

# Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta – Katedra fyziky



Sestavení a diagnostika aparatury pro depozici titanoxidových vrstev

Diplomová práce

Vedoucí práce: Prof. RNDr. Petr Špatenka CSc.

Autor: Zdeněk Michalčík

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce popisuje sestavení aparatury pro depozici tenkostěnných vrstev a diagnostiku jejich některých částí. V úvodní části této práce jsou zdůvodněny potřeby využití plasmatických procesů ve výrobě, další kapitola pak popisuje podstatné části různých druhů výbojů. Praktická část se skládá z popsání jednotlivých komponent aparatury, jejich instalaci a podmínky aktivního režimu. Ve čtvrté kapitole pak vycházíme z experimentálně získaných dat, díky nimž pomocí statických metod interpretujeme dané vlastnosti specifické části aparatury.

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 touto cestou panu prof. RNDr. Petru Špatenkovi CSc. a Janu Prollovi za cenné rady, podporu a trpělivost při vedení této práce.



<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>3</b>
	2.1 Druhy plasmatických výbojů	3
	2.2 Nízkotlaké plasmatické výboje	5
	2.2.1 Stejnoseměrný výboj	6
	2.2.2 RF výboj	9
	2.2.3 MW výboj	10
	2.3 Atmosférické plasmové výboje	12
	2.3.1 Korónový výboj	12
	2.3.2 Dielektrický bariérový výboj	13
	2.3.2.1. Atmosférický doutnavý výboj	13
	2.3.2.2. Dielektrický bariérový výboj	14
	2.4 oxidy titanu	15
	2.4.1 vlastnosti TiO <sub>2</sub>	15
	2.4.2 vlastnosti tenkých vrstev TiO <sub>x</sub>	17
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>18</b>
	3.1 schématické zobrazení všech komponentů aparatury	18
	3.2 jednotlivé komponenty aparatury	19
	3.2.1 obecné vlastnosti aparatury LAVAT AV 100	19
	3.2.1.1 specifikace ovládacího stojanu	21
	3.2.1.2 specifikace čerpacího stojanu	23
	3.2.1.3 čerpací proces	24
	3.2.2 elektrický zdroj	25
	3.2.2.1 proces zapálení plasma	26
	3.2.3 Ht60b a výparník	26
	3.2.4 Hmotnostní průtokoměr	27
<b>4</b>	<b>Statistické vyhodnocení dat</b>	<b>29</b>
	4.1 Procesy probíhající ve stěnách vakuových systémů	29
	4.2 Statistické metody pro zpracování dat	30
	4.2.1 Základní statistické definice, charakteristiky polohy a variability	30
	4.2.2 Bodové a intervalové odhady	30
	4.2.3 Parametrické a neparametrické testy	31
	4.3 Měření veličiny $\chi$	33
	4.3.1 Měření číslo 1	33
	4.3.2 Měření číslo 2	35
	4.3.3 Měření číslo 3	36
	4.3.4 Zpracování dat týkajících se tloušťky vrstvy	39
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura</b>	<b>43</b>

# 1 Úvod

V posledních letech dochází ve světě k nebývalému rozmachu ve využívání plazmatických výbojů, a to nejen v oblasti čistě industriální. S poznatky související s procesy uvnitř plazmatu a následně jejich aplikacemi se můžeme setkat v mnoha oborech. Například v elektronice, vakuové technice, optice, laserové a supravodičové technice, ve strojírenství, automobilovém, leteckém, kosmickém, chemickém a textilním průmyslu, ale i v medicíně a biologii. Díky práci vědců jsme dnes pomocí plazmatických schopni:

- 1) měnit vlastnosti v požadovaném směru
- 2) vytvářet vrstvy a povlaky vhodných vlastností a parametrů
- 3) upravovat staré, či přímo vyvíjet nové technologické postup ve výrobě s ohledem na životní prostředí
- 4) povlakování běžných materiálů a tím zefektivnění jejich životnosti či jinak důležitých parametrů
- 5) realizace nové, efektivnější a ekologičtější prvky, stroje, systémy.

Jedno z největších ohnisek zájmů dnešních vědců je depozice vrstev na různé materiály a tím zlepšení jejich vlastností, či parametrů. To napomohlo ve vývoji hlavně optoelektroniky a mikroelektroniky.

K větší názornosti ve využívání plazmatických technologií uvádím následující zařízení, jejichž funkčnost či výroba je úzce spjata s depozicemi vrstev: mikroprocesory, velkokapacitní paměťové prvky, supravodivé dráty a prvky, interferenční filtry, sluneční články, tepelná zrcadla, zobrazovací prvky, ultra rychlé počítače a nové elektronické, rentgenové, UV, optické a infračervené systémy. Zcela reálná je dnes například i možnost vyvinutí nových vysoce spolehlivých motorů pracujících v extrémních podmínkách s vysokou životností.

Vývoj každé dobře fungující technologie nanášení vrstev je velice náročný. Vlastnosti vrstev je nutné srovnávat s podmínky depozičního procesu, stavem povrchu těsně před depozicí a mikrostrukturou vytvářené látky. K tomuto účelu je však zapotřebí velmi přesných a velice nákladných diagnostických zařízení, k měření:

- 1) základních makroskopických parametrů depozičního procesu, parametry výboje, makroskopické parametry pracovního plynu, celkový tlak a teplotu, předpětí povlakovaného předmětu (substrátu), hustotu iontového proudu tekoucího na substrát (předpětí)
- 2) mikroparametry plazmatu: elektronovou hustotu a teplotu, stupeň ionizace a aktivace, množství a druh aktivovaných částic.
- 3) vlastnosti vrstev: tloušťka vrstvy, fázové a chemické složení, makropnutí a mikropnutí ve vrstvě, mikrostruktura a textura vrstev, rozměry krystalitů, hustota a pórovitost vrstvy, adhezi vrstev, mikrotvrdost, ošetrivost, koeficient tření, korozivzdornost, tepelnou vodivost, elektrický plošný odpor, optickou transparentci a reflexi v různých oblastech spektra a řadu dalších vlastností sloužící k detailnější specifikaci vrstvy.

Obecně nejnáročnější asi měření vlastností vrstev. Dnes se využívá spousta metod a zařízení na podrobnou diagnostiku. Pro zjištění složení vrstvy se využívá: Augerova elektronová mikroskopie (AEM), Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS),

detekce elasticky odražených částic (ERDA), elektronová mikrosonda (EPMA), jaderná rezonance (NRB), rtg fotoelektronová spektroskopie (ESCA, XPS). A mnohé další.

Je tedy vidět že výzkum v této oblasti je časově a finančně velice náročný. Navíc ještě plně nejsme schopni chápat fyzikální zákonitosti plazmatických procesů, ačkoliv jejich podstatu úspěšně již několik let aplikujeme a využíváme.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Druhy plazmových výbojů pro nanášení vrstev

Plazmových procesů se využívá hlavně k trojímu použití, a to nanášení, leptání a modifikace povrchů. Plazmové výboje můžeme rozdělit do dvou velkých skupin dle toho, za jakých podmínek se odehrávají. Rozlišujeme tak nízkotlaké výboje a výboje za atmosférického tlaku.

Nízkotlaké výboje můžeme dále rozdělit do tří skupin, a to stejnosměrný výboj (DC – direct current), radio-frekvenční výboj (RF) a mikrovlnný výboj (MW – micro wave). Problémem nízkotlakých výbojů je, že součástí aparatur, v nichž je výboj zažehnut, musí být vakuové zařízení, které je dosti nákladné. Pracovní tlak v nádobách, kde je výboj zapálen, je o několik řádů nižší než atmosférický tlak. Často jen desítky pascalů. Podstatou využití takového systému je odčerpání částic z uzavřené pracovní nádoby a tím snížení koncentrace. V důsledku toho se o několik řádů sníží i počet srážek mezi částicemi a hlavně se zvyšuje volná střední dráha jakékoliv částice. Tuto vlastnost zejména uvítáme u nositelů náboje: elektronů a iontů, jejichž volná střední dráha se z mikrometrů prodlouží řádově na centimetry, až desítky centimetrů, což je jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující výboj.

Druhou velkou skupinou jsou výboje za atmosférických tlaků, které dále rozčleňujeme do dvou skupin: korónový výboj a dielektrický bariérový výboj. Ten ještě dále rozlišujeme, a to jako atmosférický doutnavý výboj (APGD) a filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD).

Pro jednodušší orientaci v členění výbojů slouží schématu č.1.

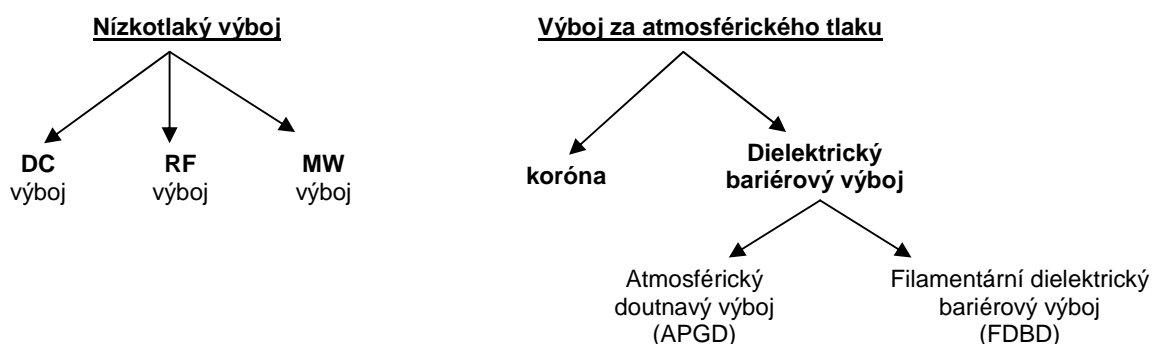


Schéma č. 1

Plazmové výboje se využívají k vytváření systému kladných (iontů) a záporných (elektronů) částic, které se pak dále využívají, například k nanesení vrstvy, k vyvolání chemické reakce či se přímo chemické reakce zúčastňovat. Velký potenciál ve světě strojírenství a průmyslu mají dnes TiO<sub>x</sub> vrstvy, jichž se využívá k ochraně materiálů před nečistotami, mastnoty, tuky, ale i bakterií.

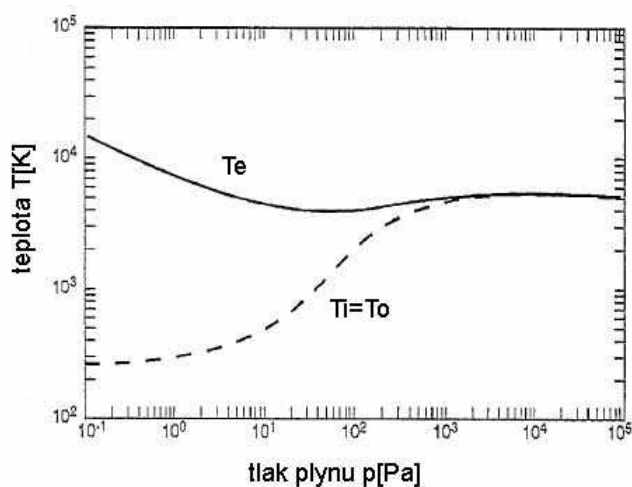
Rozlišujeme dvě základní uspořádání co se týče techniky nanášení vrstev. Prvním z nich můžeme definovat tak, že výrobek není vystaven přímému působení výboje a dopadání aktivních částic je zajištěno pracovním plynem, který prochází výbojem. Toto uspořádání je nazýváno downstream (využívá se hlavně u mikrovlnného výboje).

Další možností je umístění výrobku do přímého působení výboje. Dokonce je velmi časté, že výrobek je jednou z elektrod celé aparatury a je vystaven dopadu aktivních částic (tento postup je velice častý u RF výboje).

## 2.2 Nízkotlaké plasmatické výboje

Velikou výhodou těchto výbojů, je jejich nízká teplota, která je způsobena nízkým tlakem (a tudíž i nízkým počtem částic v jednotce objemu, koncentraci).

Vysoká teplota výbojů je někdy nežádoucí. Například při modifikaci povrchů polymerů či jiných plastů. Obecně, teplo můžeme odvádět z elektrod jejich chlazením, ale jak se v praxi ukázalo, je to málo účinná metoda. Naprosto největší vliv na výslednou teplotu má stav termodynamické nerovnováhy (viz obrázek č.1). To je stav, kdy teplota neutrálních (nábojově) částic a aktivních iontů je podstatně menší, než-li teplota pohybujících se elektronů. Právě tato podmínka je splněna velmi dobře pro systémy s nízkými tlaky. S rostoucím tlakem mizí.



Obr.č.1:

Závislost teploty aktivních i neutrálních částic na tlaku

Je třeba si uvědomit, že v systému máme z hlediska elektrického náboje čtyři druhy částic. Jsou to částice neutrální, neboli atomy, či molekuly plynu. Pak se jedná o záporné a kladné ionty a nakonec o elektrony. Hmotnost elektronu je řádově tisíckrát menší než-li hmotnost samotných atomů. Díky tomu jsou elektrony více urychlovány elektrickým polem než částice neutrální, nebo těžké ionty a jejich kinetická energie převyšuje kinetickou energii samotných iontů.

Obecně největší množství energie v uzavřeném systému dostanou však těžké částice. Málo pohyblivé ionty a neutrální částice, na které nemá elektrické pole vliv, se srážejí s rychlými elektrony, které jim nárazem předají svou energii. To, jaká bude energie částic a potažmo systému, je kromě jiných parametrů hlavně závislé na počtu srážek. Je jasné, že čím méně částic v systému bude, bude i méně srážek, protože se zvětší střední volná dráha všech částic (tedy i elektronu) a střední vzdálenost mezi částicemi. Elektron pak v elektrickém poli, díky své menší hmotnosti oproti iontu, získá dostatečnou rychlost, která převyšuje rychlost těžkých iontů a my proto můžeme mluvit o stavu termodynamické nerovnováhy, který nastal díky poklesu koncentrace a tudíž i tlaku.

Při stoupajícím tlaku se zvyšuje počet srážek a tím pádem se zvyšuje i teplota celého systému. Aby plasma mohlo dosáhnout termodynamické rovnováhy, musí mít

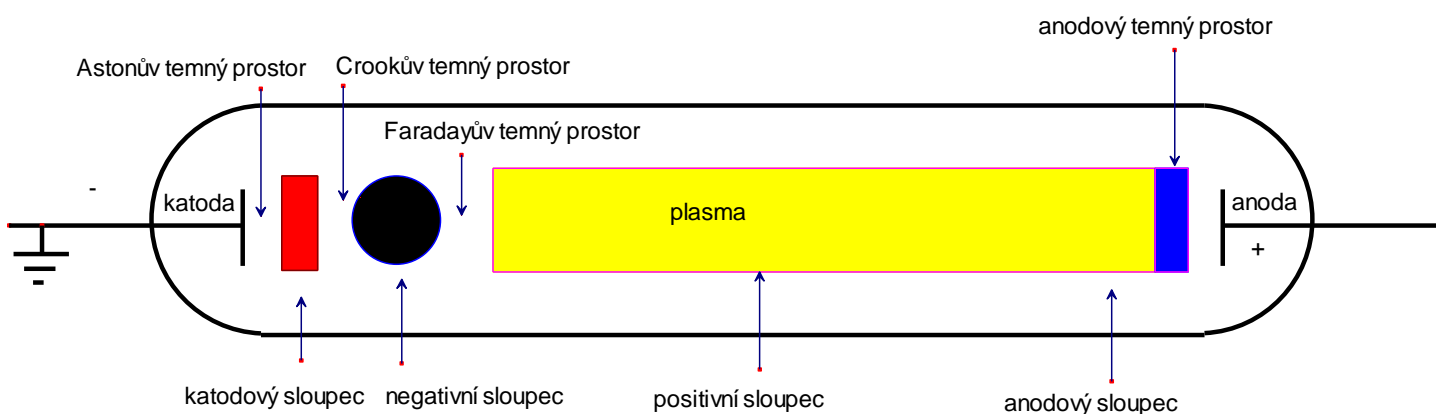
dostatek času a prostoru na stabilizaci všech parametrů (příkladem těchto termodynamicky rovnovážných výbojů jsou blesk či elektrický oblouk, oba dva probíhají za atmosférických podmínek).

Ačkoliv tato kapitola pojednává o nízkotlakých výbojích, jen na okraj doplňuji další možnosti, jak ovlivnit počet srážek. Jednou z těchto možností je výše uvedené snížení tlaku. Druhou z možností je umístění výboje do velmi malého prostoru, kde počet srážek elektronů s ionty zůstane relativně nízký, dokonce i za atmosférického tlaku (například korona). Poslední možností je omezení doby trvání výboje na dobu kratší, než je čas, za který systém přijde ze stavu termodynamické nerovnováhy do stavu termodynamicky rovnovážného. Na tomto principu jsou založeny atmosférické výboje typu DBD a APGD

### 2.2.1. Stejnosměrný (DC) výboj

Je to vůbec nejstarší a neznámější typ takzvaného doutnavého výboje. Ten je vytvářen mezi dvěma elektrodami, na které je přivedeno stejnosměrné napětí (odtud i zkratka DC -direct current).

Doutnavého výboje se hojně využívá v průmyslu pro jeho luminiscenční vlastnosti. Na obrázku číslo 2. jsou vyobrazeny různé oblasti a charakteristiky samotného výboje v nádobě se sníženým tlakem.



Obrázek č.2: Charakteristiky DC výboje ve výbojce

Katoda je vyráběna z vodivého kovu, obvykle kruhového tvaru a bývá chlazená, tudíž nedochází k termoemisi elektronů. Na výrobu takovéto katody jsou

vybírány ty materiály, které vykazují vysoký koeficient sekundární emise, která v takovémto výboji hraje velmi důležitou roli.

Astonův temný prostor, hned napravo za katodou, je v porovnání se sloupcem plasmatu velice úzký. Je charakteristický svým silným elektrickým polem, které je záporného potenciálu. Toto pole zpomaluje elektrony urychlované katodou. Díky tomu se v této oblasti vyskytují elektrony jen v malé míře. Navíc jsou brzděni tímto polem, čímž ztrácejí svou energii a pozbývají schopnosti excitovat (to znamená, že při srážce s neutrálním atomem plynu ve výbojce nepředají dostatek energie, aby elektrony v atomových obalech byly vypuzeny na energeticky vyšší hladiny a tím měl atom větší energii) a ionizovat. Proto se nám tento prostor jeví jako temný.

Katodový sloupec. Pokud je ve výbojce vzduch, jeví se nám tento sloupec jako oranžový nebo červený. Je to způsobeno emisí excitovaných atomů uvolněných z katody nebo kladnými ionty, které jsou odpuzovány kladně nabitou anodou a přitahovány záporně nabitou katodou. Tento sloupec vykazuje relativně vysokou koncentraci iontů. Jeho délka je závislá na tlaku a na druhu plynu ve výbojce. V některých případech katodový sloupec přiléhá až k samotné katodě a zastíňuje tak Astonův temný prostor.

Crookův temný prostor, též katodový temný prostor a nebo v německé literatuře uváděný Hittorfův prostor, je tvořen elektrickým polem s kladným potenciálem a je charakteristický vysokou koncentrací iontů.

Je nutno dodat, že prostor počínaje katodou a konče právě Crookovým temným prostorem je nazýván jako katodová oblast.

Negativní sloupec je možno popsat jako oblast s vysokou světelnou intenzitou uvnitř výbojky. Jeho elektrické pole je nízké a délka sloupce je srovnatelná s délkou katodového sloupce. Právě světelná intenzita je patrnější na té části, která je blíže katodě. Nositeli elektrického náboje v tomto prostoru a potažmo elektrického proudu, jsou vesměs elektrony (koncentrace elektronů v tomto místě je  $10^{22}$  na  $\text{cm}^3$ ). Tyto elektrony byly v katodové oblasti natolik urychleny, že v prostoru negativního sloupce dochází k ionizaci (při srážce elektronu s neutrálním atomem dochází k vypuzení elektronu z atomu a vzniku kladného iontu), čímž vysvětlujeme výsledný světelný efekt. Díky tomu, že se elektrony v této oblasti srážejí s atomy plynu, ztrácejí svou kinetickou energii a schopnost excitace a ionizace. Je tudíž logické, že za negativním sloupcem bude opět temný prostor.

Faradayův temný prostor je charakteristický již výše zmíněnou nízkou kinetickou energií elektronů a navíc poklesem jejich koncentrace díky rekombinace (sloučením elektronu a kladného iontu za vzniku neutrálního atomu a uvolnění energie). Díky tomu je i elektrické pole v této oblasti velmi nízké.

Kladný (v literatuře též uváděný pozitivní) sloupec je kvasineutrální (quasi=téměř), to znamená, že koncentrace kladně a záporně nabitých částic je téměř stejná.

$$n_+ = n_-$$

Proto jej nazýváme taktéž plasmou, které je definováno jako systém částic, kde koncentrace nabitých a záporných částic je téměř stejná a navíc systém vykazuje známky kolektivního chování (neboli se snaží udržet svoji celkovou neutralitu). V tomto prostoru je proto slabé elektrické pole (řádově  $\text{V/m}$ ). Toto pole je však

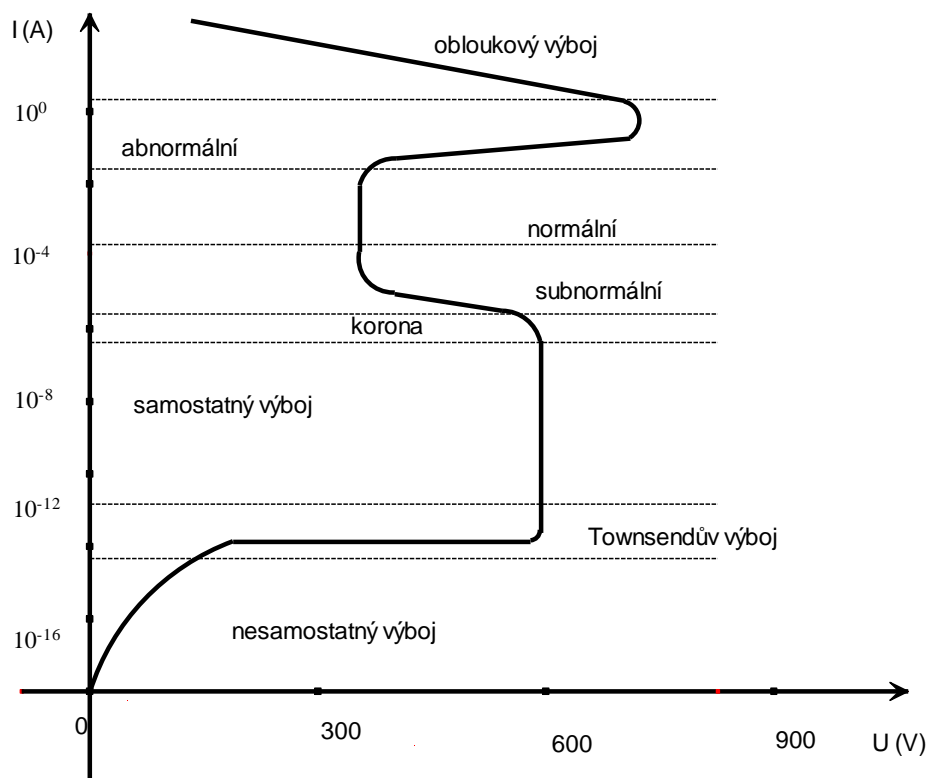


natolik široké, že na konci blíže katodě dochází stále k ionizaci. Obvyklá koncentrace elektronů se pohybuje v řádech od  $10^{21}$  do  $10^{22}$  elektronů na  $\text{cm}^3$ . Energie elektronů je pak v rozmezí od 1 do 2 eV (elektronvolty). Pokud je ve výbojce vzduch, barva takového sloupce je narůžovělá až modrá.

Anodový sloupec je koncovou částí kladného sloupce, která je blíže anodě. Světelná intenzita je větší, v porovnání se světelnou intenzitou pozitivního sloupce. Ne u všech plynů je tato oblast pozorována.

Anodový temný prostor vykazuje elektrické pole se záporným potenciálem, které je o něco větší, než pole v kladném sloupci. Díky tomu udržuje elektrony s nízkou kinetickou energií v kladném sloupci, a brzdí ty elektrony, které mají dostatečně velkou energii na opuštění tohoto sloupce.

Na okraj dodávám voltampérovou charakteristika tohoto výboje za atmosférického tlaku. Viz obrázek č.3.



Obrázek č.3: Voltampérová charakteristika DC výboje

Jak je z grafu patrné, při počátečním zvyšování napětí neteče obvodem téměř žádný proud. To se změní v oblasti Townsendovského výboje, kdy se začnou z katody uvolňovat elektrony, dojde k elektrickému průrazu a značnému zvýšení proudu. Výboj v této fázi charakterizujeme jako samostatný, neboť se dokáže udržet i bez přítomnosti ionizátoru (vysoké napětí, dopadání UV záření, nebo termoemise).

Při dalším zvyšování napětí pak přecházíme do oblasti korónového výboje a následně pak k subnormálnímu, normálnímu a abnormálnímu obloukovému výboji, kde obvodem tečou již znatelné proudy i za relativně nízkého napětí.

### 2.2.2 RF výboj

Druhy těchto výbojů se od DC výboje liší tím, že na jednu z elektrod je přiváděno střídavé napětí s budicí frekvencí v rozmezí od 100 kHz do 30 MHz, což odpovídá budicí frekvenci mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí.

$$\omega_{p,i}^2 = \frac{n \cdot q_i^2}{\epsilon_0 \cdot m_i} \quad (\text{rovnice 1.})$$

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e} \quad (\text{rovnice 2.})$$

Zde  $\omega_{p,i}$  a  $\omega_{p,e}$  je v prvním případě iontová a ve druhém případě elektronová plazmová frekvence,  $q_e$  a  $q_i$  je náboj iontu, popřípadě náboj elektronu,  $n$  je koncentrace daných částic a  $m_i$  a  $m_e$  je hmotnost iontu, či hmotnost elektronu. Až na koncentraci  $n$  jsou ostatní veličiny konstanty, proto si můžeme dovolit tvrdit že kvadrát úhlové rychlosti je tudíž přímo úměrný koncentraci  $n$ :  $\omega^2 = \alpha \cdot n$ , kde konstanta je pro elektrony rovna  $\alpha = \frac{q_e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}$ , pro ionty  $\alpha = \frac{q_i^2}{\epsilon_0 \cdot m_i}$ .

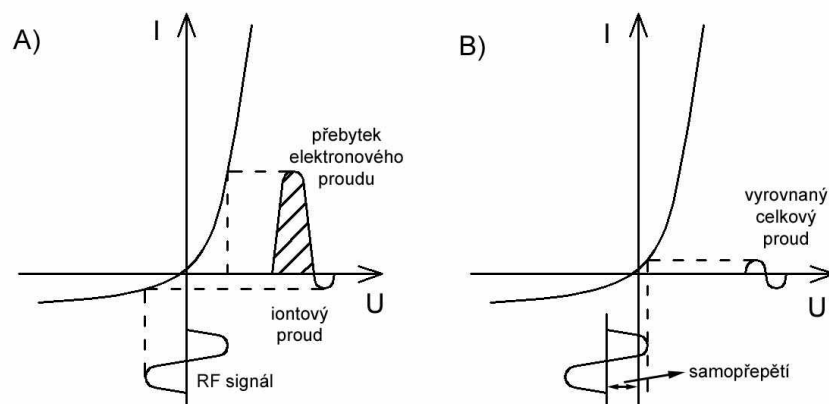
Při takto vysokých frekvencích nestíhají nabitě částice reagovat na změny polarity elektrického pole, a proto jejich kmitavý pohyb mezi elektrodami pomalu ustává a stávají se téměř nepohyblivými. Je zřejmé, že při zvyšování budicí frekvence, ona imobilita postihne nejprve částce těžší, to znamená ionty, kdežto elektrony budou vykonávat oscilační pohyb mezi elektrodami dál. Při značném zvýšení budicí frekvence se stanou nepohyblivými i lehké elektrony.

Ztráty nabitých částic jsou způsobeny difúzí nebo rekombinacemi. Výhodou tohoto výboje je, že díky nepohyblivosti částic nedochází k bombardování elektrod těžkými ionty a vyhneme se tak problému chlazení elektrod.

Nejčastěji používanou frekvencí u RF výbojů je 13,56 MHz. Je to frekvence, kdy ionty jsou nepohyblivé, avšak elektrony ještě stačí reagovat na změny elektrického pole.

Pokud ovšem mají elektrody rozdílnou velikost povrchu a alespoň jedna z nich je připojena k RF generátoru přes sériový kondenzátor, vytvoří se zde pulzující záporné předpětí, tzv. self-bias. To je způsobeno právě větší pohyblivostí elektronů vůči nepohyblivým iontům. Po zapnutí první půle cyklu dojde k velkému toku elektronů na elektrodu, na rozdíl od malého toku iontů v cyklu druhém (kladně nabitě částice, ionty, však nemohou zareagovat na změnu elektrického pole při takové budicí frekvenci). Proto se elektroda nabíjí záporně a v následujícím cyklu

dojde ke zmenšení toku elektronů. Vzniká tak předpětí, které se ustálí na hodnotě odpovídající rovnosti toku elektronu a iontů. Tato hodnota je velmi blízká amplitudě přiváděného vysokofrekvenčního napětí (viz obrázek 4).



Obr.4: Vytvoření záporného předpětí na elektrodě kapacitně spojené s RF generátorem

Jak již bylo zmíněno velikost záporného předpětí je závislá na poměru velikostí elektrod. Pokud by aktivní plochy elektrod byly shodné, symetricky uspořádané, nedojde k vytvoření předpětí. Označíme-li rozdíl potenciálů mezi elektrodou a plazmovým potenciálem  $U_A$ , respektive  $U_B$  a velikost aktivních ploch elektrod  $S_A$  a  $S_B$ , tak při uvažování homogenní plazmy, lze vztah mezi aktivní plochou elektrod a potenciálem plasmy popsat následující rovnicí.

$$\frac{U_A}{U_B} = \left( \frac{S_B}{S_A} \right)^4 \quad (\text{rovnice č.3})$$

Z rovnice č.3 je jasně vidět, že velikost předpětí silně závisí na poměru velikostí aktivních ploch. Vhodnou volbou velikostí elektrod lze tedy nastavit předpětí na požadovanou hodnotu.

Největší předností těchto výbojů je, že jejich existence není závislá na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vytvářené vrstvy.

### 2.2.3. Mikrovlnný (Microwave) výboj

Jestliže zvýšíme budící frekvenci nad hranici 100 MHz i elektrony přestanou reagovat na změny polarity elektrického pole a stanou se téměř stabilními. Jedná se o frekvence, které jsou vyšší než plazmová frekvence definovaná rovnicí číslo 2.

Logicky tak klesá počet srážek připadající na jeden elektron a z různých empirických pozorování a vztahů se zjistilo, že v takovémto případě měrný výkon na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního výboje klesá s tím, jak roste budící frekvence  $\omega$ . Toto vede za daných podmínkách k zvýšení intenzity

vyzařovaného světla a ke zvýšení efektivnosti excitace iontů a atomů, popřípadě ionizace (Za tímto zjištěním stojí vědci Ferreira a Loureiro, kteří zkoumali argonový výboj, později experimenty dokázaly, že ono tvrzení je platné pro jakýkoliv molekulový plyn, nejen pro argon.)

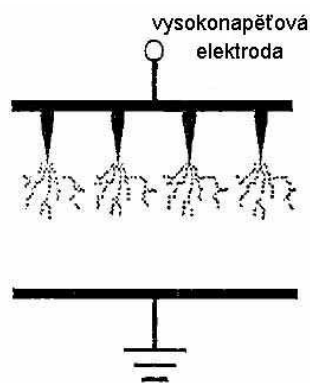
Důležitým poznatkem však je, že mikrovlnné plasma je tvořeno vysokoenergetickými ionty a díky tomu je v tomto prostředí velmi vysoká efektivita excitace a ionizace přiváděného plynu.

## 2.3. Atmosférické výboje

### 2.3.1 Koróna

Koróna je trsovitý výboj, který vzniká v nehomogenním elektrickém poli okolo drátů, hran a hrotů s vysokým potenciálem, jestliže intenzita elektrického pole je dostatečná pro vyvolání lavinovité ionizace jen v jejich nejbližším okolí. Způsobuje ztráty na vedení velmi vysokého napětí a můžeme se s ní setkat v silných atmosférických polích před bouřkou na skalních útesech, stožárů lodí, či při bouřce na ostrých hranách listů, či špiček stromů.

Je to relativně nízko energetický bodový výboj, kde většina energie se uvolní do prostoru o malém objemu v blízkosti hran (viz obrázek č.5)



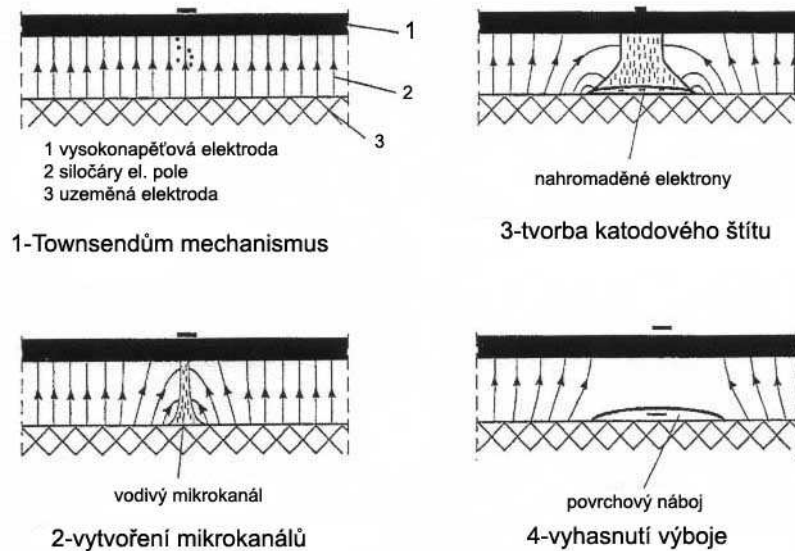
Obr. 5 Příklad elektrod pro vytvoření korónového výboje

V elektrickém poli mezi elektrodami jsou ionty a elektrony urychlovány elektrickou silou. Změna kinetické energie nabité částice mezi dvěma nárazy na neutrální molekuly je největší při pohybu ve směru působící síly. V takovém případě platí následující vztah:  $E_k = e \cdot E \cdot l$ , kde  $E$  je velikost intenzity elektrického pole,  $e$  je velikost elementárního náboje a  $l$  je proběhnutá vzdálenost mezi nárazy. Střední volná dráha nabyté částice je za atmosférického tlaku velmi malá (řádově  $10^{-8}$  m), a proto, má-li ve vzduchu dojít k lavinové ionizaci nárazem, je třeba aby mělo elektrické pole značnou intenzitu. Experimentálně byla zjištěna hodnota asi  $3 \cdot 10^6$  V/m.

Korónový výboj našel své průmyslové využití a i dnes najde své uplatnění. Jeho největší nevýhodou je ale malá rychlost zpracování, která je dána jeho nízkou energetickou hustotou. Při snaze zvýšit energii a tím vlastně i velikost elektrického pole dochází k vypařování hrotů, či špiček a z korónového výboje se stává výboj obloukový. Další nevýhodou je daná vzdálenost výboje od zpracovávaného materiálu, neboť tím se silně omezuje koncentrace aktivních částic působící na materiál.

### 2.3.2 Dielektrický bariérový výboj (Dielectric Barrier Discharge - DBD)

Hlavní charakteristikou tohoto výboje je fakt, že jedna z elektrod je pokryta dielektrikem. Vlastnostmi dielektrika je tím pádem omezeno i množství energie ve výboji. Na obrázku číslo 6 jsou schématicky naznačeny fáze vzniku výboje.



Obrázek č.6: Fáze DBD výboje

Výboj je zahájen Townsendovým mechanismem. Počet elektronů exponenciálně vzrůstá bez rozdělení elektrického pole vytvořeného mezi elektrodami. Ve chvíli, kdy je počet elektronů dostatečný dojde k průrazu a vytvoření vodivého mikrokanálu. V další fázi dochází ke hromadění elektronů na povrchu dielektrika, k formování katodového sheatu a oslabování elektrického pole. V této chvíli dosahuje proud maxima a proudová hustota je srovnatelná s nízkotlakým doutnavým výbojem. Když intenzita elektrického pole klesne pod určitou hodnotu, dojde k vyhasnutí výboje.

Rozlišujeme dva druhy DBD výbojů. Atmosférický doutnavý výboj (Atmospheric Pressure Glow Discharge - APGD) a filamentární dielektrický bariérový výboj (Filamentary Dielectric Barrier Discharge – FDBD).

#### 2.3.2.1 Atmosférický doutnavý výboj (APGD)

Hlavním charakteristickým znakem tohoto výboje je radiální prostorová homogenita. Nevykazuje tedy ani filamentární ani trsový charakter. Tento výboj lze vytvořit několika způsoby a jeho vlastnosti jsou značně odlišné v závislosti na účelu využití. Jestliže ho používáme pro plnění plynového laseru, tak je to pulzní výboj s amplitudou proudu až několik ampér. Zatímco pro plazmové zpracování se používají proudy v rozsahu desetin miliampér. Ve formě prostorového výboje naopak nemá pulzní charakter.

Stabilizace tohoto výboje je složitější než u koróny nebo FDBD. Pro udržení stabilního výboje je nutná vhodná atmosféra, např. čisté helium a frekvence vyšší než 1kHz. Používá se i nahrazení jedné elektrody mřížkou.

Další charakteristikou je jedna velmi krátká proudová špička na půl cyklu. Mimo špičku je velikost proudu velmi malá, ale není nulová. Na začátku výboje se začne zvyšovat hustota iontů a to vede k vytvoření katodového spádu. Ten se ztenčuje až do dosažení maximálního proudu. Po dosažení špičky se začne katodový spád pomalu rozšiřovat a naopak se zmenšuje kladný sloupec. Pokud je dostatečná frekvence a vytvořil se kladný sloupec, znamená to, že je zde dostatek elektronů k vytvoření dalšího výboje při slabém elektrickém poli. Toto je nutná podmínka pro vznik APGD. Maximální hustota elektronů a iontů ve výboji je řádově  $10^{11}$  na  $\text{cm}^3$ , elektronová hustota těsně před zahájením výboje by měla být větší než  $10^6$  na  $\text{cm}^3$ .

Hlavní výhodou tohoto výboje je vyšší hustota energie než u koróny nebo FDBD výboje. Výsledek zpracování je kvalitativně srovnatelný s výsledkem získaným při nízkotlakém zpracování. Hlavní nevýhodou jsou vyšší nároky na stabilizaci a udržení výboje a citlivost na přítomnost nečistot.

#### 2.3.2.2 Dielektrický bariérový výboj

Hlavním znakem tohoto výboje, nazývaného také tichý výboj, je filamentární (vláknitý) charakter. Při atmosférickém tlaku se vytvoří spousta velice tenkých vláken s poloměrem okolo  $100 \mu\text{m}$ , které se v dolní části rozšiřují na povrchový výboj s poloměrem zhruba  $0,5 \text{ cm}$ . Tyto vlákna jsou náhodně rozmístěny po zpracovávaném povrchu a navzájem se neovlivňují. Výboj lze stabilně udržet od frekvence  $50 \text{ Hz}$ .

Náboje na dielektriku v místech, kde došlo ke vzniku filamentů výboje, zůstávají nahromaděné a pokud používáme vysokou frekvenci a malé napětí, projeví se výrazně paměťový efekt. To znamená, že nové mikrokanály se vytvoří na stejných místech. Při použití nižších frekvencí není paměťový efekt tak výrazný.

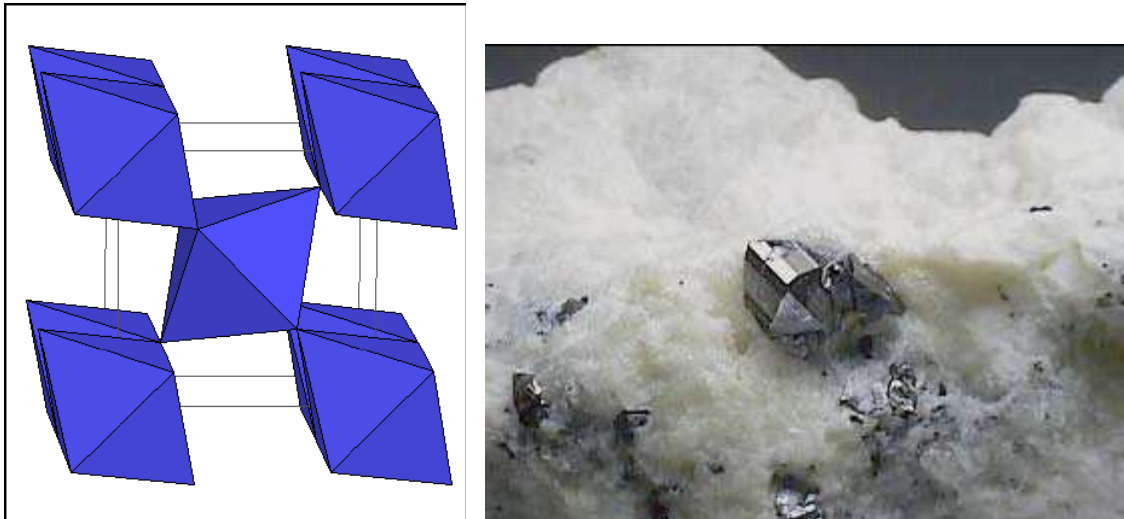
Hlavní výhodou tohoto výboje je snadná stabilizace a poměrně jednoduché zařízení. Hlavní nevýhodou je nerovnoměrné pokrytí povrchu. Průměrná hustota energie ve výboji je nižší než u APGD.

## 2.4 Oxidy titanu

### 2.4.1 Vlastnosti $\text{TiO}_2$

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře a patří mezi přechodové prvky skupiny IV B. Jeho sloučeniny jsou známy svými mimořádnými fyzikálními vlastnostmi. V přírodě je ho možné nejčastěji nalézt ve formě oxidu titaničitého  $\text{TiO}_2$  a to v různých podobách: nejčastěji jako rutil, méně často jako anatas a brookit.

Rutil svou strukturou odpovídá tetragonální mřížce (viz obrázek č.7). je to vysokoteplotní modifikace  $\text{TiO}_2$  s hustotou  $4230 \text{ Kg/m}^3$ . Rutil je stříbřitě šedý, červenohnědý, hnědý až černý, často s červeným až červenofialovým odstínem. Jeho tvrdost na stupnici tvrdosti se pohybuje ve třídě od 6 – 6,5, je křehký, poměrně dobře štěpný, jeho lom je nerovný, lasturnatý. Co se týče chemického složení, titan tvoří 59,94 % a kyslík 40,06 % celku. Je nerozpustný v kyselinách. Jeho odrůdou je sagenit, jenž v přírodě nalezneme v podobě jehličkovitých krystalů tvořící mřížkové prorstlice v biotitu nebo v křemenu.

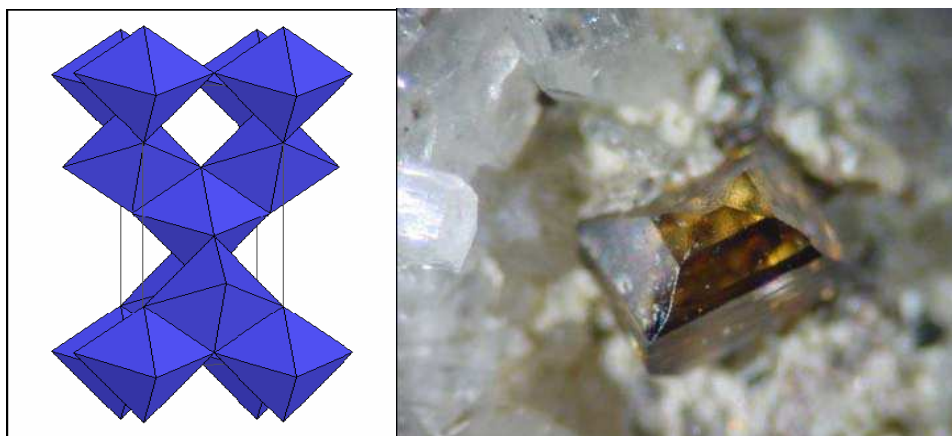


Obrázek č. 7: Tetragonální mřížka rutilu a jeho podoba

Struktura anatasu (viz obrázek 8) odpovídá též tetragonální mřížce, ale na rozdíl od rutilu je to nízkoteplotní modifikace  $\text{TiO}_2$  s menší hustotou, a to  $3900 \text{ kg/m}^3$ . Název pochází z řeckého ánátasis, což znamená protažení, neboť jeho krystaly jsou více protažené, než tomu bývá u jiných čtverečných nerostů.

Jeho fyzikální vlastnosti jsou následující: Tvrdost 5,5–6, křehký, dobře štěpný s lasturnatým lomem. Z hlediska chemického složení je Titan zastoupen z 59,94 % a kyslík 40,06 % v celku (stejně jako v rutilu), nerozpustný v kyselinách. Barva je (tmavo)modrá, žlutá, červená, hnědá až černá, vzácně téměř bezbarvý. Lesk diamantový, mastný, polokovový. Průhlednost: prosvítá až neprůhledný, vryp bílý.

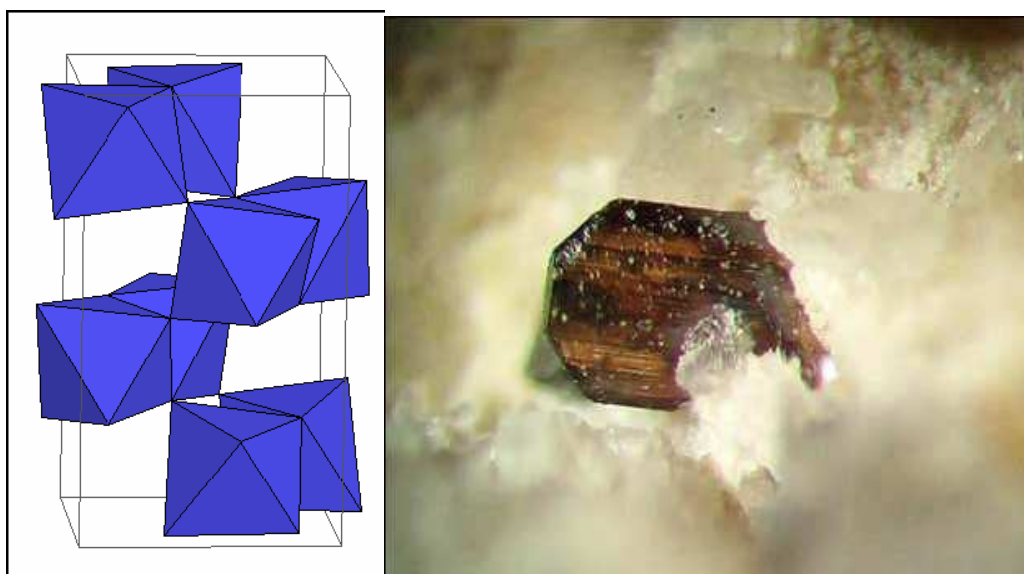




Obrázek č. 8: Tetragonální mřížka anatasu a jeho podoba v přírodě

Brookit má na rozdíl od anatasu a rutilu rombickou mřížku, je trimorfní s rutilem a anatasem. Akcesorický minerál v žilách alpského typu. Dále v hydrotermálních žilkách metamorfních zón, v magmatických a silně metamorfovaných horninách (ruly, svory). Protože je odolný proti zvětrávání, nachází se také v rozsypech.

Fyzikální vlastnosti: Tvrdost 5,5–6, křehký, hustota  $4100 \text{ kg/m}^3$ , dobře štěpný, lom pololasturnatý. Optické vlastnosti: Barva: žlutohnědá, červenohnědá až černá. Lesk diamantový, polokovový. Průhlednost: průhledný až průsvitný, vryp žlutobílý. Chemické vlastnosti: Složení: Titan 59,94 %, kyslík 40,06 %, příměsi Fe, Nb, Ta. Nerozpustný v kyselinách.



Obrázek č.9: Rombická struktura brookitu a jeho přírodní podoba

## 2.4.2 Vlastnosti tenkých vrstev $\text{TiO}_x$

Tenké vrstvy  $\text{TiO}_x$ , kde  $x$  určuje stechiometrii, mají široké využití a uplatnění v průmyslu. Mezi nejvýznamnější vlastnosti patří:

- 1) tvrdost těchto vrstev spojená s křehkostí
- 2) vynikající odolnost proti otěru a korozi
- 3) nízký koeficient tření
- 4) chemická inertnost
- 5) možnost vytvářet bohaté množství nestechiometrických sloučenin
- 6) polovodičová vodivost
- 7) selektivní optické vlastnosti – transmise ve viditelné oblasti světla a reflexe v oblasti infračerveného spektra
- 8) fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita

To, jaké vrstva titanoxidu bude mít vlastnosti, záleží na spoustě vstupních parametrů výrobního procesu (například na druhu výboje který použijeme, na podílu složek pracovního plynu, požadované tloušťce vrstvy apod). Různé nepatrné změny těchto parametrů mají za následek rozličné a odlišné vrstvy. Největším problémem těchto procesů spočívá v sestavení aparatur pro průmyslové využití, neboť podmínek, jakých docílíme pomocí laboratorní aparatury, nemusíme dosáhnout při snaze o daleko vyšší produkci, nehledě na nároky ohledně kvality produktu, jeho množství a časovou investici. Řešení spočívá ve velmi detailním studiu procesů výroby a samotných vrstev.

Z mnoha experimentů vyplynulo, že vlastnosti samotných vrstev úzce souvisí s jejich mikrostrukturou. Byl proto vypracován kvalitativní model o vývoji jednotlivých mikrostruktur založený na představě existence třech zón vrstvy. Tento model vychází z předpokladu, že v každé zóně je určitý typ adsorbovaných atomů tvořící povrch rostoucí vrstvy. Tyto atomy se od sebe odlišují pouze způsobem, jak jim byla dodána energie.

Model první vrstvy byl vypracován pro napařované vrstvy a vychází tak pouze z tepelně indukované povrchové pohyblivosti. Model druhé a třetí zóny vychází z nerovnovážných depozičních procesů (naprašování, aktivované naprašování, iontové plátování) a ukazuje, jak se vyvíjí mikrostruktura při tepelně indukované povrchové pohyblivosti v interakci s pohyblivostí indukované iontovým bombardováním řízeným předpětím substrátu  $U_s$ , či tlakem pracovního media  $p_T$ . V aktivovaných plazmochemických procesech se kromě povrchové pohyblivosti indukované teplem a iontovým bombardováním uplatňuje i tzv. chemicky indukovaná povrchová hybnost, kde se principiálně jedná o změnu množství, popřípadě druhu adsorbovaných částic a tím i ovlivnění jejich mezivazebních sil v důsledku chemických reakcí a interakcí na povrchu rostoucí vrstvy. Chemické procesy probíhající právě v tomto prostoru zatím neumožňuje tento jev zahrnout do strukturního modelu. Chemicky indukovaná povrchová pohyblivost rovněž ovlivňuje mikrostrukturu a tím i vlastnosti vrstvy.

### 3 Experimentální část

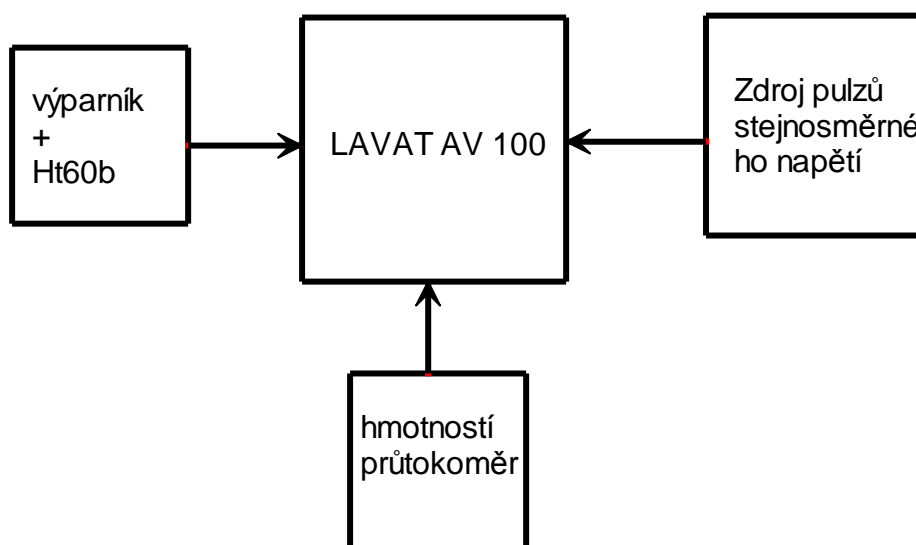
#### 3.1 Schématické zobrazení veškerých komponentů aparatury

Jedním z úkolů této diplomové práce bylo sestavení aparatury na depozici tenkých vrstev oxidů titanu za nízkého tlaku v pracovní komoře při přivedení pulzů stejnosměrného napětí na budící elektrodu. Jednotlivé komponenty celé aparatury budou detailněji nastíněny v následujících podkapitolách.

Samotná aparatura se skládá z následujících částí. Příklad LAVAT AV 100 slouží k vytvoření prostředí o nízkém tlaku (vysoké vakuu). Zdroj pulzů stejnosměrného napětí se skládá z jednofázového autotransformátoru a generátoru pulzů stejnosměrného napětí vodivě spojeným s elektrodou aparatury LAVAT.

Další z komponentů je programovatelný teplotní regulátor typu Ht60B, který ovládá a nastavuje požadovanou teplotu výparníku s prekurzorem přiváděným do pracovní komory (v našem případě titanisopropoxidem). Součástí výparníku je i topný pás, který ohřívá trubici spojující výparník a komoru z důvodu nežádoucí kondenzace par titanisopropoxidem za pokojových teplot.

Pomocí hmotnostního průtokoměru přivádíme do komory s vysokým vakuem i pracovní plyn v našem případě kyslík, je ale možné i argon, popřípadě směs plynů). Pro přehlednost uvádím schéma na obrázku číslo 10.



Obr. č. 10: Schéma aparatury

## 3.2 Jednotlivé komponenty aparatury

### 3.2.1 Obecné vlastnosti aparatury LAVAT AV 100

LAVAT AV 100 je jedna z nejdůležitějších komponent vůbec. Je určena k odčerpávání uzavřeného vakuotěsného prostoru, za podmínky absence agresivních látek chemického rázu a mechanických nečistot v prostoru odčerpávané komory.

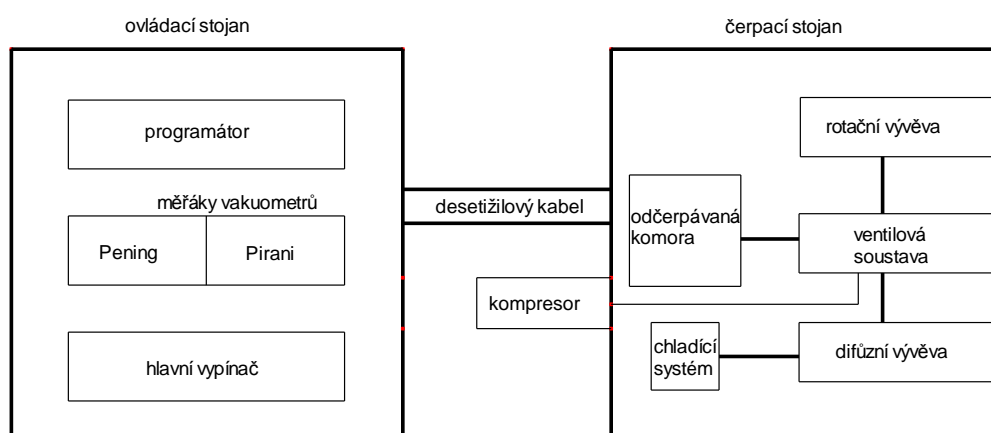
Aparatura samotná umožňuje získat a udržet v čerpaném objemu nízký tlak (neboli vysoké vakuum) po dobu potřebnou k provedení požadované technické aplikace. Nízkého tlaku dosahujeme pomocí difúzní a rotační olejové vývěvy. Vakuový rozvod s využitím obtokového potrubí je řešen s využitím elektropneumaticky a elektromagneticky ovládaných ventilů. Tlak v důležitých bodech samotné aparatury je snímán pomocí vakuometrů Pirani a Pening.

Čerpací vakuový proces je automaticky řízen a zabezpečen podle předem zvoleného programu. Aparatura má vlastní elektrické obvody, rozvod tlakového vzduchu a chladicí vody. Je vybavena ventilátorem pro dochlazování difúzní vývěvy při odstavení. Plní následující funkce -  
odčerpávání na nízké nebo vysoké vakuum  
odstavení aparatury z režimu níz., vys. vakua  
zvláštní provoz s manuálním zásahem  
zavzdušnění

Aparatura je rozdělena do dvou celků, umístěných na samostatně pojízdných stojanech. Na jedno stojanu jsou umístěny vakuometry, programátor a hlavní vypínač. Je označen jako ovládací stojan.

Na druhém stojanu jsou umístěny vývěvy, ventily, vakuový rozvod a rozvod tlakového vzduchu, chladicí vody, ventilátoru a samotná odčerpávaná komora. Oba stojany jsou spolu propojeny desetižilovým silovým vodičem a kabely k vakuovým měrkám a teploměřům. Označujeme ho jako čerpací stojan. Nezbytnou součástí je i kompresor, který zajišťuje funkčnost elektropneumatických ventilů.

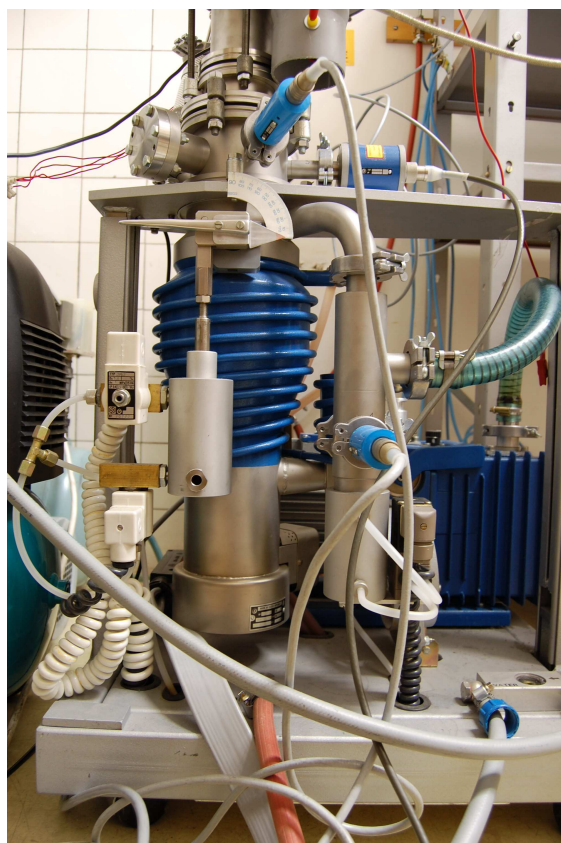
Pro přehlednost a snazší představu přikládám následující orientační schéma (obrázek č.11) a fotografie.



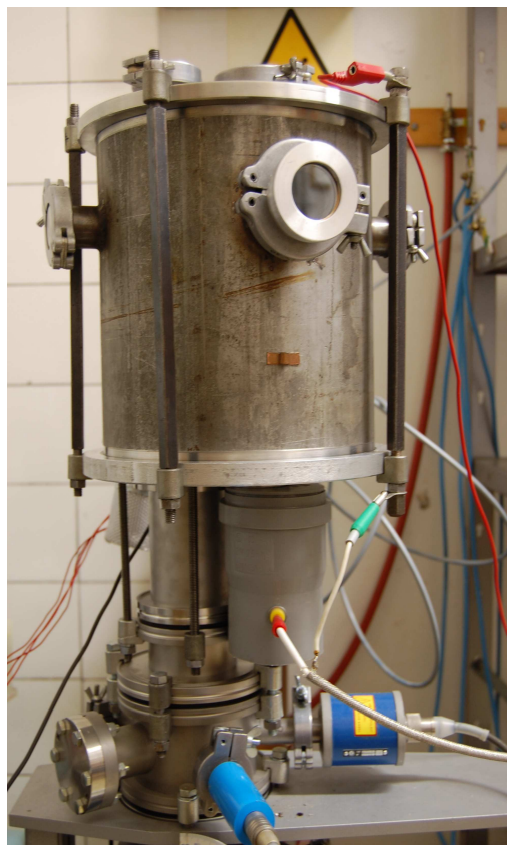
Obr. č. 11: Schéma LAVAT AV100



Obr.č. 12: Ovládací stojan



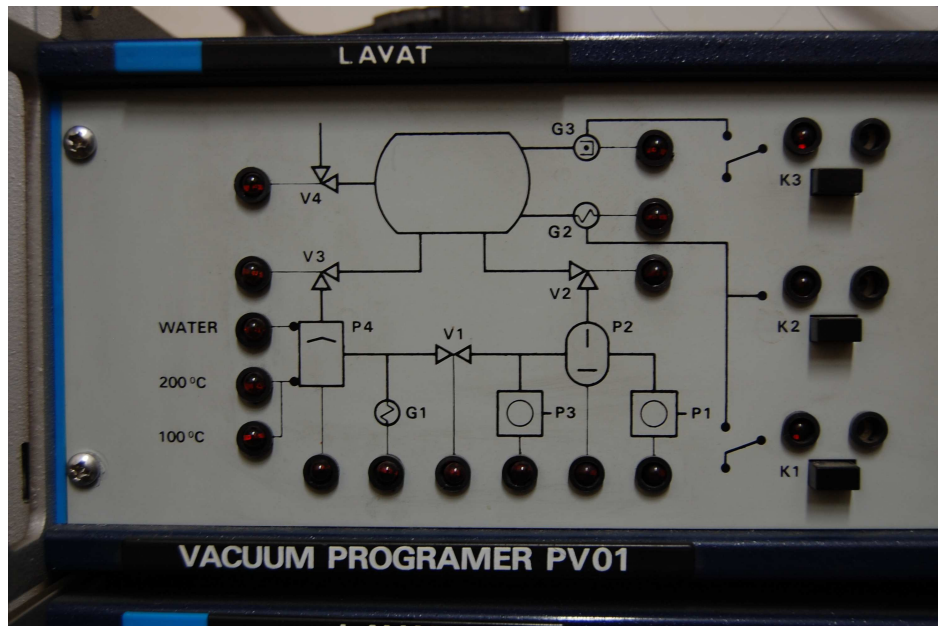
Obr. č. 13: Čerpací stojan



Obr. č. 14: Odčerpávaná komora



### 3.2.1.1. Specifikace ovládacího stojanu



Obr. č. 15: Programátor

Programovací panel na čerpacím stojanu můžeme rozdělit do dvou částí. První část tvoří soustava diod a jim příslušné symboly, které svým rozsvícením (popřípadě zhasnutím) upozorňují na aktivní (popřípadě pasivní) činnost dané části označené specifickým symbolem do režimu, který jsme si zvolili (symboly a jim uvedené zkratky popisující dané okruhy aparatury jsou vysvětleny podrobně v manuálu).

Druhou částí programovacího panelu je pět tlačítek s popsány režimy, a to PUMPING (odčerpávání), VENTING (zavzdušnění), FORE VAC (režim, který nám umožní získat nízké vakuum), HIGH VAC (vysoké vakuum), STOP (zastavení jakéhokoliv procesu). Detailnější použití různých programů bude vypracováno v podkapitole „Čerpací proces pro přípravu podmínek na vytvoření tenkých vrstev titan oxidu“

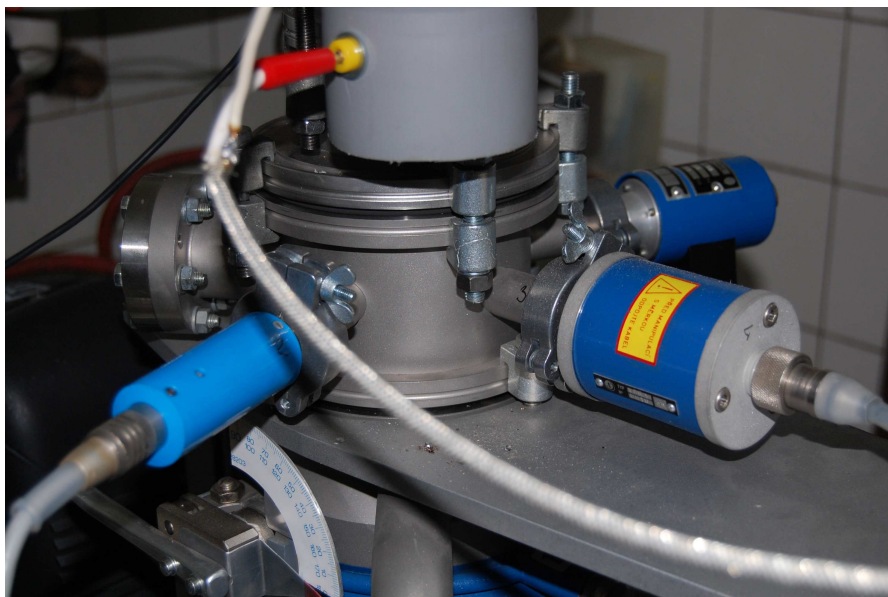


Ukazatel tlaku k vakuometru Pirani



Ukazatel tlaku k vakuometru Penning

Obrázek č. 16



Obr. č. 17: Dva vakuometry typu Pirani a jeden vakuometr typu Penning umístěné na čerpacím stojanu

Vakuometr Pirani spadá do skupiny tepelných vakuometrů. Jedná se o odporový vakuoměr, které jsou založeny na přenosu tepla (tepelná vodivost plynu závisí na tlaku plynu). Piraniho vakuoměr se skládá z baňky, do níž je zataveno tenké kovové vlákno. Při průchodu proudu se tento odporový drátek elektricky ohřívá asi na teplotu 200 stupňů celsia, přitom se neporušuje stavba molekul měřeného plynu. Míra ochlazování drátku plynem, která závisí na tlaku, se pak měří dvěma způsoby. Ten první spočívá v tom, že se udržuje konstantní teplota drátku (tj. jeho odpor) a při ochlazování drátku plynem je nutné dodávat příkon na udržení stabilní teploty drátku. Mírou tlaku je pak hodnota elektrického příkonu. Toto je nejčastější řešení měření. Druhá metoda funguje opačně. Udržuje se stálý příkon a míra ochlazení je pak mírou tlaku.

Vakuometr Penning patří do skupiny výbojových manometrů. Skládá se ze tří elektrod. Dvě z nich jsou terčové a jsou vodivě spojené (při napětí několika kilovolt) a jedné válcové anody umístěné mezi nimi tak, aby osa sondy procházela středem katod. Systém elektrod je umístěn ve skleněné baňce a celý manometr je vložen do magnetického pole (o magnetické indukci 0,1 – 0,2 Tesla) tak, aby jeho siločáry procházely rovnoběžně s osou elektrodového systému. Elektrony působením Lorenzovy síly konají dlouhé dráhy tvaru epicykloidy. Tento pohyb je doplněn kmitáním ve směru osy anody mezi oběma katodami a probíhá tak dlouho, než elektron dopadne na anodu. Přitom již dostatečně ionizují plyn a vzniká Penningův výboj.

Na panelu, kde jsou oba ukazatele tlaku jsou na pravé straně umístěna dvě tlačítka. Jedno z nich je MAINS a jeho aretace spíná v činnost oba dva měřáky. Druhé tlačítko slouží k přepínání vakuometru do prostoru odčerpávané komory nebo do prostoru navazujícího na difúzní vývěvu.

Rozsah vakuometru Pirani se pohybuje od hodnot atmosférického tlaku, až po hodnoty desetin pascalu. Vakuometr Penning slouží pro měření velmi vysokého vakua. Jeho rozsah je od  $10^0$ - $10^{-5}$  pascalů.

### 3.2.1.2 Specifikace čerpacího stojanu

Stěžejními komponenty čerpacího stojanu jsou vývěvy. První z nich je rotační šoupátková vývěva, která pracuje na principu měnícího se pracovního objemu. Vývěva se skládá z válcové pracovní komory, v níž se otáčí válcový rotor. Osa otáčení je v ose rotoru, avšak mimo osu válcové komory. Rotor je umístěn tak, aby byl vždy ve styku s komorou. Rotor má v sobě mezeru, v níž se pohybují dvě lopatky. Pružiny je stále přitlačují ke stěně komory. Prostor komory je tím rozdělen na dvě, respektive na tři části, jejichž objem se střídavě zvětšuje a zmenšuje. Jedná se o periodický proces. Šoupátková rotační olejová vývěva typu VRO 15-20 slouží k vyčerpání komory do mezního laku 30 pascalů. Připravuje tak vlastně podmínky pro činnost difúzní vývěvy.

Difúzní vývěva pracuje na principu přenosu impulsu. V našem případě se jedná o vývěvu typu DIFBLOK typ DB 100 P. Jedná se o komoru s výparníkem a tryskou. Pracovní látkou je minerální olej, který ve varníku zahříváme na teplotu 200 stupňů a zahřáté molekuly olejové páry vedené tryskou dodávají pak impuls molekulám plynu v komoře. Dochází tak k transportu molekul ve směru čerpání. Mezní tlak této vývěvy je  $10^{-5}$  pascalů



Obr. č. 18:  
DIFBLOK DB 100 P



Obr. č. 19:  
Olejová rotační vývěva VRO 15-20



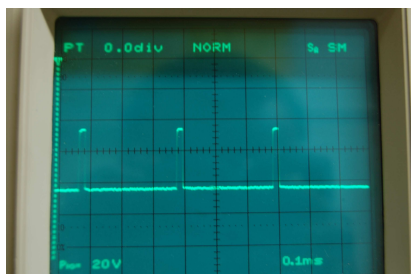
### 3.2.1.3 Čerpací proces pro přípravu podmínek na vytvoření tenkých vrstev TiO<sub>x</sub>

Po zapnutí hlavního spínače na ovládacím stojanu je nutné aretovat i tlačítka MAINS u ukazatele tlaku vakuoměru a tím je uvést do chodu. Čerpací proces zahájíme aretací tlačítek označující program PUMPING a FORE VAC. Na ukazateli tlaku měřáků Pirani pak pozorujeme pokles tlaku jak v komoře, tak v pracovním prostoru difúzní vývěvy. Zvolenému programu odpovídá i rozsvícení diod na programátorů (bližší seznámení s danou problematikou je v manuálu a jeho příloze). Po několika málo minutách dospějeme k meznímu tlaku šoupátkové rotační vývěvy 30 pascalů, který je nutnou podmínkou k činnosti difúzní vývěvy, jíž můžeme aktivovat pouze v případě tlaku řádově desítek pascalů.

Po dosažení mezního tlaku rotační šoupátkové vývěvy můžeme přejít k programu odčerpávání na vysoké vakuuum. Aretací tlačítka HIGH VAC na programovacím panelu dojde k zahřívání minerálního oleje ve výparníku difúzní olejové vývěvy. Je nezbytné uvést v činnost chladicí systém spočívající v přívodu vody. Nestane-li se tak, rozsvítí se signalizační dioda na programovací panelu s nápisem WATER a upozorní tak uživatele. Během dvaceti minut po zahájení režimu čerpání na vysoké vakuuum dostoupí teplota minerálního oleje dvou set stupňů celsia, což signalizuje rozsvícení diody na programovacím panelu s nápisem 200 °C. Je-li dostatečně nízký tlak v pracovním prostoru difúzní vývěvy (tento prostor je předčerpán rotační olejovou vývěvou při režimu FORE VACUUM), trojcestný ventil se automaticky přesune do takové polohy, kdy je z činnosti vyřazena rotační olejová vývěva a do procesu čerpání se zapojí difúzní vývěva. Současně dochází k dalšímu poklesu tlaku v odčerpávané komoře a v činnost se uvede i citlivější manometr značky Pennig. Během několika málo minut je možné dosáhnout tlaku v hodnotách  $10^{-3}$  pascalů. Dostatečně nízký tlak je nutnou podmínkou k přípravě titanoxidových vrstev (k hlubšímu seznámení s chodem aparatury odkazují na manuál k soupravě LAVAT AV 100).

### 3.2.2 Elektrický zdroj

Elektrický zdroj se skládá ze dvou částí. Z jednofázového autotransformátoru, a generátoru pulsů stejnosměrného napětí. Z elektrické sítě je přivedené střídavé napětí usměrněno a přivedeno přes regulátor na generátor elektrických pulzů. Samotný obrázek pulsů je pořízen pomocí osciloskopu na obrázku níže.



Obrázek č. 20: Pulsy na oscilátoru



Obr. č. 21: Transformátor

Jednofázový autotransformátor je zabudován do černého kovového kvádru, je opatřen spínačem, jističem, displejem ampérmetru, displejem voltmetru, výstupem na napájení ze sítě a konektorem na propojení s generátorem pulsů (viz obr. č. 21). Jedná se o jednofázový autotransformátor typu RA1F250.100, který je určen pro napájení připojených zařízení v rozsahu 5 – 230 V. maximální odběr proudu je stanoven na 10,0 A (bližší seznámení odkazují na manuál RA1F250.100).

Generátor pulsů stejnosměrného napětí PG-2K-07 je zasazen do kovového kvádru stříbrné barvy (viz obrázek 22). Jeho napájecí napětí je stanoveno na 8–10 V, odebíraný proud 7 – 55 mA. Kmitočtový rozsah je od 0,22 Hz až 2,5 MHz. Šířku impulsů je možno měnit z hodnot 250 ns až 4,5 s. Je to zdroj o výkonu 2 kW. Na zadní straně je vstup na připojení z elektrické sítě, konektor na propojení generátoru a regulátoru, výstup pulsů stejnosměrného napětí a dvě pojistky. Na přední straně je hlavní vypínač, tlačítka start a stop, dvě světelné kontrolky upozorňující na aktivní či pasivní stav (zapojení do sítě, provoz), a panel na nastavení šíře a kmitočtu pulsu. K bočním stěnám jsou přidány chladicí větráky (Pro detailnější seznámení odkazují na manuál).



Obr. č. 22: Generátor pulsů



Obr. č. 23: Nastavovací panel

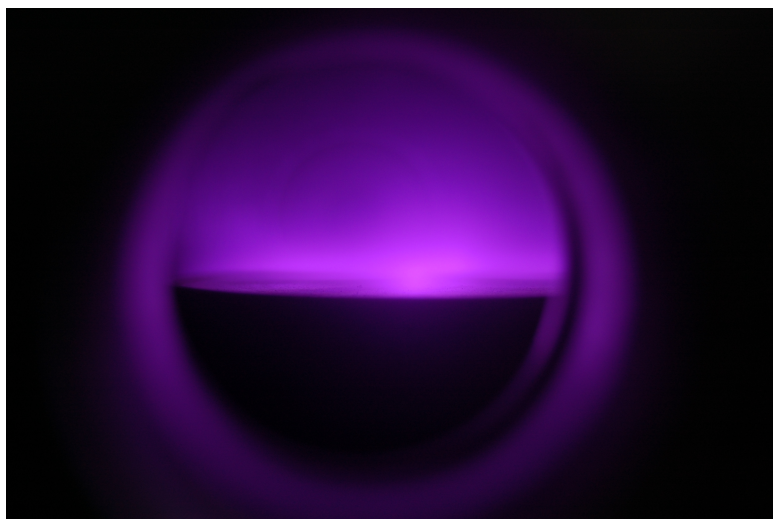
### 3.2.2.1 Proces zapálení plama

Zdroj elektrického napětí je napojen na elektrodu vyvedenou z čerpané komory na zařízení LAVAT AV 100. Samotná komora je vodivě spojená se zemí.

Po zapojení všech komponentů zdroje do sítě a jejich zapnutí je nejvhodnější před spuštěním procesu výboje na panelu šíře pulsů nastavit rozmezí 550 ns až 11  $\mu$ s (viz obr. 23). Rozsah kmitočtu zvolíme v rozmezí 2 kHz až 18 kHz. Na detailnější doladění použijeme tlačítka s nápisy „jemně“.

Poté je nutné na regulátoru opatrně zvyšovat napětí. Neoptimálnější je hodnota odpovídající výchylce voltmetru přibližně 200 V. Při zvyšování napětí je nutné neustále sledovat výchylku ampérmetru, neboť hodnota protékajícího proudu nesmí překročit 5 V. při hodnotách vyšších hrozí zničení zdroje.

Pokud jsou pulsy napětí přiváděny na elektrodu odčerpané komory (tlak uvnitř komory by měl být řádově v desítkách Pascalů), je možné proskleným otvorem pozorovat namodralou zář – výboj (viz obrázek 24).



Obrázek č.24: Hořící plama

### 3.2.3 Ht60b a výparník

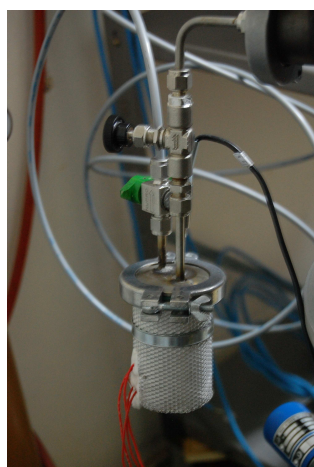
Ht60b je jednoduchý PID dvupolohový regulátor. Umožňuje teplotní regulaci na konstantní teplotu, má jeden měřící vstup, dva výstupy, komunikační linku, rampovou funkci a uživatel si může zvolit mezi automatickým a manuálním režimem.

Regulátor, který je součástí této aparatury, je zasazen do plastového pouzdra. Na horní straně má dva displeje. V automatickém režimu, po zapnutí regulátoru, můžeme pomocí tří tlačítek zvolit požadovanou teplotu, v našem případě 60 °C. V horním displeji se nám objeví teplota, kterou jsme zvolili, v dolním displeji pak aktuální teplota, která během několika minut dostoupí teploty požadované. Pro větší názornost viz obrázek číslo 25.



Obr. č. 25: Ht60b

Teplotní regulátor je propojen s výparníkem, kde je ohříván prekurzor (v našem případě titanisopropoxid). Výparník je namontován k čerpací komoře aparatury LAVAT AV 100 a titanisopropoxidové páry se odvádějí dovnitř komory. Trubicí, opatřené na dolním konci jehlovým ventilem, je nutné zahřívat topným pásem, z důvodu nežádoucí kondenzace par prekurzoru. Součástí výparníku je i další otvor na přívod jiného pracovního plynu ( v praxi nejčastěji argon). Podrobněji viz obrázek 26 a 27.



Obr. č. 26: Výparník



Obr. č. 27: Topný pás

### 3.2.4 Hmotnostní průtokoměr (massflowmeter)

Hmotnostní průtokoměr je zařízení, které přes řídicí jednotku reguluje průtok plynu. V našem případě se jedná o hmotnostní průtokoměr od firmy MKS instruments, typ 179A Mass-Flo, s jedním vstupem na řídicí jednotku a dvěma vstupy pro přívod plynu. Výstupy jsou kompatibilní, krom jiných, se spoji od firmy SWAGELOCK. Pomocí hmotnostního průtokoměru přivádíme do odčerpané komory pracovní plyn, v našem případě kyslík. Průtokoměr je schopen korigovat průtok až do hodnoty 1000 ccm. Pro detailnější přiblížení viz obrázek 28.



Obr.č.28: 179A Mass-Flo

Řídící jednotka tohoto průtokoměru je typ PR 4000 od firmy MKS instruments. Její displej je rozdělen do dvou částí. Horní část nám ukazuje aktuální hodnotu průtoku a dolní část námi nastavený požadovaný údaj v kubických centimetrech krychlových za sekundu. Celkové ovládání je jednoduché. Pomocí tlačítek se symboly šipek nastavíme námi požadovanou hodnotu, kterou potvrdíme stisknutím tlačítka ENTER. Dále stačí jen potvrdit žádost pomocí tlačítka ON a pokud je průtokoměr připojený k plynové bombě s otevřeným ventilem, téměř okamžitě prochází průtokoměrem požadovaná hodnota průtoku. Pro detailnější přiblížení řídicí jednotky viz obrázek 29.



Obr. č. 29: Řídící jednotka PR 4000



## 4 Statistické vyhodnocení dat

### 4.1 Procesy probíhající ve stěnách vakuových systémů

Hranice odčerpávané komory odděluje vakuový systém od prostoru, kde je atmosférický tlak. Rozdíl tlaků na obou stranách hranice způsobuje proud plynů jejími netěsnostmi a tím i časovou změnu koncentrace částic plynu uvnitř systému. To je případ přímé souvislosti mezi objemovými procesy a procesy uvnitř hranice systému.

Uvnitř pevné látky tvořící stěnu vakuového systému mohou být kanálky a štěrby různého tvaru, průřezu a délky. Vznikají buď následkem chybné výroby, nebo následkem nesprávného zpracování látky při zhotovování vakuových systémů. Netěsnostmi pak proudí plyn z okolního prostoru do vakuového systému. Nežádoucím následkem je u vakuového uzavřeného systému postupný nárůst tlaku, či u stále čerpaných systémů vzrůst mezního tlaku a větší zatížení vývěvy.

Jednou z veličin která charakterizuje vakuový systém jako celek, je natékání. Označme ji  $\chi$ . Výpočet pro hodnotu veličiny  $\chi$  je velmi jednoduchý (viz rovnice č.3).

$$\chi = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \quad (\text{rovnice č. 3})$$

Zde  $\Delta p$  je rozdíl tlaků za dobu  $\Delta t$ , a  $V$  je objemem čerpané nádoby, tudíž konstanta. Nutnou podmínkou k provedení měření je uzavřenost vakuového systému, to znamená, že neprobíhá žádný čerpací, či zavzdušňovací proces. Je zřejmé, že jednotkou  $[\chi] = Pa \cdot l \cdot s^{-1}$ .

Měření veličiny  $\chi$  proběhla za tří různých nastavení podmínek čerpacího procesu. Prvním z nich bylo měření po odčerpání difúzní vývěvou na hranici jejího mezního tlaku, aniž by k čerpací komoře byl připojen výparník a rychlospojka s konektorem na přívod pracovního plynu.

Druhé z měření probíhalo za totožných podmínek s tou změnou, že ke komoře jsme přidali výparník (se zavřeným jehlovým ventilem).

Třetí měření se od předchozího odlišuje. Součástí aparatury byl jak výparník, tak i rychlospoj. Měření samotné probíhalo tak, že jsme odčerpali komoru až na mezní tlak pouze pomocí rotační vývěvy. Poté jsme zastavili režim FORE VAC a měřili tak veličinu  $\chi$  v jiném tlakovém intervalu, než jaký jsme mohli zkoumat u vývěvy difúzní.

Ve všech měření jde v podstatě o statistický popis procesu transferu částic z okolního prostoru díky netěsnostem ve stěnách systému do prostoru vakuové komory, kde systém je uzavřený a čerpací režim zastaven. Veličina  $\chi$  tak charakterizuje těsnost aparatury jako celku.

## 4.2 Statistické metody pro zpracování dat

### 4.2.1 Základní statistické definice, charakteristiky polohy a variability

Statistickým souborem nazýváme množinu předmětů roztříděných z hlediska jejich určité společné vlastnosti. Předměty patřící do statistického souboru nazýváme prvky souboru. Znak, jehož různé hodnoty, popřípadě obměny, nacházíme u všech prvků daného souboru a jenž je zvolen za podklad pro třídění těchto prvků, nazýváme argumentem souboru. Celkový počet všech prvků uvažovaného oboru nazýváme rozsahem souboru.

Pravděpodobnostní chování náhodné veličiny je jednoznačně určeno distribuční funkcí. Jedny z charakteristik, které popisují vlastnosti rozdělení statistického souboru jsou charakteristika polohy a charakteristika variability. Dalším důležitým pojmem je medián  $\tilde{x}$ , což je prvek statistického souboru, který se v něm vyskytuje nejčastěji (s nejvyšší četností).

Charakteristiky polohy, neboli střední hodnoty, jsou nejčastěji zastoupeny aritmetickým (rovnice č.4), geometrickým (rovnice č.5) a harmonickým průměrem (rovnice 6). Pro naše účely budeme využívat pouze aritmetický průměr, kde  $n$  představuje počet prvků ve statistickém souboru a  $x_k$  je k-tý prvek.

$$\text{Aritmetický průměr} \quad \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k \quad (\text{Rovnice č.4})$$

$$\text{Geometrický průměr} \quad \bar{X}_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n} \quad (\text{Rovnice č.5})$$

$$\text{Harmonický průměr} \quad \bar{X}_h = \frac{1}{A}, A = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{x_k} \quad (\text{Rovnice č.6})$$

Charakteristiky variability jsou zastoupeny hlavně rozptylem a směrodatnou odchylkou. Rozptylem, neboli disperzí  $s^2$  statistického souboru o rozsahu  $n$ , nazýváme aritmetický průměr kvadratických odchylek  $(x_k - \bar{X})^2$  hodnot argumentu  $X$  od aritmetického průměru  $\bar{X}$ . Klasický rozptyl je tedy definován rovnicí č.7, ale v praxi se nejčastěji používá vzorec popsáný v rovnici č.8, protože se ukázalo, že klasický rozptyl mírně podhodnocuje.

$$\text{Klasický rozptyl} \quad s^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{X})^2 \quad (\text{Rovnice č.7})$$

$$\text{Rozptyl} \quad S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{X})^2 \quad (\text{Rovnice č.8})$$

### 4.2.2 Bodové a intervalové odhady

Bez újmy na obecnosti můžeme tvrdit, že  $\bar{X}$  je nestranný odhad střední hodnoty  $\mu$  a  $S^2$  je nestranný odhad hodnoty rozptylu  $\sigma^2$ . Veličiny  $\mu$  a  $\sigma^2$  nazýváme bodovými odhady, jedná se o veličiny teoretické. Daleko častěji se využívá intervalových odhadů, neboli odhadů spolehlivosti na nějaké hladině  $\alpha$ . Číslo  $\alpha$  se volí záměrně malé,

nejčastěji 0,05 a koeficientem spolehlivosti je pak číslo  $q=1-\alpha$ , které můžeme definovat tvrzením, že 95% výsledků při testování rozptylu, či střední hodnoty spadá do našeho intervalového odhadu.

Samotné určení intervalu je možno stanovit dvěma metodami. Jednou z nich je intervalový odhad pro parametry normálního rozdělení a jak už sám název napovídá, důležitým předpokladem je normalita rozdělení. Pokud nevycházíme z normálního rozdělení, ale máme dostatečný počet hodnot, můžeme využít metody intervalového odhadu pomocí centrální limitní věty. V našem případě budeme aplikovat druhou metodu.

Předpokládejme, že máme dostatečné množství hodnot (optimální je počet převyšující číslo 20, ale i 15 hodnot postačí). Mějme pak  $X_1, \dots, X_n$  náhodný výběr z rozdělení s konečnou hodnotou  $\mu$  a  $\sigma^2$ . potom dle centrální limitní věty má vztah číslo 9 asymptoticky normované rozdělení.

$$\frac{\bar{X} - \mu}{S} \cdot \sqrt{n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \Phi \approx N(0,1)$$

Vztah číslo 9

Podle definice kritické hodnoty normovaného rozdělení platí rovnice číslo 10.

$$P\left(-u\left(1-\frac{\alpha}{2}\right) \leq \frac{\bar{X} - \mu}{S} \cdot \sqrt{n} \leq u\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)\right) = 1 - \alpha$$

Rovnice č.10

Kde  $u$  je kritická hodnota normálního rozdělení,  $\alpha$  je hladina spolehlivosti,  $\bar{X}$  je aritmetický průměr,  $\mu$  je naše hledaná střední hodnota a  $S$  je odmocnina z nestranného odhadu hodnoty rozptylu. Přeuspořádáním předchozího vztahu tak dostaneme interval o spolehlivosti  $1-\alpha$ . Viz rovnice číslo 11.

$$\left\langle \bar{X} - u\left(1-\frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \bar{X} + u\left(1-\frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \right\rangle$$

Rovnice číslo 11

#### 4.2.3 Parametrické a neparametrické testy

Ve vědeckém výzkumu i v aplikacích se problémy nejčastěji formulují ve tvaru hypotéz. Statistická hypotéza je tvrzení, které se týká pravděpodobnostního rozdělení, případně parametrů náhodné veličiny. Každá úloha testování hypotéz je formulována tak, že proti sobě stojí dvě hypotézy, a to hypotéza  $H_0$  proti alternativní  $H_1$ . O tom, zda platí dle předem stanovených kritérií určitá hypotéza, rozhodujeme opět na hladině  $\alpha$ , které volíme záměrně malé.

Všechny testy na posuzování hypotéz můžeme rozdělit do dvou velkých skupin. Tou první skupinou jsou parametrické testy, které vycházejí z předpokladu normálního rozdělení. Mezi nimi je například jednovýběrový t test, test o rozptylu normálního rozdělení, párový t test, dvouvýběrový t test, test shodnosti dvou rozptylů, porovnávání středních hodnot při nestejných rozptylech a další. Pokud hodnoty



nesplňují hodnotu normálního rozdělení, ale máme dostatečný počet naměřených hodnot, přecházíme k testům opírajícím se o centrální limitní větu (CLV). Jedním z takových testů je například test o střední hodnotě pomocí CLV.

Může se však objevit takový statistický soubor, který nejenže nesplňuje normální rozdělení, ale navíc nemá dostatečný počet prvků. V takovém případě přecházíme k druhé skupině testů, a to testům neparametrickým. Mezi ně patří například znaménkový test (testuje hypotézu zda medián je roven danému číslu), jednovýběrový Wilcoxonův test (zkoumá, zda je distribuční funkce symetrická kolem nuly) a dvouvýběrový Wilcoxonův test (testuje shodnost dvou distribučních funkcí na určité hladině  $\alpha$ )

Při našem měření nejčastěji budeme používat testu o střední hodnotě pomocí CLV. V případě, že náhodné veličiny nesplňují normalitu, nemůžeme použít klasické parametrické testy. Je-li však veličin dostatečný počet, můžeme pak využít centrální limitní věty, která vlastně říká, že součet většího počtu náhodných veličin se chová jako normální rozdělení. Pro aproximaci pomocí CLV se obvykle doporučuje 20 naměřených hodnot.

Mějme  $X_1, \dots, X_n$  náhodný výběr z rozdělení s konečnou hodnotou  $\mu$  a  $\sigma^2$ . Je třeba testovat hypotézu  $H_0: \mu = \mu_0$  proti hypotéze  $H_1: \mu \neq \mu_0$ , kde číslo  $\mu_0$  je námi odhadovaná střední hodnota. Podle centrální limitní věty má statistika popsaná vztahem číslo 12 za platnosti  $H_0$  asymptoticky normované rozdělení.

$$T = \frac{\bar{X} - \mu_0}{\sigma_0} \cdot \sqrt{n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \Phi \approx N(0,1)$$

Vztah č. 12

V tomto případě je  $\sigma_0$  rovno  $S^2$ . Podle definice kritické hodnoty normovaného rozdělení je asymptoticky rovno dvou vztahům vypsáných níže, neboli hypotézu  $H_0$  zamítneme na hladině  $\alpha$ , jestliže platí:

$$P(|T| \leq u(1 - \frac{\alpha}{2})) = 1 - \alpha \quad \text{Vztah č.13}$$

$$|T| \geq u(1 - \frac{\alpha}{2}) \quad \text{Vztah č.14}$$

## 4.3 Měření veličiny $\chi$

### 4.3.1 Měření číslo 1

V tomto měření zjišťujeme velikost veličiny natékání  $\chi$ , přičemž samotná odčerpávaná komora je prostá jak výparníku, tak rychlospoje pro konektor na přívod pracovního plynu. Tento fakt je velice důležitý, protože jakýkoliv další komponent zabudovaný ke komoře zvyšuje její netěsnost (je to důsledkem celkového zvětšení povrchu stěn vakuového systému a netěsnostmi materiálů, z nichž jsou komponenty zhotoveny), jak se přesvědčíme v následujících měření.

Po proběhnutí čerpacího režimu HIGH VAC, kdy jsme dosáhli díky difúzní vývěvě, jež byla předčerpána vývěvou rotační, tlaku  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa, jsme ukončili čerpací proces. Pokud by byla komora dokonale termodynamicky izolována a prostá netěsností, ručička vakuometru PENNING by nezaznamenala žádnou výchylku tlaku. V reálu však během krátké doby dochází k postupnému zvýšení tlaku, což je z naprosté většiny důsledek netěsností. Za těchto podmínek byla nezávisle na sobě provedena dvě měření, přičemž víme že objem  $V$  čerpané komory je  $V=9,456$  l, tlak v ní je  $p$ ,  $\Delta p$  je rozdíl dvou po sobě naměřených hodnot tlaku za čas  $\Delta t$ .

n	T [s]	p [Pa]	$\Delta p$ [Pa]	$\Delta t$ [s]	$\chi$ [ $Pa \cdot l \cdot s^{-1}$ ]
0	0	0,02	X		
1	10	0,20	0,18	10	0,170208
2	20	0,35	0,15	10	0,14184
3	30	0,40	0,05	10	0,04728
4	40	0,50	0,10	10	0,09456
5	60	0,60	0,10	20	0,04728
6	80	0,70	0,10	20	0,04728
7	100	0,80	0,10	20	0,04728
8	120	0,90	0,10	20	0,04728

Tabulka č.1

n	t [s]	P [Pa]	$\Delta p$ [Pa]	$\Delta t$ [s]	$\chi$ [ $Pa \cdot l \cdot s^{-1}$ ]
0	0	0,02	X		
1	10	0,30	0,28	10	0,264768
2	20	0,35	0,05	10	0,04728
3	30	0,50	0,15	10	0,14184
4	40	0,60	0,10	10	0,09456
5	60	0,70	0,10	20	0,04728
6	80	0,80	0,10	20	0,04728
7	100	0,90	0,10	20	0,04728
8	120	1,00	0,10	20	0,04728

Tabulka č.2

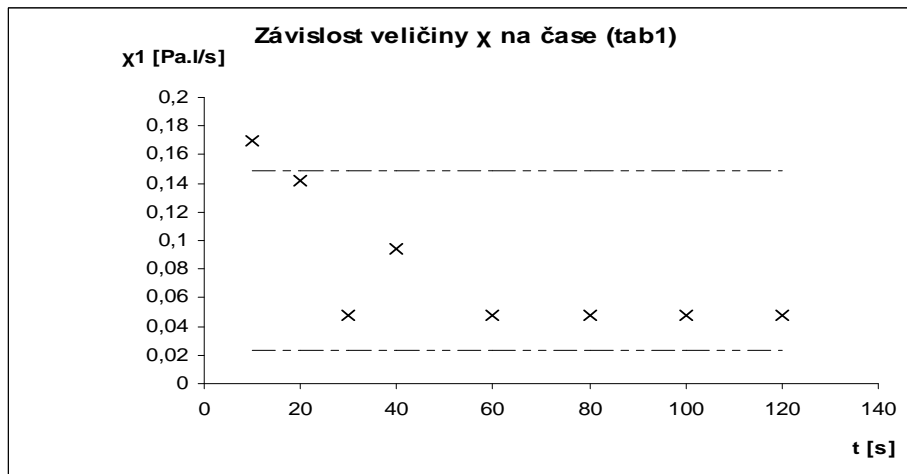
Máme tedy k dispozici celkem šestnáct naměřených hodnot veličiny  $\chi$ , která srovnáme do tabulky a vypočítáme aritmetický průměr  $\bar{X}$  (bodový odhad střední hodnoty), rozptyl  $S^2$ , následně i intervalový odhad pro střední hodnotu (viz tab. č. 3) a test o střední hodnotě pomocí CLV.

n	$\chi [Pa \cdot l \cdot s^{-1}]$	$(\bar{X} - x)^2$
1	0,17021	0,007042902
2	0,14184	0,003086247
3	0,04728	0,001521468
4	0,09456	6,84591E-05
5	0,04728	0,001521468
6	0,04728	0,001521468
7	0,04728	0,001521468
8	0,04728	0,001521468
9	0,26477	0,031855824
10	0,04728	0,001521468
11	0,14184	0,003086247
12	0,09456	6,84591E-05
13	0,04728	0,001521468
14	0,04728	0,001521468
15	0,04728	0,001521468
16	0,04728	0,001521468

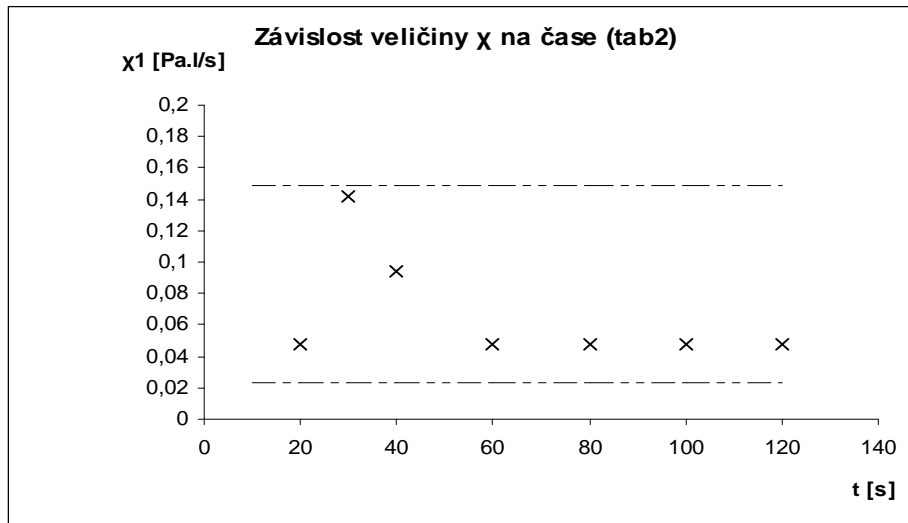
$\bar{X}$	0,08629
$S^2$	0,01639
Intervalový odhad $\chi$	$\langle 0,02357; 0,14901 \rangle$

Tabulka č.3

Pro lepší představu uvádím dva grafy příslušné oběma měřením, zobrazující veličinu  $\chi$  v čase a kde je vyšrafovanou čarou znázorněn i intervalový odhad naměřenými hodnotami určený.



Graf č.1



Graf č. 2

Na závěr bych dodal, že test o střední hodnotě, jíž jsme položili rovnu našemu aritmetickému průměru, nevyvrátil na hladině  $\alpha$  hypotézu  $H_0$  a tudíž i tento test potvrzuje na dané hladině, že  $\bar{\chi}$  je rovno  $0,08629 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Jak je z grafu patrné, naměřené hodnoty od nulté až do dvacáté sekundy vykazují oproti ostatním rozdíl, kdežto později naměřené hodnoty jsou víceméně stejné. Je to dáno tím, že v okamžiku zastavení procesu čerpání dochází vlivem netěsností a desorpce k strmému zvýšení koncentrace částic ve vakuové komoře. A poněvadž při výpočtu veličiny natékání vycházíme z časového rozdílu tlaků, jsou první hodnoty značně zkreslující.

#### 4.3.2 Měření číslo 2

U tohoto měření jsme používali opět difúzní vývěvu, která odčerpala systém až na hranici svého mezního tlaku. K vakuové komoře byl nainstalován i výparník. Po dosažení hraniční hodnoty tlaku, jsme vypnuli režim FORE VAC a pozorovali na vakuometru Pirani předpokládaný nárůst tlaku. Z empirických poznatků můžeme předpokládat, že veličina  $\chi$  vzroste, neboť hraniční povrch aparatury se rozrostl o povrch nainstalovaného komponentu, jehož materiál vykazuje také netěsnosti. Výsledky daného měření zpracovává tabulka číslo 4.

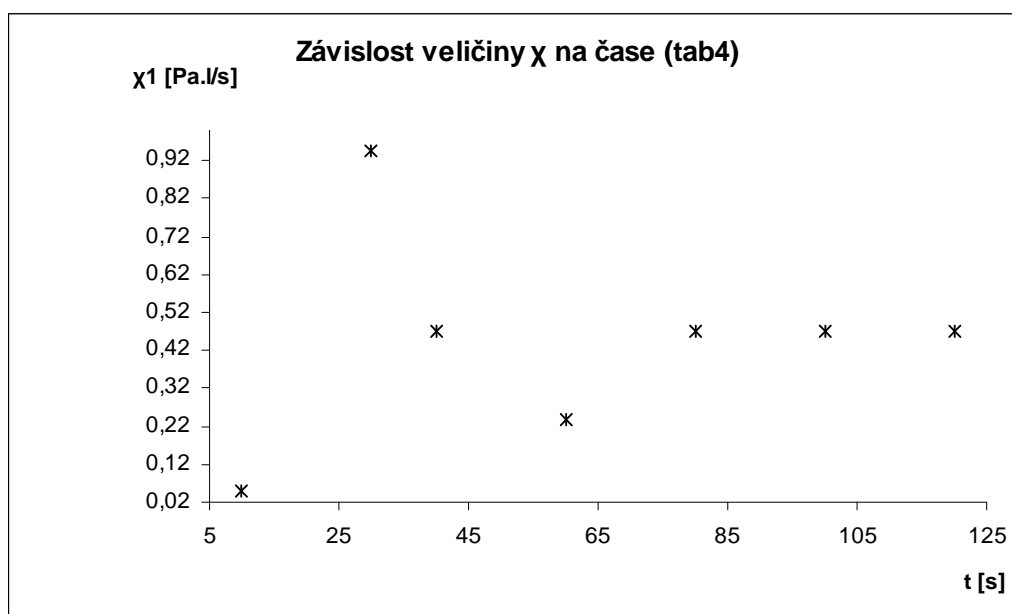
n	t [s]	p [Pa]	$\Delta p$ [Pa]	$\Delta t$ [s]	$\chi$ [ $\text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
0	0	0,05	X		
1	10	0,10	0,05	10	0,04728
2	20	2,00	1,90	10	1,79664
3	30	3,00	1,00	10	0,9456
4	40	3,50	0,50	10	0,4728
5	60	4,00	0,50	20	0,2364
6	80	5,00	1,00	20	0,4728
7	100	6,00	1,00	20	0,4728
8	120	7,00	1,00	20	0,4728

Tabulka č. 4

Z daných hodnot veličiny  $\chi$  můžeme stanovit střední hodnotu a rozptyl (viz tabulka č.5) a následně zobrazit závislost veličiny  $\chi$  na čase  $t$  (viz graf č.3). Vzhledem k tomu, že druhá naměřená hodnota ve sloupci  $\chi$  několikanásobně převyšuje ostatní, můžeme ji ve statistickém souboru zanedbat, aby nezkreslovala výpočet rozptylu a střední hodnoty.

Střední hodnota $\chi$	0,445783
Rozptyl $\chi$	0,52008

Tabulka č. 5



Graf č.3

Jestliže porovnáme toto měření s předchozím, je zcela zřejmé, že veličina  $\chi$  vzrostla více jak pětkrát. Onen nárůst souhlasí s předpokladem zvýšení natékání aparatury, ke které byl nainstalován výparník. Díky tomu, že jsme zvýšili celkový objem a povrch aparatury i faktor netěsností vzrostl. Je nutné navíc přihlédnout k tomu, že samotný výparník má dva ventily a je s vakuovou komorou spojen pomocí rychlospojky, což silně koresponduje se zvýšením veličiny natékání.

Jako v předchozím měření, i zde první naměřené hodnoty se značně liší od později naměřených hodnot, a to ze stejného důvodu jako v měření číslo jedna. Proto bychom je mohli zanedbat a vycházet ze směrodatnějších později naměřených hodnot.

#### 4.3.3 Měření číslo 3

Toto měření probíhalo za následujících podmínek. Čerpací proces probíhal pouze pomocí rotační vývěvy za režimu FORE VAC. V okamžiku, kdy jsme dosáhli mezního tlaku, zastavili jsme proces čerpání a pozorovali nárůst tlaku. Naším

předpokladem bylo, že se natékání vakuové komory zvýší, díky výparníku a rychlospoji pro konektor na přívod pracovního plynu. Navíc do celého procesu nebyla zakomponována difúzní vývěva. Naměřené hodnoty tlaku v rozmezích určitého časového intervalu jsou uvedeny v tabulce číslo 6.

V tabulce číslo 7 jsou vyhodnoceny hodnoty  $\chi$ , jejich statistické zpracování v tabulce číslo 8 a následně i graf (vycházející z hodnot tabulky č.8), kde jsou vyobrazeny střední hodnoty  $\chi$  (v jednotlivých časových intervalech) v závislosti na čase.

t [s]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	p [Pa]	průměr	směrodatná odchylka
0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	0,00
2	60	60	70	60	60	60	70	60	70	70	70	64	5,16
4	90	80	90	90	90	85	80	80	90	90	90	86,5	4,74
6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0,00
8	120	150	120	150	120	120	120	110	150	150	150	131	16,63
10	210	200	200	190	180	180	160	170	200	190	190	188	15,49
12	230	220	220	200	200	200	200	200	250	220	220	214	17,13
14	300	300	300	250	250	250	280	280	300	300	300	281	22,83
16	400	400	400	300	320	300	320	350	400	350	350	354	43,00
18	500	500	500	400	400	380	420	400	480	470	470	445	49,27
20	600	600	550	490	500	490	520	490	550	530	530	532	42,64

Tabulka č.6

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	průměr	směrodatná odchylka
$\chi [Pa \cdot l \cdot s^{-1}]$	47,7	47,7	95,4	47,7	48	47,7	95	47,7	95	95,4	66,8	24,6
	143	95,4	95,4	143	143	119	48	95,4	95	95,4	107,3	30,3
	47,7	95,4	47,7	47,7	48	71,6	95	95,4	48	47,7	64,4	22,6
	95,4	239	95,4	239	95	95,4	95	47,7	239	239	147,9	79,3
	429	239	382	191	286	286	191	286	239	191	271,9	81,2
	95,4	95,4	95,4	47,7	95	95,4	191	143	239	143	124,0	56,0
	334	382	382	239	239	239	382	382	239	382	319,6	71,3
	477	477	477	239	334	239	191	334	477	239	348,2	119,1
	477	477	477	477	382	382	477	239	382	572	434,1	91,2
	477	477	239	429	477	525	477	429	334	286	415,0	95,5
střední hodnota	262	262	239	210	215	210	224	210	239	229		
Roptyly	1052	1052	73,7	401	233	401	33	401	74	0,91		

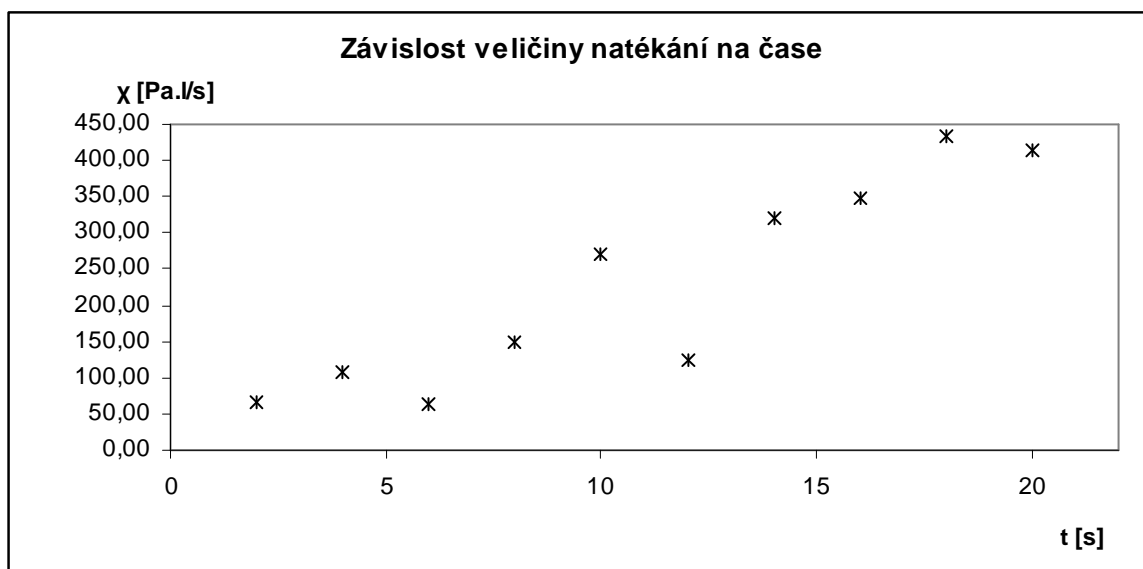
Tabulka č.7

Následující hodnoty jsou vytvořeny z průměrných hodnot naměřených veličin:

t [s]	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$\chi$ [Pa·l·s <sup>-1</sup> ]	66,78	107,33	64,40	147,87	271,89	124,02	319,59	348,21	434,07	414,99

Střední hodnota $\chi$	229,914
Směrodatná odchylka $\chi$	20,34

Tabulka č.8



Graf č. 3

Oproti dvěma předchozím měření můžeme v tomto pozorovat strmý, přímo abnormální nárůst veličiny natékání. Tento jev ovlivňuje několik faktorů najednou. Netěsnosti v rychlospojích, které připevňují k vakuové komoře žádané komponenty, netěsnosti ve stěnách samotných komponentů, čerpací rychlost a mezní tlak rotační vývěvy, netěsnosti ve stěnách komory, desorpce částic ze stěn a další.

Nejmarkantnější podíl na vzrůstu veličiny natékání má však v tomto případě připojení konektoru na přívod pracovního plynu. Vakuová komora je tak přímo spojena s deset metrů dlouhou plastovou trubicí (vnější průměr 8 milimetrů, vnitřní 5 milimetrů), jíž se vede přes hmotnostní průtokoměr pracovní plyn. Tím se markantně zvýší celkový povrch vakuového systému. Dále je nutné brát v potaz materiálové vlastnosti samotného konektoru a trubice. Jedna z možností, jak tento problém ošetřit, by byla instalace ventilu přímo za konektor.

#### 4.3.4 Zpracování dat týkajících se tloušťky vrstvy

Z Technické Univerzity v Liberci jsem dostal k dispozici data tloušťky vrstvy ze dvou různých procesů depozice. Mým úkolem bylo statisticky zpracovat zadaný materiál. Určil jsem tak průměrnou hodnotu, rozptyl a intervalové odhady. Je nutno poznamenat, že jsem použil postup využívající vlastnosti CLV (právě na odhad intervalu spolehlivosti na hladině  $\alpha = 0,05$ ), ačkoliv jsem měl omezené množství dat a tudíž výsledky nemusí být tak přesné, jako v předchozích zpracováních.

Vzorky prvního souboru depozic (viz tabulka č.9) byly získány za následujících nastavených parametrů: výkon – 1W, předpětí ~-50V, doba depozice - 2 hod, tlak – 8Pa, reakční plyn – O<sub>2</sub> 25 ccm, výparník – 50°C.

N	tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]
1	1,0
2	1,0
3	0,6
4	0,6
5	0,4
6	0,4
7	0,3
8	0,7
9	0,6
10	0,3
Průměr	0,488
Rozptyl	0,021
Interval	<0,368;0,608>

Tabulka č.9

Druhá sada depozic (viz tabulka č.10) byla získána za následujících parametrů: výkon – 100W, teplota - ~260°C, doba depozice - 2 hod, tlak – 6Pa, výparník – 65°C.

N	tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]
1	1,5
2	2,1
3	1,5
4	1,6
5	2,5
6	1,8
7	1,6
8	1,5
9	2,0
10	1,6
11	1,0
Průměr	1,700
Rozptyl	0,154
Interval	<1,46;1,94>

Tabulka č.10



Jak jsem již podotýkal, ze statistického hlediska je výhodné získat alespoň 15 vrstev. Při tomto počtu statistických údajů máme možnost většího výběru testů na zkoumání zásadních parametrů popisující a ujasňující soubor dat.

## Závěr

Jedním z cílů této diplomové práce bylo sestavení aparatury schopné depozice tenkostěnných titanoxidových vrstev za přítomnosti kyslíku v procesu depozice. Tato problematika je kompletně vypracovaná v kapitole číslo 3: Experimentální část.

Během sestavování a instalace potřebných komponentů na vakuovou komoru je nutno přihlížet k faktu, že s každou další připojenou součástí aparatury LAVAT AV100 zvyšujeme odčerpávaný povrch aparatury a tím i natékání způsobené netěsnostmi. Je nutné brát na tuto problematiku ohled, protože podmínkou kvalitního procesu depozice je stabilní nízký tlak o určité hodnotě ve vakuové komoře. Z toho důvodu je nutné jakýkoliv komponent přitěsnit ke komoře co nejkvalitněji a pokud možno jej od systému navíc oddělit i kvalitními ventily.

S ohledem na nutnost nízkého tlaku ve vakuové komoře musíme brát zřetel i na teplotu ve výparníku, kde různým teplotám odpovídá různá tenze par prekursoru a tím i transfer částic do komory a následné zvyšování tlaku. Dále je nutné se vzrůstající teplotou, ať už výparníku, či spojovací trubice, přihlížet k desorpci částic, ať už titanisopropoxidových, či jiných, z jejich stěn, kde vlivem teploty dostávají adsorbované částice dostatečnou energii na desorpci a tím se aktivně zapojují do pracovního cyklu probíhajícího v komoře.

Druhým z cílů této diplomové práce byla statistická diagnostika veličiny natékání za různých podmínek. Jak se ukázalo, předpoklad, že s každým dalším komponentem bude tato veličina vzrůstat, se potvrdila. V měření číslo jedna jsme se mohli přesvědčit, že minimální hodnoty natékání vakuové komory jsme dosáhli za stavu, kdy žádný z později přidaných komponentů (viz podkapitola 3.2) nebyl instalovaný a aparatura tak byla nejtěsnější.

V měření číslo dva jsme provedli ten samý experiment s tím rozdílem, že součástí aparatury byl i výparník a ze statistického zpracování jasně vyplývá, že se hodnota natékání zvýšila víc jak pětkrát.

A konečně třetí měření vykazovalo oproti předchozím dvou nárůst veličiny natékání o tři řády. To, že veličina vzroste bylo v předvídatelné v důsledku toho, že k aparatuře byl připojen jak výparník, tak rychlospoj na konektor pro přívod plynu a do čerpacího cyklu byla aktivována pouze rotační vývěva. Navíc musíme brát v potaz desorpci částic titanisopropoxidu po samotném procesu depozice, či nečistot, které vznikly během tohoto procesu. Avšak abnormální nárůst této veličiny spíše poukazuje na defekt v materiálu, ať u nějakého ventilu, či trubice spojující vakuovou komoru s kyslíkovou bombou.

Na závěr uvádím, že následující experimenty ohledně natékání budou prováděny vždy před samotnou depozicí a následně i po ní, abychom zjistili, jak samotný proces ovlivňuje veličinu natékání. Z grafů je patrné, že počáteční hodnoty vykazují oproti ostatním hodnotám rozdíl, a proto je vhodnější v budoucích měření vždy brát za směrodatné hodnoty veličiny  $\chi$  až po určitém časovém intervalu (například až po 100 sekundách).

Hodnota, o kterou se zvyšuje veličina natékání vždy závisí na materiálu, z něhož je daný komponent vyroben, na jeho objemu, teplotě a jiných termodynamických parametrech, které ho charakterizují. Dále je nutné přihlížet i ke

kvalitě těsnění, kvalitě ventilů a jiných spojovacích materiálů. Obecně lze říci, že čím jednodušší aparatura, tím je i menší natékání vakuového systému a tím i hraniční tlak dosažený čerpacím procesem v komoře, který je nutnou podmínkou nízkoteplotních výbojů.

## Použitá literatura

- [1] J. Kracík, *Fyzika plazmatu*, Akademia Praha, (1964)
- [2] J. Blažek, *Úvod do termodynamiky a statistické fyziky*, Jihočeská Univerzita, Pedagogická fakulta, (1993)
- [3] J. Hladík, *Disertační práce*, Vysoké učení technické v Liberci, Fakulta strojní, katedra materiálů (2007)
- [4] V. Petrášková, T. Mrkvička , *Úvod do statistiky*, Jihočeská Univerzita, Pedagogická fakulta (2007)
- [5] doc. RNDr. Libor Pátý, CSc., doc. Ing. Jiří Petr, CSc., *Vakuová technika*, ČVUT v Praze (1990)
- [6] T. Vacková, *Diplomová práce*, VUT v Liberci, Fakulta strojní, katedra materiálů (2004)
- [7] A. Kolouch, *Disertační práce*, VUT v Liberci, Fakulta strojní, katedra materiálů (2007)
- [8] R. Roth, *Industrial Plasma Ingeneering* (1995).