

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta – Katedra fyziky



Aplikace surfatronového výboje v plazmochemických aplikacích

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Vítězslav Straňák, Ph.D.

Autor: Tomáš Hromádko

Anotace:

Tato diplomová práce se zabývá využitím plazmochemických reakcí v technologických aplikacích, především při depozici tenkých vrstev a jejich následnou diagnostikou. V úvodní části práce jsou popsány základní teoretické aspekty fyziky plazmatu. Jsou zde uvedeny vztahy mezi teplotou, tlakem a typem výboje a fyzikální principy vzniku a udržení plazmatu. Následující kapitola se věnuje zdrojům plazmatu generovaným mikrovlnným polem, speciálně surfatronu. Experimentální část diplomové práce byla provedena právě s použitím surfatronového výboje. V poslední teoretické části jsou popsány různé typy reaktorů využívaných při depozici a metody diagnostiky tenkých vrstev, především AFM mikroskopie a rentgenová difrakce. Praktická část se sestávala hlavně z přípravy a depozice tenkých vrstev oxidu TiO_2 různé tloušťky a vlastností. V následné diagnostice vzorků, provedené ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd v Praze, je srovnán vztah mezi dobou depozice a vlastnostmi vrstev jako je tloušťka či drsnost povrchu. V práci je popsán také vliv teplotního žíhání vzorku na jeho fotoaktivitu.

Abstrakt:

This diploma thesis deals utilization of plasma – chemical reactions in technological applications, mainly at deposition of thin films and their sequential diagnostics. Introduction describes basis of theoretic aspects of plasma physics. There are discussed relations between temperature, pressure and type of discharge and physical principles of creation and preservation of plasma. Next chapter is focused on description of source of plasmatic discharges generated by microwave field, specially the surfatron. Experimental part was made just with utilization of surfatron discharge. In the last theoretic part are presented various types of reactors used in deposition of thin films and methods of diagnostics of thin films, mainly atomic force microscopy and X – ray diffraction. Practical part consisted of preparation and deposition of TiO_2 thin films with different thickness and properties. Deposited samples were diagnosed in Institute of Physics the Academy of Science of the Czech Republic in Prague. Relations between time of deposition and films properties, example thickness and relative roughness, are the main part of discussion. In this work is described influence of thermal annealing on photo-electrics properties, too.

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

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích dne

Děkuji svému vedoucímu práce RNDr. Vítězslavu Straňákovi, Ph.D. za cenné rady a trpělivost při vedení této práce.

Obsah

Úvod	8
1 Úvod do fyziky plazmatu	10
1.1 Výskyt plazmatu v přírodě	10
1.2 Teplota	11
1.3 Tlak	13
1.4 Typy a využití plazmatu	15
1.5 Ionizace a generování plazmatu	16
1.6 Definice plazmatu	22
2 Zdroje plazmatu	25
2.1 Zdroje plazmatu generovaného povrchovými vlnami	26
2.2 Surfatron	33
3 Depozice vrstev	37
3.1 Magnetron	37
3.2 RF plazma chemický reaktor	40
3.3 Depozice tenkých vrstev pomocí mikrovlnného plazmatu	41
4 Základní fyzikální vlastnosti TiO₂	45
4.1 TiO ₂ jako fotokatalyzátor	46
5 Diagnostika tenkých vrstev	49
5.1 AFM	49
5.2 Rentgenová difrakce	52
5.3 Spektroskopická elipsometrie	53
6 Experimentální část	54
6.1 Experimentální uspořádání reaktoru	54
6.2 Depozice tenkých vrstev	57
6.3 Charakterizace a diagnostika vrstev	59
Závěr	65

Úvod

V dnešní době je plazma pro své specifické vlastnosti využíváno v četných technologických aplikacích. Samotné plazma je zdrojem značného počtu energeticky aktivních částic umožňujících takové chemické reakce, které by za jiných, běžných podmínek nebylo možné uskutečnit. Ať už jde o nové metody v lékařství, mikroelektronice či mikromechanice, ve všech těchto vědních oborech se plazma úspěšně využívá v progresivně se rozvíjejících technologických aplikacích.

Jednou z nejrozšířenějších technik využití plazmatu je depozice tenkých vrstev. Depozice plazmatem je jedním z nejefektivnějších a také nejekologičtějších způsobů jak vytvářet tenké vrstvy s minimálním množstvím odpadu. Tyto vrstvy mají navíc zcela unikátní vlastnosti. Mimo jiné disponují vhodnými vlastnostmi pro využití jako ochranné materiály a povlaky, které mohou být navíc sterilní, čehož lze úspěšně využít v lékařství a bio – medicíně. Tenké vrstvy oxidů CdO a ZnO jsou nedílnou součástí elektronických komponentů, vrstvy TiO₂ se zkoumají především pro své fotoelektrické vlastnosti. Velkému zájmu se těší také plazmatické opracování povrchů rozličných materiálů včetně biologických a bio-medicínských. Z hlediska aplikačního výzkumu je také důležité studium užití plazmatu jako zdroje světelné energie.

Existuje několik metod jak vytvářet a deponovat tenké vrstvy. Mezi základní a nejstarší z nich patří chemické a fyzikální napařování (CVD a PVD). Tyto technologie se postupně vylepšovaly a rozvíjely s využitím plazmatických výbojů do celé škály dalších způsobů depozice. Mezi dnes nejčastěji používané metody patří plazmaticky podporované fyzikální napařování (PAPVD, ve specializované literatuře je často používáno označení PVD) a plazmaticky podporované chemické napařování (PECVD), které bylo použito i v této práci. Je zřejmé, že samotná příprava a vlastnosti deponované vrstvy značně závisí na použitém typu plazmatu a jeho zdroji. Stále častěji se využívá mikrovlnného plazmatu, které představuje ekonomické a efektivní medium pro plazma-technologické aplikace. Jedním ze zdrojů mikrovlnného plazmatu, který je využíván v rámci řešení této diplomové práce, je surfatron.

Znalost parametrů plazmatického výboje a jeho chování v reaktoru je nezbytné pro lepší kontrolu technologického procesu a jeho transferu do industriálních podmínek. Z tohoto důvodu je část této práce věnována teoretickému popisu surfatronového plazmatu - jeho vzniku a chování.

Důležitou roli v experimentech i průmyslových procesech hraje také diagnostika a kvalita vytvářeného výrobku, v tomto případě tenkých vrstev. V této práci byly použity a popsány především tyto diagnostické metody povrchu: AFM mikroskopie, která vykresluje trojrozměrný obraz povrchu s velkým rozlišením a rentgenová difrakční spektroskopie (XRD), která se využívá pro strukturní analýzu krystalů.

Tato diplomová práce je zaměřena na vytváření a diagnostiku tenkých vrstev. Teoretická část obsahuje pět hlavních kapitol. Úvod do fyziky plazmatu, Zdroje plazmatu, Depozice vrstev, Základní fyzikální vlastnosti TiO_2 a Diagnostika tenkých vrstev. Po teoretické části následuje Experimentální část, která obsahuje popis použitého reaktoru, průběh depozičního procesu a diagnostiky vytvořených tenkých vrstev.

1 Úvod do fyziky plazmatu

1.1 Výskyt plazmatu v přírodě

V přírodě existují čtyři skupenství hmoty: pevné, kapalné, plynné a skupenství plazmatické. Ve vesmíru je nejvíce zastoupeno právě skupenství plazmatické (elektricky vodivý plyn s atomy ionizovanými na kladné ionty a záporné elektrony) a to asi 99%. Zbylé procento zůstává pro pevné látky, kapaliny a „obyčejné“ plyny. Uvedené číslo je sice orientační, nicméně přiměřené situaci, neboť hvězdy, mezihvězdný prach a mlhoviny, což je drtivá většina hmoty ve vesmíru, jsou v plazmatické fázi. Na naší planetě je naopak plazmatu po málu; blesk, ionizovaný plyn v zářivkách, polární záře. Proč tomu tak je, ukazuje Sahova rovnice udávající stupeň ionizace:

$$\frac{n_i}{n_i + n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \cdot e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (1.1)$$

kde n_i a n_n jsou hustoty ionizovaných a neutrálních částic (počet částic v 1 m^3), T je termodynamická teplota, W je ionizační energie plynu (energie potřebná k odtržení elektronu od atomu) a k je Boltzmanova konstanta. Samotné odvození můžeme nalézt v literatuře [1]. Stupeň ionizace vyjadřuje poměr elektricky nabitých iontů a všech částic.

Pro vzduch v místnosti je stupeň ionizace velice malý, řádově 10^{-122} , jak lze ověřit dosazením známých hodnot ($n_n = 3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$...koncentrace neutrálních molekul plynu, $T = 300 \text{ K}$...teplota v místnosti, $W_{\text{dusík}} = 14,5 \text{ eV} = 23,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$...ionizační energie dusíku). Pro vznik přirozeného plazmatu zde tedy nejsou podmínky [2].

Je zřejmé, že ionizaci plynu ovlivňují především dva faktory. Prvním je teplota a je jasné, že čím bude vyšší, tím spíše se daná látka bude chovat jako plazma. Druhým faktorem je koncentrace nebo také hustota ionizovaných částic. Tyto veličiny jsou na sobě závislé, jak je patrné ze Sahovy rovnice (1.1). Oba tyto faktory rozebereme trochu podrobněji.

1.2 Teplota

Definováním teplotní stupnice a samotné teploty se zabývalo mnoho významných fyziků (Kelvin, Celsius, Fahrenheit). V soustavě SI je výhodné užívat termodynamickou teplotu (Kelvin). Z makroskopického hlediska je teplota stavová veličina, podobně jako tlak, objem či entropie. Nepopisuje tedy děje a změny, nýbrž stav tělesa. Ve fyzice mikrosvěta nastává poněkud odlišná situace. Jak lze vcelku jednoduše předvést, termodynamická teplota přímo souvisí se střední kvadratickou rychlostí částic, což už nejsou tak úplně stavové veličiny. Tyto myšlenky se dají dokázat pomocí Maxwellova rozdělení. Z počátku se omezíme pouze na jednorozměrný případ nebo ještě lépe na částice s jedním stupněm volnosti. Rozšíření na celý prostor je poté pouze matematickou záležitostí.

Maxwellovo rozdělení (1 stupeň volnosti)

Pro jednoduchost pracujeme s rychlostí ve směru osy x . Většina používaných vztahů není předmětem této práce, k jejich hlubšímu pochopení je vhodné prostudovat statistickou fyziku [3].

Pravděpodobnost, že se rychlost dané částice nachází v intervalu $(v, v + dv)$, je dána vztahem:

$$dP(v, v + dv) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \quad (1.2)$$

kde m je hmotnost částice, k Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota. Střední kvadratická rychlost částice je dle statistických zákonitostí určena rovnicí:

$$v_k^2 = \int_0^{\infty} v^2 \cdot dP(v, v + dv), \quad (1.3)$$

pro spojitě rozdělení a

$$v_k^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i^2 \quad (1.4)$$

pro prostředí diskrétní, kde n je počet částic.

Po vyřešení tohoto integrálu a následném odmocnění dostáváme:

$$v_k = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (1.5)$$

Střední kvadratická rychlost určuje současně i střední kinetickou energii E_k :

$$E_k = \frac{1}{2}mv_k^2 = \frac{1}{2}kT. \quad (1.6)$$

Maxwellovo rozdělení (3 stupně volnosti)

Pro stanovení vektoru rychlosti je nutné určit všechny složky tohoto vektoru současně. Ve směrech os y a z platí stejné rozdělovací zákony jako ve směru osy x .

Pravděpodobnost nalezení vektoru rychlosti \vec{v} v malém okolí $d^3\vec{v} = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ je dána součinem pravděpodobností pro jeho jednotlivé složky:

$$dP(\vec{v}, d^3\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot d^3\vec{v}. \quad (1.7)$$

Z této rovnice můžeme vypočítat pravděpodobnou, střední a střední kvadratickou rychlost. Pro naše účely postačí stejně jako v předchozí kapitole vyjádření střední kvadratické rychlosti. Ze vztahů (1.4) a (1.7) a po následné integraci a odmocnění dostáváme rovnici:

$$v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (1.8)$$

Střední kinetická energie je určena vztahem:

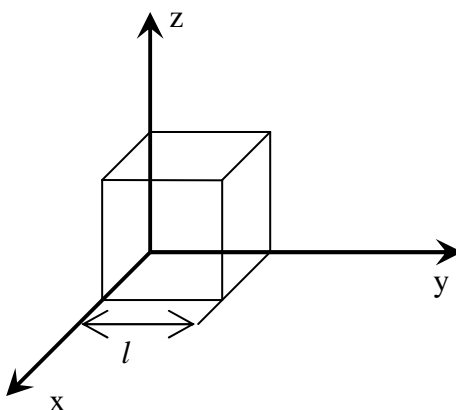
$$E_k = \frac{1}{2}mv_k^2 = \frac{3}{2}kT. \quad (1.9)$$

Obecně je tedy střední kinetická energie rovna hodnotě $\frac{1}{2}kT$ pro jeden stupeň volnosti.

Kinetická energie a s ní spojená střední kvadratická rychlost částic, je úzce spjatá s termodynamickou teplotou. Ve fyzice plazmatu je dokonce zvykem zapisovat teplotu pomocí energie [2]. Abychom se vyhnuly problémům s počtem dimenzí, určíme převodní rovnici pro energii $kT = 1$ eV. Po výpočtu odpovídá této hodnotě teplota 11600K.

1.3 Tlak

Vznik plazmatu je závislý mimo jiné také na hustotě ionizovaných částic. Koncentrace částic v uzavřené nádobě je, jak ukážeme v tomto oddíle z teorie molekulové fyziky, přímo úměrná tlaku na stěny nádoby [4].



Obr. 1.1

Pomyslná nádoba plynu pro výpočet tlaku

Pro jednoduchost volíme systém částic uzavřený v krychli o straně l (obr. 1.1). Zobecnění následujících myšlenek na libovolný prostor je matematicky značně náročnější a není smyslem tohoto pojednání. Proto ho vypustíme. Počet částic působících v jednom směru (např. ve směru osy x) je roven jedné třetině z celkového počtu částic:

$$N = \frac{N_0}{3}. \quad (1.10)$$

Silový účinek nárazu jedné částice na stěnu je dán dle teorie klasické fyziky vztahem:

$$F_i = \frac{d(m_i v_i)}{dt_i}, \quad (1.11)$$

kde $d(m_i v_i)$ je změna hybnosti při nárazu částice na stěnu a dt_i je doba setrvání částice na stěně. Tyto veličiny jsou prakticky neměřitelné, nahrazují se tedy středními hodnotami:

$$\bar{F} = \frac{mv}{t}, \quad (1.12)$$

kde \bar{F} je průměrná hodnota síly, která by působila na stěnu mezi dvěma nárazy, t je čas, za který částice dorazí od stěny ke stěně, mv je průměrná hybnost částice.

Po tomto zjednodušení můžeme z obrázku 1.1 vyjádřit čas t :

$$t = \frac{v}{l}. \quad (1.13)$$

Sloučením rovnic (12) a (13) dostáváme konečnou rovnici pro průměrnou sílu nárazu jedné částice:

$$\bar{F} = \frac{mv^2}{l}. \quad (1.14)$$

Celková síla působící na stěny nádoby je poté pouze algebraickým součtem všech těchto dílčích průměrných hodnot:

$$F = \sum_{i=1}^N \bar{F}_i = \frac{m}{l} \cdot \sum_{i=1}^N v^2. \quad (1.15)$$

Sloučením vztahů (1.14) a (1.15) a po drobných úpravách získáváme konečnou rovnici pro výpočet průměrné síly působící na stěnu nádoby:

$$F = \frac{m \cdot N}{l} \cdot v_k^2. \quad (1.16)$$

Tlak je definován jako poměr normálové síly ku ploše na kterou tato síla působí. Vzhledem k zjednodušeným předpokladům, díky kterým jsme získali tyto rovnice je vyjádření tlaku obzvlášť jednoduché:

$$p = \frac{F}{S}, \quad (1.17)$$

kde $S = l^2$, jak je vidět na obrázku 1.1. S využitím výrazů (1.10), (1.16) a (1.17) získáváme vztah pro výpočet tlaku v nádobě v závislosti na počtu částic:

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{m \cdot N_0}{l^3} \cdot v_k^2. \quad (1.18)$$

Častěji se využívá rovnice ve tvaru:

$$p = \frac{1}{3} \cdot m \cdot n_0 \cdot v_k^2, \quad (1.19)$$

kde n_0 je koncentrace částic měřená na jednotku objemu ($n_0 = \frac{N_0}{V}$). Vztahy (1.19) a

(1.9) vypovídají o přímé souvislosti teploty plynu s rychlostí (energií) molekul a koncentrace částic s tlakem. Následným upravováním těchto vztahů obdržíme stavovou rovnici ideálního plynu:

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T. \quad (1.20)$$

1.4 Typy plazmatu

Z předchozích poznámek je zřejmé, že plazma můžeme rozdělit na několik typů, ať už podle teploty nebo podle tlaku (obě veličiny spolu úzce souvisí podle stavové rovnice). Zajímavostí je, že pro plazma není stavová rovnice právě přesná (plazma nesplňuje podmínky pro ideální plyn), pro naši představu korespondence výše zmíněných veličin však plně postačuje.

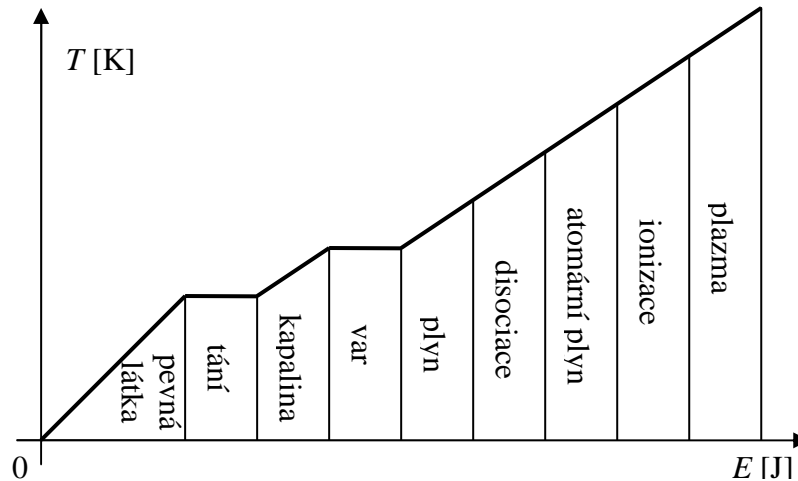
Termální (izotermické) plazma je takové, kde mají všechny částice (ionty, elektrony a neutrály) stejnou teplotu a jejich Maxwellovské rozdělení rychlostí je pro všechny částice stejné. Toto plazma existuje pouze za vysokých teplot a vyskytuje se především v nitrech hvězd (částečně i v obloukových výbojích). Využití tohoto druhu plazmatu spočívá především v termojaderné fúzi.

Netermální (neizotermické) plazma je takové, kde teplota elektronů je podstatně vyšší než teplota iontů a neutrálů. Toto plazma je v zemských podmínkách obvyklejší a má tedy více možností uplatnění (plamen, doutnavý výboj). Zde už maxwellovské rozdělení rychlostí není pro všechny částice stejné. Teplota iontů a neutrálních atomů je řádově 300 K (pokojová teplota), kdežto teplota elektronů je i řádově o mnoho vyšší.

Je dobré uvědomit si, že teplotní rozsah plazmatu se pohybuje přibližně od 0,1 eV (1160 K) do 10^6 eV ($11,6 \cdot 10^9$ K) a koncentrace od 10^6 do 10^{24} částic na metr krychlový. Pokud se omezíme pouze na klasickou fyziku (nikoliv kvantovou), platí pro jakýkoli typ plazmatu stejné rovnice. Vzhledem k širokému teplotnímu a koncentračnímu rozsahu plazmatu je nasnadě, že různý typ vzniká různým postupem. Plazma samotné může mít široké využití, ať už v chemii nebo v energetice. Jeho předností je především velká energie, kterou obsahuje a která by se mohla využívat v nových progresivních technologiích a výzkumu.

1.5 Ionizace a generování plazmatu

Samotná ionizace je proces, při kterém se atom rozpadá na kladný iont a záporný elektron. Jak se s vlivem dodané energie mění fáze hmoty a teplota ukazuje obrázek 1.2.



Obr. 1.2

Diagram závislosti teploty a změny skupenství

Než se z plynu stane plazma, musí se nejprve molekuly rozpadnout na atomy (tzv. atomární plyn). Tento jev se nazývá disociace. Podrobněji se mu věnuje obor fyzikální chemie. Z atomárního plynu už může ionizací vzniknout plazma. S rostoucí teplotou se atomy plynu dále rozpadají na ionty a elektrony až se plazma skládá z tzv. binárního plynu, což jsou samotná jádra a volné elektrony [5]. Tento typ plazmatu vzniká pouze za vysokých teplot. K jeho vzniku se používají co nejllehčí prvky (H, He, Li, ...). Ne vždy se atomy rozpadají na kladné ionty a volné elektrony. V přírodě se vyskytují i specifické silně elektronegativní prvky, které snadno vytvářejí záporné ionty (O, F, ...). Existuje několik způsobů ionizace [6].

Ionizace ohřevem

Ionizace ohřevem, jak sám název napovídá, je způsobena růstem teploty. V zásadě se uplatňují tyto tři mechanismy.

- 1) Vlivem teploty je energie částic tak vysoká, že se nacházejí ve stavech, kdy se sami ionizují.

- 2) Vlivem teploty vydává nádoba, v které plazma udržujeme, záření, které excituje atomy plazmatu a ty se následně ionizují podobně jako v předcházejícím případě.
- 3) Nějakým (libovolným) způsobem zionizujeme atom (rozpadne se na iont a elektron). Vlivem vysoké teploty má iont i elektron takovou energii, že může sám ionizovat ostatní částice.

Vytvoření binárního plynu je nejlépe možné právě při tepelné ionizaci. Největším problémem u tohoto typu ionizace je nezbytnost velmi vysokých teplot.

Ionizace zářením

Při dopadu fotonu na atom mohou nastat tyto případy.

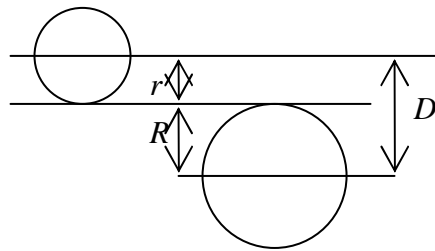
- 1) Energie záření ($E = h\nu$) je větší než ionizační energie elektronu. Po dodání tohoto kvanta energie elektron opouští atom a vzniká volný elektron a kladný iont.
- 2) Energie záření je větší než excitační energie. Elektron přeskočí z nižší energetické hladiny na vyšší. Postupně se dostane až na poslední hladinu a následně ionizuje. Toto je tzv. stupňovitá ionizace.
- 3) Energie záření je větší než excitační, ale menší než ionizační energie. Elektron excituje a přechází na vyšší energetickou hladinu. Protože má větší energii než potřebuje k udržení na dané hladině, přebytek vyzáří ve formě fotonu. Tento foton může na jiném atomu rezonovat s jinými fotony a způsobí ionizaci.

Srážková ionizace

Pokud má atom dostatečnou rychlost, může při nárazu do jiné částice přijít o elektron. Zvýšení rychlosti se dosahuje především zvýšením teploty, ačkoli existují i jiné možnosti. Aby ke srážce skutečně došlo, musí se atomy nacházet ve stejném srážkovém průřezu. Tato veličina přirozeně závisí na velikosti (poloměru) atomu, který nelze uvažovat za pevně daný. I kdybychom spočetli vzdálenost posledního valenčního elektronu od středu jádra (a už tento problém není právě lehce řešitelný), nesmíme zapomínat na vlivy elektrických, magnetických a v nepatrné míře i gravitačních sil působících mezi jednotlivými částicemi.

Srážky mohou v omezené míře nastat mezi stejnými částicemi (elektron s elektronem, kladný iont s kladným iontem, neutrální částice s neutrální částicí), ale pro fyziku plazmatu mají dalekosáhlejší následky srážky mezi částicemi různě nabitými. Srážky můžeme rozdělit na pružné, kdy se kinetická energie částic mění opět na kinetickou energii a nepružné, kdy je část kinetické energie přeměněna například na energii ionizační [7]. Při popisu srážky je tedy velice důležité vědět o jaké částice se jedná. Zcela odlišně bude vypadat srážka dvou elektronů a srážka elektronu s iontem. Pro představu je vhodné uvědomit si značný hmotnostní rozdíl mezi těmito částicemi. Na druhou stranu jsou rychlosti elektronů mnohonásobně vyšší než rychlosti iontů nebo neutrální. Ionty a neutrální částice můžeme, co se týče mechanických vlastností, víceméně považovat za stejné.

V nejjednodušším případě, kdy se srazí dvě neutrální částice aniž by se ionizovaly, můžeme na tento děj nahlížet jako na dokonale pružnou srážku dvou koulí.



Obr. 1.3

Schématický náčrt srážky dvou neutrálních částic

Platí zde zákon zachování hybnosti a mechanické energie. Výpočet srážkového průřezu je poté pouze záležitostí geometrie, jak je vidět na obrázku 1.3:

$$D = R + r . \quad (1.21)$$

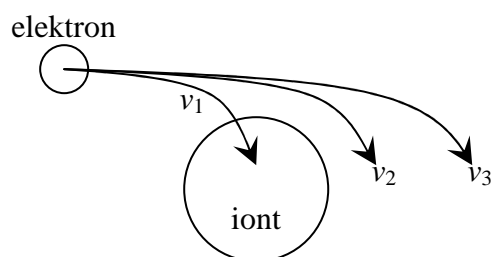
Lehce komplikovanější situace nastane, pokud jsou neutrální atomy urychleny na takovou míru, že jsou samy schopny ionizovat. V takovém případě platí pouze zákon zachování hybnosti:

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2 \quad (1.22)$$

Zachování mechanické energie není možné, neboť se část energie částic využije k ionizaci:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2 + W_i \quad (1.23)$$

Komplikovanější je situace, kdy ionizujeme neutrální atom nebo kladný iont volným elektronem. Výpočet srážkových průřezů není triviální matematický problém [7]. Je nezbytné uvědomit si, že obě částice (iont i elektron) jsou elektricky aktivní. Srážkový průřez v takovém případě závisí také na rychlosti částic, na velikosti jejich elektrického a magnetického pole a na hmotnosti daných částic.



Obr. 1.4

Schematický náčrt srážky elektronu s iontem

Z obrázku 1.4 je zřejmé, že ke srážce dojde pouze při správném směru a rychlosti částice. Srážkový průřez je tedy funkcí několika proměnných:

$$\sigma = f(r, v, Q, m, \dots). \quad (1.24)$$

Se srážkovým průřezem přímo souvisí i srážková frekvence ω . Tato veličina vyjadřuje četnost srážek v daném časovém intervalu. Stejně jako v předchozím případě platí pouze zachování hybnosti. Část mechanické energie se spotřebuje k ionizaci podle vztahu (1.23). Za jistých zjednodušujících předpokladů (např. $v_2 = 0$ i $v'_2 = 0$) můžeme z rovnic (1.22) a (1.23) odvodit vztah pro ionizační energii:

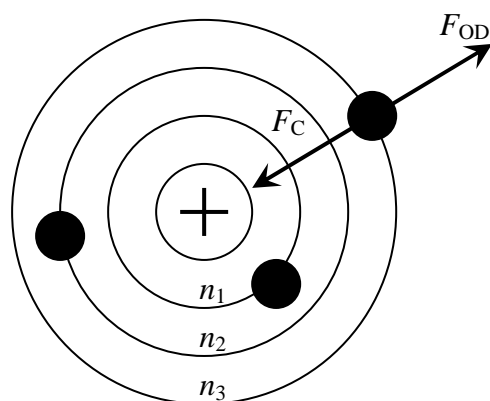
$$\frac{m_2}{m_1 + m_2} \geq \frac{\Delta W_i}{W_1}. \quad (1.25)$$

Po snadných matematických úpravách:

$$W_1 \geq \Delta W_i \cdot \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right). \quad (1.26)$$

Paradoxně, čím těžší částicí ionizujeme (m_1, W_1), tím větší musí mít energii. Ideálním ionizačním činitelem je tedy lehký a pohyblivý elektron.

Je zřejmé, že ionizace atomu přímo závisí na dodané energii. Vyjdeme ze zjednodušeného modelu atomu, kdy se elektrony pohybují pouze po kruhových drahách (obr. 1.5).



Obr. 1.5
Schematický náčrt atomu

Každý elektron se nachází na své dané energetické hladině (n_1, n_2, n_3, \dots) a bez vnějších vlivů na ní také setrvává. Protože je jádro kladně nabitě a elektron záporně, působí na něj Coulombovská elektrostatická přitažlivá síla. Vlivem rotace působí na elektron také odstředivá síla. Díky těmto silám elektron setrvává na své energetické hladině n . Tato představa je velice zjednodušená, avšak pro naše účely postačuje. Pro Coulombovskou sílu mezi elektrony a jádrem platí:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e}{r_n^2}, \quad (1.27)$$

kde Z je počet elektronů v atomu, e je elementární náboj, r je vzdálenost elektronu od jádra a n je hlavní kvantové číslo. Pro odstředivou sílu elektronu platí dle zákonů mechaniky:

$$F_{OD} = \frac{m \cdot v^2}{r_n}, \quad (1.28)$$

kde m je hmotnost elektronu a v je jeho rychlost. Aby se elektron udržel na své dráze, musí se tyto síly rovnat:

$$\frac{m \cdot v^2}{r_n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z \cdot e}{r_n^2}. \quad (1.29)$$

V atomové fyzice je zmíněné chování popsáno tzv. Bohrovými postuláty, které přesně popisují chování elektronů v elektronovém obalu:

$$2\pi m \cdot v \cdot r = n \cdot h, \quad (1.30)$$

kde h je Planckova konstanta, ostatní veličiny zůstávají stejné jako v předchozích úvahách. Bohrovy postuláty popisují chování elektronů v elektronovém obale na

základě kvantové fyziky. Jejich odvození v tomto textu vynecháme. Skloubením kvantové a klasické fyziky (vztahy (1.29) a (1.30)) můžeme vyjádřit energii elektronu na n -té kvantové dráze:

$$W_n = -Z^2 \cdot \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (1.31)$$

Po dodání energie elektronu přechází částice ze své kvantové dráhy (n) na vyšší (s). Tento jev se nazývá excitace. Pokud je energie dostatečně velká, může elektron opustit atom ($s \rightarrow \infty$). Energie potřebná k excitaci (w) je rovna rozdílu energií daných kvantových hladin:

$$w = -Z^2 \cdot \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{s^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (1.32)$$

Místo energie je výhodnější používat tzv. excitační potenciál:

$$w = U_E \cdot e. \quad (1.33)$$

Po dosazení z výrazu (1.32) dostáváme:

$$U_E = Z^2 \cdot \frac{m \cdot e^3}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{s^2} \right). \quad (1.34)$$

Jak už bylo řečeno, ionizace nastává, když elektron opustí atom, nebo-li $s \rightarrow \infty$. Pro excitační (ionizační) potenciál potom platí:

$$U_I = Z^2 \cdot \frac{m \cdot e^3}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (1.35)$$

Aby došlo k odtržení elektronu, musí být energie, kterou atomu dodáváme, větší než energie ionizační:

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 \geq U_I \cdot e \quad \dots\dots\dots \text{srážková ionizace} \quad (1.36)$$

$$h\nu \geq U_I \cdot e \quad \dots\dots\dots \text{ionizace zářením} \quad (1.37)$$

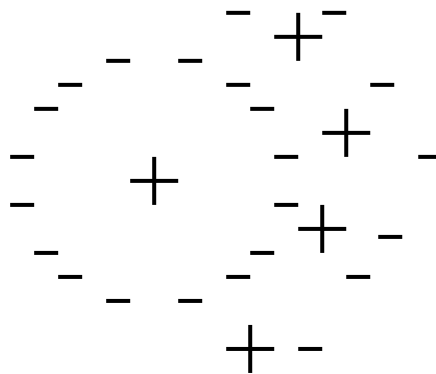
$$Q \geq U_I \cdot e \quad \dots\dots\dots \text{tepelná ionizace} \quad (1.38)$$

1.6 Definice plazmatu

Na základě předchozích úvah lze plazma definovat jako kvazineutrální ionizovaný plyn vykazující kolektivní chování. Pojmem kvazineutralita rozumíme vyrovnané množství kladného a záporného náboje, tedy stejnou koncentraci elektronů a kladných iontů:

$$n_i = n_e. \quad (1.39)$$

Plazma se tedy jako celek chová elektricky neutrálně. Kolektivní lze vysvětlit jako schopnost plazmatu zabraňovat poruchám kvazineutrality. Jinými slovy, když vznikne na nějakém místě v plazmatu elektrická porucha, například nadbytek kladných iontů, tedy kladného náboje, vlivem interakcí elektrických sil je tato porucha odstíněna.



Obr 1.6

Schematické znázornění kolektivního chování

V celku tedy plazma vypadá opět kvazineutrálně (obr. 1.6). Tyto poruchy v plazmatu se dají označit jako mikropole. V tomto poli stále funguje kolektivní chování, je zde ale porušena kvazineutralita. Vznik a odstínění těchto mikropolí je jednou ze základních vlastností plazmatického skupenství, proto je rozebereme podrobněji [2].

Nechť je zachována kvazineutralita. Koncentrace iontů je přibližně rovna koncentraci elektronů (rovnice 1.39). Elektrický náboj elektronu je stejný jako náboj iontu, pouze s jinou polarizací:

$$Q_i = -Q_e. \quad (1.40)$$

Z těchto předpokladů ale nezbytně musí být hustota prostorového náboje rovna nule:

$$\rho = Q.n = Q_i.n_i + Q_e.n_e = 0. \quad (1.41)$$

Sloučením rovnic (40) a (41) získáváme velice jednoduché vyjádření prostorové hustoty náboje:

$$\rho = Q.(n_i - n_e) = 0. \quad (1.42)$$

Protože jsou koncentrace iontů a elektronů téměř stejné, můžeme je nahradit koncentrací všech částic:

$$\frac{1}{2}n_0 = n_i = n_e. \quad (1.43)$$

Pokud se nyní v tomto poli vyskytne porucha, změní se koncentrace iontů i elektronů:

$$n_i = \frac{1}{2}n_0 - \delta n. \quad (1.44)$$

$$n_e = \frac{1}{2}n_0 + \delta n. \quad (1.45)$$

Dosazením do rovnice (1.42) je nyní hustota náboje ve tvaru:

$$\rho = Q.(\frac{1}{2}n_0 - \delta n - \frac{1}{2}n_0 - \delta n). \quad (1.46)$$

Po zjednodušení:

$$\rho = -2.Q.\delta n. \quad (1.47)$$

Koncentrace iontů i elektronů se přitom řídí maxwellovským rozdělením:

$$n_i \approx e^{-\frac{QU}{kT}}. \quad (1.48)$$

$$n_e \approx e^{\frac{QU}{kT}}. \quad (1.49)$$

Z těchto posledních třech vztahů lze za pomoci matematického aparátu vytvořit Poissonovu rovnici kontinuity elektromagnetického pole:

$$\nabla \varphi = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon} (n_i - n_e). \quad (1.50)$$

Obecně je podle teoretické fyziky poissonova rovnice ve tvaru:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\varphi}{b^2}. \quad (1.51)$$

Jejím řešením je průběh fyzikální veličiny φ , což je tzv. Debyův potenciál, v závislosti na parametru b . Tento parametr má pro fyziku plazmatu stěžejní výraz. Nazývá se Debyova stínící délka a je to vlastně šíře stínícího pásu. Jinými slovy vzdálenost mezi

poruchou a čistým plazmatem. Její vyjádření lze nalézt z poissonovy rovnice ((1.50) a (1.51)):

$$b = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon \cdot \frac{kT_e}{Q^2 n_0}}. \quad (1.52)$$

Tato délka se pohybuje řádově od jedné setiny do jedné tisícinny milimetrů v laboratorních podmínkách (v závislosti na hustotě plazmatu, viz (1.52)). Ve vesmíru je to kolem několika kilometrů. Nyní již můžeme dodefinovat plazma jako samostatné skupenství:

- 1) velikost systému (L) musí být mnohonásobně větší než je Debyova stínící délka (b). Pokud by byl náš systém menší než jeho Debyova stínící délka, neplatila by v něm kvazineutralita a nešlo by o plazma:

$$L \gg b. \quad (1.53)$$

- 2) efekt stínění platí pouze pro statistický počet částic. Není možné elektrický náboj odstínit, kdybychom měli k dispozici pouze několik elektronů a iontů. Počet částic tedy musí být značně větší než jedna:

$$N \gg 1. \quad (1.54)$$

- 3) srážky nabitých částic v plazmatu nesmí být tak časté, jako kdyby se jednalo o neutrální plyn:

$$\omega \tau > 1, \quad (1.55)$$

kde ω je srážková frekvence a τ je doba mezi dvěma srážkami.

Fyzikou plazmatu se vědci zabývají už od začátku 19. století (M. Faraday), ačkoliv poprvé byl termín plazma uveden až v roce 1929 fyziky L. Tonksem a I. Langmuirem. Dalšími fyziky, kteří se zasadily o popsání a pochopení plazmatu jsou například M. Moisan [8], M. A. Lieberman [9], Y. J. Raizer [10]. Studium plazmatu je zajímavou oblastí fyziky, především pro technologické aplikace a výzkum a to nejen pro vysoký obsah energie, ale i pro vysoký počet aktivních částic jako jsou volné elektrony, ionty, či volné radikály, vysoce reaktivní částice a další atomové či molekulární komponenty.

2 Zdroje plazmatu

Elektrické výboje v plynech dělíme podle několika kritérií (typ plynu, zápalné napětí, tlak...). V každém elektrickém výboji, dle jeho definice, teče prostorem elektrický proud. Podmínky určující charakter protékajícího elektrického proudu jsou velmi rozdílné. Základní rozdělení výbojů na samostatné a nesamostatné je klasifikováno podle toho, zda je tvoření nabitých částic (ionizace) a tím i elektrického proudu vázáno na vnější ionizační činidlo. Ionizačním činidlem může být například proud elektronů vystupující ze žhavené katody, ozařování výbojového prostoru zářením, atd. Výboj, který uhasíná v okamžiku, kdy přerušíme působení ionizačního činidla nazýváme výbojem nesamostatným. Existují ale i výboje, které se udrží i po odstranění ionizačního činidla, tzv. samostatné výboje. Jednotlivé typy výbojů se dají popsat odpovídajícími fyzikálními rovnicemi. V tomto směru odkazuji na použitou literaturu [4]. Všechny teoretické poznatky by však měly být konfrontovány spolu s experimenty.

První fyzik, který sjednotil původní představy o vzniku a udržení výbojů, Townsend, vypracoval teorii tzv. elektronových lavin. Neefektivněji se jí využívá především ve výbojích ve zředěném plynu. Předpokládejme, že elektrony opouští katodu např. fotoemisí. Každý z těchto elektronů je urychlován elektrickým polem mezi elektrodami. V prostoru výboje samozřejmě dochází ke srážkám (viz kapitola ionizace, či literatura [7]), některé jsou pružné, některé nepružné. Právě při nepružných srážkách dochází k ionizaci, nebo-li k uvolnění elektronu z elektronového obalu. Tyto nové volné částice jsou stejně jako původní opět urychlovány elektrickým polem a mohou tak ionizovat další neutrální atomy. Dochází k tzv. lavinové ionizaci.

Přechod od nesamostatného výboje k samostatnému je podmíněn energetickým aspektem. Pokud budeme zvyšovat urychlující elektrické pole, začne se úměrně k němu zvyšovat i počet volných elektronů, které samy postačí k udržení výboje. Ionizační činidlo tedy může být po inicializaci výboje odstraněno. Mezi základní typy samostatných výbojů patří doutnavý výboj, obloukový výboj, jiskrový výboj a vysokofrekvenční výboj. Pro každý tento typ platí jistá specifika [4]. V této práci se zaměříme především na vysokofrekvenční výboj, přesněji na zdroje plazmatu generovaného povrchovými vlnami.

2.1 Zdroje plazmatu generovaného povrchovými vlnami

Výboje buzené a udržované povrchovou vlnou jsou známé už od 70 let minulého století a patří do skupiny vysokofrekvenčních výbojů. Základním principem tohoto typu výboje je dodávání energie do aktivní zóny plazmatu pomocí elektromagnetických vln, které se šíří podél této oblasti. Hlavní vlastností těchto vln je neustálé ovlivňování elektromagnetického pole na obou stranách povrchu plazmatu. Jinými slovy povrchová vlna a plazma se neustále vzájemně ovlivňují a nemohou být popisovány samostatně. Teoretickým popisem se zabývala řada fyziků, především M. Moisan [8], C. M. Ferreira [11] či Z. Zakrzewski.

V případě bezeztrátového plazmatického sloupce můžeme popsat dielektrickou permitivitu plazmatu vztahem:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}, \quad (2.1)$$

kde ω je úhlová frekvence povrchové vlny a ω_{pe} je plazmová úhlová frekvence [11]. Pro úplnost, výpočet plazmové úhlové frekvence je dán rovnicí:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m}}, \quad (2.2)$$

kde n_e je elektronová hustota, e je elektrický náboj jednoho elektronu, m je hmotnost elektronu a ε_0 je permitivita vakua. Zřejmě platí i:

$$\varepsilon_g < |\varepsilon_p|, \quad (2.3)$$

kde ε_g je permitivita dielektrika obklopujícího plazma. Z těchto výrazů snadno odvodíme maximální úhlovou frekvenci pro zapálení a udržení výboje:

$$\omega \leq \frac{\omega_{pe}}{\sqrt{1 + \varepsilon_g}}. \quad (2.4)$$

V reálném případě nesmíme zapomenout na vliv tlaku a srážek částic. Permitivitu plazmatu musíme tedy doplnit o srážkový člen:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega + j\nu)}, \quad (2.5)$$

kde j je imaginární jednotka a ν je srážková frekvence. Výhodným způsobem řešení povrchové vlny je zavedení vlnového vektoru:

$$k = \beta + j\alpha, \quad (2.6)$$

kde β je vlnové číslo a α je útlumový koeficient, charakterizující útlum plazmatu podél své osy [8]. Pro úplnost, koeficient β je úměrný vlnové délce povrchové vlny:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.7)$$

Elektrické pole můžeme rozložit na dvě složky elektrické intenzity, podélnou (E_Z) a kolmou (E_R). Magnetické pole má pouze jednu složku magnetické intenzity a to podélnou (H_ϕ). V téměř bezsrážkovém případě ($v \ll \omega$) může být útlumový koeficient zanedbán ($\alpha \ll \beta$) a rozptylová charakteristika povrchové vlny může být odvozena z rovnic vyjadřujících spojitost elektrické (E_Z) a magnetické (H_ϕ) intenzity na rozhraní plazma-povrch nádoby a povrch nádoby-vzduch. Rovnice pro podélnou a kolmou složku elektrické a magnetické intenzity nám dávají tyto diferenciální rovnice:

$$\frac{d^2 E_Z}{dr^2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\epsilon_p} \cdot \frac{d\epsilon_p}{dr} \cdot \frac{\beta^2}{\beta_0^2 \epsilon_p - \beta^2} \right) \cdot \frac{dE_Z}{dr} + (\beta_0^2 \epsilon_p - \beta^2) E_Z = 0 \quad (2.8)$$

$$E_R = -\frac{\beta}{\beta_0^2 \epsilon_p - \beta^2} \cdot \frac{dE_Z}{dr}. \quad (2.9)$$

kde β_0 je vlnové číslo vlny ve vakuu, jinak též:

$$\beta_0 = \frac{\omega}{c}, \quad (2.10)$$

c je rychlost elektromagnetického záření ve vakuu. Permittivita plazmatu je v tomto téměř bezsrážkovém případě vyjádřena vztahem (2.1). Vyřešením těchto diferenciálních rovnic pro homogenní sloupec plazmatu dostáváme:

$$E_Z(r) = E(0) I_0 \left[\left(\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2 \epsilon_p} \right) r \right] \quad (2.11)$$

$$E_R(r) = E_0 \beta \frac{I_1 \left[\left(\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2 \epsilon_p} \right) r \right]}{\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2 \epsilon_p}} \quad (2.12)$$

kde I_0 a I_1 jsou upravené Besselovy funkce nultého a prvního řádu a E_0 označuje elektrickou intenzitu na ose trubice. Další problém nastává při určení vlnového čísla (β), které se vyskytuje v koeficientech rovnic pro elektromagnetické pole.

Disperzní charakteristiky mohou být odvozeny ze spojitosti tečných složek elektromagnetického pole na rozhraní. Zde nastává problém, neboť nesmíme zapomínat na vliv radiální nehomogenity plazmatu (jinými slovy, radiální profil plazmatu nelze vypočítat nezávisle, neustále se s povrchovou vlnou ovlivňuje). Naštěstí teoretická

analýza aplikovaná na parabolickém profilu plazmatu ukázala, že vliv radiální nehomogenity plazmatu je vcelku zanedbatelný za podmínky:

$$\beta r < 1, \quad (2.13)$$

kde r je poloměr válce plazmatu [12].

Volné elektrony, které ionizují ostatní atomy, jsou buzeny vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem. Plazmatický sloupec je principiálně stejný jako klasické plazma. Intenzita elektrického pole se však v tomto případě směrem k okraji zvyšuje. Do rovnic plazmatu bychom proto také měli vzít v úvahu zvýšení elektronové teploty a ionizační frekvence v kolmém směru.

K výpočtům zde nemůžeme použít klasickou teorii ambipolární difúze. Místo toho využijeme Maxwellových rovnic kontinuity a pohybových rovnic pro elektron a iont [11]:

$$\nabla \cdot (n v_r) = \nu_i n, \quad (2.14)$$

$$v_r = -\mu_e E_A - \frac{1}{n} \nabla (D_e n), \quad (2.15)$$

$$(v_r \cdot \nabla) v_r + \nu_i v_r = \frac{e}{M} E_A - \frac{k T_i}{M} \frac{1}{n} \nabla n - \nu_{IN} v_r, \quad (2.16)$$

Rovnice spojitosti (2.14) platí pro elektrony i ionty za předpokladu, že plazma je elektricky neutrální ($n_e \cong n_i$). Zde ν_i značí ionizační frekvenci, v_r je radiální unášivá rychlost, která musí být stejná pro všechny částice v neutrálním plazmatu. V našem případě je tato unášivá rychlost rychle rostoucí funkcí poloměru sloupce plazmatu. Rovnice (2.15) popisuje unášivou rychlost elektronů. Zde:

$$D_e = \left\langle \frac{v_e^2}{3\nu_c} \right\rangle, \quad (2.17)$$

je koeficient volné elektronové difuze. $\nu_c(\nu_e)$ je hybnost přenosu srážkové frekvence, μ_e značí absolutní hodnotu pohyblivosti elektronů, E_A značí intenzitu ambipolárního elektrického pole. Nicméně, tyto frekvence jsou o mnoho menší než je frekvence srážková. Konečně rovnice (2.16) je rovnicí přenosové hybnosti iontů, kde T_i je teplota iontů, M je hmotnost iontu a ν_{IN} značí přenosovou hybnost srážkové frekvence páru iont – neutrální, která zahrnuje i efekt pružných srážek. Za předpokladu, že se izotropní části distribuční funkce dají zapsat jako Maxwellián, D_e a μ_e spolu souvisejí tzv. Einsteinovou formulí:

$$D_e = \frac{\mu_e k T_e}{e}. \quad (2.18)$$

Tyto rovnice se často zapisují v cylindrických souřadnicích. Po jistých matematických úpravách můžeme odvodit koeficient teplotní difuze elektronů:

$$\tau_e = \frac{\partial D_e}{\partial T_e}. \quad (2.19)$$

Kdyby byla teplota elektronů v radiálním směru konstantní, systém rovnic (2.15), (2.16) a (2.17) by měl vcelku jednoduché řešení. Veličiny jako hustota a potenciál plazmatu a teplota elektronů by byly funkcemi pouze těchto proměnných (R ...poloměr sloupce plazmatu, n_0 ...koncentrace částic v plazmatu). V našem případě je však teplota elektronů závislá na vzdálenosti od osy válce plazmatu, rovnice výkonové rovnováhy tedy musí být také zahrnuta do systému rovnic popisující plazma.

V prvním přiblížení předpokládáme, že je energie vysokofrekvenčního elektrického pole rozptýlena elektron – atomovými srážkami. Rovnice popisující lokální výkonovou rovnováhu pro elektrony může být zapsána ve tvaru:

$$\frac{1}{2} R_e(\sigma) E^2 = \frac{2m}{M} n \langle u v_c \rangle + n \sum_j E_j \langle v_j \rangle, \quad (2.20)$$

kde výraz na levé straně rovnice vyjadřuje absorbovaný výkon z vysokofrekvenčního pole na objemovou jednotku, dva výrazy na pravé straně reprezentují rozptýlený výkon na objemovou jednotku. Konkrétně výkon, který se ztratí při pružných i nepružných srážkách. Zde u je kinetická energie jednoho elektronu, E_j je prahová excitační energie jednotlivých atomových stavů j a $\langle v_j \rangle$ je průměrná frekvence nepružných srážek. R_e značí reálnou část elektronové vodivosti a E je velikost intenzity elektrického pole. Za jistých předpokladů a po matematických úpravách (literatura) dostáváme vztah pro výpočet absorbovaného výkonu:

$$P_W = \int_V \frac{1}{2} \frac{(eE)^2}{m \bar{v}_c} \left(\frac{\bar{v}_c}{\omega} \right)^2 n dV. \quad (2.21)$$

kde \bar{v}_c je efektivní přenosová hybnost srážkové frekvence. Za předpokladu homogenního plazmatu podél celé své osy můžeme rovnici (2.21) zapsat ve tvaru:

$$P_W = \pi L_c \int_0^R \frac{1}{2} \frac{(eE)^2}{m \bar{v}_c} \left(\frac{\bar{v}_c}{\omega} \right)^2 n dr, \quad (2.22)$$

kde L_c je délka sloupce. Tato rovnice (2.22) popisuje závislost hustoty plazmatu na absorbovaném výkonu.

Toto je poslední ze základních rovnic pro popis tohoto typu plazmatu. Řešení tohoto systému rovnic:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (n v_r) &= v_r n, & (v_r \cdot \nabla) v_r + v_r v_r &= \frac{e}{M} E_A - \frac{kT_1}{M} \frac{1}{n} \nabla n - v_{IN} v_r, \\ v_r &= -\mu_e E_A - \frac{1}{n} \nabla (D_e n), & P_W &= \pi L_c \int_0^R \frac{1}{2} \frac{(eE)^2}{m \bar{v}_c} \left(\frac{\bar{v}_c}{\omega} \right)^2 n dr, \end{aligned}$$

je obecně velice těžké, dá se však zjednodušit určením některých konstant a veličin jako poloměr sloupce, frekvence povrchové vlny, tlak plynu, či absorbovaný výkon na jednotku, [11].

Velice důležitou charakteristikou plazmatu je tzv. útlumová charakteristika [12]. Množství přijatého výkonu plazmatem může být vyjádřeno tzv. útlumovým koeficientem $\alpha(z)$:

$$\alpha(z) = -\frac{1}{2} \frac{1}{P(z)} \frac{dP(z)}{dz}, \quad (2.23)$$

kde $P(z)$ je hlavní výkonový tok, z je poloha na ose sloupce plazmatu. Rovnice (2.23) se dá přepsat do možná pochopitelnějšího vztahu, a sice:

$$\alpha(z) P(z) = -\frac{1}{2} \frac{dP(z)}{dz}, \quad (2.24)$$

Výraz (2.24) se dá formulovat asi v tomto znění: změna přijatého výkonu podle vzdálenosti na ose (z) sloupce plazmatu je přímo úměrná součinu hlavního výkonového toku a útlumového koeficientu. Výkon připadající na jednotku délky výboje vedoucího z hlavního výkonového toku je pak vyjádřen rovnicí:

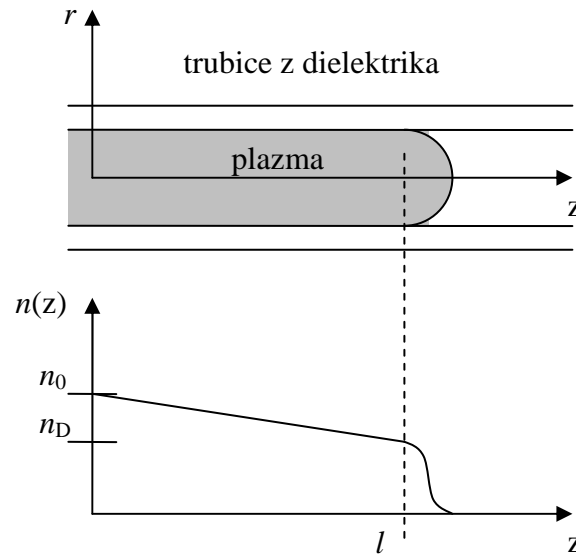
$$A(z) = -\frac{dP(z)}{dz} = 2\alpha(z) P(z), \quad (2.25)$$

Předpokládáme, že výkon získaný z povrchové vlny je v odpovídajícím množství transformován do plazmatu. Je zřejmé, že se tok výkonu povrchové vlny snižuje s rostoucí vzdáleností, jak je postupně vynakládána energie na udržení výboje (viz obr. (1)). Ztrátový výkon v plazmatu může být vyjádřen ve formě Joulova tepla:

$$2\alpha(n) P(z) \Delta z = 2\pi \int_0^a \sigma(n) E^2(r) r dr \Delta z, \quad (2.26)$$

kde n je elektronová hustota, a je vnitřní poloměr trubice, $\sigma(n)$ je elektrická vodivost plazmatu v závislosti na elektronové hustotě (zde skalární veličina), $E(r)$ je elektrická intenzita pole v závislosti na radiální poloze r .

Za pevně daných podmínek a za jistého přiblížení je útlumový koeficient závislý pouze na elektronové hustotě. Tato hustota se však podél sloupce plazmatu mění (viz obr. 2.1).



Obr. 2.1

Axiální závislost elektronové hustoty ve sloupci plazmatu

Když je frekvence vlny dost vysoká (MHz), prakticky všechna energie absorbovaná plazmatem je zachycena elektrony. Výkon ztracený na jednotku délky výboje elektronovými srážkami (L) může být zapsán ve tvaru:

$$L(n)\Delta z = \pi a^2 n \theta \Delta z, \quad (2.27)$$

kde θ je výkon odvedený jedním elektronem. Tento výkon může být odveden do okolí například ve formě optického záření či interakce s okolním dielektrikem. Za předpokladu, že je výkon odvedený jedním elektronem nezávislý na elektronové hustotě a tedy konstantní podél celé délky plazmatického sloupce, stejně jako elektrická intenzita, můžeme zapsat výkonovou rovnováhu ve tvaru:

$$A(n) = L(n). \quad (2.28)$$

Po rozepsání:

$$2\alpha(n)P(z) = \pi a^2 n \theta. \quad (2.29)$$

Tato podmínka musí být splněna v každé poloze podél výboje. Je to nezbytná podmínka, nikoliv však dostačující.

Výkonové ztráty způsobené elektrony musí být vyrovnány dodaným výkonem do plazmatu z elektromagnetického pole. Další nutnou podmínkou je stabilita rovnice výkonové rovnováhy (2.28). Tento problém bývá spojován s faktem, že pro dané hodnoty $P(z)$ a θ může mít rovnice vyjadřující ztrátový výkon na jednotku délky elektronovými srážkami (2.27) několik řešení. Některá z nich mohou být nestabilní. Výboj je stabilní jen v případě, kdy náhodné kolísání elektronové hustoty vede k znovunastavení původní hustoty elektronů.

Například při změně (náhodném poklesu) elektronové hustoty se změní i veličiny $L(z)$ a $A(z)$, což vede k porušení výkonové rovnováhy. Tato rovnováha je ustavena jedinečně pod podmínkou, že pokles počáteční elektronové hustoty odpovídá absorbovanému výkonu, který překračuje výkonové ztráty při kolizích elektronů. Tento proces vede k tvorbě nových elektronů. Rovnici popisující výkonovou rovnováhu tedy můžeme zapsat ve vyjádření:

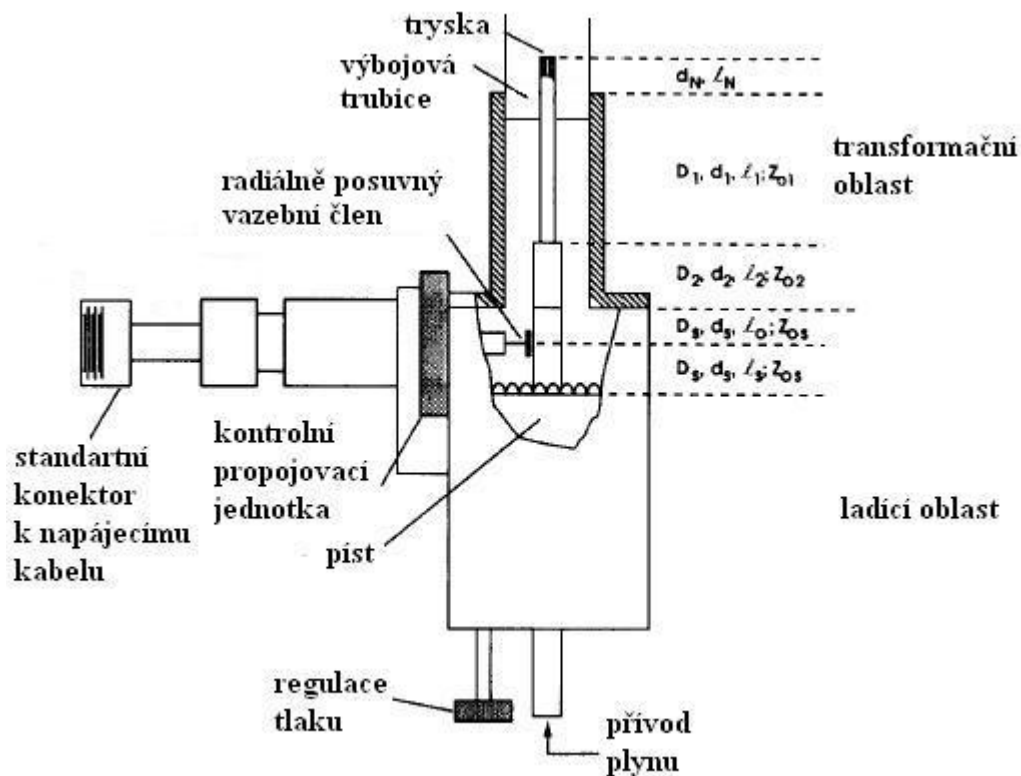
$$\frac{dA(n)}{d(n)} < \frac{dL(n)}{d(n)}. \quad (2.30)$$

Jinými slovy změna dodávaného výkonu musí být menší než změna výkonu ztrátového. V jiném případě může výboj dokonce vyhasnout. Vlnová útlumová charakteristika tedy nejen definuje podélné rozdělení parametrů plazmatu, ale i existenci výboje.

V dnešní době jsou matematické popisy [8] doplňovány počítačovými simulacemi. Výhodou tohoto přístupu je velká přizpůsobivost a uplatnění, např. simulace diagnostických metod [13]. Digitální model není ovlivňován prostředím (jako okolní teplota či tlak) a požadované vstupní parametry se dají snadno nastavit tak, jak je potřeba.

2.2 Surfatron

Surfatron je speciální zdroj plazmatu pracující na principu šíření povrchových vln. Toto zařízení je tvořeno dvěma kovovými souose umístěnými válcovými pláští vytvářejícími dutinu. Do dutiny je vložena trubice, jíž proudí pracovní plyn. Elektrické pole vystupující ze štěrbin, která je umístěna v dolní části surfatronu, způsobuje ionizaci proudícího plynu a budí azimutálně symetrickou povrchovou vlnu [14]. Vhodným materiálem pro tuto trubici je křemenné sklo, protože je odolné proti vysokým teplotám a má nízký koeficient dielektrických ztrát. Mikrovlnný výkon je dodáván koaxiálním kabelem, který je kolmo (radiálně) zavedený do těla surfatronu přes kapacitní vazbu.



Obr. 2.2

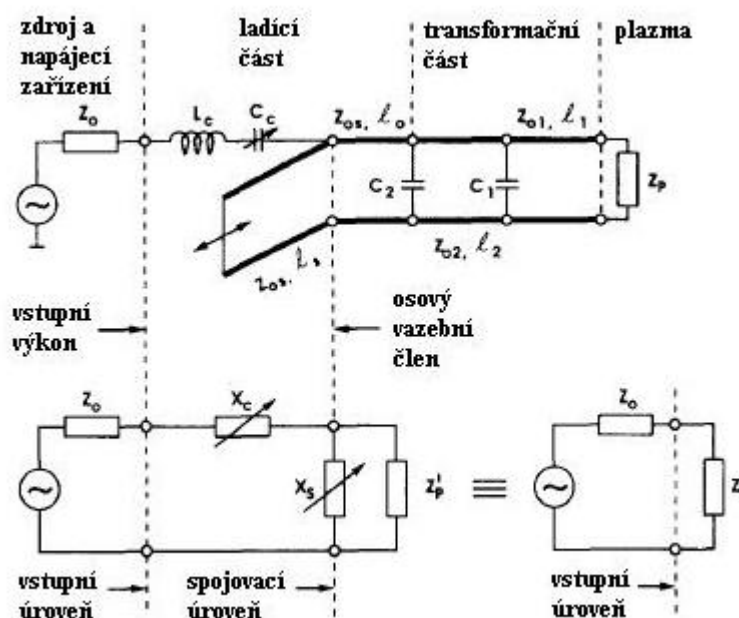
Schematický řez surfatronu

Tělo surfatronu můžeme rozdělit na dvě části (viz obr. 2.2). Ladící část, ve které je pohyblivý píst představující induktivní vazební člen a transformační oblast, kde dodávaný vysokofrekvenční výkon vytváří povrchovou vlnu a plazma. Pohyblivý píst a posuvný kapacitní vazební člen poskytují dvě nezávislá ladění, a zajišťují snadné a

účinné impedanční přizpůsobení. Přesněji, kapacitní vazební člen ovlivňuje imaginární část vstupní impedance, pohyblivý píst ovlivňuje reálnou část. Těmito prvky je možné nastavit surfatron tak, aby byl veškerý dodávaný výkon transformován v plazma [15]. Celková efektivita zdroje povrchových vln může být kvantitativně vyjádřena výrazem:

$$\eta = \frac{P_A}{P_1}, \quad (2.31)$$

kde P_A je výkon absorbovaný plazmatem a P_1 je vlastní výkonový tok dodaný mikrovlnným generátorem na vstupu surfatronu. Pokud zdroj pracuje správně, je většina výkonu, který vychází z trysky, odvedena dvěma opačně orientovanými povrchovými vlnami, které následně generují sloupec plazmatu.



Obr. 2.3

Náhradní zapojení surfatronu

Na obrázku 2.3 je vykresleno náhradní zapojení surfatronu. Čárkované linky reprezentují sousé úseky vedení. Z_0 značí impedanci vstupního vedení, kapacitní reaktance C_C a příslušný indukční odpor L_C reprezentují vazební člen. Z_P je impedance plazmatu v trysce a $Z_{P'}$ je impedance plazmatu transformovaná vazebnímú členu. C_1 a C_2 jsou kapacitní reaktance, Z_L označuje vstupní impedanci plazmové trysky, X_S a X_C jsou proměnné reaktance, reprezentující vazební člen a část sousé sady.

Vedení a celá struktura surfatronu jsou považovány za bezztrátové. Pro zachování těchto předpokladů musí být charakteristické impedance přenosových úseků vedení Z_0 , Z_1 , Z_2 a Z_{OS} reálné, zatímco ladící prostředky X_S a X_C musí být čistě

imaginární. Jedinou komplexní veličinou tak zůstává impedance plazmatu. Impedance na vstupu napájení můžeme zapsat jako součet reálné a imaginární části:

$$z_L = \frac{Z_L}{Z_0} = r_L + jx_L, \quad (2.32)$$

a po rozepsání složek:

$$z_L = \frac{g_p'}{g_p'^2 + \left(\frac{1}{x_s} - b_p'\right)^2} + j \left[x_c + \frac{\left(\frac{1}{x_s} - b_p'\right)}{g_p'^2 + \left(\frac{1}{x_s} - b_p'\right)^2} \right]. \quad (2.33)$$

Veličiny značené malým písmenem jsou hodnoty normalizované s ohledem na vnitřní impedanci Z_0 .

$$\frac{Z_0}{Z_p} = g_p' + jb_p' \quad (2.34)$$

je normalizovaná plazmová vodivost transformovaná vazebnímú členu a

$$x_s = \frac{Z_{0S}}{Z_0} \tan \frac{2\pi l_s}{\lambda_0} \quad (2.35)$$

je normovaná impedance koncového vedení s pohyblivým pístem. Vstupní impedance Z_L určuje poměr dopadajícího (P_I) a odraženého výkonu (P_R) vztahem:

$$\frac{P_R}{P_I} = \left| \frac{z_L - 1}{z_L + 1} \right|^2. \quad (2.36)$$

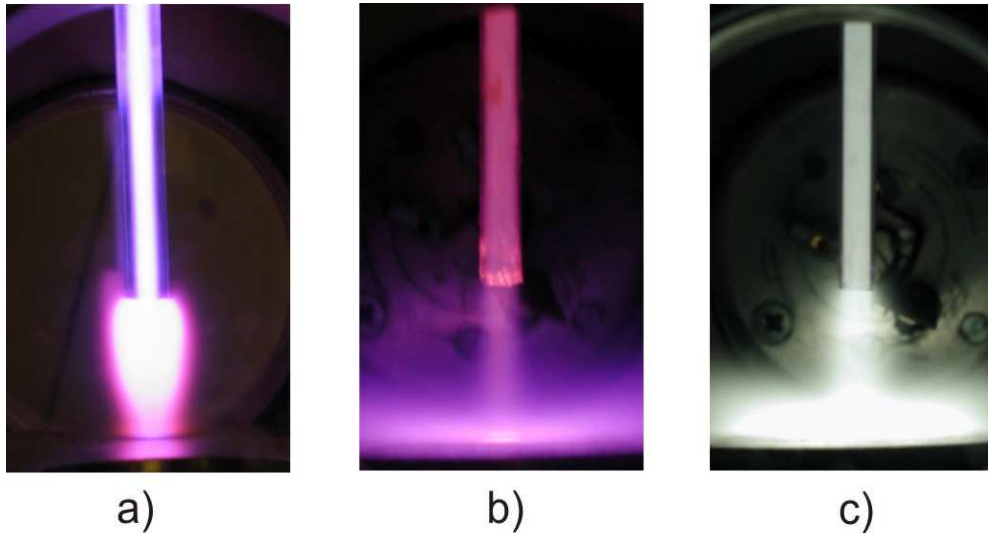
Pokud je struktura surfatronu bezztrátová, jak se předpokládalo, veškerý vstupující výkon bude absorbován plazmatem. Protože se poměr těchto výkonů v bezztrátovém vedení v závislosti na vzdálenosti nemění, může být pohodlně změřen v jakémkoliv bodě podél a může poskytnout informaci o účinnosti výkonového přenosu v plazmatu:

$$\eta = 1 - \frac{P_R}{P_I}. \quad (2.37)$$

Maximální účinnost přenosu nastává pro hodnotu vstupní impedance vedení $z_L = 1$, po rozepsání $r_L = 1$ a $x_L = 0$.

Z rovnice (2.33) si můžeme všimnout, že pozice pístu x_s ovlivňuje obě hodnoty impedance x_L i r_L , kdežto pozice vazebního členu x_c ovlivní pouze imaginární část impedance x_L . Ladící charakteristiku lze tedy definovat jako závislost poměru dopadajícího a odraženého výkonu na pozici pístu a vazebního členu. Tato charakteristika obsahuje úplnou informaci o výkonovém přenosu.

Výboje generované povrchovou vlnou mají nízkou hodnotu fluktuace, to znamená že jsou stabilní. Při pohasnutí se také dají snadněji znovu zapálit. Z těchto i jiných důvodů je výhodné jejich užití v technologických aplikacích i ve studium elementárních procesů. Pro tyto účely byl zkoumán především výboj v argonu, ačkoliv se velmi často podrobují různým studiím i jiné plyny a směsi [16], [17].



Obr. 2.4

Výboje generované v surfatronu za různých podmínek

Na obrázku 2.4 jsou některé ukázky výboje generovaného surfatronem. Výboj probíhá v argonu za různých tlaků a výkonu.

3 Depozice tenkých vrstev

V dnešní době hrají tenké krystalické vrstvy a nanotechnologie obecně velmi důležitou roli v mnoha technických oborech a to především díky jejich specifickým fyzikálním a chemickým vlastnostem (například v elektronice, kde je minimalizace používaných komponentů jedním z hlavních technologických postupů). Základní postupy, jak tenkých vrstev dosáhnout, lze rozdělit do dvou skupin. Je to metoda fyzikální a metoda chemická. Chemické technologie spočívají především ve specifických reakcích, při nichž se vrstva vytváří. Mezi základní typy patří metody sol-gel (převod roztoku na konečný produkt za nízkých teplot), chemické napařování (chemical vapour deposition - CVD) a chemické leptání. Mezi přední fyzikální metody depozice tenkých vrstev patří fyzikální napařování (physical vapour deposition – PVD), většinou prováděno za velmi vysokého vakua. Velkou nevýhodou těchto způsobů získávání tenkých vrstev (PVD a CVD) je dosti vysoká pracovní teplota a s tím související omezení ve výběru materiálu, na který se vrstva nanáší [18]. Obě tyto metody však v posledních letech zaznamenaly celou řadu inovací. Do popředí se dnes dostávají především plazma – chemické metody, například plazmatem podporované chemické napařování (PECVD), mikrovlnným plazmatem podporované chemické napařování (MPACVD), či iontové napařování (PAPVD). Tyto nové metody mimo jiné umožňují i takové chemické reakce, které za normálních podmínek možné nejsou. Plazmatická depozice tenkých vrstev různých druhů a vlastností, např. TiO_2 , SiO_2 , či ZnO , je jednou z nejvíce se rozvíjející aplikací fyziky plazmatu [19].

Depozice tenkých vrstev je závislá na několika parametrech a to především na používaném druhu plazmatu a reaktoru. Mezi základní reaktory, vhodné pro depozice patří magnetron, RF plazma – chemický reaktor a v dnešní době nejzajímavější plazma–chemické reaktory podporující metody PACVD, MPACVD či PECVD.

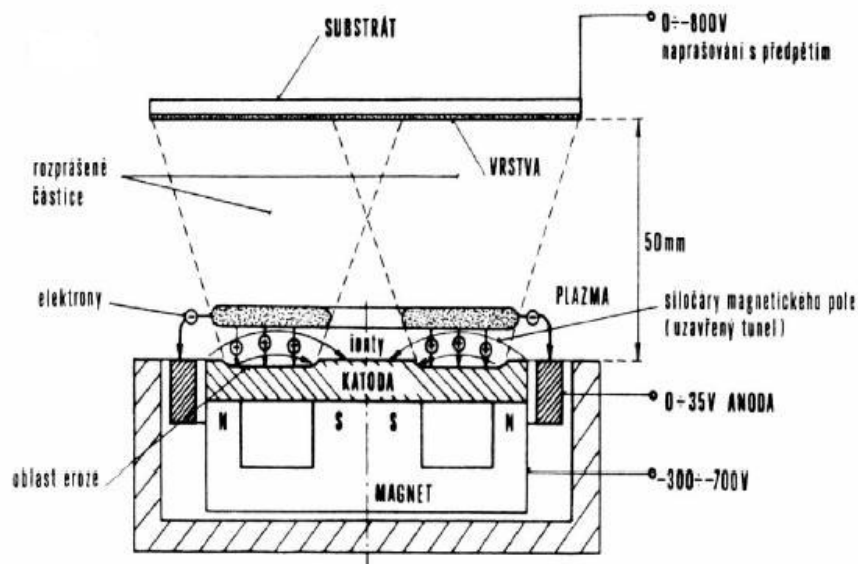
3.1 Magnetron

Magnetronové napařování je široce využívanou technologií (PVD) k depozici tenkých vrstev. Výboj udržovaný v magnetronu je velice podobný doutnavému výboji. Ionty bombardující katodu způsobují emisi elektronů a odprašování částic katodového materiálu. Tyto emitované elektrony mohou ionizovat další částice v plynu a vzniká

výboj. Magnetické pole brání těmto elektronům opustit katodu před tím než vyprodukují další ionty. Magnetronové naprašování můžeme rozdělit podle několika kritérií na reaktivní, pulzní nebo spojitě DC naprašování.

Přidávání reaktivního plynu do výboje vede k smíchání jednotlivých komponent nejen na substrátu, ale také na povrchu odprašovaného terče (katody) [20]. Tímto způsobem může být značně ovlivněna rychlost odprašování terče, tzn. redukce depoziční rychlosti. Efektivního reaktivního napařování může být dosaženo pouze při precizní kontrole systému [21]. Depozice pomocí reaktivního magnetronového naprašování se aktuálně využívá k tvorbě vysoce čistých metalických nebo oxidových vrstev. Iontové naprašování je často využíváno k modifikaci struktury vrstvy nebo ke zlepšení adheze [22].

Pulzní nebo spojitě DC magnetronové naprašování se často využívá k depozicím dielektrických materiálů. V dnešní době mají tyto materiály značné možnosti k využití, například solární články, ochranné vrstvy, či nízko-emisní povlaky [23]. Vysocovýkonné pulzní magnetronové naprašování umožňuje silnou ionizaci částic odprašovaného materiálu. Stupeň ionizace může být větší než 60 %. Tato technologie přináší nové perspektivy pro depozici unikátních tenkých vrstev. energii a trajektorii částic v aktivní zóně plazmatu je možné ovlivnit dalšími fyzikálními fenomény popsány například v [24].



Obr. 3.1

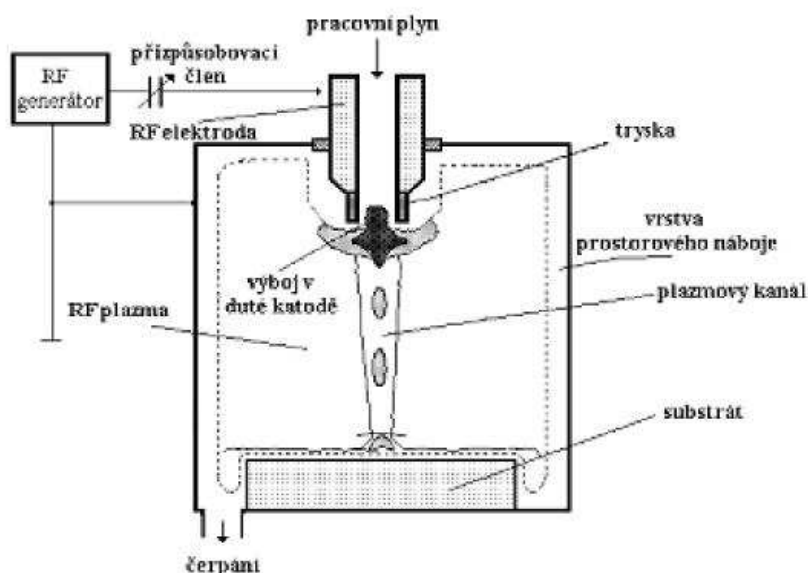
Schematický nákres reaktoru pro magnetronové naprašování

Princip dc magnetronového naprašování je uveden na obrázku 3.1. Terč, vyrobený z naprašovaného materiálu představuje katodu, kruhový prstenec kolem katody (stejně jako stěny vakuové nádoby) představuje anodu. Magnet umístěný pod terčem vytváří uzavřené magnetické pole, které se kříží s polem elektrickým. Díky magnetickému poli a jeho silovým účinkům na elektricky nabitě částice v této oblasti vzniká zóna hustého plazmatu. Zvýšený tok iontů, produkovaných ionizací v aktivní zóně, na terč vede k jeho intenzivnímu rozprašování. Rozprášené částice z terče difundují plazmatem k substrátu, kde dochází k depozici tenké vrstvy.

Magnetronová technologie se zdá být pro technologické aplikace nejpoužitelnější, protože materiál může být dodáván do deponované vrstvy v požadovaných poměrech a s dostatečnou energií zajišťující formování husté struktury. Také depoziční rychlost a další specifické vlastnosti mohou být vcelku snadno kontrolovány [25]. Nicméně, jak už bylo řečeno, hlavní nevýhodou tohoto systému depozice tenkých vrstev je potřeba vysokého vakua a dosahování vyšších pracovních teplot během depozice.

3.2 Depozice pomocí RF plazmové trysky – RF dutá katoda

Jednou z dalších technologií používaných pro technologické depozice je systémy využívající RF výkonu. Celé zařízení, tzv. plazma-chemický reaktor, je tvořeno izolovanou kovovou nádobou čerpanou turbomolekulární vývěvou. Tato vývěva udržuje v nádobě pracovní tlak (10^{-5} až 1 Pa). Tryskou, která zároveň slouží jako aktivní elektroda, proudí pracovní plyn. Ve spodní části trysky je dutá katoda, vyrobená z materiálu který je použit pro depozici vrstvy. Výboj je generován v ústí duté katody, odprašuje vnitřní povrch trysky a tento odprašený materiál je následně unášen plazma-chemickým kanálem k substrátu, kde vytváří deponovanou vrstvu, jak je ukázáno na obrázku 3.2.



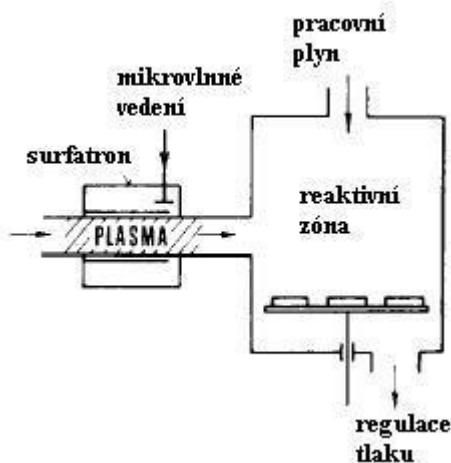
Obr. 3.2

Schematický náčrt reaktoru s dutou katodou

Velkou výhodou tohoto systému je možnost depozice magnetických materiálů. Bohužel i tento princip vyžaduje silné vakuum a vysoké pracovní teploty [18]. Mezi další metody deponování tenkých vrstev patří např. vysokotlaké systémy, pochodňové výboje a v dnešní době značně zkoumané deponování tenkých vrstev pomocí mikrovlnného plazmatu.

3.3 Depozice tenkých vrstev pomocí mikrovlnného plazmatu

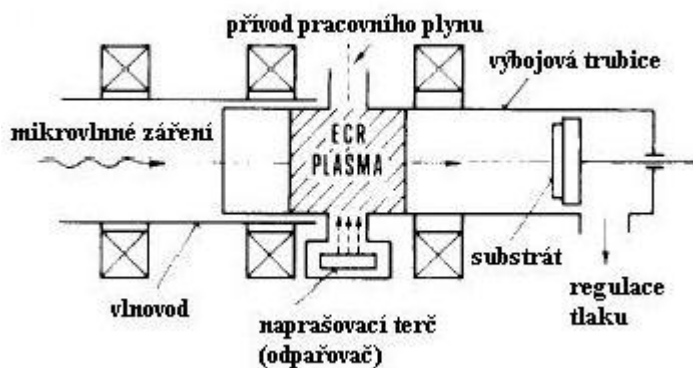
Mikrovlnné plazma-chemické reaktory můžeme v zásadě rozdělit do dvou skupin. V první skupině reaktorů je samotné plazma generováno mimo reaktor a substrát není v přímém kontaktu s plazmatem, jak je ukázáno na obrázku 3.3.



Obr. 3.3

Schématický náčrt mikrovlnného plazmo – chemického reaktoru s nepřímým vstřikováním pracovního plynu

Plazma je v tomto případě využíváno k aktivaci reaktivního plynu. Vhodným zdrojem plazmatu pro tento princip depozice je surfatron (viz minulá kapitola). Ve druhé skupině je plazma generováno uvnitř reaktoru a substrát je v přímém kontaktu s aktivním plazmatem, jak je ukázáno na obrázku 3.4.



Obr. 3.4

Schématický náčrt mikrovlnného plazmo – chemického reaktoru s přímým vstřikováním pracovního plynu

Tento systém reprezentuje plazma-chemický reaktor ve formě válce s velkým průměrem. Plazma může být generováno periodickou postupnou vlnou bez vnějšího magnetického pole B nebo může využívat principu elektronové cyklotronové rezonance (ECR) za přítomnosti vnějšího magnetického pole B . Depozice v ECR plazma-chemickém reaktoru byla úspěšně využita k vytváření vrstev SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , či TaO . Hlavní výhodou tohoto principu depozice je vysoký stupeň ionizace (okolo 10 % a více) a kontrola bombardování při vytváření vrstvy. ECR plazma-chemický reaktor může být používán k depozicím velmi kvalitních tenkých vrstev z různých materiálů (kovů, jejich nitridů, karbidů, oxidů, silicidů a jiných směsí).

Obecně může být mikrovlnné plazma využíváno k širokému spektru technologických aplikací, např. k oxidaci, nitridaci a polymerizaci, plazmaticky podporované chemické napařování (MPACVD), v mikrovlně plazmatických iontových zdrojích nebo v plazmatickém leptání. Tyto možnosti uplatnění mikrovlnného plazmatu rozebereme níže.

Mikrovlnná plazmatická oxidace

Plazmatická oxidace křemíku nebo titanu v mikrovlnném kyslíkovém plazmatu je jednou z nejslibnějších metod výroby tenkých oxidačních vrstev při teplotách substrátu nižších než 300 °C. Tento proces byl úspěšně ověřen v izotropním i v magneticky aktivním mikrovlnném plazmatu. Experimenty ukázaly, že tloušťka vrstvy, homogenita a elektrické a mechanické vlastnosti silně závisí na parametrech mikrovlnného plazmatu. Hlavní výhodou oxidace v mikrovlnném plazmatu je vysoká čistota vrstvy, protože se v podstatě jedná o bezelektrodový výboj. Vlastnosti oxidů vytvořených v mikrovlnném plazmatu jsou dobré a srovnatelné s vlastnostmi vrstev produkovaných při teplotách přes 1000°C. Mikrovlnná plazmatická oxidace může být také využita k oxidaci polovodičů (GaAs), což je velmi výhodné především v elektrotechnických aplikacích.

Mikrovlnná plazmatická nitridace

Izotropní mikrovlnné plazma generované v dusičných a vodíkových plynech může být využito k nitridaci kovových obrobků. Pro tento účel byly navrženy a vyvinuty nové aparatury generující dlouhé a rozsáhlé sloupce plazmatu. Tyto aparatury mohou operovat i s vysokým výkonem. Jejich výhodou je tedy především možnost kvalitní nitridace i obtížně nitridovatelných materiálů.

Mikrovlnná plazmatická polymerizace

V plazmatické polymerizaci hrají hlavní roli volné radikály. Nárůst polymeru je způsoben především reakcí povrchu substrátu s volnými radikály vytvářených v plazmatu. Je zřejmé, že mikrovlnné plazma, které samo o sobě nabízí vysoký stupeň ionizace a disociace a je bohatým zdrojem aktivních částic a radikálů, je vhodným typem plazmatu k polymerizaci. Hlavní výhodou tohoto principu polymerizace je vysoká adheze a struktura vrstev. Využití polymerů spočívá především v různých ochranných antikoročních, elektrických či optických povlacích. Složení polymerů může být značně ovlivněno teplotou substrátu nebo dodávaným výkonem. Při nízké teplotě jsou polymery obvykle organického složení. S rostoucí teplotou a výkonem dodaným do objemu plazmatu klesá obsah uhlíku a polymery se mění na anorganické.

ECR plazmatická depozice

Absorpce mikrovln v systému ECR nabízí velmi husté plazma ($\frac{\omega^2}{\omega_{PE}^2} > 1$)

s vysokým stupněm ionizace. Tento druh plazmatu bývá využíván k nízko-teplotním depozicím tenkých vrstev, například SiO_2 , k reaktivní depozici SiN (ze směsi $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ a $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$), či k naprašování kovových vrstev Al_2O_3 a TaO v ECR výboji. Vysoký stupeň ionizace umožňuje průběh vysoko oxidačních reakcí.

Mikrovlnné plazmatické iontové zdroje

Efektivní absorpce mikrovln v ECR systémech může být také využita k produkci vysoko - proudových iontových svazků. Mikrovlnné plazma je k této aplikaci vhodné, protože pro získání vysoce energetických iontových svazků je třeba dosáhnout vysoké elektronové hustoty. Hlavní výhodou takovýchto mikrovlnných zdrojů je také jejich vysoká životnost (ve srovnání např. s doutnavými výboji kde dochází k degradaci aktivních elektrod).

Mikrovlnné plazmatické leptání

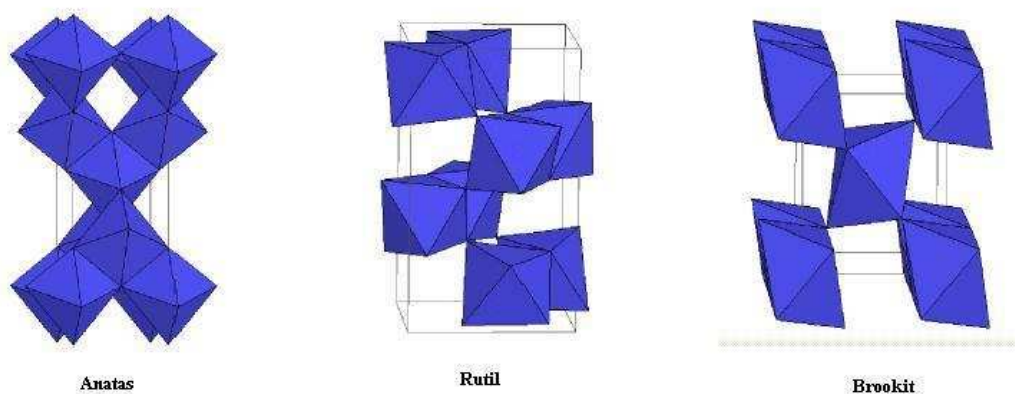
Plazmatické leptání obvykle využívá RF výboj ke generaci volných atomů a radikálů. Tyto volné částice poté reagují s povrchem substrátu. Mikrovlnné plazma se zásadně liší od RF výboje a to hlavně v dosahovaných hodnotách elektronové hustoty a teploty (mikrovlnné je mnohem hustší a teplejší). Tyto efekty se projeví například ve

větší koncentraci volných radikálů a aktivních částic nebo v rozdílných reakcích na povrchu substrátu. Leptání mikrovlnným plazmatem je možné užít např. k přípravě vzorků v polovodičovém průmyslu [26], [27].

4 Základní fyzikální vlastnosti TiO₂

Oxid titaničitý je jedním z objektů intenzivního studia jak v akademické tak v technologické oblasti. Jeho elektrochemické vlastnosti se využívají například u fotovoltaických článků. Vysoká permitivita, tvrdost a průhlednost zaručuje oxidu TiO₂ využití v integrované elektronice. Oxid titaničitý označován jako titanová běloba je také jedním z nejrozsáhleji využívaných průmyslových pigmentů. Mezi povrchem oxidu a vodou je velmi malý kontaktní úhel, což je vhodná vlastnost různých ochranných nátěrů (tzv. hydrofilita, vysoká smáčivost). Výhodou je pak i jeho nízká cena.

Nedávné objevy feromagnetismu u oxidu TiO₂ dopovaném kobaltem vedly ke zvýšené pozornosti zaměřené na tento materiál. TiO₂ dopovaný železem je také zkoumán a to jako polovodič typu P [28]. Polovodič TiO₂ může být chemicky aktivován světelnou energií. Pomocí této fotokatalytické aktivity může být dosaženo rozkladu organických látek na takřka elementární organické složky. Tento materiál může disponovat dekontaminačním efektem a může tedy být výhodně používán například v lékařství a biologii. Polovodičového charakteru TiO₂ je dále využito například u součástí moderních detektorů plynu, či při konstrukci fotovoltaických článků nové generace. TiO₂ existuje zejména ve třech krystalických modifikacích, jak je uvedeno na obr. 4.1. Jsou to fáze rutil, anatas a brookit.



Obr. 4.1

Schematický náčrt krystalických modifikací TiO₂

Nejstabilnější krystalovou modifikací je fáze rutil. Je tvořena tetragonální krystalickou mřížkou (s konstantami $a = 0,4593$ nm, $c = 0,2959$ nm). Monokrystal rutilu se dá brát jako stavební kámen při studiu chování modelových katalytik [29].

Dalším typem je fáze anatas. Tato fáze je také tvořena tetragonální krystalickou mřížkou, ale s jinými konstantami ($a = 0,3785$ nm, $c = 0,9514$ nm). V čistém stavu je fáze anatas izolantem s relativní permitivitou $\varepsilon = 31$. Nicméně jak již bylo uvedeno, oxid TiO_2 dopovaný vhodným materiálem může být také polovodičem. Anatas je fotokatalyticky neaktivnější fází TiO_2 . Tato fáze může být připravena různými technikami, například chemickým napařováním, či napařováním. Pro komerční cíle se nejčastěji využívá metoda Sol – gel, pro svoji jednoduchost a nízkou cenu. Stejnorodost a mechanická trvanlivost tenkých vrstev vytvořených touto metodou je však velice nízká. Lepších fyzikálních vlastností se tedy dosáhne použitím jiných depozičních technik, především s využitím plazmatického napařování [30], [31].

Posledním typem je fáze brookit s ortorombickou krystalickou mřížkou ($a = 0,5436$ nm, $b = 0,9166$ nm, $c = 0,5135$ nm). Tato fáze je nejméně stabilní. Více informací o krystalických mřížkách najdeme např. v [32], [33].

Je zřejmé, že titan není chemicky inertní látka a může tedy reagovat s jinými látkami. Vrstvy vytvořené z těchto oxidů se vyznačují dlouhou trvanlivostí a vysokým reaktivním indexem.

4.1 TiO_2 jako fotokatalyzátor

Fotokatalýza se řadí mezi pokročilé oxidační procesy. V průběhu fotokatalytického děje dochází na povrchu fotokatalyzátoru při absorpci světelného kvanta k takovým reakcím, které mohou vést k transformaci organických látek až na vodu a oxid uhličitý. Fotokatalyzátory na bázi oxidů kovů jsou polovodiče schopné fotoexcitace. Tento děj popsal na začátku 20. století A. Einstein jako fotoelektrický jev. Dopadá-li na povrch tohoto materiálu světelné záření s dostatečnou energií, dochází k vybuzení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Tento fakt popisuje rovnice:

$$E_C - E_V = h\nu, \quad (4.1)$$

kde E_C je energie elektronu ve vodivostním pásu, E_V je energie elektronu ve valenčním pásu, h je Planckova konstanta a ν je frekvence záření. Rozdíl energie vodivostního a

valenčního pásu bývá označován jako pás zakázaných energií, kde se nemůže vyskytovat žádný elektronový vlnový stav.

Energie potřebná k excitaci TiO_2 je poměrně vysoká, odpovídá jí energie fotonu s vlnovou délkou menší než 380 nm, tedy v UV oblasti. Vytržené elektrony po sobě zanechávají kladně nabitě vakance (díry), které mají značně vysoký oxidační potenciál. Tyto díry mohou reagovat s molekulami vody nebo s ionty hydroxidu, přičemž dochází k produkci hydroxylových radikálů. Kyslík je obvykle dodáván jako akceptor k oddálení rekombinace během fotokatalytické oxidace. Některé výzkumy ukazují, že fotokatalýza oxidem TiO_2 může být efektivní metodou pro odbarvení a oxidaci organických barviv například v odpadních vodách. Nicméně, použití práškové formy fotokatalyzátoru TiO_2 je doprovázeno problémem, jak tento materiál po procesu čištění oddělit od čisté vody [34].

Z rovnice (4.1) je zřejmé, že oxid titaničitý může být využit také jako solární článek. Ukazuje se, že tento fotokatalyzátor pokrytý monovrstvou světelného barviva je jedním z nejatraktivnějších materiálů použitelných k přeměně slunečního záření na elektrickou energii. Zatímco u starších křemíkových solárních článků zajišťoval absorpci i přenos energie samotný křemík, v těchto člancích nové generace zajišťuje absorpci fotonů vrstva barviva, oxid titaničitý se chová pouze jako elektronový akceptor a zajišťuje přenos elektrické energie.

Účinnost TiO_2 jako fotokatalyzátoru závisí na jeho krystalové struktuře, velikosti částic a krystalinitě. Jak již bylo uvedeno, jednotlivé krystalické formy se významně odlišují svou fotoaktivitou, přičemž nejaktivnější je krystalická modifikace anatas. Ačkoli má tato forma větší šíři zakázaného pásu než forma rutil, větší fotoaktivita anatasu je vysvětlována nižší rychlostí rekombinace páru elektron – díra. Základním nedostatkem fotokatalyzátoru TiO_2 je podmíněnost excitace elektronů zářením z UV oblasti světla, tedy oblasti, která je ve slunečním světle zastoupena přibližně z 5-ti procent. Výzkum v dnešní době se tedy zabývá hledáním různých senzitivizátorů, tedy materiálů, které umožní fotokatalyzátoru TiO_2 pracovat i v oblasti viditelného světla. Jednou skupinou z těchto materiálů vhodných k senzitivizaci TiO_2 jsou například ftalocyaniny[18].

Dalším problémem, se kterým se výzkum těchto materiálů potýká, je zvýšení fotokatalytické aktivity. Jak již bylo řečeno, nejaktivnější z čistých modifikací je fáze anatas. Hledají se však i jiné formy, vykazující vysokou fotokatalytickou aktivitu. Jednou z nich je modifikace P25 TiO_2 , která se skládá z 80% anatasu a 20% rutilu.

Hlavním důvodem, proč je tato forma aktivnější než forma anatas, je forma rutil obsažená v P25 TiO₂, která funguje jako zdroj iontů Ti³⁺. Tyto ionty následně produkují účinné prostředí vhodné pro fotokatalýzu [35].

5 Diagnostika tenkých vrstev

Přesné znalosti refrakčních ukazatelů a absorpčních koeficientů polovodičů jsou nepostradatelné pro návrhy a analýzy různorodých optických a elektronických zařízení. Mezi nejčastěji používané diagnostické techniky patří především mikroskopie atomárních sil a rentgenová difrakční spektroskopie. Dalšími známými a často používanými diagnostickými technikami jsou Ramanova spektroskopie, infračervená spektroskopie, optická emisní spektroskopie, rastrovací elektronový mikroskop, či spektroskopická elipsometrie. Některé tyto metody rozebereme podrobněji.

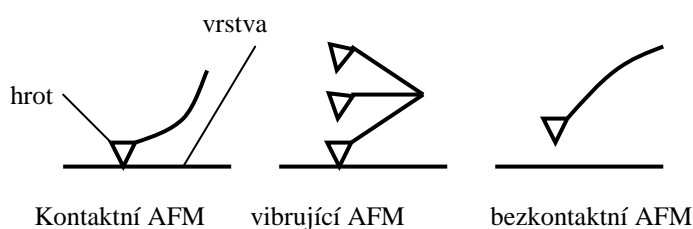
5.1 AFM (mikroskopie atomárních sil)

Mikroskopie atomárních sil je mikroskopická technika, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Obraz povrchu se zde sestavuje postupně, bod po bodu. Tato metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení, může zobrazovat i jednotlivé atomy zkoumaného vzorku. Techniku AFM lze použít nejen k zobrazování, ale také k tvorbě struktur či zpracování povrchů. K detekci slouží vzájemná meziatomová přitažlivost. Detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem.

Základem této techniky je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku. Hrot je mírně vtlačován do vzorku a následkem působících sil se nosník ohýbá, v souladu s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru a to tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Je-li povrch zkoumaného materiálu nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí. Sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz povrchu zkoumaného materiálu.

Pokud by však nerovnost vzorku byla příliš velká, tento způsob měření by vedl k poškození hrotu. Proto se častěji používá režim využívající zpětné vazby, tzv. režim s konstantním ohnutím, ve kterém se v každém bodě rastru porovnává současná hodnota ohnutí s přednastavenou, a pokud se liší, nosník s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o takovou vzdálenost, aby se hodnota ohnutí opět shodovala s přednastavenou hodnotou. Místo velikosti ohnutí se pak k sestavení obrazu použijí hodnoty vzdáleností hrotu od vzorku. Uvedený režim může zobrazovat i drsnější vzorky, ale je pomalejší (sběr obrázku trvá delší dobu).

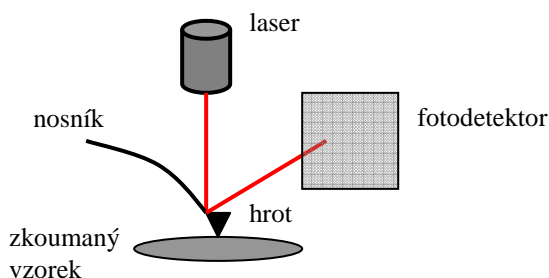
Oba uvedené režimy, tzv. kontaktní, však mohou vést k poškození vzorku, protože během přesunu z jednoho bodu do druhého působí mezi hrotem a vzorkem velké třecí síly. Výhodnější jsou tzv. bezkontaktní režimy, v nichž není mezi hrotem a vzorkem přímý mechanický kontakt. Hrot a vzorek na sebe působí především skrze van der Waalovu sílu. Protože je tato síla velmi malá, provozuje se bezkontaktní režim tak, že je nosník rozkmitáván a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy kmitu. Zmíněné metody jsou uvedeny schematicky na obrázku 5.1.



Obr. 5.1

Schéma základních režimů diagnostické metody AFM

Přesnost této metody je podmíněna přesností udržování polohy hrotu, přesností jeho pohybu a schopností detekce ohnutí. Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Aby bylo možno udržet přesnou polohu hrotu, staví se mikroskopy AFM mechanicky velmi pevné a bývají umístěny na antivibračních stolech. Ohnutí nosníku se nejčastěji detekuje pomocí laseru. Laserový svazek z laserové diody se nechá dopadat na nosník, od něhož se odráží podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor. Změní-li se ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník a proto svazek dopadne do jiného místa fotodetektoru (viz obrázek 5.2).



Obr. 5.2

Schematický náčrtek způsobu vyhodnocení metody AFM

AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků, nikoliv jejich objemovou strukturu (vzorek vyžaduje fixaci, nemůže například plavat v roztoku). Ve srovnání s optickou mikroskopií však dosahuje značně většího rozlišení, které je srovnatelné s rozlišením elektronové mikroskopie. AFM však poskytuje trojrozměrný obraz, kdežto elektronová mikroskopie dvojrozměrnou projekci. AFM zpravidla nevyžaduje, aby se vzorek speciálně připravoval (např. pokovením) ani nevyžaduje vysoké vakuum. AFM může dokonce pracovat v kapalném prostředí, což je výhodné především pro studium biologických vzorků, které mohou být při zobrazování ve svém fyziologickém prostředí. V některých případech lze sledovat jejich funkci nebo reakci na změnu prostředí.

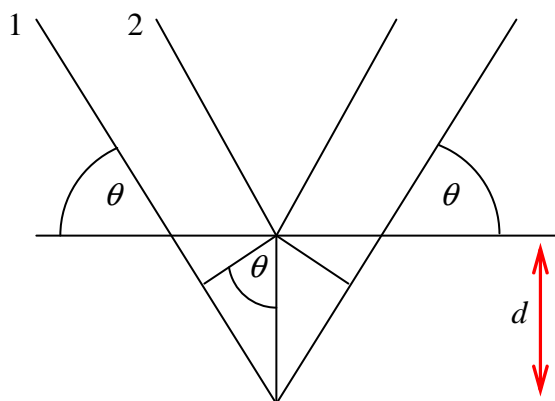
Nevýhodou metody AFM je velmi omezený rozsah velikosti obrázku a pomalost snímání. Maximální velikost obrazu bývá řádově stovky mikrometrů a sestavení jednoho obrazu trvá řádově několik minut. Dále je v AFM omezen i vertikální rozsah (maximální výška vzorku), který bývá vysoký přibližně desítky mikrometrů. Problémy způsobuje také blízkost hrotu a vzorku (silná interakce, možnost zachycení hrotu, znečištění hrotu, poškození vzorku) a nenulová šířka hrotu, která vede k deformaci obrazu [36], [37], [38].

5.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Pomocí difrakce můžeme studovat struktury všech stavů látky. Nemusí přitom jít pouze o rentgenové záření. Použít můžeme i svazek iontů, elektronů, protonů, či neutronů. Důležité je, aby vlnová délka tohoto záření byla srovnatelná se vzdáleností mezi atomy nebo molekulární strukturou, jak je vidět z Bragova zákona:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (5.1)$$

kde n je přirozené číslo, λ je vlnová délka záření, d je mezivrstevná vzdálenost mezi atomy či ionty (mřížková konstanta) a θ je úhel dopadu. Tento zákon tedy popisuje rozptyl paprsků na krystalu (obr. 5.3).



Obr. 5.3

Odraz paprsků rentgenového záření od rovnoběžných krystalických rovin

Tato metoda je samozřejmě vhodná například k měření vzdáleností mezi atomovými rovinami, dále také k určení orientace monokrystalu, či k určení krystalické struktury neznámého materiálu. Touto diagnostickou technikou obecně měříme veličiny jako velikost, tvar a vnitřní napětí v malé krystalické oblasti. Výhodou této metody je její nedestruktivnost [39].

6.3 Spektroskopická elipsometrie

Technika spektroskopické elipsometrie je využívána jako nedestruktivní analýza a charakterizace optických vlastností pevných látek. Tato technika je velmi citlivá na nepravidelnosti zkoumaného povrchu, například na hrubost povrchu, či vnitřní vrstvy a mezery u vícevrstvých systémů [40].

Spektroskopická elipsometrie je založena na měření změny polarizace dopadajícího světla při interakci se zkoumaným materiálem, není závislá na absolutní hodnotě intenzity použitého záření a proto je velice citlivá k jakýmkoli změnám optických vlastností i v případě malého množství materiálu (např. ultratenké vrstvy, nano- a mono - vrstvy). Použití elipsometrie v oblasti UV umožňuje výzkum nových materiálů, jejichž optické vlastnosti se jinými metodami určují obtížněji, např. širokopásmové oxidy a multistruktury (materiály pro optoelektronické, vysoko - výkonové a vysokoteplotní aplikace), ultra - průhledné polymery (Teflon AF), porézní tenké vrstvy (nano - póry, mikro - póry), či organické molekuly absorbované na bio - funkcionalizovaných povřších různých substrátů.

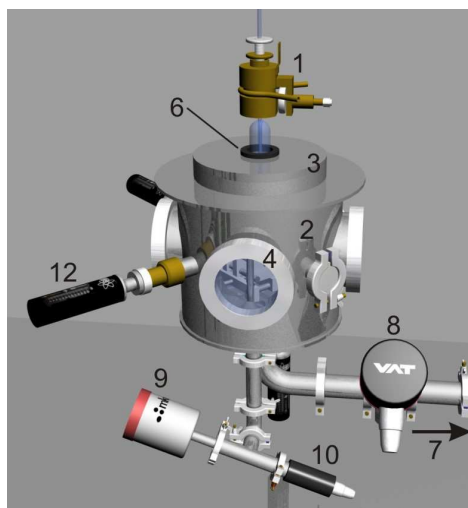
6 Experimentální část

Tenké vrstvy TiO_2 mohou být připraveny klasickými metodami jako je PVD (viz minulá kapitola), většinou realizované pomocí RF reaktoru či iontového naprašování titanového terče nebo plazmaticky rozšířenou chemickou napařovací depozicí (PECVD). Tyto rozdílné cesty plazmatické depozice silně ovlivňují vlastnosti vytvářených vrstev.

V této práci jsme použili metodu PECVD. Páry izopropoxidu titanu byly dodávány přímo do surfatronem vytvářeného výboje. Tenká vrstva byla deponována na zahříváný skleněný substrát. V této práci srovnáme některé výsledky diagnostiky tenkých vrstev, především techniky XRD, AFM a fotoelektrochemická měření. Deponované vrstvy byly studovány před i po tepelném žíhání, které amorfni strukturu transformovalo do krystalické fáze a to fáze anatas.

6.1 Experimentální uspořádání reaktoru

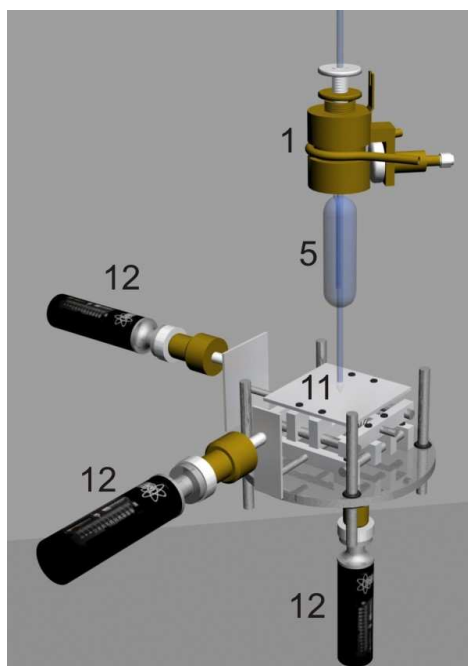
Celkové uspořádání reaktoru je zobrazeno na obrázku 6.1, vnitřní pohled do reaktoru je zobrazen na obrázku 6.2. Ke generaci plazmatu sloužil komerční zdroj surfatron (Sairem) (1). Mikrovlnný výkon dodávaný do surfatronu ke generaci plazmatického výboje byl vytvářen v mikrovlnném generátoru (Sairem GMP03 KE/3) pracujícím při výkonovém rozsahu 0 – 300 W. Experimentální uspořádání zahrnuje vakuovou komoru vyrobenou z nerezové oceli (2). Horní kryt komory (3) je vyroben z plastu, aby umožnil propagaci povrchové vlny i dovnitř komory. Čtyři okna (4) rozmístěná po obvodu nádoby slouží k pozorování výboje a také jako porty pro manipulaci se vzorkem, především pro vkládání a vyjímání vzorku z komory. Na surfatron a celou horní část zařízení bývá nasazen válec vyrobený z měděného plechu s otvory, sloužící jako stínění před mikrovlnným zářením. Další důležitou částí reaktoru je křemenná trubice (5) o vnitřním průměru 6 mm a vnějším průměru 8 mm. Tato trubice je vložena do dutiny surfatronu. Druhý konec trubice vystupuje v komoře. Trubice je vakuově těsněna pomocí Vitonových těsnících kroužků.



Obr. 6.1

Aparatura a zařízení reaktoru

Křemenná trubice byla navržena jako dva sousedé válce. Prostorem mezi těmito trubicemi proudí stlačený vzduch. Tímto způsobem jsou trubice a okolní plast chlazený a chráněny před přehřátím. Pracovní plyn proudí vnitřní trubicí vloženou do surfatronu. Mikrovlnný výkon vycházející z rezonanční dutiny surfatronu způsobuje ionizaci proudícího pracovního plynu. Plazma vytvořené tímto způsobem je unášeno směrem dolů trubicí společně s povrchovou vlnou. Otevřeným koncem trubice poté plazma proudí volně do pracovního prostoru.



Obr. 6.2

Aparatura a zařízení vnitřního stolku

Množství protékajícího plynu regulují „mass flow jednotky“. Těmito prvky lze přesně nastavit požadovaný poměr plynů ve směsi. Při deponování bylo použito technických plynů Ar a O₂ se stupněm čistoty 4,6. Požadovaná směs plynů Ar/O₂ byla namíchána v poměru 590/2. Argon sloužil především jako pracovní plyn nezbytný k vytvoření plazmatického výboje, kyslík byl do výboje dodáván kvůli chemické reakci a vzniku oxidu titaničitého.

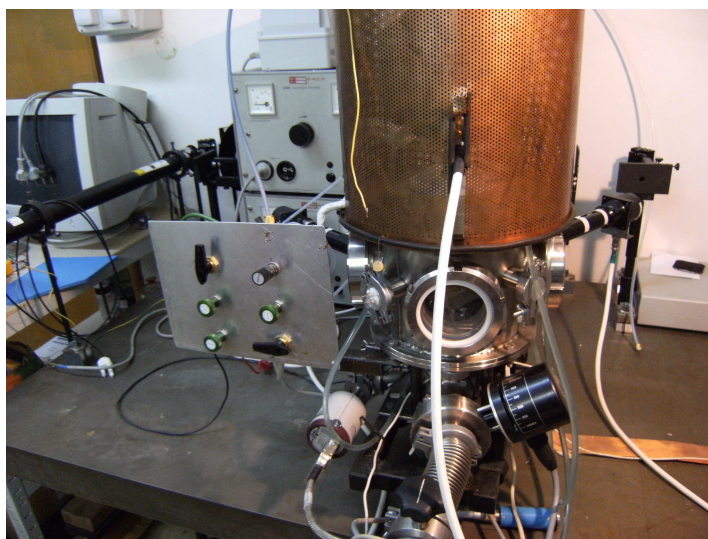
Prostor komory byl odčerpán rotační olejovou vývěvou Lavat RV100/1 (7) až na hodnotu tlaku 1 Pa. Motýlkový ventil VAT (8) řízený krokovým motorem je umístěn mezi nádobou a vývěvou a slouží k řízení rychlosti čerpání a umožňuje tak nastavit požadovaný tlak v komoře, nezávisle na množství proudícího pracovního plynu. Samotný ventil je ovládán elektronickou řídicí jednotkou VAT PM-3. Tlak v komoře byl snímán senzorem MKS Baratron 626A (9). Tento senzor je ovládán a kontrolován jednotkou MKS (10).

Pracovní stolek (11), je pohyblivý ve všech třech směrech (x , y , z), což umožňuje homogenní opracování vzorku. Horní část stolku je položena na dvou destičkách pohybujících se ve dvou kolmých směrech x a y . Samotný pohyb v těchto směrech byl realizován lineárními průchodkami Huntington L21 (12) vybavenými krokovými motory (12). Krokové motory jsou napájené z externího zdroje a řízené počítačem. Ve vertikálním směru (z) bylo ke zvedání stolku použito lineární průchodky Huntington L20 s ručním ovládním. Tímto posuvem byla nastavena optimální vzdálenost mezi koncem trubice (tryska) a pracovním stolem (substrát) a to na 8 mm. Horní část stolku byla ohmickým odporem zahřívána na teplotu vyšší než 330 °C. Tento odpor byl napájen z externího napěťového zdroje. Teplota byla měřena termistorem a udržována konstantní po celou dobu depozice.

6.2 Depozice tenkých vrstev

Titanové částice byly do výboje dodávány ve formě par prekurzoru (izopropoxid titanu). Tekutý prekurzor umístěný v odpařovači o objemu 3 cm³ a teplotě 59 °C se vypařoval snadněji než při pokojové teplotě. Tyto páry se následně potrubím odváděly do reaktoru. Odpařovač nebyl jediným prostředkem k vytvoření a k přenosu částic titanu do výboje. Ke zvýšenému odpařování prekurzoru jsme využili také principu promývačky plynů. Přítok argonu do odpařovače byl řízen „mass- flow“ regulátorem a byl nastaven na hodnotu 10 sccm. Množství odčerpaných par prekurzoru bylo nastaveno přesným jehlovým škrtícím ventilem Swagelok na hodnotu 12 sccm. Páry prekurzoru byly dodávány do výboje tryskou umístěnou blízko konce křemíkové trubice, kde měl výboj optimální kuželový tvar. Veškeré potrubí, kterým byl odpařený prekurzor veden do reaktoru, bylo zahřáté na teplotu 70 °C, především, aby se zamezilo kondenzaci par a zbytečným ztrátám materiálu. Všechny vrstvy byly deponovány na sklo pokryté elektricky vodivou vrstvou ITO (Indium Tin Oxide).

Na obrázku 6.3 je předvedena celá vnější struktura reaktoru. Lze zde spatřit všechny důležité části a komponenty.

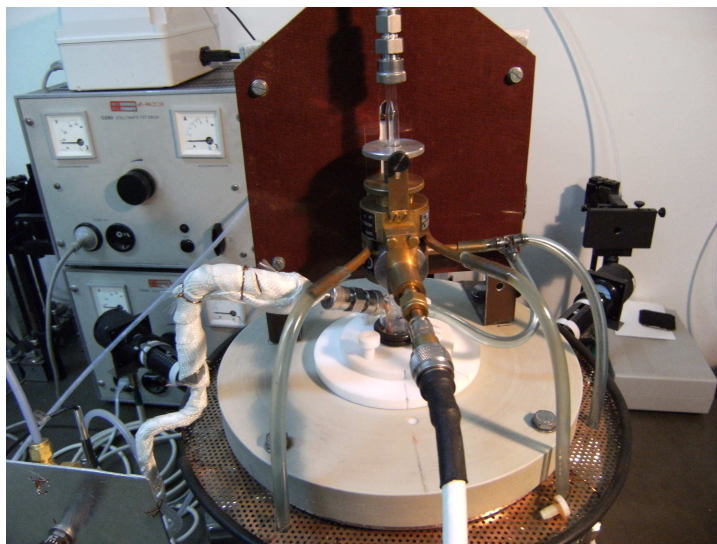


Obr. 6.3

Vnější uspořádání reaktoru

Na plechovém obdélníkovém panelu (vlevo) jsou umístěny ventily ovládající průtok par prekurzoru a pracovních plynů. Dále je zde vidět stínící válec (nahore), okna k pozorování a manipulaci se vzorky (uprostřed), průchodky sloužící k manipulaci s pracovním stolem, potrubí a ventily a řídicí a kontrolní kabely.

Na obrázku 6.4 je zobrazen surfatron a horní kryt komory. Je zde dobře vidět chladicí potrubí procházející surfatronem kolem křemenné trubice, vstupní kabel, kterým je do surfatronu dodáván mikrovlnný výkon, potrubí, kterým je do reaktoru dodáván pracovní plyn a potrubí, kterým je do výboje dodáván prekurzor. Tato trubice je obalena materiálem schopným zahřívat přívodní trubici na takovou teplotu (70 °C), aby vypařovaný prekurzor nekondenzoval a nestékal zpátky do odpařovače.



Obr. 6.4
Surfatron

V tabulce 6.1 je shrnutí všech experimentálních podmínek, které byly použity při depozici tenkých vrstev oxidu titaničitého.

surfatronový výboj	Ar/O₂ (590/2)
dodáváný mikrovlnný výboj	spojitý, $P = 220 \text{ W}$
tlak v komoře	$p = 1 \text{ kPa}$
teplota prekurzoru v odpařovači	$T_1 = 59 \text{ °C}$
teplota vedení	$T_2 = 70 \text{ °C}$
teplota stolku (substrátu)	$T_3 = 330 \text{ °C}$
přítok argonu do odpařovače	$V = 10 \text{ sccm}$
vzdálenost konce trubice od substrátu	$d = 8 \text{ mm}$
doba depozice	$t = (10 - 60) \text{ s}$

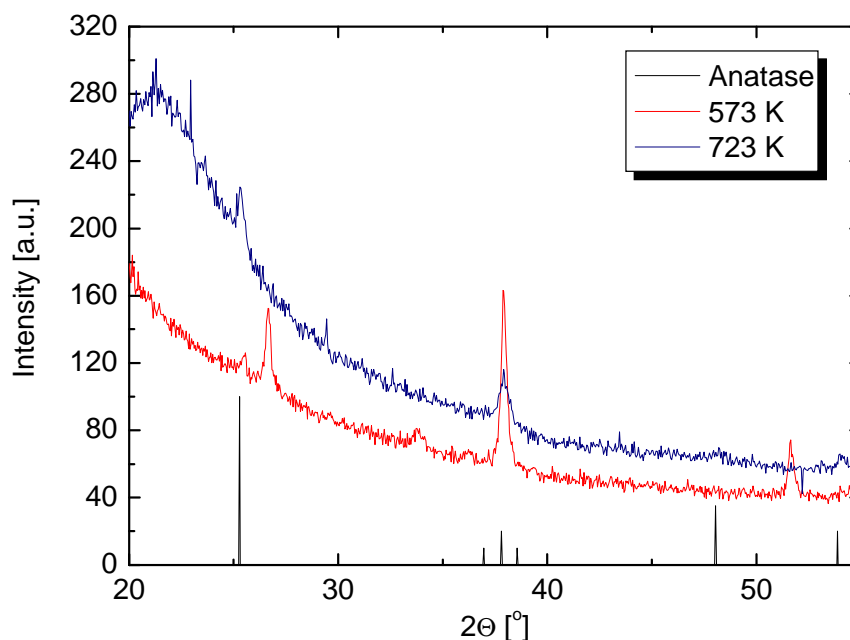
Tab. 6.1

Shrnutí experimentálních podmínek depozice

6.3 Charakterizace a diagnostika vrstev

Rentgenová difrakční spektroskopie

Rentgenová difrakce ve standardní Bragg - Brentanově geometrii posloužila k vyhodnocení krystalografických fází TiO_2 . XRD charakteristiky vrstev TiO_2 jsou zobrazeny na obrázku 6.5. Spektrum odhaluje části krystalické struktury anatasu dokonce i ve vrstvách deponovaných při teplotě 573 K, bez žíhání. Následné žíhání při teplotě 723 K po dobu 180 minut vede ke změně struktury na téměř čistou fázi anatas.



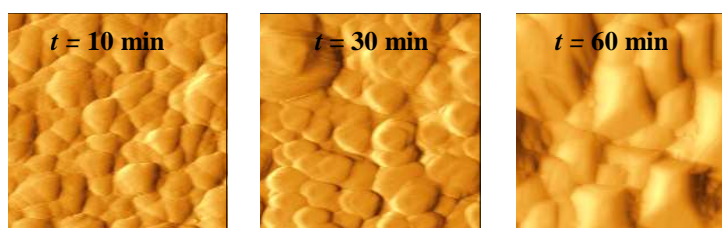
Obr. 6.5

Difraktogram žíhané a nevyžíhané vrstvy TiO_2

Ve spektru jsou patrné i další měřené peaky, které odpovídají krystalické struktuře rutilu. Některá méně výrazná maxima v měřeném spektru jsou způsobena difrakcí ITO vrstvy.

AFM (mikroskopie atomárních sil)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je vhodná metoda pro diagnostiku morfologie povrchu tenkých vrstev. Obrazy povrchu získané touto diagnostickou metodou byly následně analyzovány, abychom odhadli relativní povrchovou drsnost (rms). Tloušťka vrstev byla odhadnuta a vypočtena prostřednictvím měření nerovností v povrchu s rychlostí pohybu sondovací jehly $v = 500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Na obrázku 6.6 je vidět rozdíl mezi vrstvami deponovanými po různé časové okamžiky. Pozorovací oblast je veliká $1 \mu\text{m}^2$. Je zřejmé, že je tloušťka a drsnost vrstvy silně závislá na době depozice, stejně tak i velikost a orientace zrn.



Obr. 6.6

AFM vrstvy TiO_2

V tabulce 6.2 jsou uvedeny naměřené hodnoty relativní drsnosti povrchu v závislosti na době depozice.

označení vrstvy	čas depozice [min]	relativní drsnost [nm]
L1	10	9,89
L2	20	15,14
L3	30	16,65
L4	40	11,41
L5	50	25,46
L6	60	44,37

Tab. 6.2

Naměřené a vypočtené hodnoty relativní drsnosti

Fotoelektrická měření

Polarizační křivky a průběhy fotoelektrických proudů byly měřeny pomocí elektrochemického systému se třemi komorami opatřenými pyrexovými okny. Měření byla provedena ve standardním uspořádání se třemi elektrodami. V tomto případě posloužila deponovaná vrstva z oxidu titanu jako pracovní elektroda. Sulfát rtuti byl

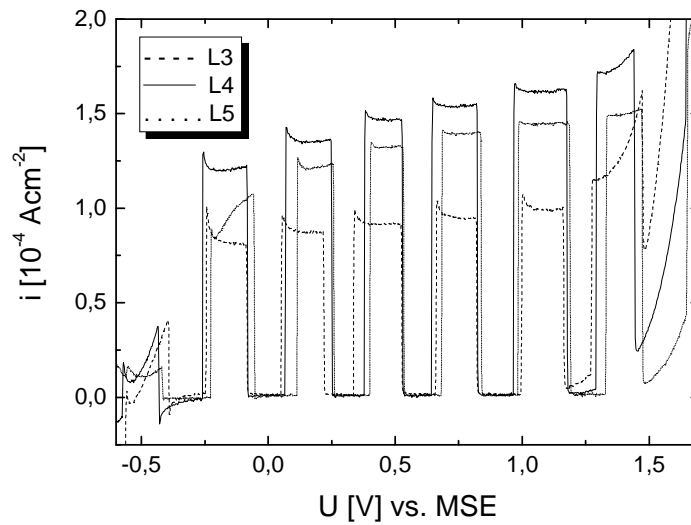
využit jako referenční elektroda (MSE), vykazující potenciál 407mV oproti standardní vodíkové elektrodě (SHE). Platinová elektroda sloužila spolu s elektrodou pracovní (TiO₂) jako aktivní části elektrického obvodu.. Velikost pracovní elektrody byla omezena na 1 cm². Roztok NaSO₄ (0,1M) sloužil jako elektrolyt.

Všechny polarizační křivky byly zaznamenávány během periodicky se opakujícího osvětlení ultrafialovým zářením (perioda 4 s, intenzita 1,63 mW.cm⁻² a záření s maximem na vlnové délce 365 nm). Fotoelektrické proudy byly měřeny potenciostatem Heka PG-310, generujícího stanovený aplikační potenciál (rychlost zvýšení potenciálu byla 50 mV.s⁻¹). Datová analýza byla provedena pomocí softwarového balíčku PotPulseTM. Účinnost přeměny nahodilých fotoelektrických proudů (*IPCE*) byla vypočtena užitím vztahu:

$$IPCE = \frac{i}{F.P}, \quad (1)$$

kde *i* značí fotoelektrickou proudovou hustotu, *F* je Faradayova konstanta a *P* je intenzita osvětlení.

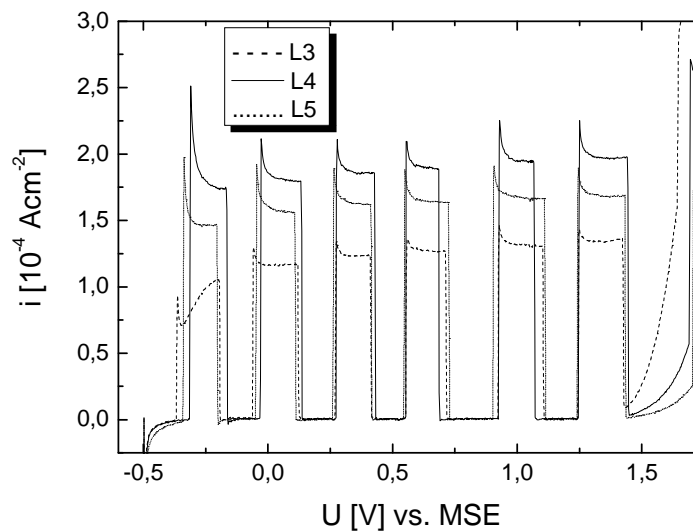
Polarizační křivky vrstev L3 – L5 jsou ukázány na obrázku 6.7 a 6.8. Tyto diagramy zobrazují proudové hustoty v závislosti na přiloženém potenciálu. V grafech je znázorněn vliv osvětlení UV zářením (4 sekundová perioda střídání světla a tmy) a doba depozice. Tyto vrstvy byly deponované postupně po dobu 30, 40 a 50min. V případě nevyžíhaných vrstev (při teplotě 573 K) jsou hodnoty fotoelektrických proudů závislé na čase depozice stejně jako na aplikačním potenciálu (1,7 V až -0,5 V). Na počátku ozařování vrstev UV zářením byl systematicky pozorován výraznější nárůst fotoelektrického proudu, který postupně klesá ke stabilní hodnotě. Tato hodnota je poté konstantní po celou dobu osvětlování měřené elektrody, jak je vidět na obrázku 6.7.



Obr. 6.7

Průběh polarizačních křivek nevyžíhaných vrstev TiO_2

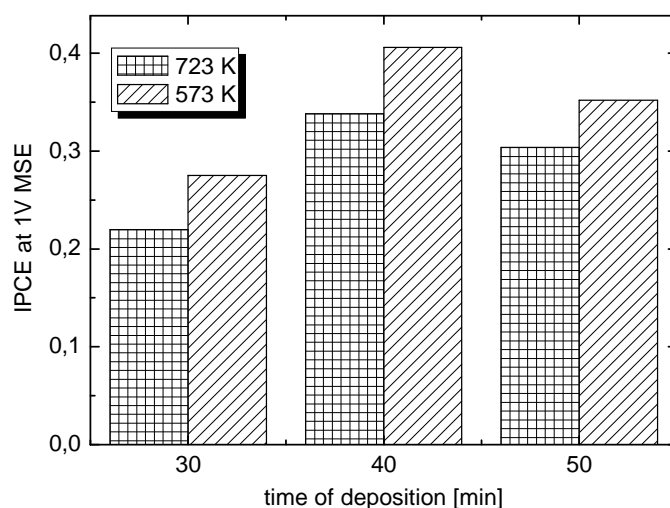
Druhý diagram na obrázku 6.8 reprezentuje polarizační křivky těch samých vrstev po žíhacím procesu. Vzorky byly žíhány při teplotě 723 K po dobu tří hodin. V tomto případě již hodnoty fotoelektrických proudů závisí pouze na době depozice, nikoli na přiloženém potenciálu. Na počátku osvětlení elektrody UV zářením byl opět pozorován nárůst hodnot fotoelektrických proudů, který postupně klesá ke stabilní hodnotě.



Obr. 6.8

Průběh polarizačních křivek žíhaných vrstev TiO_2

Abychom mohli porovnat charakteristiky různě silných vrstev stejně jako jejich závislost na tepelném ošetření, bylo provedeno IPCE měření na pevně daném potenciálu 1V (proti standardní vodíkové elektrodě). Výsledky měření IPCE jsou ukázány na obrázku 6.9.



Obr. 6.9

Účinnost přeměny nahodilých fotoelektrických proudů

Fotoelektrické proudy závisí na době depozice téměř lineárně, ačkoli pro toto tvrzení by bylo nutné vykonat mnohem více měření. Maximální hodnota proudu byla nalezena u vrstvy deponované po dobu 40 minut (L4). Při tomto čase depozice dosáhla vrstva optimální tloušťky a nejvyšší hodnoty IPCE, jak je ukázáno v tabulce 6.2 a 6.3.

vrstva	doba depozice	IPCE před žháním	IPCE po žhání
L3	30 min	0,225	0,275
L4	40 min	0,340	0,400
L5	50 min	0,300	0,350

Tab. 6.3

Účinnost přeměny nahodilých fotoelektrických proudů v závislosti na době depozice (IPCE)

Další růst tloušťky vrstvy způsobil pokles indukovaných fotoelektrických proudů a následně i pokles hodnot IPCE. Tento jev může být způsoben očekávaným faktem, že silnější vrstva má vyšší odpor a tudíž i nižší přenos elektronů. Rychlost

pohybu elektronů je omezena, protože elektrony se musí probít skrz částice deponovaného oxidu TiO_2 . Ošetření tepelným žháním nepochybně způsobuje přeměnu vrstvy na krystalickou fázi anatas s nízkým defektem krystalické struktury. Tento fakt může vysvětlit nižší hodnoty IPCE pro žíhané vrstvy při teplotě 723 K, jak je ukázáno na obrázku 6.9 a v tabulce 6.3.

Fotoelektrická měření a další analýzy deponovaných vrstev byly provedeny ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd; poděkování patří především panu ing. Štěpánu Kmentovi.

Závěr

Tato práce byla zaměřena na vytvoření tenkých vrstev plazma – chemickou metodou a jejich následnou diagnostiku. Teoretická část obsahuje také rešerši literatury, vhodnou k pochopení této problematiky. Teoretický text byl zaměřen na vytváření, udržení a využití a aplikace plazmatického výboje. Studium plazmatických výbojů je velice atraktivní oblast fyziky, především v nových technologických aplikacích a výzkumu.

V experimentální práci je popsán popis aparatury a popis vytváření tenkých vrstev TiO_2 . Všechny vrstvy byly deponované technikou PECVD (plazmatem podporované chemické napařování), konkrétně v surfatronovém plazmatickém výboji. Tento surfatronový plazmatický výboj dotovaný párami izopropoxidu titanu byl úspěšně použit k depozici tenkých vrstev, ačkoli se tyto experimenty neobešly bez problémů. Vytváření tenkých vrstev silně záviselo na výkonu dodávaném do zdroje plazmatu, na tlaku v komoře, na poměru pracovních plynů a na teplotě substrátu. Dobře se osvědčilo zahřívání přívodního potrubí, díky čemuž odpařované páry nekondenzovaly a nestékaly zpátky do odpařovače a také probublávání odpařovače, díky čemuž se páry snadněji uvolňovaly.

Po vytvoření několika desítek vzorků při různých parametrech reaktoru byly nalezeny víceméně optimální podmínky vhodné k depozici tenkých vrstev. Tyto ideální podmínky k depozici jsou při tlaku 1 kPa, dodávaném výkonu 300 W, teplotě prekursoru (kapalný izopropoxid titanu) 59 °C, teplotě přívodního vedení 70 °C, teplotě stolku 330 °C, poměru pracovních plynů (Ar/O_2) 590/2 a přítoku argonu do odpařovače 10 sccm. Za těchto podmínek bylo vytvořeno několik tenkých vrstev. Jediným rozdílným parametrem byla doba depozice. Tyto vrstvy byly následně diagnostikovány několika metodami.

Měření pomocí metody XRD odhalilo zárodky struktury anatas u nevyžíhaných vrstev (při teplotě 573 K) a téměř čistou strukturu anatas po žíhání (při teplotě 723 K). V měřeném spektru byly zaznamenány i další peaky představující fázi rutil a ITO vrstvu.

Morfologie struktury vrstev byla měřená metodou AFM. Pomocí této metody byla určena a vypočtena relativní drsnost jednotlivých vrstev. Tato drsnost silně závisela na době depozice. Nejmenší drsnost a tedy i největší kvalitu z hlediska homogenity

vykazovala vrstva deponovaná po dobu pouhých 10 minut a to 9,89 nm. Z praktického hlediska se výhodnější jeví vrstva deponovaná po dobu 40 minut. U tohoto vzorku byla sice naměřena a vypočtena relativní drsnost vyšší (11,41 nm), nicméně tato vrstva má zcela specifické a unikátní vlastnosti, především co se týče fotoelektrických jevů.

Fotoelektrické vlastnosti vrstev, konkrétně polarizační křivky a IPCE (účinnost nahodilých fotoelektrických proudů), byly měřeny a zaznamenány během 4 sekundového osvitů při ozařování UV světlem v závislosti na aplikačním potenciálu. V těchto měřeních byla pozornost věnována hlavně rozdílu průběhů fotoelektrických proudů mezi žíhanou a nevyžíhanou vrstvou. Z měřených a vypočtených hodnot je vidět, jak hustota fotoelektrického proudu závisí na době expozice a procesu žíhání. Největší hustota proudu byla naměřena při ozařování vrstvy deponované po dobu 40 minut. Tato vrstva také vykazovala nejvyšší hodnoty IPCE. Při zvyšování doby depozice se zvětšuje tloušťka vrstvy a tím i její odpor, který snižuje přenos elektronů. Po vyžíhání vrstvy dokonce hodnota proudové hustoty přestala záviset na aplikačním potenciálu. Tato vrstva se tedy jeví jako nejstabilnější zdroj fotoelektrických proudů.

V této práci bylo popsáno úspěšné vytvoření a diagnostika tenkých vrstev TiO_2 . Po nalezení a nastavení optimálních podmínek pro depozici (viz výše) bylo vytvořeno několik tenkých vrstev, z nichž nejideálnější byla vrstva deponovaná 40 minut.

Použitá literatura

- [1] V. Martišoviš, *Základy fyziky plazmy*, Univerzita Komenského v Bratislavě, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, (2004)
- [2] F. F. Chen, *Introduction to plasma physics*, Akademia Praha, (1984)
- [3] J. Blažek, *Úvod do termodynamiky a statistické fyziky*, Jihočeská Univerzita, Pedagogická fakulta, (1993)
- [4] J. Kracík, J. B. Slavík, J. Tobiáš, *Elektrické výboje*, SNP Praha, (1964)
- [5] V. Stach, *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*, SNP Praha, (1979)
- [6] A. Ricard, *Reactive plasma*, SFV Paris, (1996)
- [7] J. Kracík, *Fyzika plazmatu*, Akademia Praha, (1964)
- [8] M. Moisan, *Microwave excited Plasma*, Elsevier, (1992)
- [9] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley and Sons, (1994)
- [10] Y. J. Raizer, *Gas discharges*, Russian academy of science, (1997)
- [11] C. M. Ferreira, *Theory of a plasma column sustained by a surface wave*, J. Phys. D: Appl. Phys., 14, (1981), 1811 – 30
- [12] M. Moisan, Z. Zakrzewski, *Plasma source based on the propagation of electromagnetic surface wave*, J. Phys. D: Appl. Phys., 24, (1991), 1025 – 1047
- [13] G. J. M. Hagelaar, S. Vileger, *Simulation of geometrical effects on surface wave discharges*, IEEE transaction on plasma science 33, (2005), 2
- [14] M. Moisan, R. Grenier, Z. Zakrzewski, *The electromagnetic performance of a surfatron-based coaxial microwave plasma torch*, Spectrochim acta 8, (1995), 781
- [15] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, *The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma column*, J. Phys. D: Appl. Phys., 12, (1979)
- [16] C. M. Ferreira, E. Tatarova, F. M. Dias, H. van Kuijk, *Emission spectroscopy of a surface wave sustained N₂-H₂ discharge*, Vacuum 69, (2003), 189 - 193
- [17] E. Konz, L. Rusin, *Detection of oxygen atoms in a high pressure surfatron microwave discharge via two-photon four-wave mixing*, Appl. Phys. B 64, 613 -618, (1997)

- [18] Š. Kment, *Diplomová práce*, Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, (2006)
- [19] V. Straňák, Š. Kment, Z. Hubička, P. Klusoň, J. Krýsa, H. Šíchová, M. Tichý, P. Špatenka, *Deposition of thin TiO_x films by surfatron generated plasma*, ICPIG Praha, (2007)
- [20] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R. de Gryse, *Understanding the discharge voltage behaviour during reactive sputtering of oxides*, Journal of Applied Physics 101, 013301, (2007)
- [21] Y. H. Han, S. J. Jung, J. J. Lee, *Deposition of TiO₂ films by reactive inductively coupled plasma assisted DC magnetron sputtering for high crystallinity and high deposition rate*, Surface and Coatings Technology 201, (2007), 5387 - 5391
- [22] N. Martin, D. Barreti, Ch. Rousselot, J. Rauch, *The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r. f. magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 107, (1998), 172 - 182
- [23] P. J. Kelly, C. F. Beevers, P. S. Henderson, R.D. Arnell, J. W. Bradley, H. Backer, *A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 174 -175, (2003), 795 - 800
- [24] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering*, Thin Solid Films 515, (2005), 1182 - 1186
- [25] M. Horprathum, P. Chindaudom, P. Limsuwan, *A spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering*, Chin. Phys. Lett.6, (2007), 1505
- [26] J. Musil, *Microwave plasma: its characteristics and applications in thin film technology*, Vacuum 1 – 3, (1986), 161 - 169
- [27] J. Musil, *Depositions of thin films using microwave plasmas: present status and trends*, Vacuum 2, (1996), 145 - 155
- [28] Y. R. Park, K. J. Kim, *Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping*, Thin Solid Films 484, (2005), 34 - 38
- [29] R. A. Bennett, N. D. McCavish, *Non stoichiometric oxide surfaces and ultra – thin films*, Topics in Catalysis 36, (2005), 1 - 4

- [30] B. Park, D. H. Jung, G. Lee, J. J. Lee, J. H. Joo, *Synthesis of TiO₂ films by ICP – assisted DC magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 174 – 175, (2003), 643 - 647
- [31] G.E. Jellison, L. A. Boatner, J. D. Budai, B. S. Jeong, D. P. Norton, *Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase*, Journal of applied physics 93, (2003), 12
- [32] L. Dvořák, *Fyzika pevných látek*, Univerzita Palackého v Olomouci, (1985)
- [33] M. Svoboda, V. Navrátil, *Fyzika pevných látek: pro učitelské studium*, Univerzita Karlova, Praha, (1986)
- [34] W. S. Kuo, P. H. Ho, *Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO₂ film*, Dyes and pigments 71, (2006), 212 - 217
- [35] J. Medina – Valtierra, C. Frausto – Reyes, J. García – Servín, S. Calixto, *The photocatalytic applications and regeneration of anatas thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods*, Applied Surface Science 252, (2006), 3600 - 3608
- [36] R. Kubínek, M. Vůjtek, M. Kašlán, *Mikroskopie skenující sondou*, Univerzita Palackého v Olomouci, (2003)
- [37] V. J. Morris, A. R. Kirby, A. P. Gunning, *Atomic force microscopy for biologist*, Imperial College Press, (2001)
- [38] P. Jelínek, *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*, Nature 7131, (2007), 1 - 108
- [39] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychnovský, *Spektrometrické analytické metody*, Karolinum Praha, 1997
- [40] B. Karunagaran, *Optical constant of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry*, Crys. Res. Technol. 9, (2003), 773 – 778