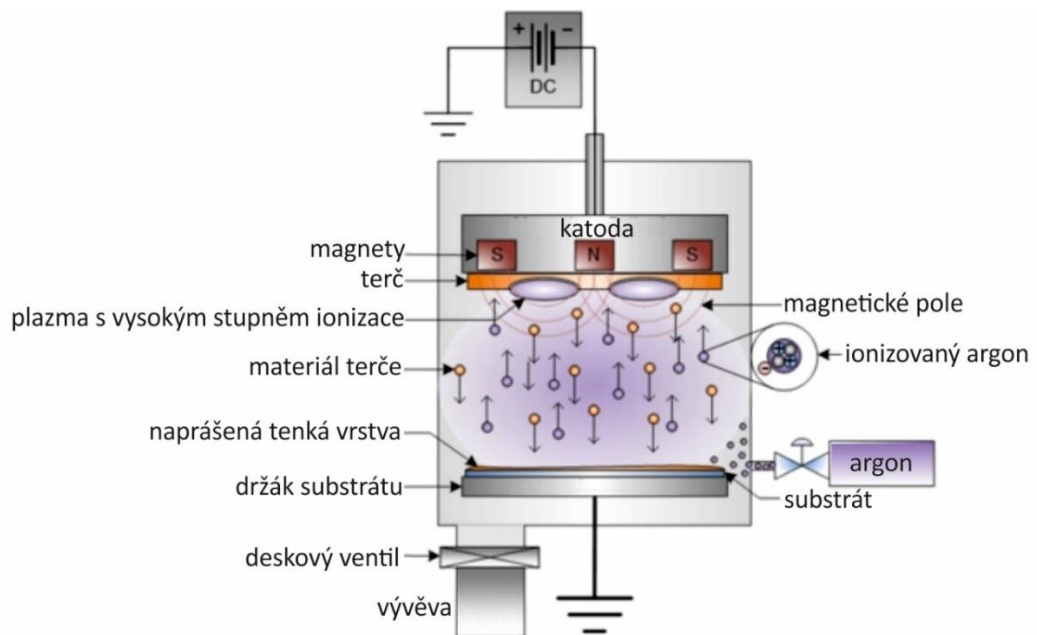


Obr. 6: Nelinearita VA charakteristiky plazmatu (převzato a upraveno z [4]).

2.2.4 Magnetronové naprašování

Pro magnetronové naprašování může být použit jak DC, tak RF zdroj (schéma pro magnetronové naprašování s DC zdrojem je zobrazeno na obr. 7 a jedná se o zdokonalenou technologii klasického naprašování, která využívá magnetické pole definovaného tvaru vytvořené elektromagnetem nebo permanentními magnety. Zatímco konvenční diodové naprašování je vhodné pro extrémně tenké vrstvy, pro vrstvy o tloušťkách v desítkách až stovkách nanometrů je vhodnější magnetronové naprašování. Při naprašování za nízkých tlaků je také možné zvýšit hustotu plazmatu a rychlost naprašování právě pomocí zavedení magnetického pole.

Interakce mezi magnetickým polem a elektrickým polem způsobuje zakřivení dráhy elektronů v blízkosti povrchu terče, čímž se zvyšuje pravděpodobnost, že elektrony zasáhnou atomy Ar a vytvoří ionty Ar^+ . Generované ionty vyrazí z povrchu terče atomy, které následně kondenzují na substrátu. Pomocí magnetronové naprašování lze připravit velké množství tenkých vrstev při relativně vysoké čistotě a nízkých nákladech.[11]



Obr. 7: Schéma magnetronového naprašování s DC zdrojem (převzato a upraveno z [11]).

2.2.5 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování se často využívá v kombinaci s magnetronovým naprašováním. Depozice probíhá podobně jako za běžných podmínek, ale kromě inertního pracovního plynu (nejčastěji argonu) se zde přidává také reaktivní plyn a vytváří se směs plynů. Řízením relativního množství inertních a reaktivních plynů je možné dosáhnout kontroly složení výsledného filmu. Reaktivním naprašováním lze připravovat především: oxidy, nitridy, karbidy a sulfidy. Výslednou vrstvou může být např. tuhý roztok kovu terče dopovaný reaktivním prvkem, sloučenina, popřípadě směs těchto dvou. Cílem procesu reaktivního rozprašování je vytvoření tenkých filmů s přesně řízenou stechiometrií a strukturou.[4, 12] Během depozice může také docházet ke kontaminaci terče nevodivou sloučeninou reaktivního plynu s atomy terče, což může vést až k zániku výboje (otrávení terče), tj. k nežádoucímu ukončení technologického procesu. Z tohoto důvodu je také nutné před každou depozicí očistit terč od výše zmíněné kontaminační vrstvy. Podrobněji se problematikou zabývá [4, 5, 8].

2.3 PECVD techniky

Plazmatické nanášení rozkladem par (angl. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD) je proces sloužící k nanesení tenkých filmů různých látek v původně plynném stavu (páry) na substrát. Plazmatu se využívá proto, aby bylo možné snížit teplotu, při níž dochází k chemické reakci. Proto se PECVD techniky obecně vyznačují nižšími depozičními teplotami ve srovnání s klasickými CVD. Plazma vzniká buď působením střídavého napětí při určitých frekvencích, nebo účinkem stejnosměrného napětí mezi dvěma elektrodami v prostoru, který vyplňují reagující plyny. [8]

3 Základní metody charakterizace chemického složení tenkých vrstev

Pro tenké vrstvy a povlaky je důležitá charakterizace složení, s ohledem na jejich vlastnosti a použití. Je třeba si uvědomit, že výše zmíněné techniky přípravy tenkých vrstev umožňují připravovat materiály, které jsou klasickými technologiemi objemových materiálů (klasická metalurgie) nedosažitelné. Je to právě specifická termodynamická povaha procesů, která umožňuje vytvářet vrstvy s unikátními strukturami a chemickým složením. Proto je nezbytné pro výzkum tenkých vrstev používat k tomu určené techniky. V následujících podkapitolách budou uvedeny základní techniky, pomocí kterých je možné provést prvkovou charakterizaci daného vzorku.

3.1 XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy) je povrchově citlivá kvantitativní spektroskopická technika založená na fotoelektrickém jevu, která dokáže identifikovat prvky, jež existují v materiálu (prvkové složení) nebo pokrývají jeho povrch, včetně jejich chemického stavu a celkové elektronové struktury a hustoty elektronových stavů v materiálu. XPS patří do skupiny fotoemisíčních spektroskopií, ve kterých jsou spektra elektronové populace získána ozařováním materiálu paprskem rentgenového záření. [13]

Vlastnosti materiálu jsou odvozeny z měření kinetické energie a počtu vyražených elektronů. XPS vyžaduje podmínky vysokého vakua (tlak zbytkového plynu $p \sim 10^{-6}$ Pa) nebo ultra vysokého vakua ($p < 10^{-7}$ Pa). Tuto techniku lze použít pro měření prvkové složení povrchu nebo pokud je spárováno s odprašováním pomocí Ar iontů pro hloubkové profilování. Často se používá ke studiu chemických procesů v materiálech po ozáření, teplotním žhání, vystavení reaktivnímu plynu nebo roztoku, případně po implantaci iontů. [14]

3.2 SIMS

Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS-secondary ion mass spectroscopy) je technika používaná k analýze složení pevných povrchů a tenkých filmů. Pokud je pevný vzorek rozprašován primárními ionty, částice, které jsou emitovány (vyraženy) z terče, jsou následně ionizovány. Sekundární iontová hmotnostní spektrometrie spočívá v analýze právě těchto sekundárních iontů pomocí hmotnostního spektrometru. [15]

Emise sekundárních iontů z pevného povrchu poskytuje informace o prvkovém, izotopickém a molekulárním složení jeho nejvyšších atomových vrstev, tj jen několika málo povrchových atomárních vrstev. Výtěžky sekundárních iontů se budou velmi lišit v závislosti na chemickém prostředí a podmínkách rozprašování (ion, energie, úhel).

Kvůli velké variabilitě v ionizačních pravděpodobnostech mezi různými materiály je SIMS obecně považována za kvalitativní techniku, kvantifikace je možná pouze s použitím standardů. SIMS je nejcitlivější technikou povrchové analýzy s mezemi detekce prvků v rozmezí od částice na milion do částice na miliardu. SIMS vyžaduje vysoké vakuum s tlaky pod 10^{-4} Pa. To je nutné k zajištění toho, aby sekundární ionty při cestě k detektoru nekolidovaly s ostatními částicemi ve vakuové komoře přístroje.

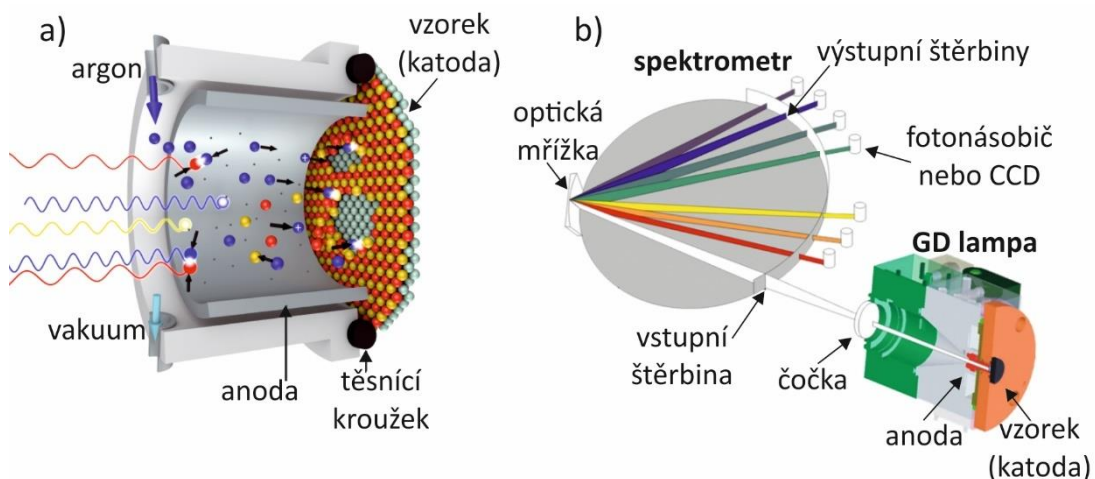
3.3 SEM – EDS

Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS-Energy Dispersive Spectroscopy) je analytická technika používaná pro prvkovou analýzu vzorku. Technika je z velké části založena na základním principu, který říká, že každý prvek má jedinečnou atomovou strukturu umožňující jedinečnou sadu píků na jeho elektromagnetickém emisním spektru.

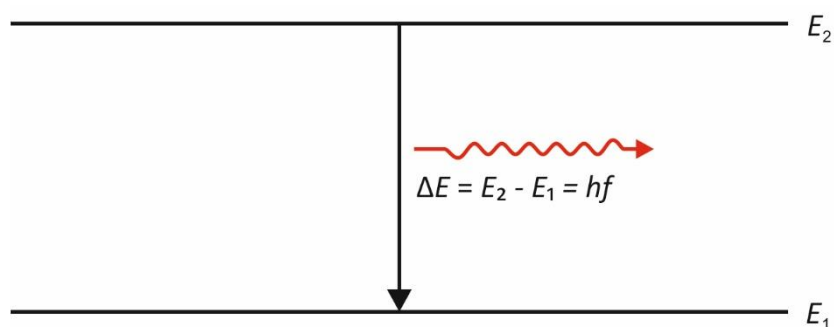
Pro stimulaci emise charakteristického záření ze vzorku je zaostřen svazek elektronů do studovaného vzorku. Dopadající svazek excituje elektron z nižší energetické hladiny na vyšší hladinu. Následně elektron z vyšší hladiny při přechodu na nižší vyzáří energii rovnou rozdílu energetických hladin. Energie X-Ray záření emitované ze vzorku lze měřit pomocí energeticky disperzního spektrometru. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) umožňuje cílenou analýzu povrchů vzorků, zkoumání poruch, reverzní inženýrství a identifikaci kontaminantů.[16]

4 Optická emisní spektroskopie doutnavého výboje

Optická spektroskopie s doutnavým výbojem GDOES, která se využívá pro prvkovou analýzu objemových materiálů a tenkých vrstev, kombinuje plazmový zdroj (obecně GD lampa) a optický spektrometr. Vzorek je spojen s katodou a odděluje vnitřní prostor GD lampy od atmosféry. Po připojení vnějšího DC nebo RF napětí se pracovní plyn začne ionizovat (Ar je nejvíce běžně používaný plazmový plyn), a vytvoří se elektrony a kladně nabitě ionty. Kationty Ar^+ jsou urychlovány směrem ke vzorku a bombardují jeho povrch, přičemž dochází k odprašování jeho atomů, které se pohybují pryč od povrchu, kde se srážejí s atomy argonového plynu a velmi rychle zpomalují. Výše popsaný proces analýzy je zobrazen na obr. 8a. Některé atomy jsou ionizovány a přispívají k dalšímu odprašování vzorku. Na okraji katodového temného prostoru a negativní záře je spousta elektronů s dostatečnou energií (větší než asi 4 eV) k vyvolání excitace. Při de-excitaci rozprášených atomů vzorku jsou emitovány fotony s charakteristickou vlnovou délkou λ , frekvencí f přenášející energii hf zobrazeno na obr. 9. Tyto fotony jsou detekovány optickým spektrometrem a nesou informaci o prvkovém složení materiálu, viz. obr. 8b. [17]



Obr. 8: a) Princip fungování GDOES a b) detekce charakteristického záření pro GDOES (převzato a upraveno z [18]).



Obr. 9: Závislost frekvence na energii.

Výše zmíněný proces je charakteristický pro optickou emisní spektroskopii, která je založena na tom, že každý atom je charakterizován atomovým emisním spektrem. To je tvořeno diskretními spektrálními čarami a počet emitovaných fotonů je úměrný počtu atomů prvku. Důležitou součástí emisních spektroskopů je monochromátor, který záření rozdělí podle vlnových délek, a detektor, kterým je změřena intenzita dopadajícího záření, viz obr. 8b.[3]

Zásadní pro metodu GDOES je fakt, že vzorek je nepřetržitě odprašován a zachycené záření odráží časový vývoj odprašovaných částic. Příмым výsledkem analýzy GDOES je tedy profil relativní hloubky ukazující intenzitu světla jako funkci rozprašovacího času. Vytvořením sady kalibračních křivek, které zahrnují korekce rychlosti odprašování, je možné převést intenzity světla na koncentrace a dobu odprašování na hloubku.

4.1 Možnosti analýzy

Pomocí GDOES lze měřit jak povrchy objemových materiálů, tak i tenké vrstvy na substrátech. Každé z těchto měření GDOES analýzy můžeme rozdělit na dva základní druhy: povrchovou, která je vhodná pro vrstevnaté struktury, a objemovou. Z důvodu zaměření práce na vrstevnaté struktury a tenké vrstvy bude objemová analýza zmíněna jen okrajově.

Objemová analýza je vhodná pro charakterizaci materiálů, u kterých se koncentrace prvků s hloubkou příliš nemění. Výhoda doutnavého výboje vybuzeného RF zdrojem je v tom, že oproti jiným metodám můžeme měřit i nevodivé materiály. Po vyhodnocení analýzy získáme procentuální zastoupení zvolených prvků v materiálu.

Kvalitativní hloubkový profil se využívá především pro zkoumání povrchové vrstvy vzorku (popř. multivrstvy). Nedochozí zde k odstranění kontaminací z důvodu rizika odprášení části měřené vrstvy. Ve výsledcích je nutné tuto kontaminovanou vrstvu zohlednit.

Pro GDOES jsou obvyklými rozprašovacími rychlostmi 50–100 nm/s, to znamená, že trvá pouze asi 30 ms, než jsou odprášeny první 2 nm a asi 0,15 s pro prvních 10 nm. Pokud chceme ale zkoumat tenké vrstvy (popř. multivrstvy), je lepší analyzovat tuto oblast pomaleji, a tím zpřesnit informaci o chemickém složení a hloubce. Pokud nezměníme nic dalšího kromě rozprašovací rychlosti (např. snížením průměrného výkonu), pak se celkové množství informace nezmění. Měřené intenzity jsou úměrné počtu rozprašovaných atomů, takže se jednoduše mění, jak rychle tyto atomy opouštějí povrch, ale celková měřená intenzita zůstane stejná. [17]

4.2 Typické fáze rozprašování vzorku

Měření pomocí GDOES může být jak kvalitativní, tak kvantitativní, a to v závislosti na použitém režimu analýzy. Základní informace získaná ze spektrometru je kvalitativní, nicméně ze znalostí dalších parametrů (např. odprašovací rychlost, hustota jednotlivých vrstev) nebo předem nadefinovaného referenčního standardu pro dané prvky obsažené ve vzorku lze tuto informaci kvantifikovat a určovat tak zastoupení jednotlivých chemických prvků.[17]

GDOES je principiálně velmi jednoduchá metoda, avšak kvalita informace získaná při analýze je silně závislá na správném nastavení experimentálních podmínek a pochopení jednotlivých dílčích fází analýzy. Optimalizace zdrojových a analytických parametrů je důležitou součástí přesné analýzy GDOES. Velmi často musí být dosaženo kompromisu mezi kvalitou analýzy a časem (náklady) analýzy.

GDOES analýza se obvykle provádí ve třech krocích:

- Propláchnutí GD lampy, viz obr. 8b
- Čištění povrchu vzorku
- Integrace výsledků

Pro povrchovou analýzu vrstev je čištění povrchu vzorku ze zřejmých důvodů obvykle vynecháno.[17]

4.2.1 Propláchnutí GD lampy

Pokaždé, když je vzorek odebrán z anody, je GD lampa vystavena okolní atmosféře, tj. přístupu vzduchu. Vypouštěcí anodová dutina bude tedy obsahovat vzduch pokaždé, když je vzorek vyměněn nebo přesunut do nové polohy, i když je GD lampa propláchnuta argonem během polohovacího procesu. Pro získání čisté argonové atmosféry uvnitř GD lampy se po umístění vzorku nejprve uzavřená dutina zdroje evakuuje a poté proplachuje argonem. Účinkem propláchnutí dutiny před analýzou je zkrácení doby, po kterou se plazma během analýzy ustálí.

Plyny v argonové atmosféře jsou nejúčinněji odstraňovány silným průtokem čistého argonu směrem k vakuovým pumpám. Naproti tomu páry adsorbované na stěně anodové dutiny jsou obtížněji odstranitelné, protože atomy argonu kolidující se stěnami anodové dutiny mají obecně příliš nízkou energii, aby se molekuly adsorbovaného plynu odstranily. Nejúčinnějším prostředkem je zvýšení teploty stěny, proto jsou GD komory často udržovány na zvýšené teplotě.

Při otevírání a zavírání GD lampy dochází ke dvěma různým typům znečištění:

- zbytkové plyny (včetně N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O ze vzduchu)
- ukládání páry H_2O na stěnách dutiny

Definovat optimální dobu proplachování pro všechny aplikace a potřeby je obtížné. Pro většinu objemových analýz ale postačuje doba proplachování 10 s. Pouze v případě, že je nutné analyzovat na stopových hladinách (pod 100 ppm) prvky, jako jsou N, O, H a C, které by mohly být přítomny jako zbytkové kontaminanty argonu, by bylo nutné prodloužit dobu proplachování na 1 nebo 2 minuty. V případě povrchové analýzy pro vyšetřování tenkých vrstev by doba vyplachování měla být delší, 30–40 s pro typické případy a 1–3 min pro analýzu nízkých hladin kontaminujících prvků nebo pokud má být analyzován extrémní povrch. Toto souvisí s faktem, že nedochází k čištění povrchu vzorku.[17]

4.2.2 Čištění povrchu vzorku

Další důležitou fází analýzy GDOES je čištění povrchu, kdy dojde k zapálení výboje a odprášení části vzorku. Toto čištění je definováno pomocí tzv. pre-integrační periody, kdy jsou z povrchu vzorku odstraněny oleje, oxidové filmy a jiné nečistoty. Zapálení výboje také pomáhá odstranit vodní páry z výbojové dutiny zničením jejich molekulární struktury. Výsledkem je vylepšená relativní směrodatná odchylka (RSD) pro kalibraci a měření objemových materiálů.

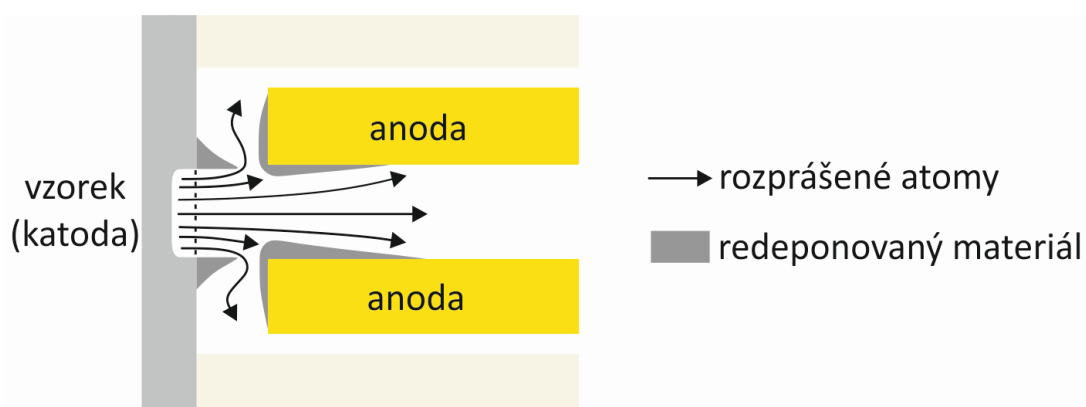
Typické doby čištění jsou mezi 30 a 90 s. To odpovídá odprášení hloubky přibližně 5–10 μm . Pro dobře vyleštěné vzorky může být čas čištění zkrácen. Na druhou stranu pro vzorky s drsnými povrchy a nízkou odprašovací rychlostí je vhodnější použít čas čištění delší než 3 min.[17]

4.2.3 Integrační doba

Intenzity charakteristického záření se zaznamenávají po omezenou dobu pro objemovou analýzu i hloubkové profilování. Historicky se tento čas nazývá „integrační doba“, protože ve starších spektrometrech byly signály zaznamenány do fotografického filmu a zaznamenaná intenzita se měnila s dobou expozice. Dnes se signály načítají po určitou dobu a poté se dělí touto dobou, aby se získal průměrný signál.[17]

4.3 Paměťový efekt

Při odprašování vzorku se část odprašovaného materiálu deponuje uvnitř a na přední straně anody, část materiálu je znovu deponována na okrajích kráteru a část je odčerpávána argonem, viz obr. 10. Při analýze organických nebo jiných těkavých látek existuje potenciální riziko paměťových efektů. Pokud je takový materiál deponován uvnitř výbojové komory, může se během další analýzy odpařit a mohl by být pozorován paměťový efekt.



Obr. 10: Redepozice odprašovaného materiálu na hranách kráteru a anodě (převzato a upraveno z [17]).

4.4 Základní procesní parametry

Tato kapitola je zaměřená na optimalizaci základních parametrů řídicích procesů rozprašování vzorku, což je nezbytné pro spolehlivé analytické výsledky. Typicky se jedná o elektrické napětí, proud, výkon při výboji a pracovní tlak. Je zřejmé, že pro dané uspořádání výbojové komory (rozprašovaný vzorek vs. anodová komora) nejsou tyto parametry obecně nezávislé. Vztah mezi napětím a proudem v průběhu výboje je samozřejmě závislý na velikosti pracovního tlaku a samotném chemickém složení a povaze rozprašovaného analyzovaného vzorku. Například v případě DC rozprašování niklu platí, že pro daný tlak napětí roste s proudem. Tento nárůst však není lineární. Zároveň platí, že s rostoucím tlakem pro dané napětí proud klesá.[17]

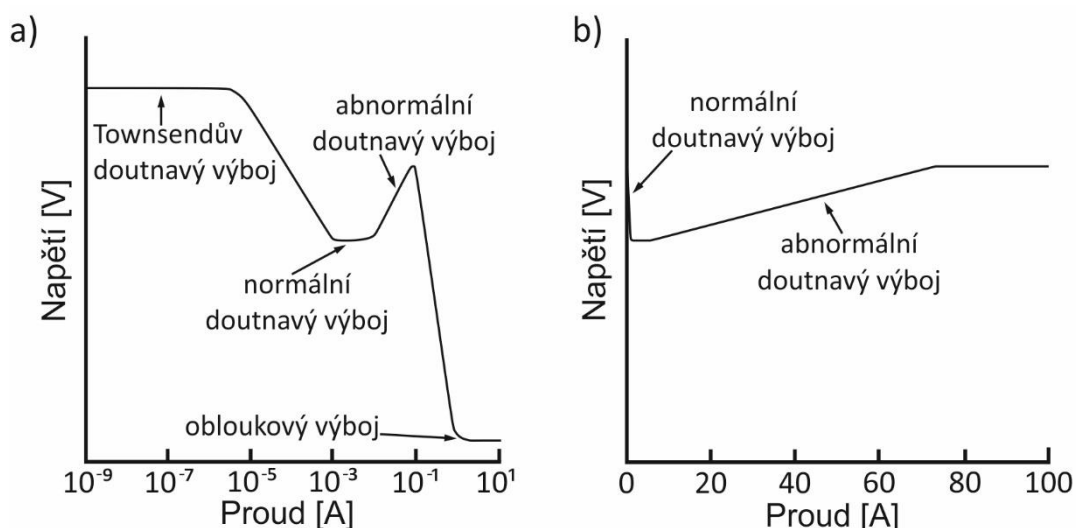
4.4.1 Napětí

Jak již bylo vysvětleno v dřívějších kapitolách, k poklesu napětí při doutnavém výboji dochází v temném prostoru katody, což znamená v malé vzdálenosti od katody, a oblast negativního výboje je v podstatě odstíněná od vnějšího elektrického pole.

V důsledku toho a při zanedbání všech ostatních efektů by zvýšení napětí mělo vést k vyšší energii iontů bombardujících povrch vzorku, tedy ke zvýšené rychlosti odprašování. Zároveň také vede ke zvýšení průměrné energie volných elektronů směrem k plazmovému výboji způsobujících excitaci atomů a iontů do vyšších elektronových stavů. Zvýšení napětí zkracuje temný prostor katody a prodlužuje negativní záři.[17]

4.4.2 Proud

Při vysokém napětí, ale velmi nízkých proudech, je plazma nejprve Townsendovým tmavým výbojem a poté normálním výbojem a se zvyšujícím proudem se mění na abnormální výboj, pokud by byl proud dále zvyšován vznikl by nakonec obloukový výboj. Obr. 11a ukazuje přechody s logaritmickou stupnicí proudu. Při použití lineární stupnice obr. 11b, je význam abnormálního výboje od 0 do 100 mA snadněji vidět. Plazma použitá v GDOES je tzv. abnormální výboj. Chová se jako odpor v tom, že se proud a napětí spolu zvyšují, i když nejsou striktně proporcionální jako pro dokonalý rezistor. Při neobvyklých výbojích je celý povrch katody pokryt nábojem. Zvýšení výbojového proudu vede ke zvýšení hustoty proudu. To vede k vyšší hustotě nabitých částic ve výboji. Zvyšování proudu má malý vliv na velikost katodového tmavého prostoru a negativní záře, ale zvyšování počtu excitovaných částic v plazmatu zvyšuje jak odprašovací rychlost, tak i emisní výtěžek. Proto má proud velký vliv na intenzitu.



Obr. 11a a 11b: Zobrazení průběhu proudu při plazmatickém výboji na logaritmické a lineární stupnici (převzato a upraveno z: [17]).

4.4.3 Výkon

Hlavním účinkem zvýšení výkonu je zvýšení rychlosti rozprašování. Zvýšené rozprašování vede ke zvýšení intenzity emitovaného světla výboje. Emisní výtěžky mnoha spektrálních čar se zdají být téměř nezávislé na výkonu výboje. I když je žádoucí pracovat s vysokým výkonem, protože se za jednotku času odstraní více materiálu, energie rozptýlená v plazmatu vede ke zvýšení teploty, zejména povrchu vzorku. V závislosti na tepelném odporu vzorku existuje přirozený limit pro výkon výboje. Při jeho překročení může docházet až k odpařování vzorku, což způsobuje nestabilitu plazmatu. [17]

4.4.4 Tlak pracovního plynu

Tlak a teplota argonového plynu určují hustotu atomů argonu v GD lampě. Pravděpodobnost kolizí je na hustotě plynu přímo úměrně závislá. To znamená, že se zvyšujícím se tlakem argonu se zvyšuje hustota iontů, snižuje se průměrná energie a tím se sníží i průměrná volná dráha nabitých částic. Zvýšený počet kolizí povede ke snížení impedance plazmatu, tj. zvýšení tlaku při konstantním výkonu vede k poklesu napětí a nárůstu proudu. Zvýšením tlaku se také zkrátí temný prostor katody i oblast negativního výboje. Pokud probíhá výboj při konstantním výkonu, proudu nebo napětí, potom zvyšováním tlaku se změní impedance, odprašovací frekvence, intenzita a tvar kráteru, jak je shrnuto v tab. 1.[17]

Tab. 1: Účinek zvyšujícího se tlaku na konstantní výkon, proud nebo napětí (převzato z [17]).

Výkon	Proud	Napětí	Impedance	Rozprašovací rychlost	Intenzita	Tvar kráteru
Konst.	↑	↓	↓	↑	↑	Konvexní na konkávní
↓	Konst.	↓	↓	↓	↓	Konvexní na konkávní
↑	↑	Konst.	↓	↑	↑	Konvexní na konkávní

4.5 Tvary kráterů

Tvary kráterů jsou důležitým faktorem při analýze hloubkového profilu. Pro správné prvkové hloubkové profilování musí být dno kráteru rovné nebo jen mírně konkávní na okrajích. Jednou z kladných vlastností analytického zdroje GD je jeho schopnost vytvářet ploché krátery. Každopádně v závislosti na podmínkách výboje a vzorku nemusí být kráter vždy plochý.[17]

Obecně by mělo platit, že středně vysoký tlak (nízké napětí a vysoký proud nebo nízká impedance) vede ke kráteru ve tvaru písmene U (konvexní), tj. ve středu analyzované oblasti je vzorek více odprašován než na okrajích. V opačném případě, když je tlak příliš nízký, bude kráter konkávní, tj. rychlejší odprašování bude na okrajích kráteru než ve středu (touto problematikou se zabývá kap. 3.4 v exp. části). [17]

Standardně je doporučováno vždy zvolit výkon (v případě RF výboje), případně napětí a proud (v případě DC výboje) a měnit tlak plynu. Pomocí profilometru potom kontrolovat profil kráteru. Tímto způsobem lze najít optimální podmínky pro analýzu daného vzorku.[17]

4.6 Doporučené parametry pro objemovou analýzu

Pro optimalizaci parametrů hromadné analýzy je ideální dosáhnout: krátké doby analýzy, nízkých detekčních limitů pro stopové prvky a vysoké reprodukovatelnosti pro hlavní prvky.

Tab. 2: Doporučené podmínky pro objemovou analýzu. (převzato a upraveno z [17]).

Materiál	Výkon (RF)	Proud (DC)	Tlak
Al, Al-Si	Vysoký	Vysoký	Vysoký
Mosaz	Střední	Střední	Střední
Pb, Sn	Nízký	Nízký	Střední
Oceli	Vysoký	Vysoký	Vysoký
Zn	Střední	Střední	Střední
Keramiky	Vysoký	-	Nízký – střední
Sklo	Nízký – střední	-	Nízký – střední
Polymery	Nízký	-	Nízký

V důsledku toho by měl být zvolen vysoký výkon a vysoký tlak, nebo rovnocenně vysoké napětí a proud. Jak však bylo uvedeno výše, existují principiální limity. Materiály s nízkou teplotou tání, jako je cín, slitiny olova, zinek atd., nelze analyzovat

s vysokým výkonem, protože jejich povrchy se roztaví a výboj se stane nestabilním. Typické podmínky pro některé běžné typy materiálů jsou uvedeny v tab. 2. Z hlediska doby analýzy je výhodný vysoký výkon, protože z povrchu vzorku je odebráno více materiálu, a proto je povrch vzorku odprašován mnohem rychleji. U prvků obsažených ve vzorku ve stopových koncentracích je také zřejmé, že vysoký výkon je prospěšný, protože se ze vzorku do plazmy odebírá více materiálu, a tak jsou signály během integrace vyšší. Typicky se pro nalezení optimálních podmínek odprašování analýza provádí opakovaně za různých podmínek. Obvykle nejlepší podmínky pro hromadnou analýzu jsou, když je dno kráteru mírně ve tvaru U, tj. s vysokým tlakem nebo vysokým proudem.[17]

4.7 Doporučené parametry pro hloubkové profilování

Při optimalizaci parametrů pro analýzu povrchu nebo hloubkové profilování je ideální dosáhnout: vysoké reprodukovatelnosti pro hlavní a dopující prvky, dobrého rozlišení hloubky, nízkého šumového signálu.[17]

Na základě výše zmíněných parametrů je třeba zvolit výkon, kterým nebudeme přehřívat vzorek, nízký až střední tlak pro zlepšení rozlišení hloubky a krátkou integrační dobu, zejména na začátku měření. Typické podmínky pro některé běžné typy materiálů jsou uvedeny v tab. 3.[17]

Tab. 3: Doporučené podmínky pro typické aplikace při hloubkovém profilování [17].

Vrstva	Výkon (RF)	Tlak
Al, Al-Si	Střední	Střední
Sn	Nízký	Nízký – střední
Povrch ocele	Střední	Střední
Zn-Al	Nízký – střední	Střední
Keramiky	Střední	Nízký
Sklo	Střední	Nízký
Polymery	Střední	Nízký

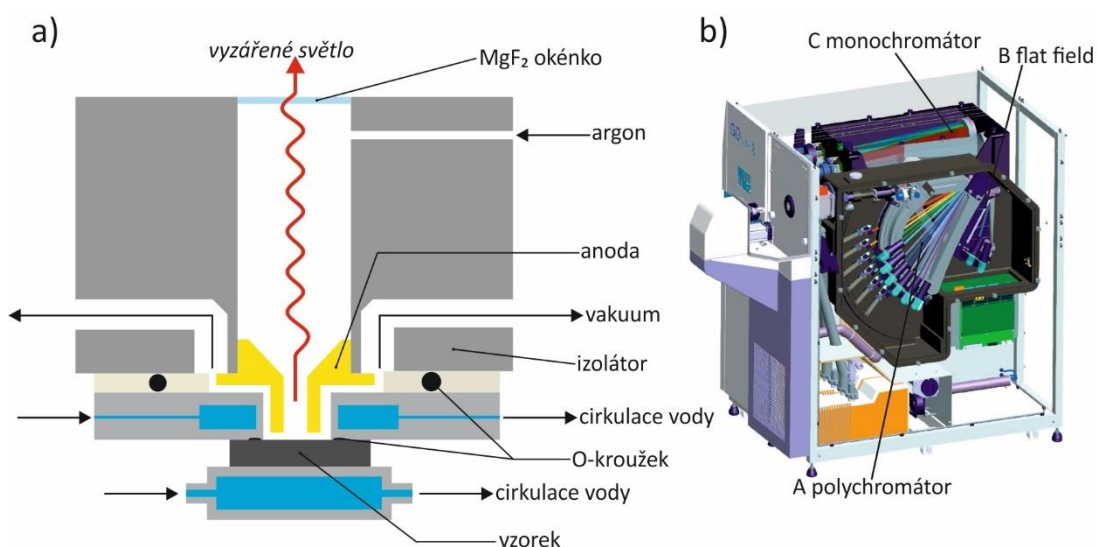
5 Experimentální analýza prvkového složení

V rámci experimentálních prací bylo provedeno měření tenkých vrstev a multivrstev pomocí GDOES. Tyto vrstvy byly připraveny pomocí technologie napařování a magnetronového napařování. Napařováním byly připraveny zejména optické odrazné multivrstvy optimalizované zejména pro blízkou UV oblast [19]. Při jejich depozici bylo kombinováno odporové napařování a napařování pomocí elektronového děla.

Samotná analýza prvkového složení pomocí GDOES byla prováděna při různých nastaveních přístroje. Byl vyšetřován zejména vliv základních procesních parametrů, kterými jsou tlak pracovního plynu, výkon výboje, frekvence a střída pulzů ve kterých bylo aplikováno RF napětí a následně byly pozorovány změny v analýze hloubkového profilu, který nám dává informaci o prvkovém složení vzorku v závislosti na intenzitě a době odprašování. Snahou bylo docílit homogenního odprašování vzorku, které je charakterizované tvarem vzniklého kráteru a průběhem analýzy.

Pro hloubkovou analýzu byl použit GD-Profilér 2 Horiba, který využívá RF zdroj s frekvencí 13,56 MHz. Tento zdroj může pracovat v kontinuálním nebo pulzním režimu. Hlavní výhodou pulzního režimu je jeho možnost použití zejména pro křehké vzorky.

GDOES využívá zdroje doutnavého výboje Grimmova typu, jenž se skládá z katody, anodové trubice a MgF_2 okénka, kterým prochází emitované světlo do optické soustavy, kde je analyzováno detektorem po průchodu polychromátorem a/nebo monochromátorem. Tento zdroj je podrobně popsán v následujícím obr. 12a (v literatuře může být označován také jako GD lampa).



Obr. 12: a) Schematické zobrazení zdroje doutnavého výboje Grimmova typu a b) schéma GD profiler 2 (převzato a upraveno z [20]).

Během analýzy je nutné, aby optický systém pokryl široký spektrální rozsah od 120 nm do 800 nm. V případě použitého přístroje GD-Profilér 2 Horiba jsou k zajištění vysokého rozlišení použity dvě mřížky. Celé světlo vstupující do polychromátoru je nasměrováno na hlavní mřížku A (obr. 12b) optimalizovanou pro VUV a viditelné rozsahy. „Nulový řád“ (odražené světlo), který by se jinde ztratil, je zde přeostrěn na druhou mřížku B (obr. 12b) optimalizovanou pro alkalické prvky v IR (Li, K, F). Kvůli možnosti měřit v blízkém UV je optická soustava kontinuálně proplachována dusíkem, který udržuje přetlak v optické sestavě a zajišťuje dlouhou životnost optiky. Další důležitou součástí GDOES je monochromátor s vysokým rozlišením C (obr. 12b), který lze naladit na jakoukoli vlnovou délku. Monochromátor měří se stejnou rychlostí a dynamickým rozsahem jako polychromátor, což je nezbytné pro měření tenkých vrstev. Využívá se pro měření prvků, jejichž spektrální čáru není možné detekovat z různých důvodů na polychromátoru. Na obr. 13 jsou zobrazeny v periodické tabulce prvky detekovatelné na námi použitým GDOES.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U													

Obr. 13: Periodická tabulka s vyznačenými prvky měřitelnými na GDOES

Pro měření GDOES je rozhodující rychlá eroze povrchu měřeného vzorku při doutnavém výboji. Snížení rychlosti eroze má nepříznivý vliv na citlivost, protože intenzita je přímo úměrná množství materiálu vstupujícího do plazmy. Detekce proto musí odpovídat rychlosti eroze, pro měření tenkých filmů je nezbytné, aby okamžitě a přesně reagovala na rychlé změny koncentrací z vrstvy na vrstvu, k tomuto je využíván detektor s vysokým dynamickým rozlišením.

Dalším důležitým parametrem pro charakterizaci tenkých vrstev je homogenita odprašování, to reprezentuje tvar vytvořeného kráteru, který může být konvexní, konkávní anebo v ideálních podmínkách plochý, viz obr. 14.



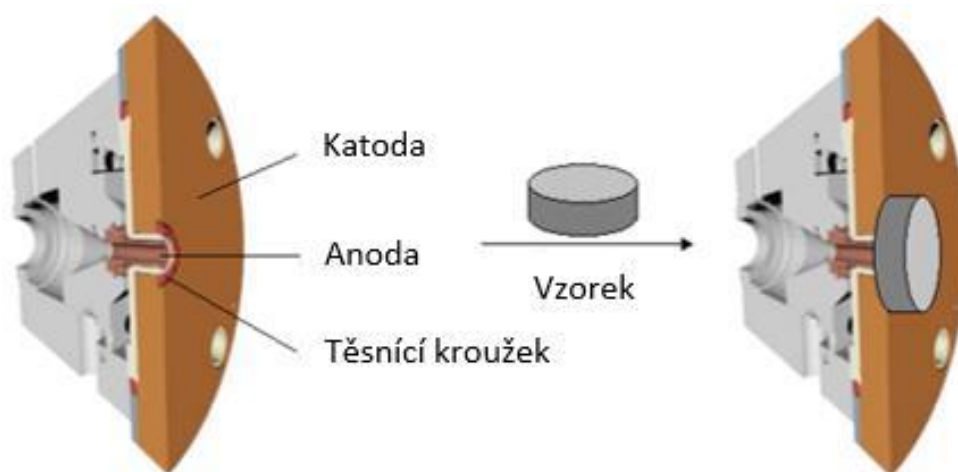
Obr. 14: Zobrazení možných tvarů kráterů

U vícevrstevných vzorků s vrstvami velmi odlišných charakteristik je dosažení rovnoměrného odprašování a ideálního tvaru kráteru náročnější, protože nejlepší podmínky pro jednotlivé vrstvy nemusí být stejné v jiné vrstvě.

5.1 Průběh měření

Specifickým rysem GDOES je jeho schopnost poskytovat současně informace o složení a hloubce i pro vícevrstvé vzorky. Během měření se uplatňují tři základní procesy. Prvním z nich je rozprašování povrchu vzorku a převod atomů do plynné fáze. Druhým je jejich excitace a de-excitace, třetím potom detekce emitovaného charakteristického záření pomocí optické emisní spektroskopie. Dodávání atomů do plazmatu je spojeno s účinností rozprašování. V závislosti na materiálu (Zn rozprašuje více než Al), jeho struktuře a morfologii se mění účinnost rozprašování. Monokrystaly jsou rozprašovány méně snadno než polykrystaly stejného prvku.

Před začátkem měření se nejprve anodová trubice a vnitřní prostor GD lampy vyčerpá a napustí se pracovním plynem (argonem). Následně je aplikováno mezi katodou (vzorek) a anodou RF napětí a dochází ke vzniku doutnavého výboje. Těžké ionty argonu z plazmatu doutnavého výboje jsou urychlovány elektrickým polem směrem k povrchu vzorku, na který s velkou energií dopadají, a vyrážejí atomy původně vázané v krystalové mřížce vzorku. Tyto atomy se dostávají do oblasti plazmatu s velkou koncentrací volných elektronů, zde jsou srážkami s elektrony excitovány a při de-excitaci vyzařují charakteristické záření (atomové emisní spektrum). Toto záření je detekováno spektrometrem. Na závěr proběhne analýza spektra optickým spektrometrem. Takto je možné získat kvalitativní nebo kvantitativní schéma prvkového složení jednotlivých tenkých vrstev nebo objemového materiálu. Na obr. 15 je zobrazeno schéma umístění vzorku.



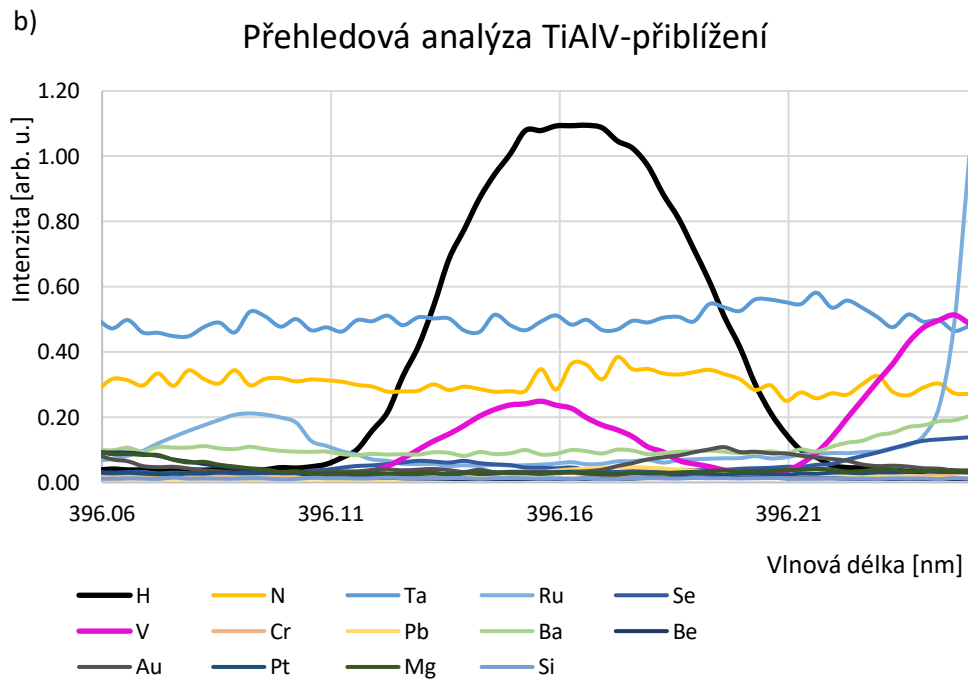
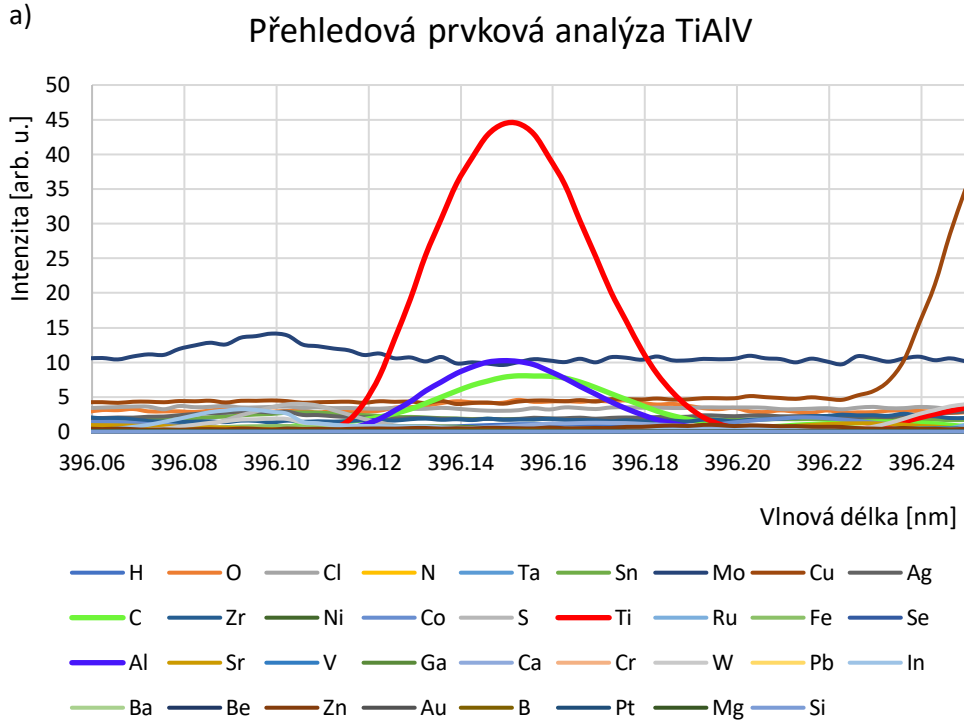
Obr. 15: GD lampa s umístěním vzorku (převzato a upraveno z [20]).

5.2 Přehledová analýza složení

Výhodou metody GDOES je možnost kontinuálně a principiálně analyzovat všechny možné prvky. Toto je obrovská výhoda, jelikož analýza probíhá v reálném čase. Praktické omezení této metody závisí na experimentálním designu. Názorná ukázka této analýzy, kdy jsou detekovány všechny prvky zadané na polychromátoru, je uvedena na obr. 16. Takto je principiálně provedena přehledová kvalitativní analýza sloužící k rychlému získání informace o prvkovém zastoupení ve zkoumaném vzorku.

Velmi efektivní je zejména pro objemové materiály. Naopak méně vhodná je pro tenkovrstvé systémy, kde v důsledku čištění vzorku před analýzou dochází k částečnému nebo úplnému odstranění některých vrstev.

Při použití prvkové analýzy získáme složení prvků objemového materiálu. Píky prvků, které se v materiálu nachází, jsou vycentrované na 396,15-396,16 (podle aktuálního vycentrování polychromátoru na Al). Na následujícím obr. 16 je tato analýza zobrazena pro objemový materiál TiAlV. Na obr. 16a je jasně viditelný pík Ti, Al a C. Po přiblížení grafu do čar s nižší intenzitou byl detekován také vanad a vodík, což je zobrazeno v obr. 16b.

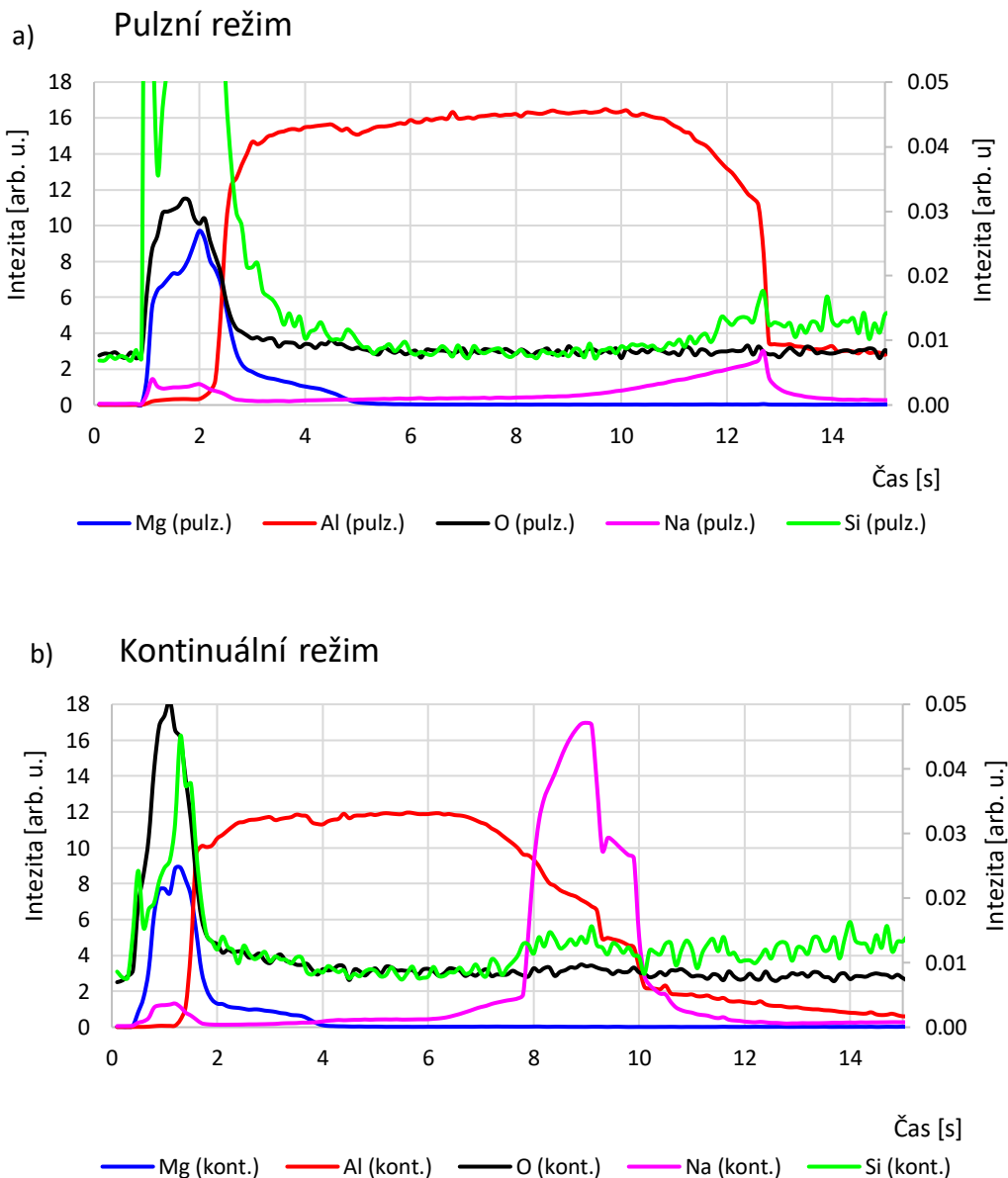


Obr. 16: Zobrazení přehledové prvkové analýzy pro slitinu TiAlV

5.3 Pulzní vs. kontinuální režim

Analýza pomocí metody GDOES může probíhat ve dvou režimech: kontinuálním nebo pulzním, přičemž vždy je použit RF zdroj. U kontinuálního režimu jsou proměnnými parametry tlak Ar a výkon RF zdroje. Pro pulzní režim se dále volí frekvence pulzů a střída. Nejjednodušší možností je zvolit kontinuální režim, kde se při optimalizaci odprašování volí méně parametrů (vhodné pro křemíkové substráty).

Pulzní režim je vhodný pro nevodivé vzorky nebo tenké vrstvy na nevodivém substrátu, kde zásadním problémem je přehřívání vzorku a jeho následné praskání, čímž dochází k poškození vrstvy nebo rovnou celého vzorku. Na obr. 17 je zobrazen hloubkový profil pro optickou vrstvu Z31 (složení – MgF_2 s tloušťkou 60 nm/ Al s tloušťkou 100 nm/ SiO_2 s tloušťkou 20 nm) na skleněném substrátu s tloušťkou 5 mm pro kontinuální a pulzní režim. Na obr. 17b je zobrazen růžovou barvou průběh Na, ostrý pík mezi 8 a 10 sekundou naznačuje, že v tomto bodě začalo odprašování substrátu a následně došlo k jeho přehřátí a prasknutí, při kterém se uvolnilo velké množství atomů, které byly v plazmatu excitovány, a při jejich de-excitaci bylo detektorem zachyceno charakteristické záření. Při použití pulzního režimu k tomuto problému nedošlo. Na obr. 17b je také viditelné, že náběžné hrany hliníku jsou pro pulzní režim kolmější a pík má větší intenzitu. Je to z toho důvodu, že je možné pro pulzní režim volit vyšší výkony, čímž získáme vyšší intenzitu signálu. Také je pík delší, protože výsledný výkon byl mnohem nižší, než byl použit pro kontinuální režim, a tím se také snížila celková odprašovací rychlost.



Obr. 17: Srovnání kontinuálního a pulzního režimu za optimalizovaných parametrů pro vzorek Z31. Parametry měření: a) tlak=420Pa, výkon=50W, výsledný výkon=18,75W, frekvence=2500 Hz, střída=0,375 b) tlak=420 Pa, výkon=30W (Si je z důvodu nízké intenzity na vedlejší svislé ose, vedlejší svislé osy byly sjednocen záměrně sjednoceny pro lepší vizualizaci poměrů).

5.4 Efekt základních procesních parametrů

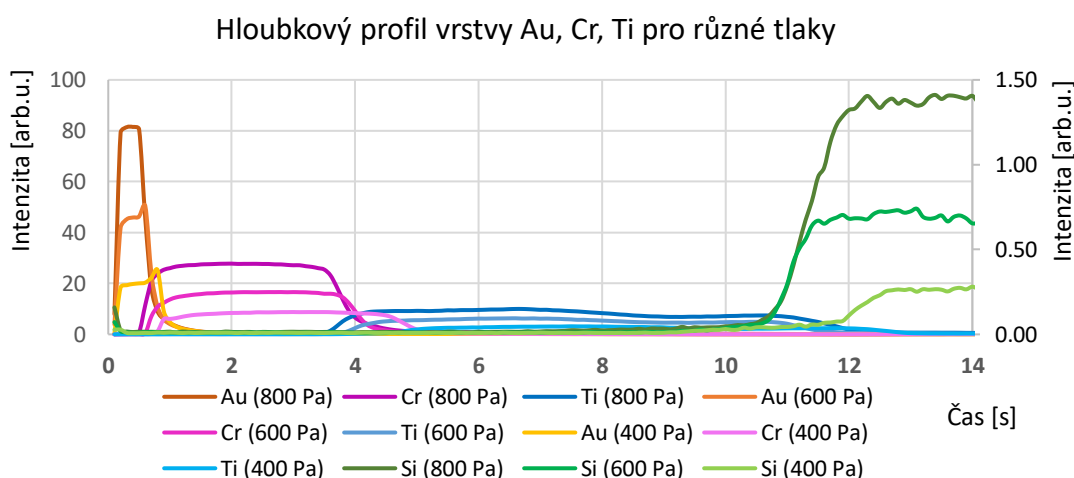
Pro kontinuální i pulzní režim analýzy jsou klíčové parametry tlak pracovního plynu a dodávaný RF výkon, které zásadně ovlivňují celý proces odprašování, a tedy i tvar kráteru. Při změně výkonu a pracovního tlaku argonu se mění odprašovací rychlost a homogenita odprašování. Proto je po analýze důležité určit z tvaru kráteru a výsledné hloubkové analýzy, jestli bylo odprašování homogenní. Při nehomogenním

odprašování vznikají v závislosti na tlaku konvexní (popř. konkávní) krátery. Při ideálních parametrech bude mít kráter lineární profil a vzorek bude odprašován rovnoměrně. Toto je viditelné i v prvkové analýze, pro rovnoměrné odprašování jsou náběžné hrany jednotlivých prvků kolmé a nepřekrývají se.

Pro kontrolu kráteru po analýze je možné využít jakékoli zařízení, kterým získáme hloubkový profil kráteru. Krátery na obr. 19 byly změřeny na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu LEXT 500 (Olympus).

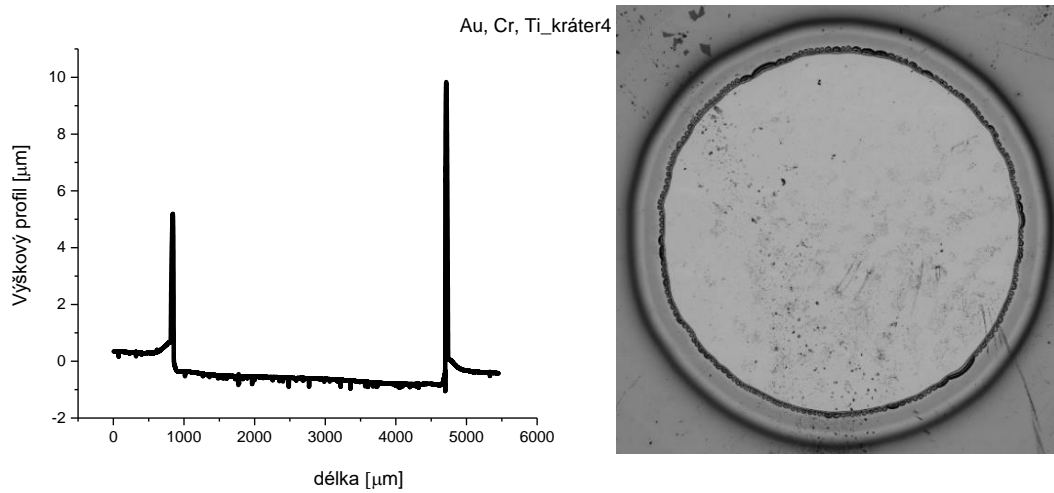
Na obr. 18 je zobrazeno postupné odprašování vícevrstvé struktury tvořené vrstvami Au, Cr, Ti, která byla připravena pomocí magnetronového naprašování na křemíkovém substrátu. Tato vrstva byla analyzována za různých pracovních tlaků argonu (400 Pa, 600 Pa a 800 Pa), výsledné hloubkové profily jsou uvedeny na obr. 18. Změnou tlaku atomů argonu byla měněna také odprašovací rychlost a tím i rovnoměrnost odprašování. Je patrné, že se zvyšujícím se tlakem Ar se také zvyšuje intenzita signálu a strmost náběžných hran.

Pro nízké tlaky vzniká konkávní kráter obr. 19b) a 19c) a náběžné hrany signálu jednotlivých prvků se protahují. Z obr. 18 je viditelné, že sousední vrstvy byly z části odprašovány zároveň. Pro odprašování při 800 Pa je kráter téměř bez pile-upu (obr. 19a) a náběžné hrany pro jednotlivé vrstvy vzorku jsou více kolmé a mají menší překryv. Míra překryvu jednotlivých signálů klesá se zvyšujícím se tlakem.

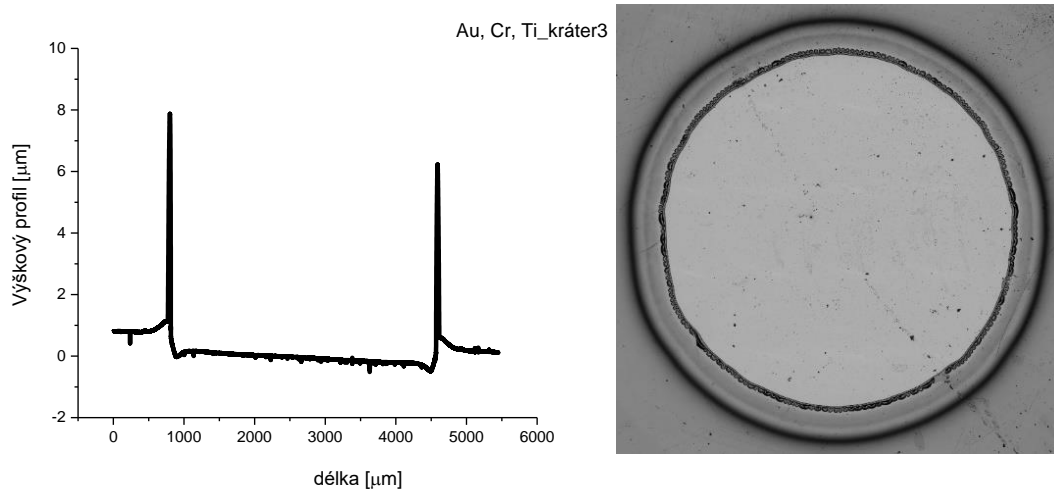


Obr. 18: Zobrazení hloubkových profilů vrstvy Au, Cr, Ti pro tlak 400 Pa, 600 Pa a 800 Pa (Si je z důvodu nízké intenzity signálu převeden na vedlejší osu).

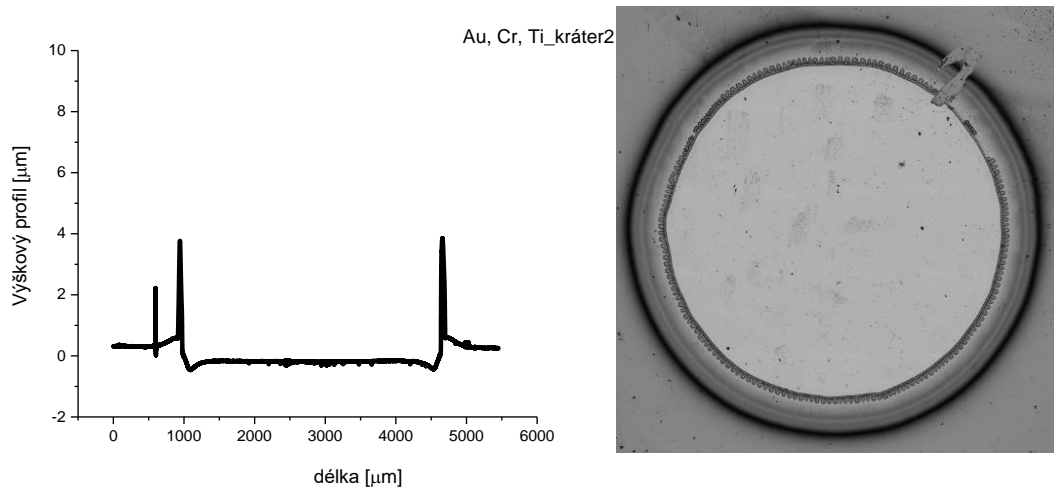
a)



b)

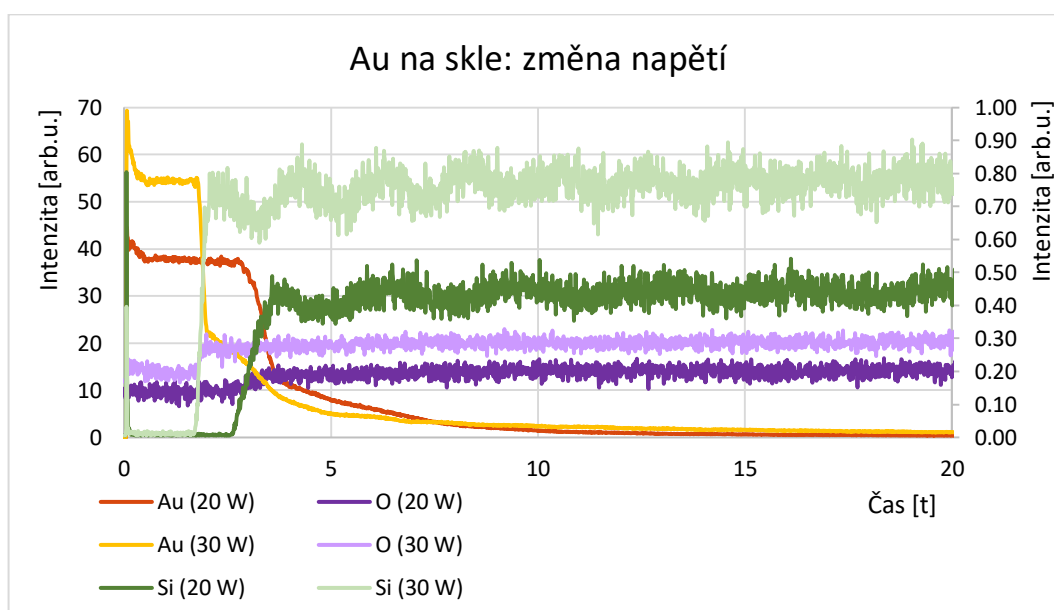


c)



Obr. 19: Snímky a příslušné hloubkové profily GDOES kráterů vytvořených při různých pracovních tlacích Ar a) 800 b) 600 a c) 400 Pa.

Při zvýšení nebo snížení výkonu bude docházet ke změně rychlosti odprašování. Stejně jako u změny tlaku je také u výkonu snaha vytvořit kráter s horizontálním profilem a v analýze hloubkového profilu mít co nejvíce kolmé hrany. To je zobrazeno v obr. 20, kde je náběžná hrana pro Au (30 W) mnohem kolmější než pro Au (20 W). Křivky Si jsou na obr. 20 zobrazeny na vedlejší ose z důvodu nízké intenzity signálu. Ve většině případů odprašování kovových vrstev je vhodnější volit vyšší výkony, to je však často omezeno použitým substrátem. Např. v případě použití podložního sklíčka jako substrátu často dochází při vyšších výkonech (od 30 W-35 W) k prasknutí sklíčka.



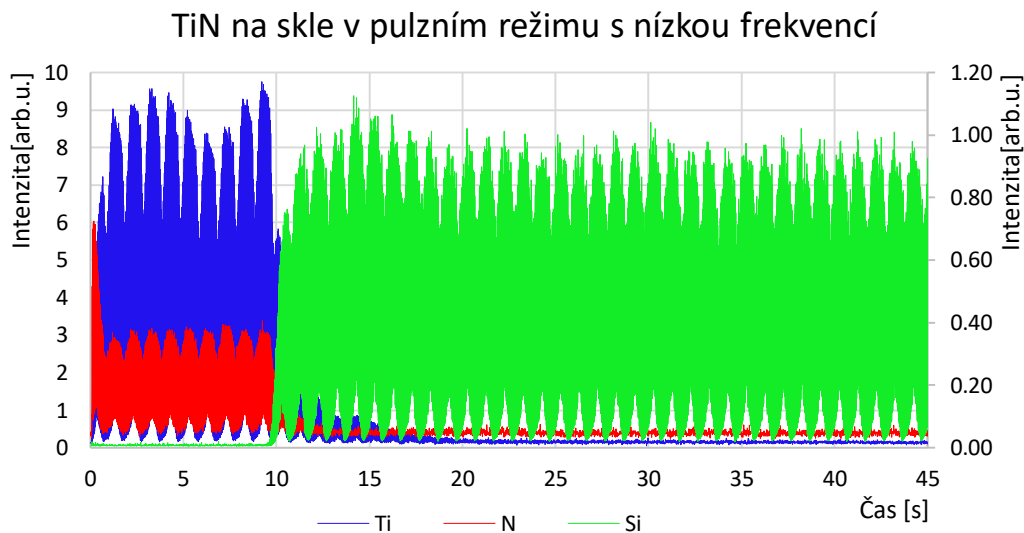
Obr. 20: Hloubkový profil vrstvy Au na skleněném substrátu pro napětí 20 W a 30 W.

5.5 Parametry pulzního režimu

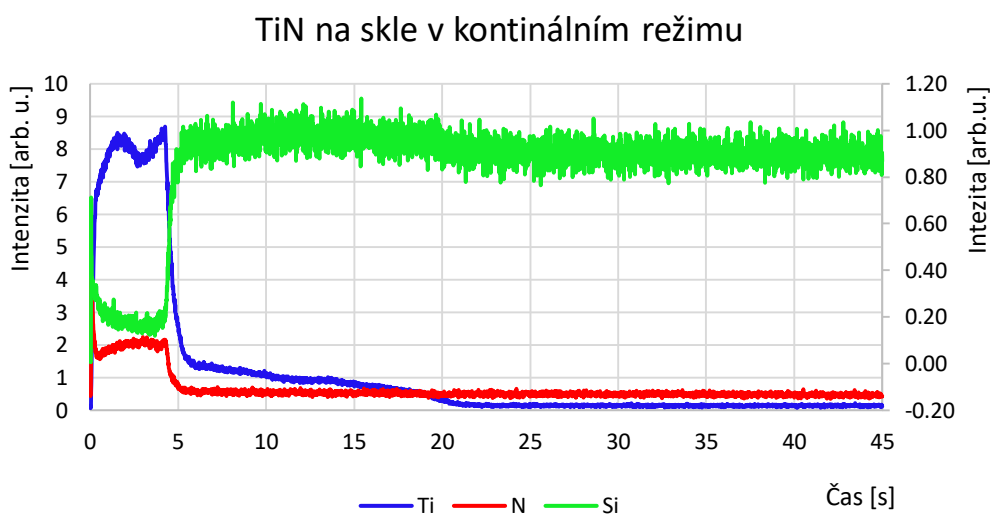
V případě použití pulzního režimu přibývají k tlaku pracovního plynu a výkonu také další dva proměnné parametry, a sice frekvence a střída signálu. Tyto parametry mohou ovlivňovat odprašovací rychlost a intenzitu signálu. Na následujících obr. 21, 22 a 23 bude vždy Si převedeno na vedlejší osu z důvodu obecně nízké intenzity signálu.

Pokud použijeme pro pulzní režim nízkou opakovací frekvenci, mohou být pak ve výsledné analýze vidět jednotlivé pulzy. To je vidět na obr. 21, kde je zobrazen hloubkový profil vrstvy TiN v pulzním režimu s frekvencí 33 Hz. Na následujícím obr. 22 je zobrazena hloubková analýza stejné vrstvy v kontinuálním režimu.

Při porovnání obr. 21 a obr. 22 byla vrstva při použití pulzního režimu odprášena přibližně s poloviční rychlostí, protože výsledný výkon byl v případě pulzního režimu ovlivněn střídou 0,5.

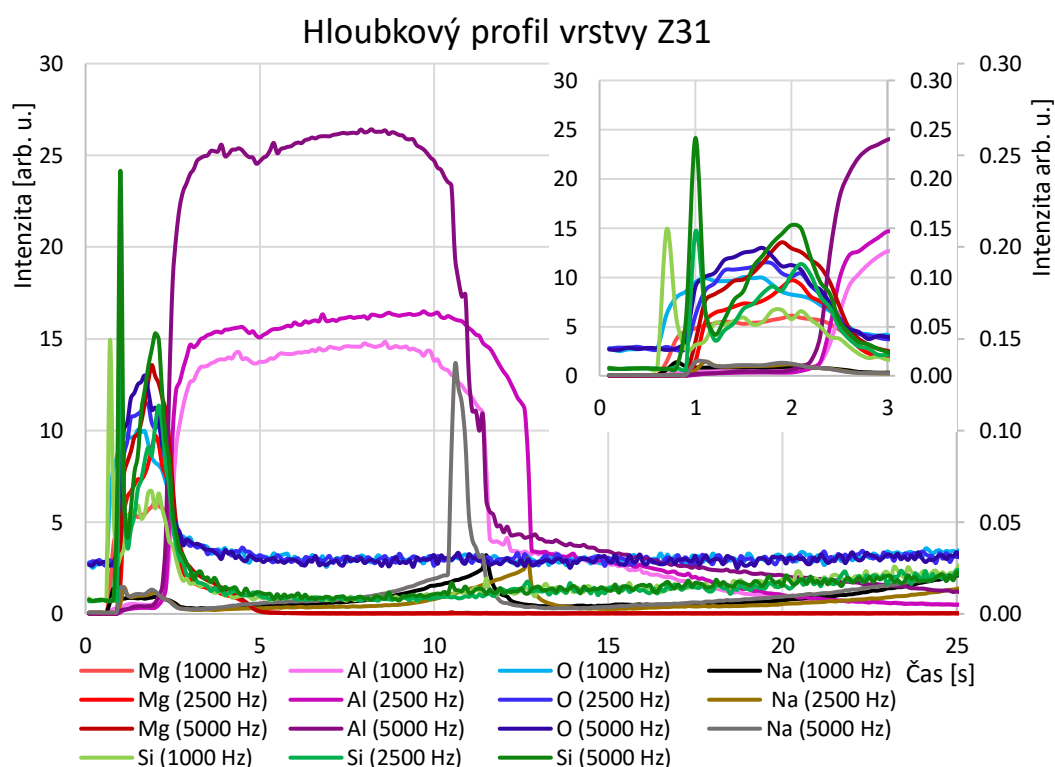


Obr. 21: Hloubkový profil TiN na skleněném substrátu v pulzním režimu s nízkou frekvencí (Parametry měření: tlak=700 Pa, výkon=30 W, výsledný výkon=15 W, frekvence =15 Hz, střída=0,5).



Obr. 22: Hloubkový profil TiN na skleněném substrátu v kontinuálním režimu (Parametry měření: tlak=700 Pa, výkon=30 W).

Na obr. 23 je zobrazen hloubkový profil multivrstvy Z31 ($\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$) v pulzním režimu s frekvencemi 1000 Hz, 2500 Hz, 5000 Hz. Ostatní parametry během tohoto měření nebyly měněny. Frekvence 5000 Hz byla už příliš vysoká, jak naznačuje viditelný ostrý pík Na kolem 11 sekundy. V tomto okamžiku opět došlo při přechodu z multivrstvy do substrátu k prasknutí skla a tím také odstranění většího množství atomů. Proto je vhodnější pro tento vzorek použít frekvenci 2500 Hz nebo 1000 Hz, podle potřebné intenzity a rychlosti odprašování. Na obr. 23 je dále viditelné, že se zvyšující se frekvencí se výrazně zvyšuje intenzita signálu. Bez ohledu na frekvenci je viditelný výrazný nárůst signálu pro Mg mezi 1. a 3. sekundou odprašování. Následuje oblast silného signálu pro Al, to přesně odpovídá profilu multivrstvé struktury $\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$. Kromě toho se objevuje velmi silný signál pro Si a O mezi 1 a 3 sekundou kopírující stejný průběh jako Mg. Toto naznačuje možnost kontaminace MgF_2 vrstvy. Je třeba zdůraznit, že použitý přístroj GDOES ve stávající konfiguraci nebyl schopen detekovat fluor. Špatná interpretace získaného profilu pro Si je vzhledem k detekovaným čarám je nepravděpodobná.

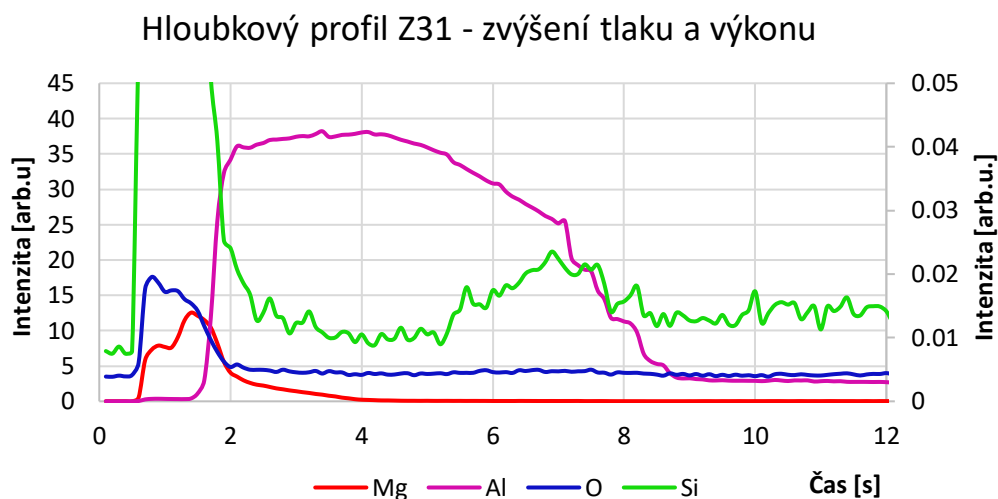


Obr. 23: zobrazení hloubkového profilu vrstvy Z31 ($\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$), pro různé frekvence (Parametry měření: tlak: 420 Pa, výkon: 50 W, výsledný výkon: 18,75 W, frekvence: 5000 Hz, střída: 0,375).

Pro spolehlivou detekci SiO_2 mezi skleněným substrátem a antireflexní Al vrstvou bylo nutné použít jiné nastavení výboje. Oproti měření zobrazeném na obr. 23 byl zvolen vyšší tlak Ar plynu, čímž se zvýšila intenzita signálu slabě detekovatelného SiO_2 .

Při použití parametrů tlak=620 Pa, výkon=50 W, výsledný výkon=18,75 W, frekvence=2500 Hz, střída= 0,375 byly získány profily uvedené na obr. 24, kde je patrná přítomnost SiO_x vrstvy, přičemž vyšší úroveň signálu pro Si v této oblasti naznačuje vyšší obsah Si ve vrstvě SiO_x než je tomu v podložním skleněném substrátu. Toto může být dáno povahou samotného depozičního procesu. Druhou možností pro vysvětlení píku Si mezi 5. až 8. sekundou je rozdíl v množství atomů Si mezi vrstvou a podložním sklíčkem, což vychází z předpokladu, že po odprášení vrstvy SiO_2 je uvnitř GD lampy více atomů Si než po odprášení skleněného substrátu, ve kterém se kromě SiO_2 nachází také další atomy např. Na, Ca atd. obsažené ve skle a tím je za předpokladu stejné odprašovací rychlosti snížen počet atomů Si a také jeho intenzita signálu. Je také patrné, že se sestupná hrana Al překrývá s oblastí vyššího signálu pro Si. Toto naznačuje difúzi mezi Al a SiO_2 vrstvou a/nebo nerovnoměrné rozprašování vzorku a vytváření konkávního kráteru.

Při srovnání obr. 23 a 24 je vidět, že pro každou vrstvu mohou být ideální odprašovací podmínky jiné. Na obr. 23 jsou náběžné hrany Al téměř rovné, na obr. 24 je vidět, že druhá náběžná hrana Al sestupuje pomaleji. Na druhou stranu na obr. 23 jsou píky pro vrstvu SiO_2 špatně viditelné a slévají se se signálem od substrátu, tento pík je lépe vidět na obr. 24.



Obr. 24: Zobrazení hlubkového profilu vrstvy Z31 ($MgF_2/Al/SiO_2$) při zvýšeném výkonu a tlaku. (parametry měření: tlak: 620 Pa, výkon: 50 W, výsledný výkon: 18,75 W, frekvence=2500 Hz, střída: 0,375).

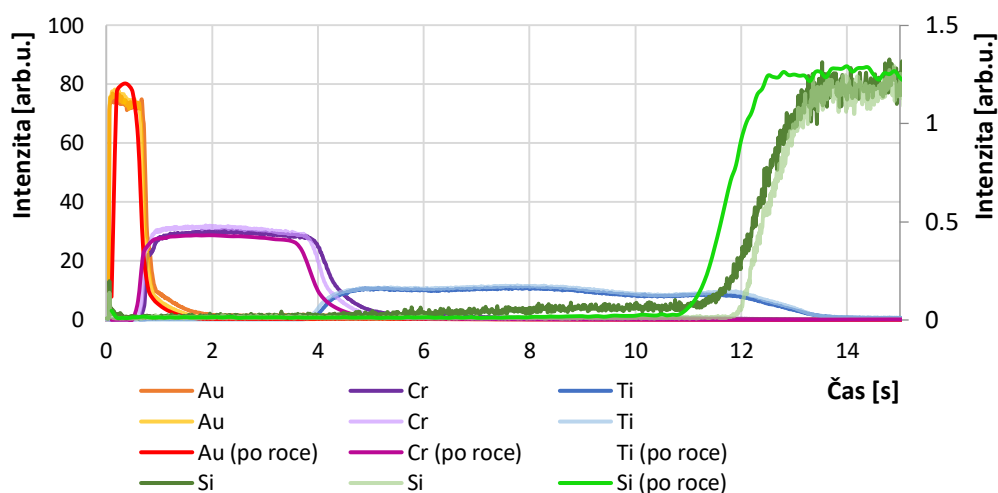
Z naměřených grafů vyplývá, že změna frekvence (alespoň v rozsahu 1000-5000 Hz) nemá zásadní vliv na rychlost odprašování vzorku, ale je zásadní pro změnu intenzity detekovaného signálu. Naproti tomu střída tím, že ovlivňuje výsledný výkon, tak ovlivňuje také odprašovací rychlost.

5.6 Opakovatelnost měření

Pro spolehlivou charakterizaci materiálů je zásadní podmínkou dobrá opakovatelnost měření. Také je důležitá při studiu časové stability povrchů, kdy je třeba vyšetřovat vzorky s časovým odstupem.

Na obr. 25 je zobrazena opakovatelnost měření při stejných parametrech na stejném vzorku složeného z vrstev Au, Cr, Ti na skleněném substrátu. První dvě měření byla provedena hned za sebou, třetí měření bylo provedeno po roce. Měření po roce se odlišuje v tvaru píku zlata a náběžné hrany křemíku. Mírné posunutí hrany Si mohlo být způsobeno vyšší rychlostí odprašování v důsledku jiného automatického nastavení RF přizpůsobovací jednotky, jiné vzdálenosti anody od vzorku, případně dalších efektů spojených s opotřebením anody. Nicméně bylo i po roce dosaženo velmi dobré shody naměřených hlubkových profilů.

Opakovatelnost měření



Obr. 25: Zobrazení opakovatelnosti měření pro vzorek složený z vrstev Au, Cr, Ti na skleněném substrátu (parametry měření tlak=800Pa, výkon=30W).

5.7 Analýza multivrstev

Velmi silnou stránkou metody GDOES je její schopnost vyšetřovat hloubkové profily chemického složení povrchů. Typickou aplikací je například analýza optických multivrstev. Pro analýzu multivrstev je zásadní nalezení optimálních podmínek, kdy budou nejlépe viditelné píky jednotlivých prvků zastoupených ve vrstvách. To znamená, že píky vrstev budou na časové ose co nejvíce rozlišitelné s co nejmenším překryvem a budou mít co nejkolmější náběžné hrany. Pro toto měření byly připraveny pomocí vakuového napařování s využitím elektronového děla a iontového bombardu rostoucí vrstvy dvě optické multivrstvy uložené na skleněných substrátech:

- Z45 složená z HfO₂(23 nm)/ MgF₂(25 nm)/ HfO₂(23 nm)/ MgF₂(25 nm)/ HfO₂(23 nm)/MgF₂(25 nm)Al (100 nm)/ SiO₂ (20nm)/ skleněný substrát 5 mm
- Z31 složená z: MgF₂ (60 nm)/ Al (100 nm)/ SiO₂ (20 nm)/ skleněný substrát 2,5 mm

V následujících obr. 26, 27 a 28 jsou ukázány profily pro jednotlivé prvky (O, Mg, Al, Si) získané za různých podmínek. Hlavními měřenými parametry byly: tlak Ar, výkon, střída a frekvence zdroje. Je třeba připomenout, že použit byl vždy RF zdroj, přičemž RF signál byl aplikován v pulzech.

Na obr. 26 jsou zobrazeny hloubkové profily vzorku Z31. Podrobná analýza jednotlivých profilů ukazuje, že je velice obtížné najít optimální parametry odprašování pro tuto multivrstvu nicméně po komplexním zhodnocení byly ideální podmínky zvoleny následovně: tlak=420 Pa, výkon= 50 W, střída=0,5, frekvence= 2500 Hz.

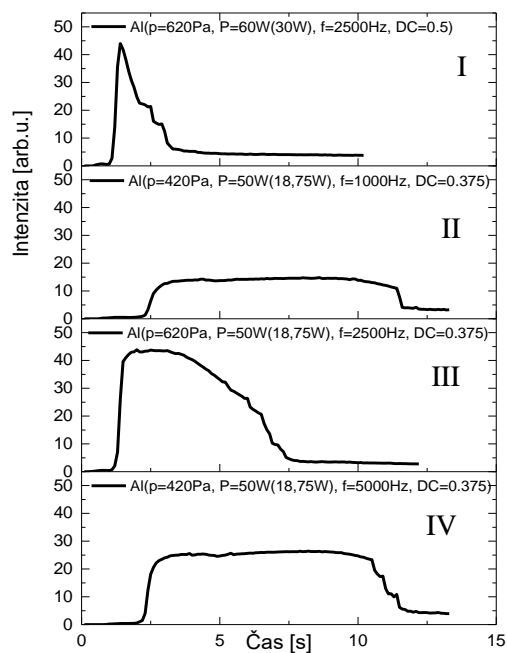
V případě multivrstvy Z45 bylo opět provedeno několik měření za různých podmínek. Pozornost byla věnována zejména studiu vlivu pulzního a kontinuálního režimu při změně klíčových parametrů měření, kterými byly tlak, výkon, pro kontinuální a pro pulzní navíc ještě frekvence a střída pulzů. Na obr. 27 i 28 lze názorně vidět přítomnost tří po sobě jdoucích HfO₂ vrstev a každou vrstvu HfO₂ poté následuje vrstva MgF₂, za touhle sadou šesti tenkých vrstev následuje vrstva Al, která byla opět odprašována zároveň s vrstvou SiO₂.

Na obr. 27 je dále vidět, pokud se zvýší tlak, pak se také zvýší intenzita signálu, na druhou stranu, pokud se zvyšuje výkon, bude se prudce zvyšovat odprašovací rychlost, na kterou změna tlaku neměla zásadní vliv. Podobně je z obr. 28 zřejmé, že pokud zvyšujeme frekvenci, zvyšuje se intenzita signálu a se zvyšující se střídou se zvyšuje odprašovací rychlost (což je dané tím, že střída má přímý vliv na výsledný výkon v pulzním režimu). Po srovnání obr. 27 a 28 je viditelné, že rovnoměrnějšího odprašování dosahujeme pro pulzní režim zobrazený na obr. 28, kde jsou např. pro vrstvu MgF₂ jednotlivé píky dobře rozlišitelné.

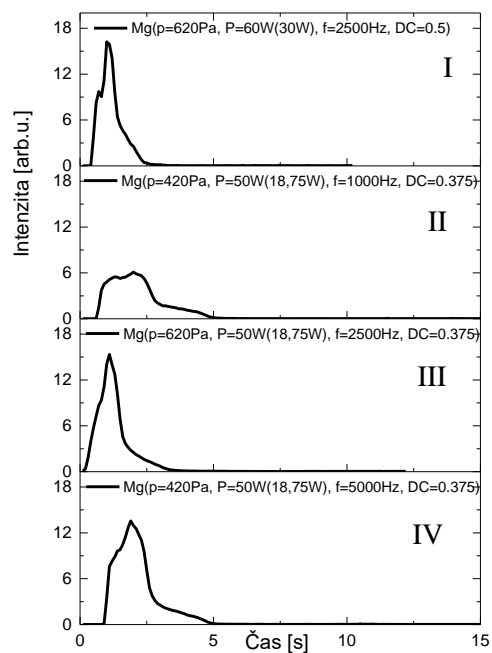
Při srovnání obr. 28a) a 28b), je zobrazeno, že jednotlivé píky Si a Mg jsou viditelné skoro zároveň. To by mohlo poukazovat na možnou kontaminaci vrstvy MgF₂. Pro ideální podmínky odprašování vrstvy Z45 byly zvoleny následující parametry: tlak=620 Pa, výkon= 60 W, výsledný výkon= 18,75 W, střída=0,31 a frekvence=1000 Hz, příslušné hloubkové profily jsou zobrazeny na obr. 28a), b), c), d)-III. Tyto podmínky byly zvoleny, protože jsou v grafech viditelné všechny odprašované vrstvy a jejich náběžné hrany jsou téměř kolmé, až na kyslík, kde mohla kontaminace povrchu vzorku způsobit zaoblení viditelné v prvních pár sekundách.

Obecně pro získávání hloubkových profilů na skleněných substrátech, hlavně v případě multivrstev, je lepší volit pulzní režim oproti kontinuálnímu, protože je možné zvýšit výkony bez rizika prasknutí substrátu, čímž zvyšujeme rychlost odprašování a zlepšujeme jejich časový průběh. Dále je nutné vždy uvažovat tloušťku skleněného substrátu.

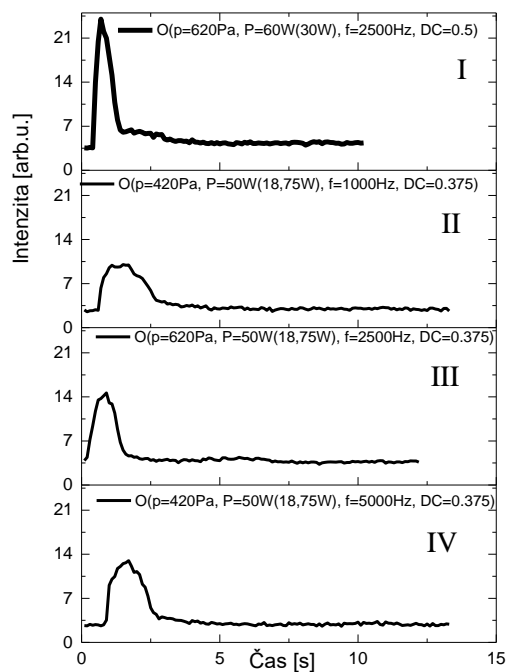
a)



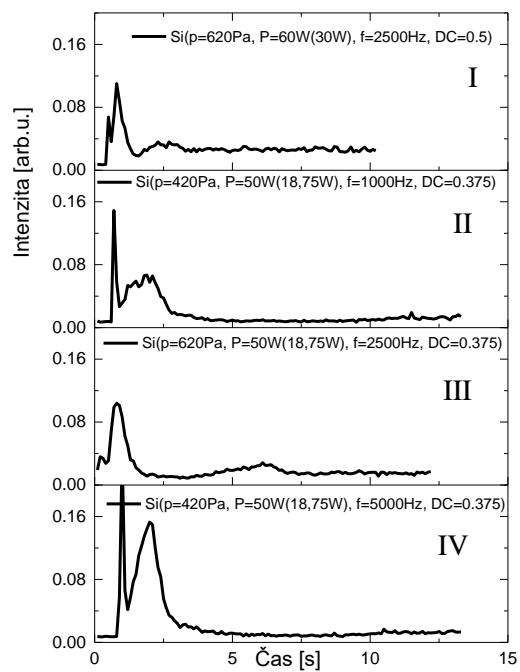
b)



c)

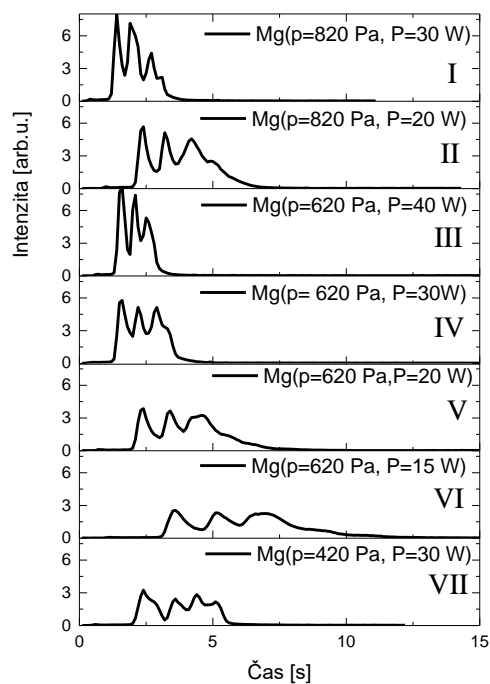


d)

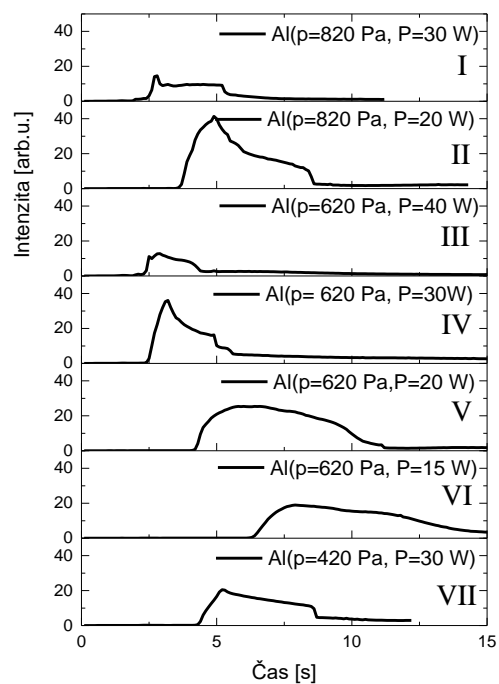


Obr. 26: Zobrazení hloubkových profilů vrstvy Z31 v pulzním režimu za různých parametrů odprašování.

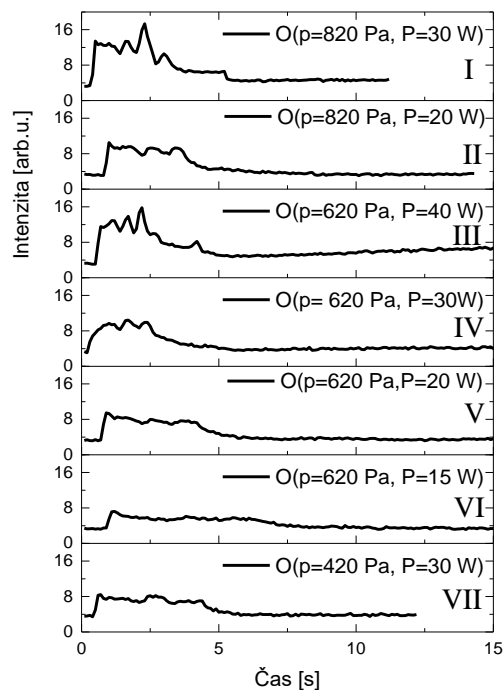
a)



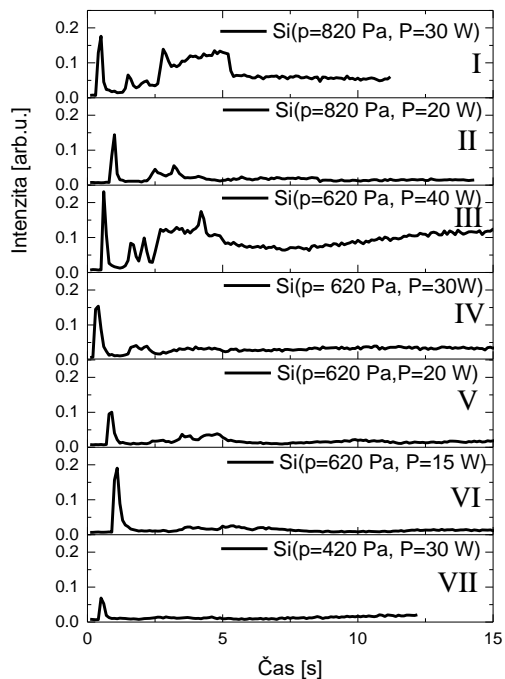
b)



c)

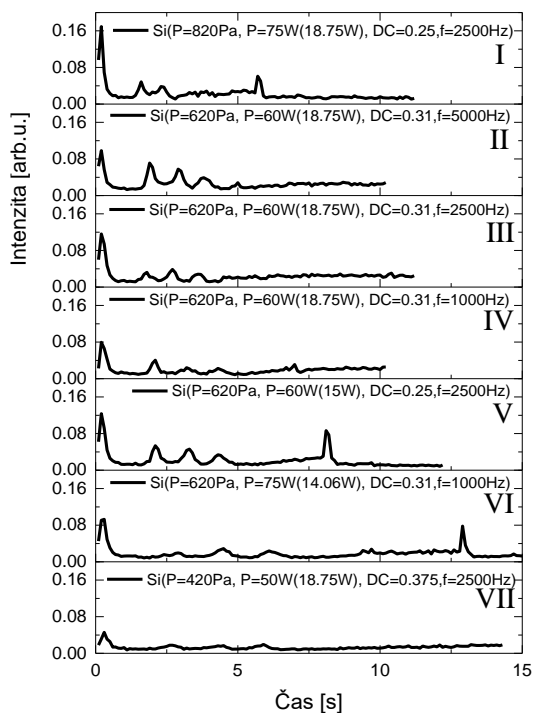


d)

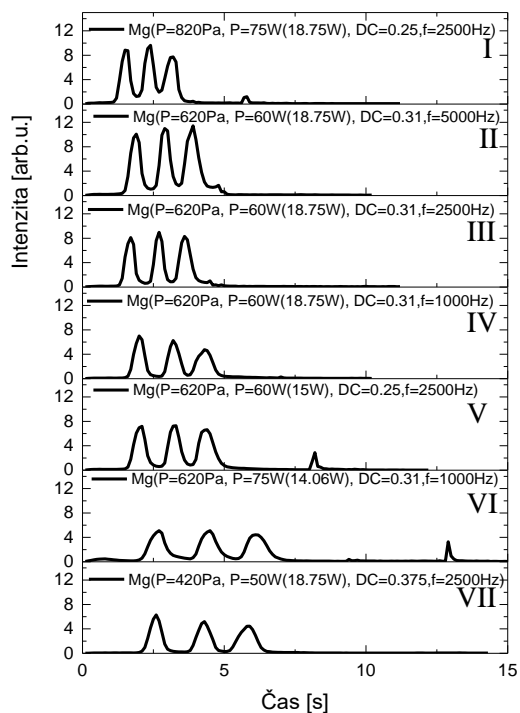


Obr. 27: Zobrazení hloubkových profilů vrstvy Z45 v kontinuálním režimu za různých parametrů odprašování.

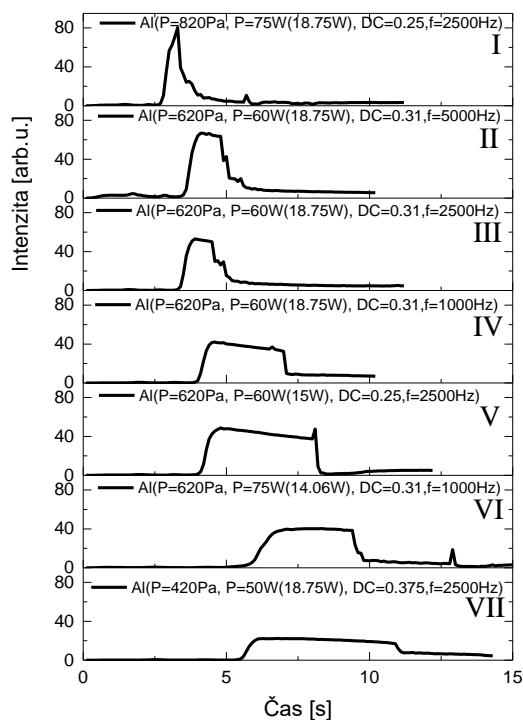
a)



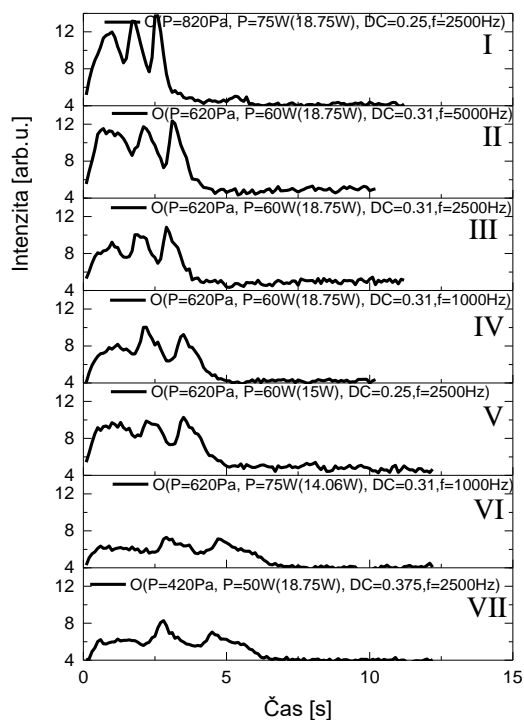
b)



c)



d)



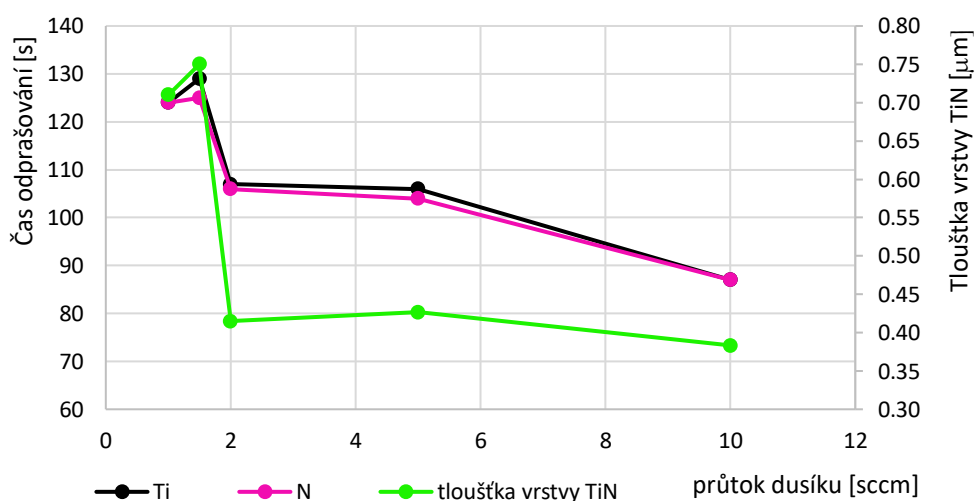
Obr. 28: Zobrazení hloubkových profilů vrstvy Z45 v pulzním režimu za různých parametrů odprašování.

5.8 Příprava a analýza vrstev TiN

Kromě samotné analýzy tenkých vrstev byla pozornost také částečně věnována depozici tenkých vrstev TiN. Ty byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Během depozice čistého Ti terče byl kromě pracovního plynu (Ar) přítomen také reaktivní plyn (N), podmínky depozice vzorků jsou zobrazeny v tab 4. Všechny vzorky byly připraveny při pokojové teplotě, pomocí pulzního stejnosměrného proudu s frekvencí 50 kHz a před depozicí čištěny pomocí acetonu, ethanolu a vody v ultrazvukové nádobě po dobu 5 min. Před depozicí byla depoziční komora vyčerpána na tlak 5×10^{-5} Pa. Následně byly provedeny depozice při různých průtocích N_2 (viz. tab. 4), přičemž průtok Ar byl pro všechny depozice stejný (15 sccm).

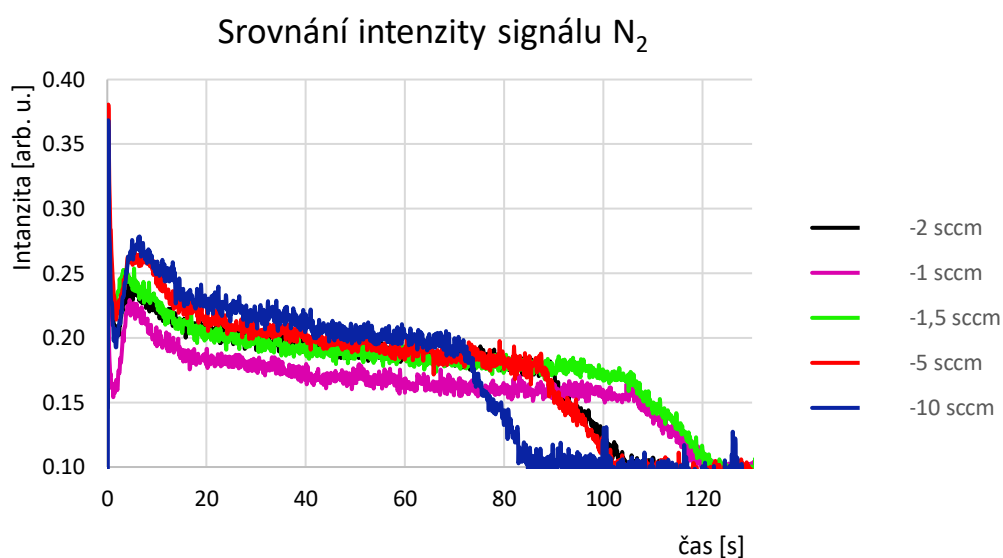
Tab. 4: Depoziční podmínky pro přípravu TiN vrstev.

Vzorek	Substrát	Vrstva	Průtok N_2 , [sccm]	Tlak, [Pa]	DC výkon, [W]	DC proud, [mA]	Čas, [min]
TiN-2	sklo/Si	TiN	2	0,32	350	655	60
TiN-3	sklo/Si	TiN	1	0,35	350	619	60
TiN-4	sklo/Si	TiN	1.5	0,33	350	661	60
TiN-5	sklo/Si	TiN	5	0,36	350	594	60
TiN-6	sklo/Si	TiN	10	0,34	350	591	60

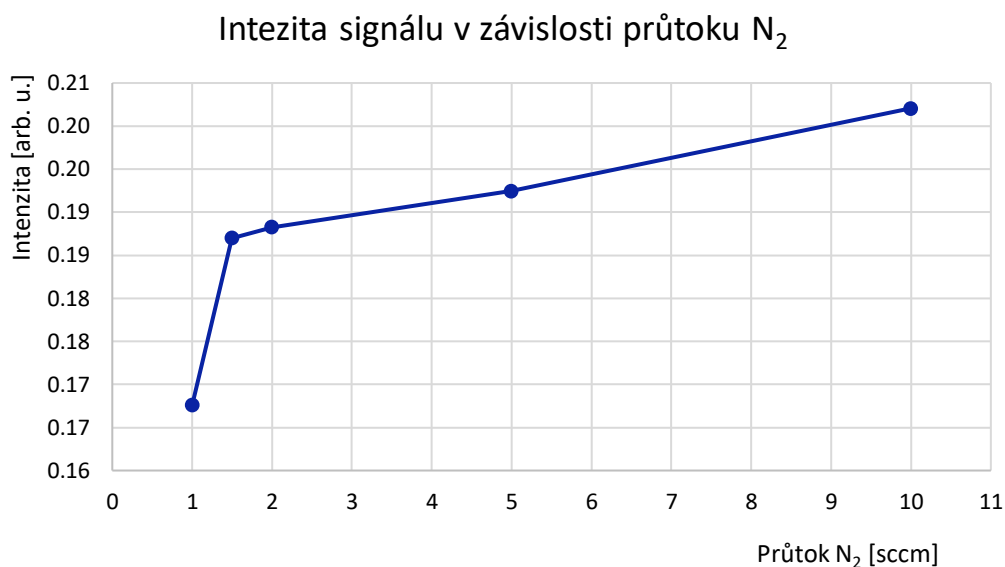


Obr. 29: Relativní srovnání průběhů křivek pro jednotlivé průtoky N_2 sccm.

Po depozici byla měřena tloušťka vrstev pomocí kontaktního profilometru Talysurf Series 2 (FTS2). Shrnutí jednotlivých tlouštěk je uvedeno na obr. 29). Je patrné, že s rostoucím průtokem N_2 klesá tloušťka vrstvy, tedy i rychlost depozice, což lze zdůvodnit otrávením Ti terče TiN. Obecně platí, že koeficient rozprašování TiN je nižší pro Ti (Pro TiN 4 nm/s s výkonem 600 ev, pro Ti 8nm/s výkonem 600 ev [21]). Z porovnání tloušťky vrstvy (uvedena na vedlejší ose) s časem odprašování vrstvy, měřeného pomocí hloubkové analýzy GDOES, je patrná dobrá korelace, kdy je zřejmé, že nejtlustší vrstva se odprašovala za daných podmínek nejdéle. Nicméně je třeba brát v úvahu také fakt, že měnící se průtok N_2 má vliv také na strukturu a morfologii stejně tak i na složení TiN vrstev.

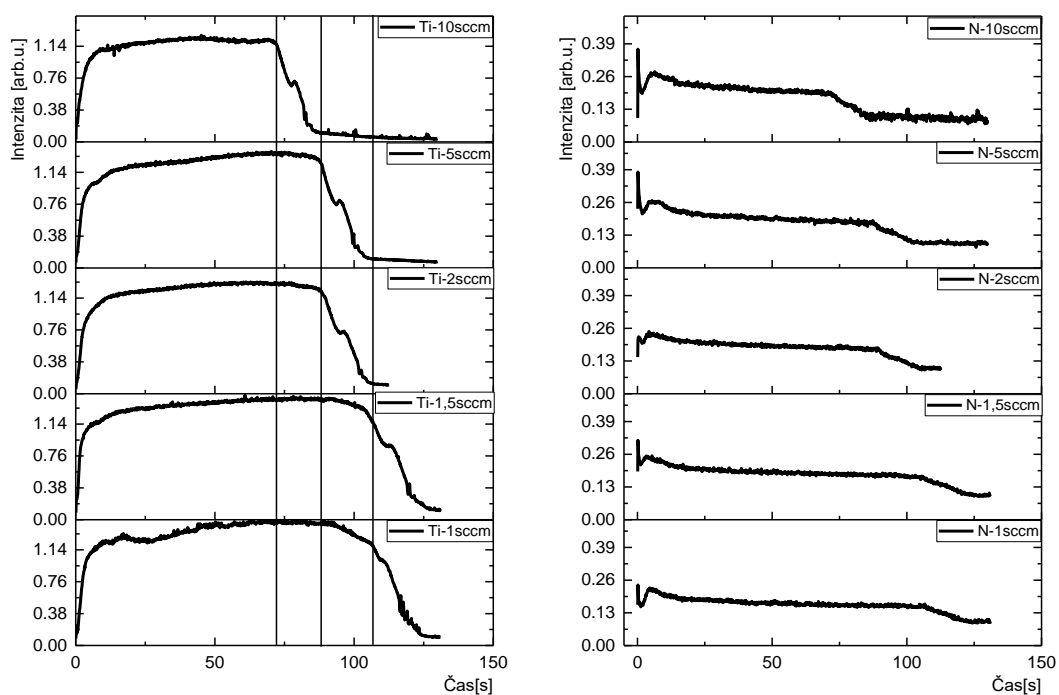


Obr. 30: Zobrazení hloubkového profilu TiN pro různé průtoky N_2 .



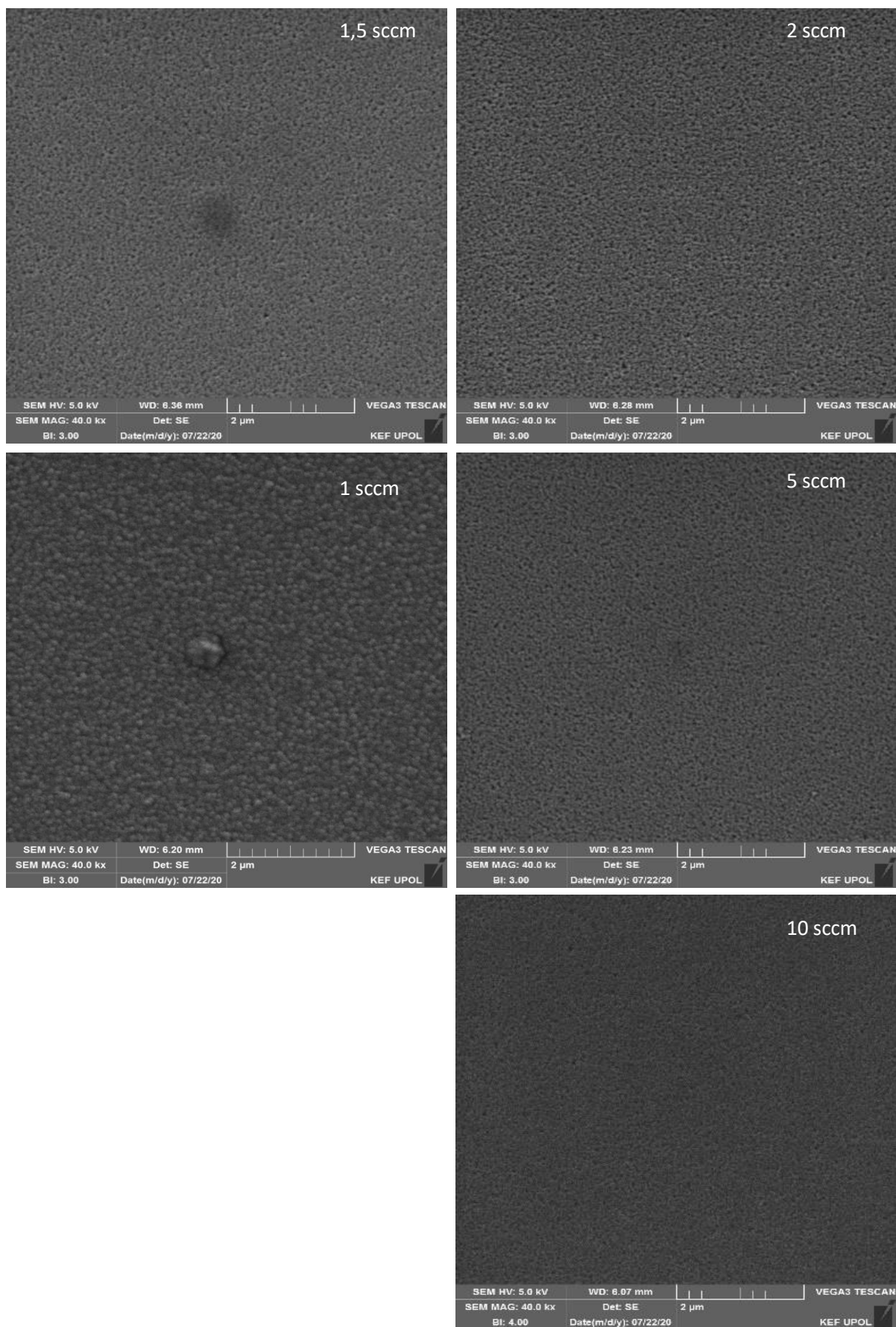
Obr. 31: Zobrazení zprůměrovaných hodnot intenzity signálu N₂ v závislosti na jeho průtoku.

Výsledky analýzy GDOES jsou uvedeny v obr. 32, kde jsou samostatně zobrazeny průběhy (hloubkové profily) zvláště pro Ti a N. Pokud bychom uvažovali konstantní rychlost rozprašování, potom bychom teoreticky měli dostat i odpovídající hloubkové profily. V obr. 32 jsou zobrazeny pomocí úseček jednotlivé délky odprašování pro TiN vrstvy s různými průtoky dusíku. Nejdéle byla odprašována vrstva s průtokem N₂ = 1 sccm. Z důvodu zachování stejných podmínek odprašování pro všechny vrstvy je možné říct, že tato vrstva měla největší tloušťku, což koresponduje s obr. 32. Na obr. 30 je z hloubkového profilu N₂ viditelné, že průtok 10 sccm (modře) má největší intenzitu (množství molekul), v prvních několika desítkách milisekund byla odprášena kontaminace na povrchu, toto zobrazuje první pík na všech časových průbězích pro dusík. Následně byla odprašována samotná tenká vrstva TiN. Této oblasti odpovídá téměř konstantní signál dusíku.



Obr. 32: zobrazení různých dob odprašování při různých průtocích N_2 .

V tab. 5 jsou porovnány SEM snímky struktur povrchů deponovaných TiN, odkud je zřejmé, že vrstva deponovaná při nejnižším průtoku vykazuje nejvyšší drsnost. S rostoucím průtokem N_2 postupně dochází ke snižování porozity vrstvy



Obr. 33: Charakteristické SEM snímky povrchů vrstev připravené za různých průtoků N₂.

5.9 Neobvyklé využití GDOES

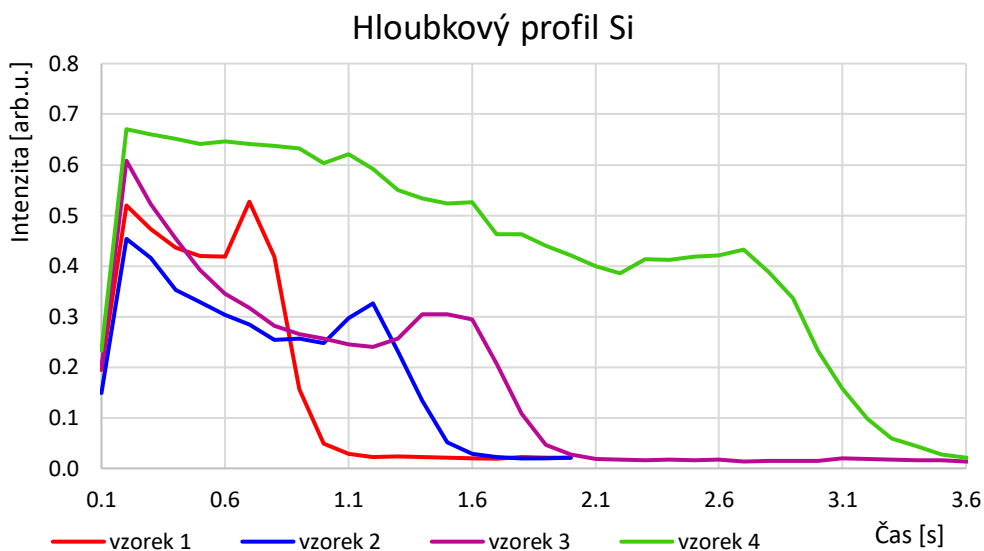
GDOES je možné kromě samotné analýzy chemického složení také využít pro získání informace o tloušťce tenkých vrstev. Toto lze demonstrovat pro hybridní anorganické vrstvy připravené sol-gel metodou při různých rychlostech tažení, viz tab. 5. Tyto vrstvy byly po nanesení na substrát tepelně polymerovány při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin. Vrstva obsahovala skupinu $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a byla nanášena na ocelovém substrátu AISI 304 (Cr 18%, Ni 8%, C 0,08–0,15%, Mn 0,8–1,5%, Si 0,8% + Fe). Z důvodu možné kontaminace povrchu vzorku uhlíkem a vodíkem byl pro hloubkovou analýzu vrstvy zvolen Si a pro detekci substrátu byl zvolen signál od Ni.

Pomocí GDOES byla provedena analýza hloubkového profilu vrstvy zobrazená na obr. 33 a 34. Vzorek byl odprašován, dokud nebylo jisté, že je tenká vrstva zcela odprašena (tj. signál Si na intenzitní ose nebyl na úrovni šumu). Následně byly vzniklé krátery 3D mapovány s využitím laserového skenovacího konfokálního mikroskopu LEXT 5000 (Olympus) a kontaktního profilometru Talysurf PGI Optics. Nakonec byla ze znalosti rozměrů kráterů a hloubkových profilů koncentrace Ni ze substrátu a Si z vrstvy stanovena tloušťka jednotlivých vrstev. Přitom bylo předpokládáno, že odprašování probíhá rovnoměrně a pro všechny atomy stejně. Bez tohoto předpokladu by však nebylo možné tímto způsobem vůbec usuzovat o tloušťce vrstvy. Každopádně se z naměřených dat dá usuzovat na dobrou shodu s předpokládanými výsledky, toto je zobrazeno v obr. 36 a tab. 5. Porovnáme-li totiž relativní poměry tloušťky vrstvy vzhledem k tloušťce nejtenčí vrstvy (vzorek 1) uvedené v posledním sloupci tab. 5 se semi-empirickými závislostmi rychlosti tažení a tloušťky vrstvy (relativní tloušťka), dostáváme velmi podobné hodnoty. Stejně tak platí i pro relativní čas detekce Ni a Si z GDOES signálu, viz obr. 34 a 35.

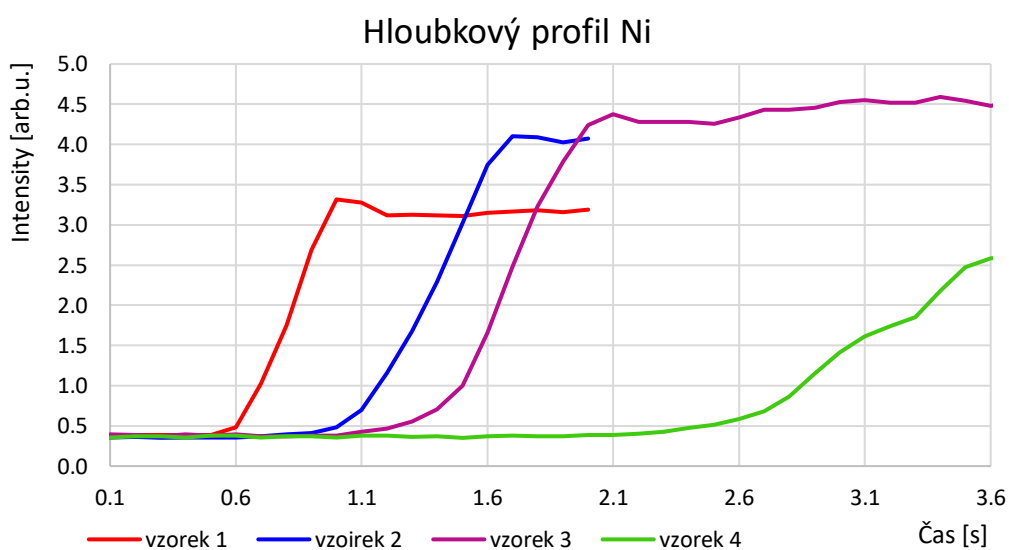
Tab. 5: Srovnání vypočtených relativních poměrů a změřených pomocí GDOES.

	Rychlost tažení [cm/min]	Relativní tloušťka	Čas detekce			Tloušťka	
			Si [s]	Ni [s]	(Si)	[nm]	
vzorek 1	2	d	1.2	1.2	1.0	41	1.0
vzorek 2	4	d x 1.4	1.7	1.7	1.4	58	1.4
vzorek 3	6	d x 1.7	2.1	2.1	1.8	81	2.0
vzorek 4	15	d x 2.7	3.6	3.7	3.0	103	2.5

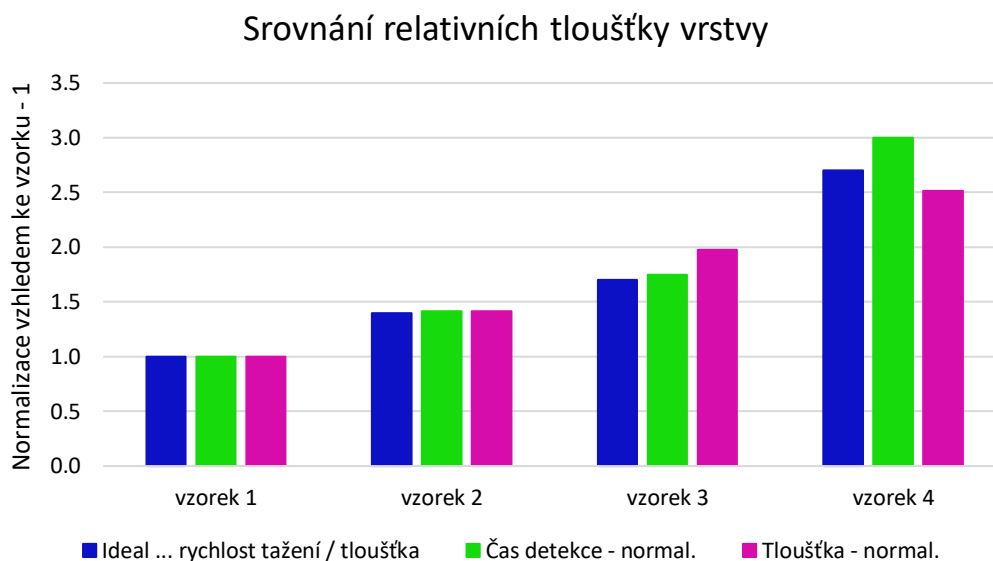
V následujících grafech se nacházejí hloubkové profily pro vzorky 1, 2, 3 a 4 v závislosti na čase. Z těchto grafů byl odečítán čas, kdy Si měl intenzitu signálu na úrovni šumu (pozadí) a intenzita signálu pro Ni byla v saturaci.



Obr. 34: Zobrazení hloubkového profilu Si.



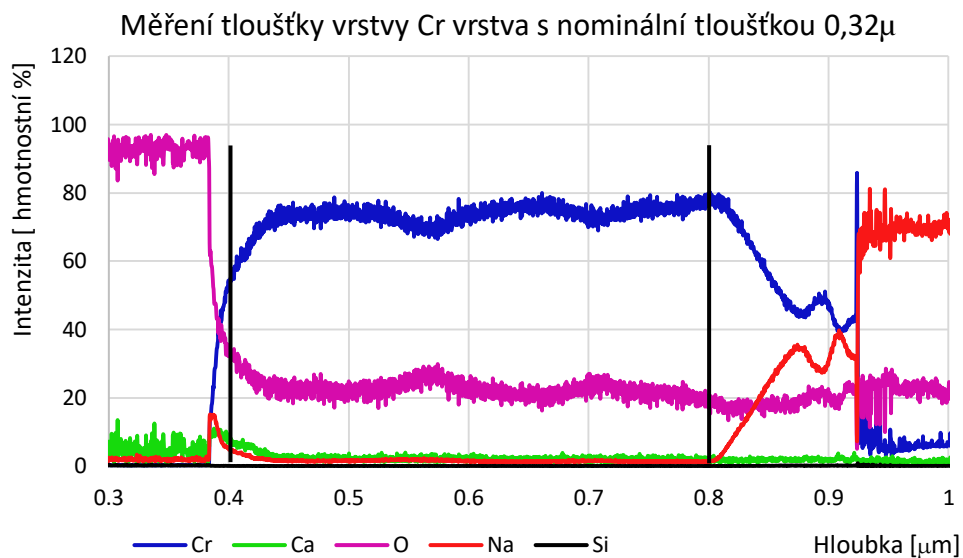
Obr. 35: Zobrazení hloubkového profilu Ni.



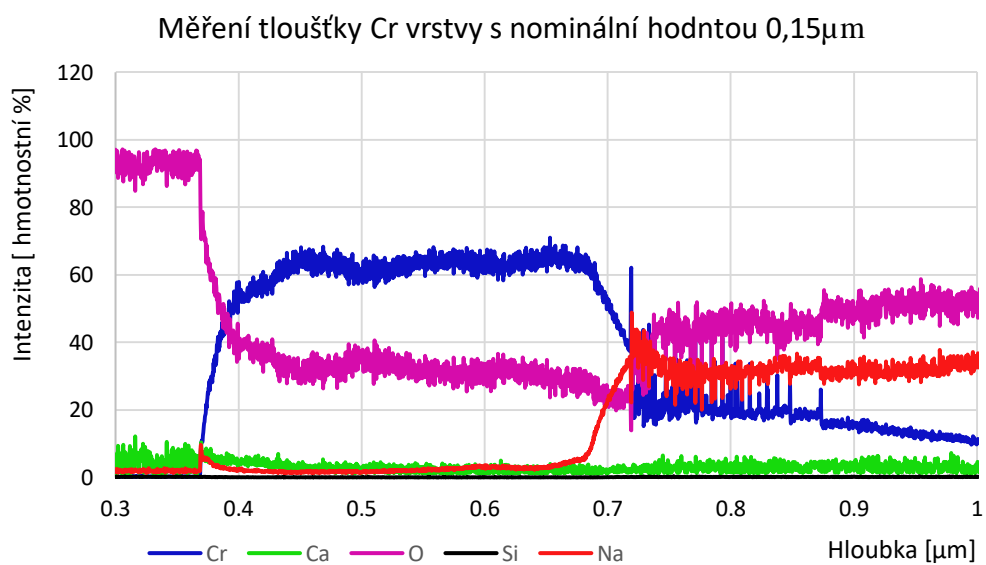
Obr. 36: Srovnání relativních poměrů tloušťky vrstvy vzhledem k tloušťce vzorku 1.

Sofistikovanějším přístupem při měření tloušťky tenkých vrstev je uvažování také rychlosti odprašování a hustoty jednotlivých vrstev. Proto, je však nezbytné provedení velmi přesné kalibrace. Názorným příkladem může být vrstva Cr nanosená na skle. Na obr. 36 je zobrazena analýza této vrstvy s nominální tloušťkou vrstvy 0,32 μm . Analýzou GDOES signálu byla určena tloušťka 0,38 μm . Rozdílnost předpokládané a naměřené tloušťky vrstvy lze vysvětlit neideálně zvolenou rychlostí odprašování během GDOES analýzy.

Totéž bylo provedeno pro jinou Cr vrstvu s tloušťkou chromu 0,15 μm , kde byla naměřena hodnota 0,20 μm . Obě tyto vrstvy byly nanoseny na skleněný substrát, proto byly na obr. 37, 38 analyzovány také signály Na, Ca a Si, jejichž signály charakterizují přechod z vrstvy na substrát.



Obr. 37: Analýza tloušťky vrstvy Cr na skleněném substrátu (nominální hodnota 0,32 μ m, naměřená hodnota 0,38 μ m).



Obr. 38: Analýza tloušťky vrstvy Cr na skleněném substrátu (nominální hodnota 0,15 μ m, naměřená hodnota 0,20 μ m).

Závěr

Optická emisní spektroskopie doutnavého výboje (GDOES) je velmi efektivní a rychlá technika pro vyšetřování prvkového složení povrchů, proto je vhodná nejen pro měření objemových materiálů, ale i tenkých vrstev. Pomocí této techniky je možné měřit velmi malé koncentrace prvků, hloubkové profily tenkých vrstev nebo multivrstvých systémů. Je však třeba použít optimalizované nastavení přístroje. Zásadní je zejména kontrola rozprašovacího procesu zkoumaného povrchu vzorku, toho je velmi obtížné dosáhnout zejména pro multivrstvy. V případě multivrstvy s velmi malými tloušťkami jednotlivých vrstev je nutné zajistit homogenní odprašování jednotlivých vrstev, aby je bylo možné odlišit. Pokud tento předpoklad není splněn, pak není možné rozlišit mezi dvěma efekty, a sice vzájemnou difúzí atomů mezi jednotlivými vrstvami a současným odprašováním dvou sousedních vrstev. To znamená, že není možné určit, jestli došlo k prolnutí jednotlivých velmi tenkých vrstev na základě difúze v samotném procesu depozice nebo relaxace vrstvy, a tedy o její vlastnost, nebo jestli se v důsledku neoptimálních podmínek odprašování formuje kráter s konkávním nebo konvexním charakterem a jedná se o artefakt metody.

I přesto, že se jedná o velmi jednoduchou a univerzální metodu pro získání prvkového složení povrchů, vždy je zásadním předpokladem dostatečná soudržnost povrchu. V případě tenkých vrstev se jedná o dobrou adhezi k substrátu, nebo v případě vícevrstevých systémů mezi o dobrou adhezi sebou. Pokud tento předpoklad splněn není, dochází k odloupávání vrstvy do vnitřního prostoru GD lampy, kde se v daném okamžiku objeví velké množství atomů, které budou ionizovány a excitovány, při jejich následné de-excitaci, se emituje charakteristické záření. Toto záření je nakonec detekováno a po vyhodnocení jsou na časovém vývoji intenzity zobrazeny nereprezentativní profily prvkového složení daného materiálu.

Pomocí GDOES byly měřeny hloubkové profily prvkového složení pro různé druhy tenkých vrstev, popřípadě vícevrstevých systémů, deponovaných převážně na skleněných substrátech. Dále byly touto metodou charakterizovány vrstvy TiN připraveny technikou reaktivního magnetronového naprašování s různými

průtoky N_2 . Následně bylo z hloubkových profilů určeno, že se zvyšujícím se průtokem N_2 klesá tloušťka výsledné vrstvy. To bylo ověřeno na kontaktním profilometru. Zároveň bylo z intenzity signálu dusíku ověřeno, že s rostoucím průtokem N_2 během depozice vrstev rostl také obsah dusíku ve výsledné vrstvě. Nakonec byla metoda GDOES testována pro určování tloušťky tenkých vrstev. Experimentálně určené hodnoty ukazují na relativně dobrou shodu s nominálními tloušťkami vrstev určenými komplementárními technikami. Metoda GDOES je vhodná zejména pro rychlé orientační určení tloušťky vrstvy, pro přesná měření je nutná přesná kalibrace přístroje a zajištění ideálních podmínek odprašování.

Použitá literatura a zdroje

- [1] J.H. Apfel, Phase retardance of periodic multilayer mirrors, *Applied optics*, 1982.
- [2] P. Schwaller, M. Aeberhard, T. Nelis, A. Fischer, R. Thapliyal, J. Michler, Rapid depth profiling of lead zirconate titanate (PZT) thin films by pulsed glow-discharge optical emission spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, 38 (2006) 757-760.
- [3] S. Gaiaschi, S. Richard, P. Chapon, O. Acher, Real-time depth measurement in glow discharge optical emission spectrometry via differential interferometric profiling, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (2017) 1798-1804.
- [4] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Elsevier 2001.
- [5] P.M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*, William Andrew 2009.
- [6] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons 2005.
- [7] V. Lisovskiy, V. Koval, E. Artushenko, V. Yegorenkov, Validating the Goldstein–Wehner law for the stratified positive column of dc discharge in an undergraduate laboratory, *European journal of physics*, 33 (2012) 1537.
- [8] J. Musil, J. Vyskočil, *Tenkové vrstvy nitridu titanu*, Academia 1989.
- [9] G. Faraji, H.S. Kim, H.T. Kashi, *Severe plastic deformation: methods, processing and properties*, Elsevier 2018.
- [10] D.M. Mattox, V. Mattox, *Vacuum coating technology*, Springer 2003.
- [11] M. Bellardita, A. Di Paola, S. Yurdakal, L. Palmisano, *Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes*, *Heterogeneous Photocatalysis*, Elsevier 2019.
- [12] F. Shinoki, A. Itoh, Mechanism of rf reactive sputtering, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 3381-3384.
- [13] A.M. Venezia, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, *Catalysis Today*, 77 (2003) 359-370.
- [14] M.H. Engelhard, T.C. Droubay, Y. Du, *X-ray photoelectron spectroscopy applications*, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA 2017.

- [15] M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani, Foundations of biomaterials engineering, Academic Press 2019.
- [16] J. Goldstein, Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis, Springer Science & Business Media 2012.
- [17] R. Payling, T. Nelis, Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide, Royal Society of Chemistry 2007.
- [18] SPECTRUMA GMBH, GDOES Theory, [online]. [cit.2020-08-15]. Dostupné z: <https://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html>
- [19] A. Bonardi, J. Dick, E. Kendziorra, G. Pühlhofer, A. Santangelo, Developments for coating, testing, and aligning Cherenkov Telescope Array mirrors in Tübingen, arXiv, DOI (2013) arXiv: 1307.5194.
- [20] HORIBA scientific, GDOES Detection, [online]. [cit.2020-08-15]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/uk/scientific/products/atomic-emission-spectroscopy/glow-discharge/pulsed-rf-gdoes-instrumentation/detection/>
- [21] Semicore, Sputtering Yield Rates, [online]. [cit.2020-08-15]. Dostupné z: <http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>