

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Přírodovědecká fakulta**

**Diagnostika a optimalizace nízkoteplotního  
magnetronového výboje pro nanášení bio-  
kompatibilních tenkých vrstev**

Bakalářská práce

**Jan Durchan**

Školitel: Doc. RNDr. Vítězslav Straňák, Ph.D.

České Budějovice 2018

## **Bibliografické údaje**

Durchan, J., 2018: Diagnostika a optimalizace nízkoteplotního magnetronového výboje pro nanášení bio-kompatibilních tenkých vrstev [Diagnostics and optimization of low temperature discharge for purposes of thin film deposition of biocompatible materials. Bc. Thesis, in Czech] – 42 p., Faculty of science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se věnuje zjišťování parametrů nízkoteplotního plazmatu využívaného při depozici bio – kompatibilní nanostrukturované tenké vrstvy tvořené oxidy či nitridy titanu nebo zirkonu. Použité zdroje plazmatu jsou vyvážený magnetron a zdroj mikrovlnného plazmatu surfatron, diagnostické metody jsou Langmuirova sonda, QCM sonda a optická spektroskopie. Práce je rozdělena na část teoretickou, ve které jsou vysvětleny základní parametry plazmatu, jeho užití, vznik a princip sondové diagnostiky a na část praktickou, kde jsou prezentovány výsledky provedeného měření v závislosti na změnách depozičních podmínek.

Klíčová slova: HiPIMS, surfatron, QCM sonda, fyzika plazmatu, depozice tenkých vrstev, IPVD

## **Annotation**

This bachelor thesis deals with examination of low temperature plasma employed for deposition of biocompatible nanostructured thin films comprising oxides or nitrides of titanium or zirconium. The used sources of plasma are balanced magnetron and microwave plasma source surfatron. The diagnostic methods employed are Langmuir's probe, QCM probe and optical spectroscopy. The thesis is divided into two parts Firstly, there is theoretical part, which provides explanation of basic plasma parameters, use of plasma, its formation and principles of probe diagnostics. Secondly, the theoretical part is followed by practical part, where the results of carried out measurements are presented.

Keywords: HiPIMS, surfatron, QCM probe, plasma physics, thin film deposition, IPVD

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že svoji bakalářskou 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 bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce.

Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 18. 04. 2018

.....

Jan Durchan

### **Poděkování**

Tuto práci věnuji své ženě Markétě Durchanové za její neutuchající naději a podporu i ve chvílích beznaděje a zoufání. Bez ní a našich dcer Sofie a Edity by můj svět bylo temné místo.

Dále bych zde chtěl poděkovat kolektivu laboratoře fyziky plazmatu v Českých Budějovicích v čele s panem doc. RnDr. Vítem Straňákem PhD. za pomoc, odborné vedení při praxi v laboratoři a za ukázání cesty, která mě nepřestává těšit.

# Obsah

Seznam použitých zkratek .....	1
1. Úvod .....	2
2. Plazma .....	3
2.1 Představa plazmatu.....	3
2.2 Definice plazmatu .....	4
2.2.1 Charakter a výskyt plazmatu .....	4
2.2.2 Parametry plazmatu .....	5
2.3 Využití nízkoteplotního plazmatu .....	6
2.3.1 Vakuová depozice tenkých vrstev .....	6
3. Používané zdroje plazmatu.....	8
3.1. Základní prvky magnetronového naprašování .....	8
3.2 Reaktivní magnetronové naprašování .....	10
3.2.1 Způsoby potlačení hysterezního efektu.....	11
3.3 Zapojení magnetronu v pulsním módu (HiPIMS, R-HiPIMS) .....	12
3.4 Surfatron.....	13
4. Bio-kompatibilní materiál $TiO_x$ .....	16
4.1 Využití nanesených bio-kompatibilních vrstev.....	16
4.2 Jednotlivé formy $TiO_2$ a jejich aplikace.....	17
5. Používané diagnostické metody .....	19
5.1 Quartz Crystal Microbalance (QCM).....	19
5.2. Langmuirova sonda.....	20
5.3 Optická spektroskopie.....	22
6. Cíle práce .....	23
7. Výsledky práce .....	24
7.1 Experimentální uspořádání .....	24

7.2 Reaktivní naprašování v DC .....	25
7.3 Modulace plazmatu .....	27
7.3.1 Experimentální uspořádání komory, HiPIMS .....	28
7.3.2 Použití surfatronu.....	30
7.4 Hybridní, surfatronem podporovaná R- HiPIMS depozice .....	33
7.5 Modifikace povrchu nanesením vrstvy TiO <sub>x</sub> .....	37
8. Závěr.....	38
Seznam použité literatury .....	39

## Seznam použitých zkratek

CVD	chemické napařování
DC	<i>direct current</i> , stejnosměrný proud
ECD	elektrochemická depozice
HiPIMS	<i>High-power impulse magnetron sputtering</i> , pulzní magnetronové napařování
IPVD	<i>Ionized physical vapor deposition</i> , ionizovaná depozice tenkých vrstev z plynné fáze
LP	<i>Langmuir's probe</i> , Langmuirova sonda
MO	oxid kovu
OES	optická emisní spektroskopie
PLD	pulsní laserová depozice
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> , depozice tenkých vrstev z plynné fáze
QCM	<i>Quartz crystal microbalance</i> , elektrochemická mikrováha
R-HiPIMS	<i>Reactive high-power impulse magnetron sputtering</i> , reaktivní pulzní magnetronové napařování
UV záření	<i>Ultraviolet</i> , ultra fialové (záření)
UV-VIS	ultrafialovo-viditelná spektroskopie

# 1. Úvod

V laboratoři fyziky plazmatu v Českých Budějovicích byly za mé účasti zkoumány podmínky a parametry depozičních procesů pro vývoj tenkých nanostrukturovaných bio – kompatibilních vrstev. Účelem této bakalářské práce bylo proměřit různé hysterezní křivky reaktivního magnetronového naprašování, tj. diagnostikovat hysterezní chování pomocí voltampérových charakteristik a QCM sondy. Za cíl je kladeno tento nechtěný efekt potlačit užitím modulace plazmatu a tím zvýšit depoziční rychlost pro jinak složitý proces vzniku  $\text{TiO}_x$  vrstev. K tomu bylo použito jak již známé metody naprašování v pulzním módu HiPIMS, tak nové metody, která používá mikrovlnami napájený zdroj plazmatu surfatron k vytvoření prostředí s vysokou elektronovou hustotou a potenciálem. Získané parametry podmínek výboje a jejich analýza umožní pak lépe pochopit a případně optimalizovat depoziční proces, tak aby vhodným nastavením parametrů plazmatu bylo dosaženo požadovaných vlastností připravovaných bio – kompatibilních tenkých vrstev.

Úvodní kapitoly teoretické části jsou věnovány seznámení s pojmem plazma, a jeho aplikací. Následující kapitoly se věnují depozičnímu procesu magnetronového naprašování, modulaci plazmatu a diagnostickým metodám, používaným u těchto experimentálních procesů. V praktické části je popsáno prostředí vakuové komory a konkrétní prvky tohoto systému. Dále jsou prezentovány formou grafů buď přímo měřené veličiny, nebo výsledky po matematických úpravách v programu OriginPro 8. V závěru jsou shrnuty dílčí výsledky a diskutován přínos surfatronu.



## 2. Plazma

### 2.1 Představa plazmatu

*Plasma* – slovo řeckého původu, označující něco zformovaného či tvarovaného [1], má v dnešní době mnoho významů. V polovině 19. století použil J. E. Purkyně tento pojem k označení čiré tekutiny, jež zbyde po odstranění veškerého korpuskulárního materiálu z krve. Právě kvůli podobnosti s krevní plazmou [2] tímto termínem v roce 1923 [3] (dle jiných zdrojů 1928) označil I. Langmuir ionizovaný plyn, který vytvořil při zkoumání nabitých částic emitujících z horkých vláken ve vakuu a jiných plynných prostředích.

K lepšímu pochopení podstaty plazmatu lze použít příkladu V. Martišovitše [4], který vznik plazmatu popisuje v soustavě dvou rovinných elektrod, mezi kterými je vytvořeno homogenní elektrické pole s intenzitou  $E$ . Vložíme-li do takového elektrického pole nabitou částici s nábojem  $q$ , působí na ni síla  $F$  o velikosti  $qE$ . Tuto sílu  $F$  lze určit za pomoci intenzity elektrického pole, kterou je možno vyvodit z rozdílu potenciálu mezi elektrodami a z jejich vzájemné vzdálenosti. Výše popsaným způsobem lze vypočítat velikost  $F$  u každé přidané částice, která do dané soustavy vstoupí. V praxi se pak tyto částice obvykle vytváří ionizací z atomů či molekul použitého plynu. Při tomto procesu vznikají částice v páru - tj. současně vznikne záporný a kladný iont. Soubor částic, který takto vznikne, se označuje termínem *ionizovaný plyn*.

S opakovanou ionizací, kdy se v plynném prostředí postupně zvyšuje počet nabitých částic, bude koncentrace prostorového náboje při párovém vzniku zanedbatelná. Působením elektrického pole se budou kladně nabitě částice pohybovat směrem k záporné elektrodě a elektrony ke kladné. U záporné elektrody se tedy vytvoří přebytek kladného náboje, zatímco u kladné elektrody přebytek záporného náboje. Tento děj se označuje jako *polarizace ionizovaného plynu*. Zároveň vytvořený prostorový náboj generuje elektrické pole, které je opačně orientované než pole elektrod, vlivem čehož dojde v centru ionizovaného plynu k odstínění vnějšího elektrického pole. Z tohoto důvodu je v centrální části elektrického pole intenzita slabší a naopak v blízkosti elektrod je silnější, než byla výchozí hodnota. V tomto stavu už ale nelze toto pole jednoduchým způsobem určit. Vliv prostorového náboje změnil původní vlastnosti ionizovaného plynu a zapříčinil, že ionizovaný plyn se stal plazmatem. [5]

V praxi, v našem případě při výboji v kontrolované atmosféře, je pak komplikované s úplnou přesností diagnostikovat co je plazma (kritéria plazmatu viz níže) a co ionizovaný

plyn, případně plazma a ionizovaný plyn zároveň – tedy tzv. *výboj nízkoteplotního plazmatu* v ionizovaném plynu.

## 2.2 Definice plazmatu

### 2.2.1 Charakter a výskyt plazmatu

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. **Kvazineutralitou** (předpona kvazi - znamená téměř, skoro) se rozumí fakt, že se plazma chová navenek elektricky neutrálně, přestože obsahuje elektricky nabitě částice. Pojem **kolektivní chování** zase poukazuje na skutečnost, že pohyby v plazmatu nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale také na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. Mezi nabitě částice, které plazma tvoří, patří elektrony a kationty, v omezeném množství anionty, radikály, neionizované molekuly a atomy, excitované molekuly a atomy a v neposlední řadě i kvanta elektromagnetického záření (fotony) různých vlnových délek. Ionty a radikály vznikají díky vzájemným srážkám částic plazmatu. V plynu, který je v tepelné rovnováze se vyskytují částice všech rychlostí, jejich statistické rozdělení popisuje tzv. *Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení*. Střední kinetická energie částice  $E_{st}$  (průměrná energie přepočtená na jednu částici) je v jednorozměrném systému popsána následujícím vztahem (1), ze zdroje [2]:

$$E_{st} = \int m \cdot v \cdot dv = m \int v \cdot dv = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} kT, \quad (1)$$

kde  $m$  je hmotnost molekuly,  $k$  je tzv. Boltzmannova konstanta ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) a  $T$  je absolutní teplota.

V třírozměrném systému pak:

$$E_{st} = \frac{3}{2} kT, \quad (2)$$

Plazma není ojedinělý jev, odhaduje se, že až 99% celkové vesmírné hmoty se nachází právě v tomto skupenství [4]. Jedná se především o nitra i obálky hvězd, ale i různé mlhoviny a galaxie [2]. Na Zemi se pak s plazmatem lze setkat méně často, na setrvání v tomto skupenství je potřeba značného množství energie (vysoká teplota, tlak, záření apod.) a tudíž

nevydrží v přirozeném prostředí naší planety dlouhou dobu, výboje plazmatu můžeme v přírodě pozorovat například jako blesky či polární záři [2].

### 2.2.2 Parametry plazmatu

Parametry plazmatu jsou veličiny, které jej charakterizují a umožňují jeho popis a rozdělení. Mezi základní parametry patří **Debyeova délka**, která udává vzdálenost, do níž jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné a je popsána vztahem:

$$\lambda_D \equiv \left( \frac{\epsilon_0 kT}{ne^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

V tomto vztahu označuje  $n$  hustotu nabitých částic,  $e$  náboj elektronu a  $\epsilon_0$  permitivitu vakua. Se vzrůstající hustotou nabitých částic se Debyeova délka zmenšuje a tím vzrůstá **stínící potenciál plazmatu**. Vyšší teplota naopak usnadňuje difúzi a Debyeovu délku zvětšuje. Debyeovo stínění tedy platí za situace, kdy je stínících nabitých částic dostatečné množství - jsou-li v oblasti stínící vrstvy přítomny např. jenom dvě nabitě částice, není pojem Debyeovo stínění statisticky platný. Počet částic v Debyeově sféře (koule o poloměru  $\lambda_D$ ) je dán vztahem:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3, \quad (4)$$

Další parametry jsou: stupeň ionizace plazmatu, teplota, hustota nabitých částic, hustota plynu (tlak), distribuční funkce energie elektronů, plazmová frekvence, a další [6]. Z těchto parametrů a z definice plazmatu lze shrnout podmínky, při jejichž splnění může být ionizovaný plyn pokládán za plazma, tj. podmínky, při nichž vykazuje výše zmíněné kolektivní chování:

1. Ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem jenom tehdy, pokud je hustota nábojů tak vysoká, že Debyeova délka je mnohem menší než velikost systému  $L$ .
2. Počet částic v Debyeově sféře musí být mnohem větší než 1.
3. Součin plazmové frekvence  $\omega$  (přirozené oscilace plazmatu) a střední doby mezi srážkami  $\tau$  musí být větší než jedna.

## 2.3 Využití nízkoteplotního plazmatu

Plazmové technologie v posledních letech díky svým možnostem značně expandovaly do mnoha průmyslových odvětví [7]. Spektrum aplikací této technologie zahrnuje například plazmovou sterilizaci lékařských nástrojů, modifikaci materiálu nebo jeho využití k povrchovým úpravám. U posledního jmenovaného, kdy se technologie využívající plazmatu používají k povrchovému opracování materiálu, se tak uskutečňuje například nanesením tenké vrstvy odolnějšího materiálu požadovaných vlastností na povrch upravovaného substrátu.

V minulosti, ale i dnes, se k těmto účelům často používaly galvanické metody, hlavně pak k pokovování velkých předmětů. Alternativou ke galvanickým metodám je v současnosti zejména chemické napařování (CVD) [8], elektrochemická depozice (ECD), pulsní laserová depozice (PLD), implementace iontů do daného materiálu a v neposlední řadě i plazmové napařování, neboli vakuová depozice tenkých vrstev (PVD) [9], ať již pomocí magnetronu, nebo plazmových trysek či jiných metod a jejich kombinací (viz následující pododdlíl). Zatímco početné výhody plazmových technologií závisí na způsobech jejich aplikace, mezi obecnou nevýhodou těchto metod patří převážně jejich prostorová náročnost (konstrukce vakuové komory potřebných rozměrů).

### 2.3.1 Vakuová depozice tenkých vrstev

Vakuová depozice tenkých vrstev (PVD z angl. *Physical vapor deposition*) je jednou z výše zmíněných metod založených na odpaření nebo odprášení pevné látky v řízené atmosféře. Ve srovnání s jinými metodami, se jedná o ekologicky velmi šetrný způsob depozice vrstev, neboť při něm není použito žádného nebezpečného materiálu a při procesu depozice ani nedochází k uvolňování toxických látek. [10] Dalšími výhodami PVD jsou vysoká tepelná a oxidační odolnost vrstev, nízký koeficient tření (frikce), nízká chemická afinita k obrobkům [10] [7], spolu s možností vytvořit velké množství různých a různě silných vrstev z různých materiálů, povětšinou kovových a polovodičových [11], ale dnes už i organických – např. uhlíkových, polytetrafluorethylenových (Teflonových<sup>TM</sup>) [12], atd.

Modulací výboje plazmatu či změnou podmínek v komoře (tlak, hustota plynu, prostorové uspořádání) můžeme dosáhnout změny povrchové nebo i krystalografické struktury. Tyto tenké vrstvy vznikají obvykle při tlaku mezi 0,1 – 1,2 Pa ve vakuové komoře, do níž je vpouštěn procesní plyn, nejčastěji argon (Ar) nebo dusík (N). Podle způsobu získání kovových iontů rozlišujeme různé metody depozice – odpaření elektronovým svazkem,

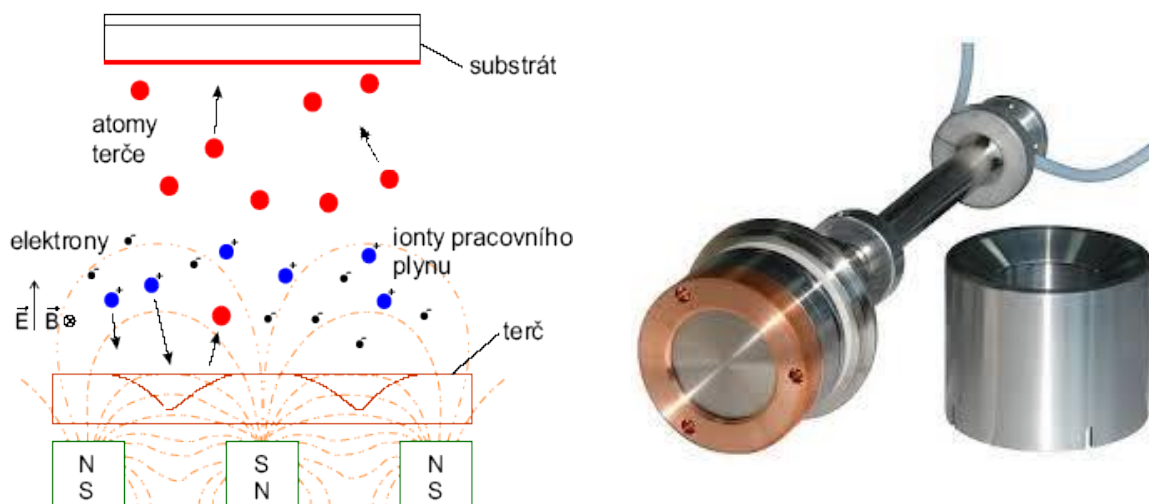
pulzním laserem, nízkonapětovým obloukovým výbojem (**obloukové odpařování**) a metodu odprášení ionty (**magnetronové naprašování**).

Tato práce se zaměřuje především na metodu depozice tenkých vrstev pomocí výše zmíněného magnetronového naprašování (z angl. *magnetron sputtering*), kdy v posledních dvou dekádách došlo k velkému technologickému posunu v oblasti samotného magnetronu. Různé způsoby zapojení magnetronového zařízení do vakuové komory pak způsob depozice tenkých vrstev modifikuje, na základě čehož rozlišujeme reaktivní magnetronové naprašování a v neposlední řadě i zapojení magnetronu v pulsním módu (HiPIMS, R-HiPIMS). Těmto jednotlivým způsobům je věnována samostatná kapitola.

## 3. Používané zdroje plazmatu

### 3.1. Základní prvky magnetronového naprašování

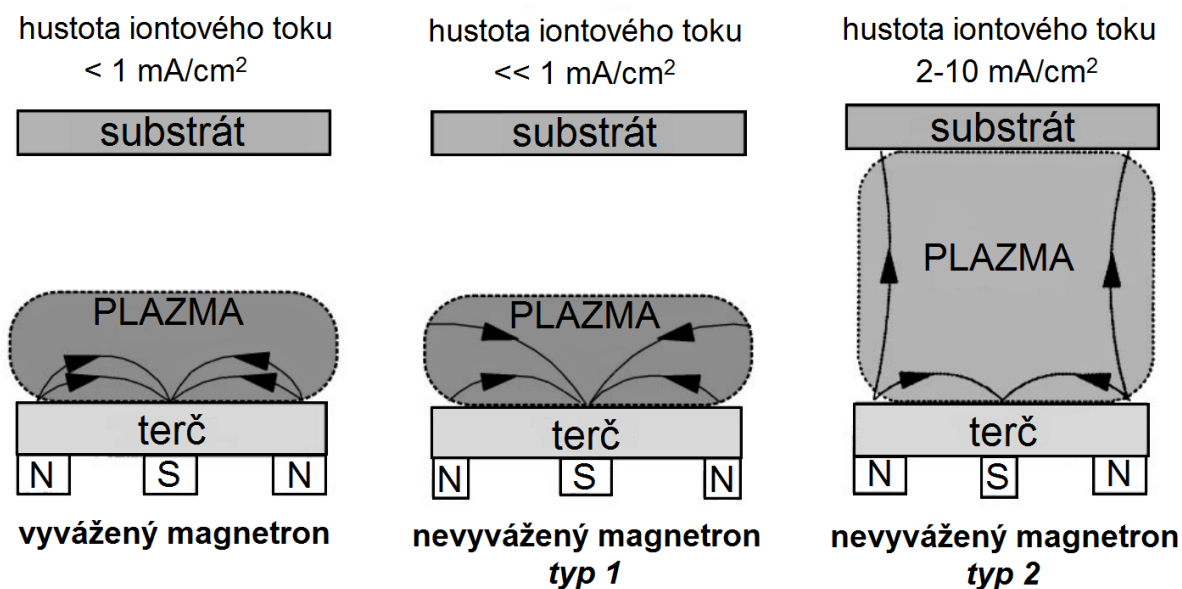
Dopadne-li iont na povrch terče, mohou nastat následující jevy: odprašování atomu z povrchu terče, sekundární elektronová emise, iontová implantace, odraz iontu nebo mřížková vibrace (produkce tepla), nebo kombinace těchto jevů. [13] Princip naprašování spočívá v tom, že iont urychlený elektrickým polem dopadající na povrch pevné látky vyrazí z povrchu terče jeho neutrální částice, které pak mohou být v objemu výboje ionizovány. Ty pak obdobně jako u vakuového napařování doletí k substrátu a tam kondenzují. Kladně nabitě ionty daného kovu lze urychlit pomocí předpětí v oblasti substrátu. Dalšími vyraženými částicemi jsou velice důležité elektrony, tzv. **sekundární elektronová emise**, jež zajišťuje udržení výboje. [7] Dopadající ionty se také mohou odrazit zpět do objemu výboje.



Obr. č. 1 – Schematický náčrt a fotografie magnetronu s krytem a pohybu kladných iontů (červeně) a elektronů (modře). Převzato z [39]

Pro zvýšení proudu „bombardujících“ iontů je třeba zvýšit ionizaci a toho lze dosáhnout vložením magnetického pole, které zakříví a tím prodlouží dráhy letu nabitých částic. Rozprašovací zařízení zvané (vyvážený) **magnetron** (tzv. *balanced magnetron*), které toto pole zajišťuje, bylo zkonstruováno až po roce 1970 [14] a nevyvážený magnetron (*unbalanced magnetron*) až v osmdesátých letech. Jeho magnety jsou uspořádány tak, že jeden pól je v centrální ose terče a druhý prstencově opisuje jeho vnější hranu. Tím dochází k pomyslnému uvěznění elektronů v blízkosti terče – vytvoření elektronové pasti, a zároveň se i zvyšuje pravděpodobnost ionizačních srážek s atomy.

Z hlediska konstrukce jsou vyvážený i nevyvážený magnetron podobná zařízení, nicméně rozdíl v jejich působení je značný. Při použití **vyváženého magnetronu** se v oblasti terče kumuluje plazma, jež způsobuje zvýšení hustoty toku bombardujících iontů a tím jsou následně ovlivněny vlastnosti a struktura deponované vrstvy. K tomuto ovlivnění nedojde, bude-li se substrát nacházet mimo oblast terče. Energie bombardujících iontů může být zvýšena, přivedeme-li na substrát záporné napětí, nicméně tímto způsobem může vzniknout defektní deponovaná vrstva se zvýšeným vnitřním pnutím. Chceme-li docílit vrstev bez zmíněných vad, je zapotřebí zvýšit hustotu toku iontů při relativně nízké energii – k tomuto účelu slouží **nevyvážený magnetron**, u něhož lze dále rozlišit na dva podtypy – *typ 1* a *typ 2*, kdy jejich nevyváženost spočívá v relativním posílení jednoho magnetického pole. U *typu 2* je posíleno vnější magnetické pole (tj. vnější prstenec magnetů), což způsobuje, že některé jeho siločáry nejsou orientovány pouze mezi vnitřním a vnějším pólem, nýbrž směřují na substrát, kam je následují nejen uvolněné elektrony sekundární emise, ale zároveň i plazma. Vlivem této nevyváženosti lze tedy zvýšit hustotu proudu iontů, aniž by bylo nutné externě zasahovat do magnetické anizotropie substrátu. Právě i proto je tento typ magnetronu nejvíce aplikován. U *typu 1* je naopak posíleno vnitřní magnetické pole, takže některé siločáry směřují ke stěnám vakuové komory, v důsledku čehož se v oblasti substrátu vyskytuje plazma s nízkou hustotou, čemuž je úměrně nízká i hustota na substrát proudících iontů.[7]



Obr. č. 2 – schématické znázornění rozpínání plazmatu u vyváženého a nevyvážených magnetronů. Převzato z [7] a upraveno.

### 3.2 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní naprašování lze popsat jako proces, při kterém je odprašován kovový terč a vytváří se oxidová, nitridová či karbidová vrstva za přítomnosti chemicky reaktivního plynu, který reaguje jak s odprašeným materiálem, tak i s terčem samotným [13]. Reaktivní magnetronové naprašování je dnes již velice využívaná technika při vytváření nových materiálů, tenkých vrstev, o tloušťkách desítek nanometrů. V rámci této techniky lze pracovat s terči z čistých prvků k přípravě oxidů, nitridů, karbidů, fluoridů atd.

Kovy jsou mnohem lepšími vodiči tepla než oxidy a různé křemíkové slitiny, tedy chlazení terče je jednodušší a je možné použít vysoký rozprašovací výkon na jednotku plochy terče. V průmyslové praxi jsou často používané kompozity reaktivně naprašované oxidy, (ITO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), nitridy ( $\text{TaN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CN}_x$ ), karbidy ( $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$ ), sulfidy ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) a oxynitridy a oxykarbidy Ti, Ta, Al, a Si. Podstatné je, že pro jedno složení výbojové směsi (tok reaktivního plynu) mohou být deponovány vrstvy s dvěma různými fyzikálními vlastnostmi, podle toho, je-li proces v kovovém (metalickém) či reaktivním (oxidovém, nitridovém atd.) módu. [13]

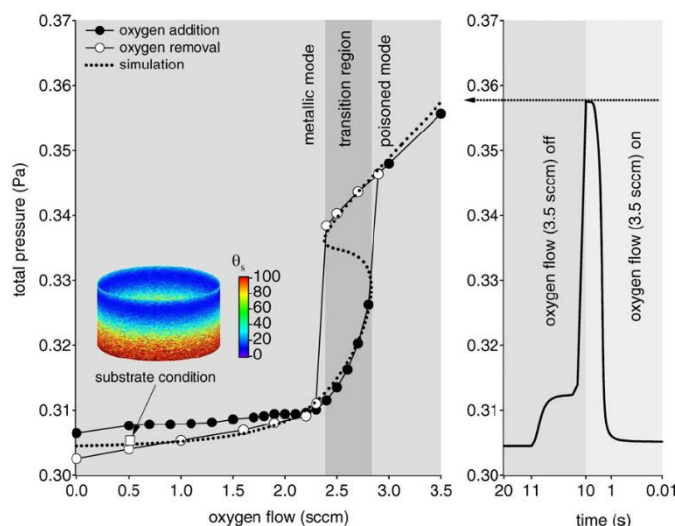
Mezi podstatné nevýhody reaktivního naprašování patří problém zvaný *target poisoning*, v překladu otrava terče, který nastane v důsledku přidání aditivního množství reaktivního plynu do vakuové komory během procesu depozice. Platí, že čím více se bude objem plynu v komoře zvyšovat, tím více bude reaktivní plyn reagovat s terčem (to platí jen do určitého množství reaktivního plynu – viz hysterezní křivky, kde pozorujeme hysterezi), povrch terče bude oxidovat – tedy se „otraví“, a výrazně poklesne depoziční rychlost [15], protože výtěžek ( $Y$ ) naprašování  $\text{TiO}_2$  (z povrchu terče) je nižší než výtěžek při prášení čistého titanu. Výtěžek naprašování při  $\text{Ar}^+$  o energii 300 eV je:

$$Y_{\text{TiO}_x} = 0.015, \text{ a pro Ti} = 0.3, \quad (5)$$

Pokud omezíme přívod reaktivního plynu, povrch terče se po delší době zcela odpraší a funguje opět v kovovém módu [13]. Průběh závislosti depoziční rychlosti na přidávaném přítoku reaktivního plynu do komory pak vykazuje *hysterezní efekt*, který se projevuje v tzv. **přechodové oblasti** (obr. č. 3) – tj. přechod od kovového k reaktivnímu (oxidovému) módu. Pro úspěšné vytváření tenkých vrstev žádaných vlastností je nutné, aby proces jejich produkce byl stabilní v čase. Při regulaci toku reaktivního plynu může snadno dojít k rychlé změně



parciálního tlaku reaktivního plynu a tím k posunu chování podle hysterezní křivky [16]. Parciální tlaky jsou regulovány prostřednictvím hmotnostních kontrolerů průtoku.



Obr. č. 3 – Závislost tlaku na přísunu kyslíku, přechod od metalického módu, přes přechodovou oblast k oxidovému módu. Převzato z [18]

Pro tuto přechodovou oblast [17] platí:

$$n\Gamma\gamma_i(1 - \Theta_t) = \frac{J_i Y_c \Theta_t}{q} \quad (6)$$

kde levá strana rovnice odpovídá molekulám vzniklým v prostoru oblaku ionizovaného plynu a pravá strana molekulám odprášeným z povrchu terče. [18] Potlačení hysterezního efektu lze realizovat několika známými způsoby (viz následující pododdíly).

### 3.2.1 Způsoby potlačení hysterezního efektu

#### 1. Pulsní napouštění plynu

Pokud je přítok reaktivního plynu zastaven, převládne rozprašování terče a oxidová vrstva je postupně odprášena. Terč osciluje mezi kovovým a přechodovým režimem rozprašování. Pro zajištění homogenity rostoucích vrstev musí být zapínání a vypínání přítoku reaktivního plynu poměrně rychlé. Známé parametry jsou od 3s do 0,2s trvání jednotlivých pulzů, kde bylo dosaženo depoziční rychlosti TiN obdobné jako pro kovové Ti. [19]

#### 2. Omezení toku reaktivního plynu na terč, popřípadě změna uspořádání [9]

Reaktivní plyn je stále vpouštěn, ale terč je chráněn umístěním odklápěcí clony nebo clony s výřezem uprostřed tak, aby se co nejméně reaktivního plynu dostalo k terči a převládala oxidace odprášených iontů v prostoru výboje a především substrátu. V praxi je s tímto způsobem potlačení hysterezního efektu nutno počítat již při stavbě vakuové komory, dodatečné vložení clony je prostorově a technicky velice složité. Zároveň se ukázalo být nejefektivnější přivést plyn trubicí přímo k substrátu tak, aby byl vývod této trubice co nejdále od magnetronu a co nejbližší substrátu.

### 3. Řízení čerpací rychlosti

Při čerpání nadkritickou rychlostí, hysterezní efekt zaniká, avšak depoziční rychlost zůstává nízká oproti kovovému módu.

### 4. Zapojení magnetronu v pulsním módu (viz následující samostatný oddíl)

## **3.3 Zapojení magnetronu v pulsním módu (HiPIMS, R-HiPIMS)**

Jedná se o metodu skupiny IPVD (ionizovaná depozice tenkých vrstev). HiPIMS využívá odprašování aktivní elektrody, která je vyrobena z materiálu, který je třeba deponovat. Za tímto účelem je na elektrodu přivedeno záporné předpětí v pulzním režimu (500 - 1200 V). Hořící výboj budí bombardování katody kladnými ionty, jejichž dopad způsobuje odprašování elektrody a vytvoření (kovových) par, které následně kondenzují a formují tenkou vrstvu. Ionty, které „bombardují“ oblasti pokryté dielektrickou izolační vrstvou, nemohou být neutralizovány volnými elektrony v kovovém terči [20].

Jedná se vlastně o kondenzátor, který je nabíjen dopadajícími ionty z plazmatu. Jak se zvyšuje napětí na kondenzátoru (izolační, zoxidované vrstvě), dochází lokálně k redukci napětí na katodě dané zdrojem napětí, až do momentu, kdy napětí na dielektrické vrstvě dosáhne hodnoty plazmového potenciálu a katodový spád zcela zmizí. Tím zmizí i napětí, které urychlovalo rozprašované ionty směrem k terči. Rostoucí dielektrická vrstva, ale není dostatečně elektricky pevná a dojde k jejímu průrazu ještě před zánikem katodového spádu. V okamžiku elektrického průrazu vrstvy dojde k obrovskému nárůstu výbojového proudu díky uvolněnému kumulovanému náboji (lavina elektronů). Vznikne tak elektrický oblouk (jiskra), zvýší se lokální teplota a může dojít až k lokálnímu odpaření terče [21].

Jednoduché uspořádání umožňuje udržet napětí vznikající na dielektrické vrstvě (kondenzátoru) trvale pod průrazným napětím. Během trvání pulzu probíhá rozprašování terče jako v případě DC včetně růstu dielektrické vrstvy, která akumuluje elektrický náboj. Než napětí na dielektrické vrstvě dosáhne velikosti blízké průraznému napětí, dojde k vypnutí pulzu. Během trvání krátké periody bez napětí je dielektrická vrstva vybíjena a odprašována přes plazmový výboj. Důležitými parametry pulzního naprašování jsou především frekvence pulzů, délka pulzu, střída, hodnoty napětí a proudu a proudová hustota.

Vysoké výkonové hustoty v HiPIMS výbojích je dosahováno jeho provozem v pulzním módu. V pulzním provozu dochází ke „komprimaci“ výkonu do aktivní části pulzu:

kde 
$$P_s = \frac{1}{T} \int_0^T P_d(t) \cdot dt, \quad (7)$$

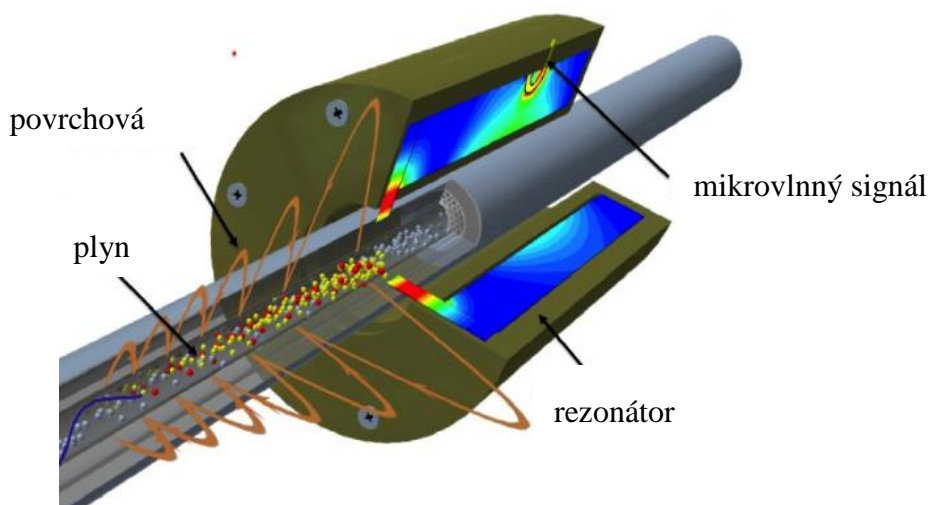
a  $P_s$  je výkon výboje.

HiPIMS výboje jsou typicky provozovány při nízkých frekvencích  $f = 10 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$  s aktivní střídou 1 % tj.  $100 \mu\text{s ON}, 9900 \mu\text{s OFF}$  při frekvenci 100 Hz. Potom výkony v pulzu dosahují až  $1 \text{ kW/cm}^2$  plochy katody, zatím co střední výkon je o 2 – 3 řády nižší [22]. Tak je dosaženo vysokého stupně ionizace při nízkém středním výkonu. Bylo publikováno, že u HiPIMS výboje je možné dosáhnout až 90 % ionizace odprašených částic [38]. Vysoká úroveň ionizace [23] je brána jako hlavní přínos pulsního naprašování a často zvyšuje kvalitu naprašené vrstvy. [24]

### 3.4 Surfatron

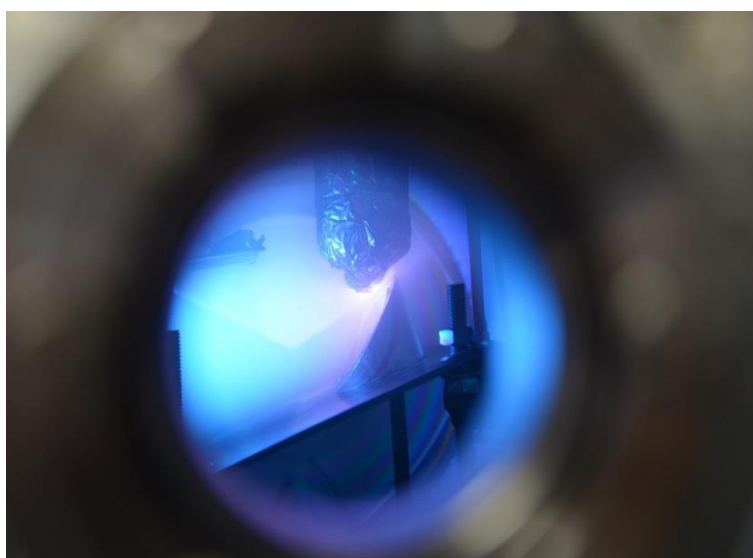
Surfatron se skládá ze dvou kovových souosé umístěných válcových plášťů vytvářejících dutinu. Na jednom konci je tělo surfatronu zakončeno pohyblivým pístem, který umožňuje ladění surfatronu, na druhé straně je umístěna úzká štěrbina, kterou se šíří dodaný mikrovlnný výkon do výboje. Struktura surfatronu a štěrby tak má požadovanou symetrii a tvar, takže elektrické pole vystupující z otvoru štěrby může vybudit azimutálně symetrickou povrchovou vlnu. Generovaná povrchová vlna se šíří spolu s plazmatickým výbojem v dielektrické trubici, která je vložena do vnitřní dutiny surfatronu. Nejvhodnější materiál pro

výrobu této trubice je křemenné sklo, protože je odolné proti vysokým teplotám a má nízký koeficient dielektrických ztrát. [25]



Obr. č. 3 – Schematický náčrt, řez surfatronem

Mikrovlnný výkon je do surfatronu přiváděn pomocí koaxiálního kabelu, který je radiálně zaveden do jeho struktury skrze kapacitní vazbu. Tato kapacitní vazba je představována dotykovým šroubem, s nímž je možné pohybovat v radiálním směru uvnitř těla surfatronu. Kapacitní vazba ovlivňuje vstupní impedanci, přesněji její imaginární část. Reálnou část impedance ovlivňuje změna struktury pomocí pohyblivého pístu. Tyto komponenty umožňují nastavit poměr výstupního (do plazmatu) a odraženého výkonu, tak aby výstupní výkon převládal. Avšak tělo surfatronu i komponenty bývají při nedostatečném



Obr. 4 – Surfatronový výboj focený přes průzor z křemenného skla

chlazení přehřáté, a úprava výkonu má pak chaotický charakter. Výboj, který následně pozorujeme, se nemusí ustálit nebo ztrácí na výkonu a převládá výkon odražený. Z hlediska modulace plazmatického výboje je pro nás surfatron esenciální prvek a jeho přínos bude diskutován v závěru práce a při prezentaci naměřených výsledků.

## 4. Bio-kompatibilní materiál TiO<sub>x</sub>

### 4.1 Využití nanosených bio-kompatibilních vrstev

Metodu vakuové depozice tenkých vrstev lze využít i k nanosení bio-kompatibilních materiálů na substrát, s využitím zejména ve zdravotnictví. Primární požadovanou vlastností je, aby byly tyto vrstvy biologicky aktivní a podle konkrétních aplikací vykazovaly i další požadované znaky, například mohou mít při vhodné povrchové úpravě **antibakteriální charakter**, vysokou přilnavost k okolní tkáni u kloubních implantátů nebo za jiných podmínek vytvořit **pórovitý povrch**, na kterém by bylo možné zachytit a navázat jiné látky jako antibiotika nebo potřebné minerály. Velice často a pravděpodobně nejdéle se k těmto účelům používá titanu, zirkonu a jejich oxidů. Tato práce se zaměřuje především na TiO<sub>2</sub> – tedy oxid titaničitý. Materiály na bázi TiO<sub>2</sub> mají často extrémně vysoký rozptyl světla (jedná se o tzv. fotoaktivní materiál), jsou tvrdé, antistatické a elektricky vodivé.

Antibakteriální aktivita TiO<sub>2</sub> u nanomateriálů závisí na velikosti částic, morfologii, krystalické struktuře, koncentraci a také na použití „dopingu“ kovových iontů (např. Zn, Ag). Obecně platí, že na antibakteriálním mechanismu TiO<sub>2</sub> se podílí interakce hydroxylového volného radikálu s aminoskupinou v molekule proteinu mikroorganismu, což vede k poškození buněčné membrány a k následné buněčné smrti. Antibakteriální účinnost nanočástic TiO<sub>2</sub> byla zaznamenána v mnoha studiích [26], kdy bylo jejich působení experimentálně zkoumáno na bakteriích rodu *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* a *Streptococcus faecalis*. V poslední době byly publikovány i experimenty ověřující antimykotický a antivirotický efekt [27].

Mezi vlastnosti TiO<sub>2</sub> patří i takzvaná fotokatalýza (*fotokatalytická mineralizace*), při níž dochází za přítomnosti UV záření k oxidativním degradačním procesům a k postupné přeměně všech organických sloučenin - včetně biologických struktur, na konečné anorganické produkty, oxid uhličitý, vodu a příslušné minerální kyseliny.

Působením UV záření je z povrchu excitován elektron a zůstává po něm kladná “díra” označená *h*. MO značí metal oxid, tj. TiO<sub>2</sub>.



další reakce můžeme rozdělit na oxidativní:



a redukční:

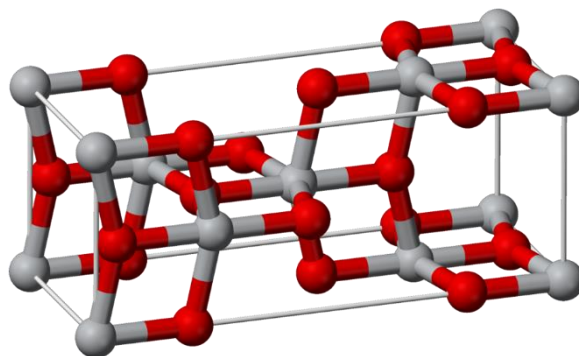


Fotokatalýzy za pomoci oxidu kovu se dá takto použít k výrobě vodíku z vody. Šířka takzvaného *zakázaného pásu* mezi valenčním a vodivým pásem je menší než u jiných oxidů, to znamená, že k přenosu elektronů z valenčního do vodivého pásu je zapotřebí méně energie, jež je dodávána do soustavy UV zářením.

Další - v budoucnu potenciálně velmi významné využití, je čištění vzduchu a vody v podobě nanosení vrstev upraveného TiO<sub>2</sub>, k výrobě samočisticího skla [28] nebo k zpracování surové ropy - jejímu čištění od příměsí jiných uhlovodíků za použití slunečních paprsků jako zdroje UV a fotokatalytické vlastnosti TiO<sub>2</sub>. [27]

## 4.2 Jednotlivé formy TiO<sub>2</sub> a jejich aplikace

Oxid titaničitý se vyskytuje ve třech krystalografických skupinách – anatas, rutil a brookit. V přírodě se jako jediný vyskytuje rutil [29]. Všechny jmenované formy jsou charakteristické svým bílým pigmentem, nicméně barvivo rutilu je pro své výjimečné



Obr. 5 – Model krystalické mřížky anatasu převzato z [40]

vlastnosti široce využíváno – např. pro výrobu krycích nátěrů, papíru, plastu a v potravinářství. Žádoucí vlastnosti pro nanášení biokompatibilních tenkých vrstev pak vykazuje převážně anatas. Rutil již méně a brookit se v čisté podobě aplikuje jen minimálně, sporadicky jako příměs. To neplatí pro práškový  $\text{TiO}_2$ , který má různá využití (bez důrazu na krystalografickou formu), jako pigment, potravinářské barvivo, UV filtr v opalovacích krémech a další.

Obecně při použití PVD metod se daří naprašovat amorfni  $\text{TiO}_2$  a běžně se až poté převádí na formu anatasu dodáním energie, například žíháním na  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Při tomto postupu se nelze vyhnout problémům - ne každý podkladový materiál takovou teplotu vydrží a kvůli rozdílné rozpínivosti podkladu substrátu a naprášené tenké vrstvě dochází k jejímu odtržení nebo snížení její přilnavosti.

V laboratorních podmínkách, tj. v čisté atmosféře se tudíž snažíme dosáhnout prášení přímo anatasu, za co nejnižších teplot (řádově o stovky stupňů – za pokojové teploty). K tomu se dá využít vysokého stupně ionizace plazmatu. Proto používáme techniku reaktivního magnetronového naprašování v pulzním módu (metoda HiPIMS/R-HiPIMS), která nanášení za těchto podmínek umožňuje a jež souvisí s problematikou hysterezního efektu, která byla popsána v kapitole 3.2 resp. 3.2.1.



## 5. Používané diagnostické metody

### 5.1 Quartz Crystal Microbalance (QCM)

Obecně řečeno měří změnu (přírůstek) hmotnosti na jednotku plochy. K tomu využívá měření frekvence rezonátoru ve formě krystalu křemene. Křemenný výbrus je přesně opracovaná destička krystalu křemene, opatřená na protilehlých stranách elektrodami, přes které je připojena k elektrickému oscilátoru. Vrstva se deponuje na plochu křemenného výbrusu zapojeného do oscilačního obvodu obvykle 1 až 30 MHz. Rezonance tohoto rezonátoru se mění úměrně s přibývajícím tloušťkou deponované vrstvy na jeho povrchu. QCM je vhodnou diagnostickou metodou a často se používá právě uvnitř uzavřených vakuových komor v kontrolované atmosféře [30]. V současné době je použití QCM běžné i v kapalném prostředí. V kapalinách se nejčastěji používá pro měření přilnavosti bílkovin, ale i větších objektů, například virů nebo polymerů. Z fyzikálního hlediska princip sondy popisuje **Sauerbreyova rovnice**.

Pozorovaná změna frekvence oscilací je dána rovnicí:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (15)$$

kde  $C_f$  je citlivostní faktor  $\Delta m$  je změna hmotnosti na 1 plochu v  $\text{g/cm}^2$

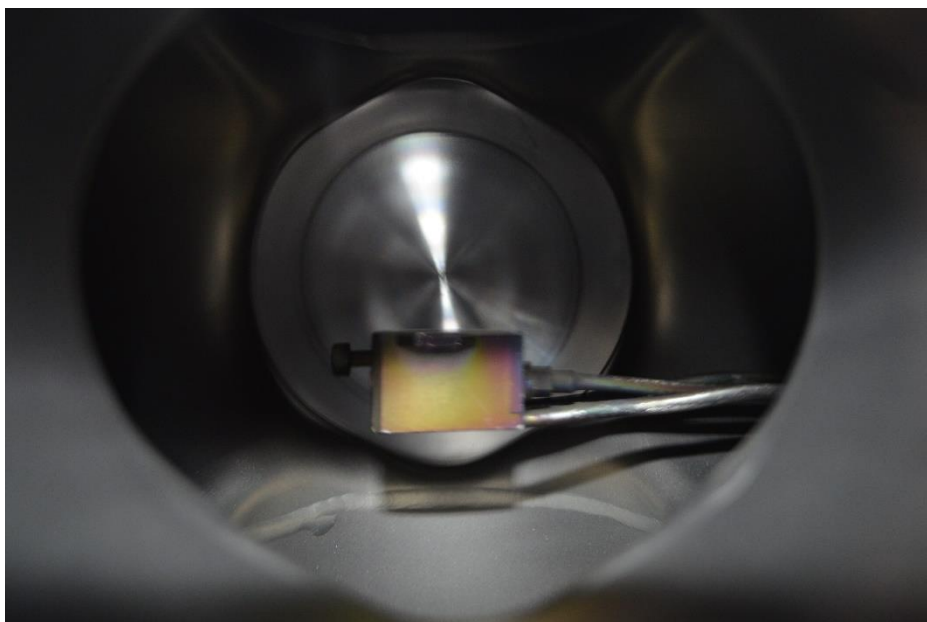
Vrstva se předpokládá tuhá, homogenní a pak je  $C_f$  dáno jen vlastnostmi krystalu a tloušťka vrstvy je pak

$$T_f = \frac{\Delta m}{r_f}, \quad (16)$$

kde vstupuje hustota povlaku.

Výsledkem, který pro nás přístroj zobrazuje je tedy nejen aktuální tloušťka v Angströmech, ale i depoziční rychlost. Jelikož je hustota kovových částí (hlavně tenké pozlacené vrstvy na povrchu křemenného krystalu) závislá na teplotě, je při nedostatečném chlazení (chladí se vnějším vodním oběhem) těžko měřitelná, kolísá a je pro nás tím pádem nepoužitelná. V praxi se ukázalo, že je třeba dochlazovat a často jsme QCM sondu zapínali na

řádově jednotky sekund, odečetli tloušťku a depoziční rychlost 3 vteřiny po ustálení, pak jsme sondu vypnuli a dochlazovali před dalším měřením.



Obr. č. 6 – Hlavice oscilátoru QCM sondy (foceno přes průzor)

## 5.2. Langmuirova sonda

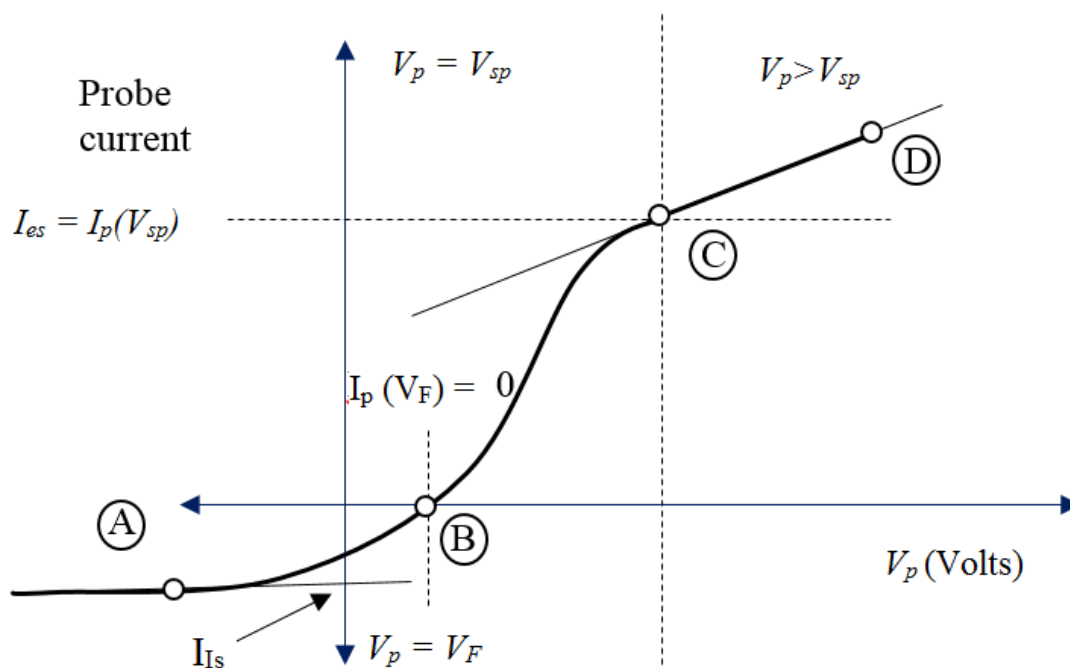
Elektrostatická (Langmuirova) sonda [31] je kovová elektroda, vložená do plazmatu, jejíž potenciál je možné měnit zapojením do elektrického obvodu. V praxi se nejčastěji setkáváme se sondou válcovou, protože je technicky nejsnáze realizovatelná – ve formě wolframového nebo molybdenového drátu o průměru 0,1 – 1 mm. Čím tenčí drát zvolíme, tím méně sonda narušuje plazma – teče však na ní menší proud.



Obr. č 7 – Langmuirova sonda, wolframový drátek vystupující z izolace

Potenciál elektrody je možné měnit jejím zapojením do elektrického obvodu. Na vytvoření uzavřeného obvodu je potřeba mít v plazmatu ještě referenční elektrodu. V případě,

že je alespoň jedna elektroda ve výboji v plazmatu slouží jako referenční elektroda stěna komory - metoda jedné sondy, v případě bezelektrodových výbojů, například mikrovlnných výbojů, slouží jako referenční elektroda druhá sonda vložená do plazmatu poblíž první (v tomto případě se uspořádání nazývá dvojitá sonda). Kolem sondy s potenciálem  $\varphi_p$  umístěné v plazmatu vzniká vrstva prostorového náboje, která je úměrná velikosti napětí sondy a potenciálu plazmatu. Toto pole jeden druh nabitých částic přitahuje, druhý odpuzuje. Výsledkem měření je volt-ampérová charakteristika sondy, která vyjadřuje závislost proudu procházejícího sondou na napětí na ni přivedeného. V praxi nás zajímá srovnání takových charakteristik při modulování výboje ať už reaktivním naprašováním nebo přidáním dalších zdrojů plazmatu. Pomocí Langmuirovy sondy je možné určit teplotu elektronů, koncentraci elektronů, hustotu plazmatu, potenciál plazmatu a plovoucí potenciál.



Obr. č. 8 - Typický tvar V-A charakteristiky doutnavého výboje:  $V_p$  – potenciál sondy;  $V_f$  - plovoucí potenciál;  $V_{sp}$ – potenciál plazmatu;  $I$  – proud na sondu;  $I_{es}$  – hranice oblasti saturačního proudu elektronů;  $I_{is}$  – hranice oblasti saturačního proudu iontů, Převzato z [41]

### 5.3 Optická spektroskopie

Spektroskopické metody obecně patří k nejpoužívanějším diagnostickým metodám monitorování procesů v plazmatu. Podobně jako v biologii se i ve fyzice plazmatu s výhodou uplatňuje neinvazivní charakter detekce, kdy změření spektra neovlivňuje zkoumané plazma. Další výhodou je, že nejrůznější charakteristiky plazmatu se měří často jako časově rozlišená spektra, např. v průběhu pulzního výboje. Vysokorychlostní kameru máme umístěnou mimo vakuovou komoru a světlovodičem přes vakuovou průchodku k ní přivádíme světlo ve viditelné, blízké UV či infračervené oblasti z probíhajícího výboje. Základní rozdělení těchto metod je na absorpční, emisní, dále pak ve viditelné či blízké infračervené oblasti vibrační spektroskopie. V absorpční spektroskopii plazma z vnějšku osvětlujeme a poté z detekce absorpčních pásů či úzkých čar v plazmatu jsme schopni přesně identifikovat atomy, ionty, molekuly, které v daný okamžik vnější světlo zabsorbovaly. Jako neexistují dva stejné otisky prstu, neexistuje ani stejné schéma energetických hladin pro dvě různé substance (atom, molekula). V kapalně či pevně fázi jde často o spektra pásová, v plynné fázi, v plazmatu, jsou energetické hladiny často „nerozmazány“ okolními atomy či ionty, snímá se heterogenita vzorku, a proto spektra jsou složena ze souboru spektrálních čar.

Při našich měřeních bylo používáno optické emisní spektroskopie (OES) kdy detekujeme excitované energetické hladiny atomů či molekul, resp. zářivý přechod excitovaných stavů do základního stavu. Z naměřených intenzit spektrálních čar odvozujeme kinetické procesy probíhající v plazmatu. Můžeme též vypočítat poměr oprášeného prvku, vůči jeho oxidům v různých časových úsecích během depozičního procesu. Neméně důležitým parametrem plazmatu je jeho teplota. S obsazením excitovaných hladin je jako parametr spjata vibrační, resp. rotační teplota. Rotační teplota má navíc velký význam proto, že její hodnota aproximuje teplotu neutrálních částic. Můžeme tedy říct, že OES nám pomáhá v porozumění, jaký typ plazmatu, či jeho modulace zvolit pro vybuzení takových energetických stavů v prášeném prvku, u kterých předpokládáme, že napomáhají tvorbě požadované tenké vrstvy. Další kapitolou v optické spektroskopii jsou metody založené na rozptylu světla, ať už na dynamickém či jiném. Rozptyl světla na částicích různé velikosti a tvaru, jakož i vibrační interakce, kdy část energie světla může se přetransformovat na energii vibrace patřičné částice, molekuly, či naopak část vibrační energie molekuly se ztratí – a my ji detekujeme světlem jako antistokesovský posun v Ramanovské spektroskopii – se s výhodou využívá v diagnostice nejrůznějších produktů reakcí ve fyzice plazmatu.

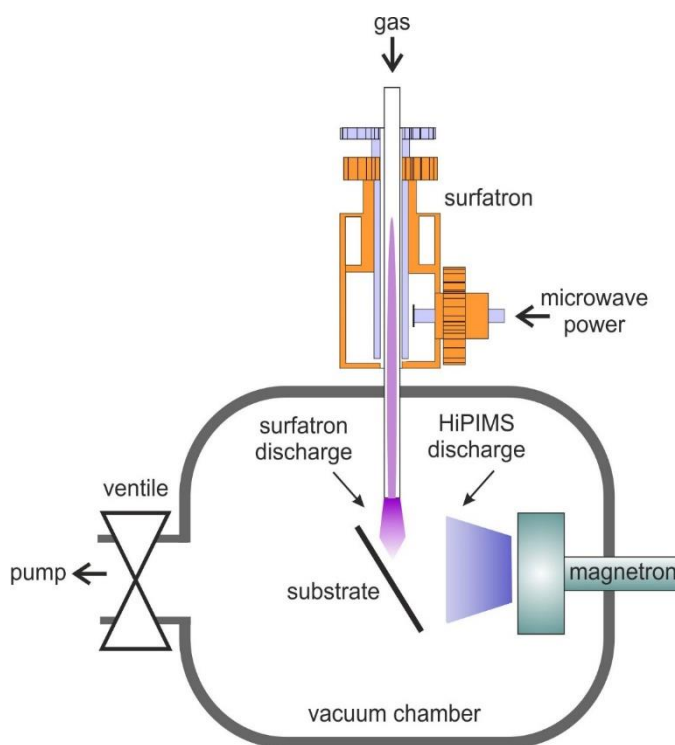
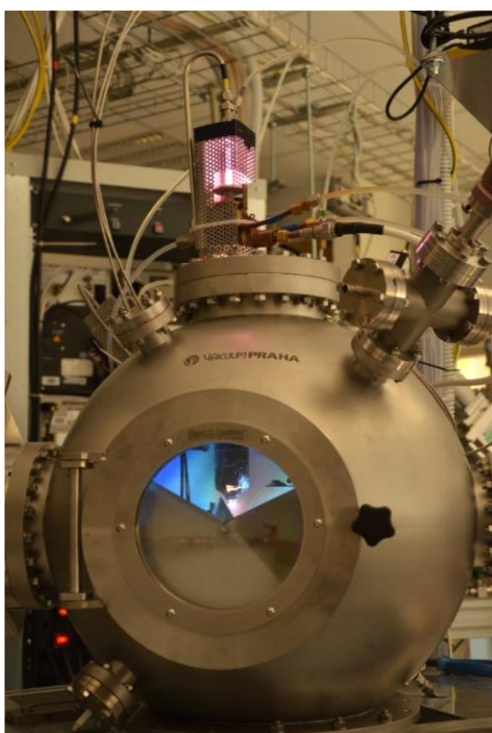
## 6. Cíle práce

- Diagnostika nízkoteplotního výboje plazmatu v argonovém prostředí s přidáním reaktivním kyslíkem pomocí zmíněných metod (QCM, OES, LP) s důrazem na hysterezní efekt při měření depoziční rychlosti
- Modulace výboje zapojením magnetronu v pulsním módu, přidáním surfatronu a změnami prostorového uspořádání v komoře
- Hlavním cílem bylo studovat reaktivní magnetronový výboj, provést jeho optimalizaci pro depozici bio-kompatibilních funkčních TiO<sub>2</sub> vrstev, a soustředit se na potlačení nechtěného hysterezního efektu doprovázeného nežádoucí otravou terče. Za tímto účelem byla vyvinuta hybridní – surfatronem podporovaná R-HiPIMS depozice.
- Modifikace povrchu materiálu (substrátu) nanesením tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> za použití hybridní R-HiPIMS depozice

## 7. Výsledky práce

### 7.1 Experimentální uspořádání

Magnetron se nachází uvnitř vakuového systému. Tento systém se skládá z vakuové komory kulového tvaru, dvou vývěv, vakuového ventilu, tlakových měrek a hmotnostních kontrolérů průtoku. Ke komoře je připojeno dvoustupňové čerpání, které zprostředkovávají dvě vakuové pumpy. Pro sekundární čerpání je zde umístěna turbomolekulární vývěva TC400 od firmy Pfeiffer Vacuum s čerpací rychlostí 670 l/s a pro primární čerpání je zde vývěva typu Scroll XDS35i s čerpací rychlostí 35 m<sup>3</sup>/hod. Mezi vývěvami a vakuovou komorou je umístěn deskový ventil od firmy VAT Valves se světlostí 160 mm, kterým lze ručně upravovat rychlost čerpání systému. Vakuová měrka je připojena k řídicí jednotce na panelu komoru, ze které lze odečítat hodnoty tlaku v systému. Průtok pracovních plynů do komory je řízen díky přítomnosti hmotnostních kontrolérů od firmy MKS Instruments. Tyto kontroléry jsou



Obr. č. 10 – Používaná vakuová komora s probíhajícím R-HiPIMS surfatronovým výbojem, a její scéma převzato z [17]

ovládány analogově prostřednictvím řídicí jednotky, kde lze nastavovat průtoky používaných plynů v jednotkách cm<sup>3</sup>/min.

## 7.2 Reaktivní naprašování v DC

V Laboratoři fyziky plazmatu v Českých Budějovicích bylo naprašováno  $\text{-TiO}_x$  a  $\text{ZiO}_x$  na různé povrchy, ať už kovové (ocel, hliník) nebo křemíkové (převážně sklo). Jak již bylo několikrát zmíněno, hlavním problémem, který jsme pozorovali, byl hysterezní efekt u reaktivního magnetronového naprašování. Ten se projevuje na poklesu depoziční rychlosti.

Různými způsoby ho lze potlačit, jak již bylo zmíněno výše. Na hysterezní křivce se tedy pohybujeme ve směru rostoucího podílu kyslíku. Postupným přidáváním kyslíku (přírůstek  $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) jsme se snažili najít první zlomový bod, kde ještě neklesá depoziční rychlost, terč magnetronu vstupuje do přechodové oblasti a podíl kyslíku a argonu je stále vysoký ( $1-2 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Tento postup byl stejný pro všechna měření, která jsou zahrnuta v této práci. Změna se projeví skokovým nárůstem napětí, kterou zaznamenává napěťová sonda na přívodním kabelu magnetronu a na monitoru osciloskopu ji pak pozorujeme s odezvou kratší než sekunda.

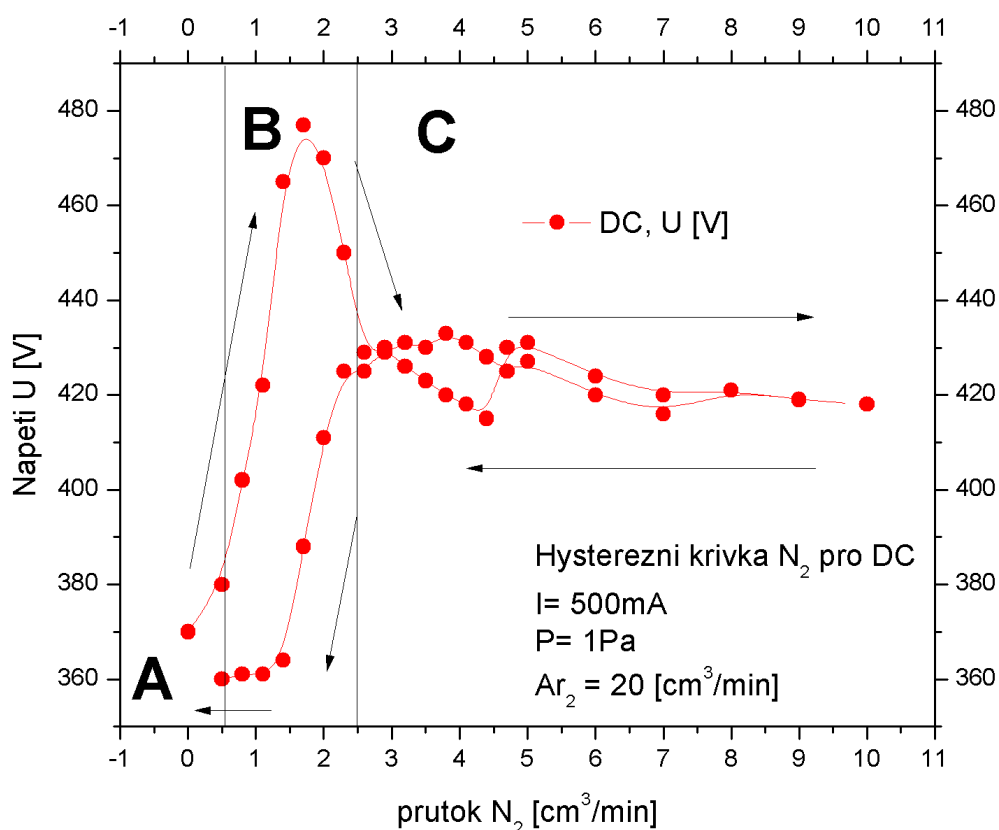
Podmínky měření pro diagnostiku hysterezního efektu ukazuje tabulka č. 1:

**Tab. č. 1**

tlak	1,0 Pa (poté co byla před použitím komora zčerpána na $10^{-5}$ Pa),
proud magnetronem	350 mA, 500 mA
procesní plyn.	argon ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ )
reaktivní plyn	kyslík nebo dusík ( $0;10 \text{ cm}^3/\text{min}$ )

Graf č. 1 (níže) zobrazuje závislost napětí na přidávaném dusíku, kyslíková hysterezní křivka byla použita v teoretické části, obr. 2 kapitola 3.2. Můžeme na něm pozorovat klasickou

hysterezní křivku, a již zde je patrné, že nás pro další měření budou u reaktivního plynu nejvíce zajímat hodnoty do nejvýše 1,5 cm<sup>3</sup>/min. Pak už se terč tráví a přechází do reaktivního módu.



**Graf č. 1** – Hysterezní křivka magnetronového naprašování v DC

Během těchto prvních měření bylo jako reaktivních plynů použito kyslíku a poté i dusíku, kdy u obou byl prokázán velice podobný hysterezní efekt. Stejná měření byla provedena i pro proud 500 mA a pro zirkonový terč. Metoda měření pomocí V/A charakteristiky byla následně shledána jako nedostačující a do komory jsme tudíž implementovali QCM sondu pro měření depoziční rychlosti, měřením tloušťky deponovaného materiálu za čas (Obr. č. 6).

Vytvořili jsme grafy hysterezních křivek a už z prvních měření bylo možno zřetelně rozlišit, tři fáze (stavy terče) – viz graf č. 1:

A) oblast kovového módu – pomalu postupně rostoucí (nízké napětí 390 V, vysoká depoziční rychlost),



- B) oblast strmě rostoucí – stav kdy dochází k prudké otravě terče (prudký nárůst napětí a úměrně klesající depoziční rychlost),
- C) oblast opět pozvolna rostoucí až do úplné otravy terče – stav, kdy již prášíme pouze oxid a depoziční rychlost je velice nízká oproti čistě metalickému módu (napětí v grafu se naopak drží vysoko). Potvrdili jsme, že je možné naprašovat TiO<sub>2</sub> v převážně metalickém módu pokud poměr reaktivního k procesnímu plynu nepřesáhne 1/20.

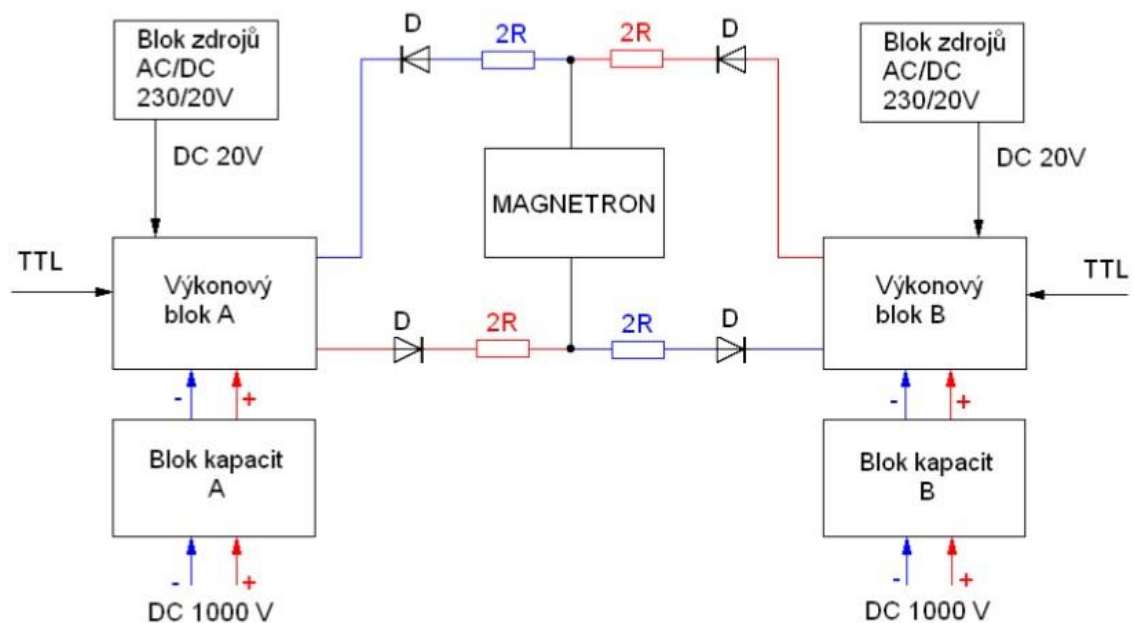
### 7.3 Modulace plazmatu

Nejprve jsme prováděli depozice za stejných parametrů jako u prvních měření, avšak se dvěma podstatnými inovacemi:

- a) magnetron jsme zapojovali v pulsním módu - jak již bylo zmíněno v teoretické části, použití pulsního módu HiPIMS má za následek zúžení hysterezní křivky, a tím možné potlačení hysterezního efektu,
- b) implementovali jsme do komory surfatron jako druhý zdroj plazmatu pro dosažení vysokého stupně ionizace plazmatu. Je známo, že surfatron je schopen vytvářet plazma s vysokou elektronovou hustotou  $10^{14}$ – $10^{16}$  m<sup>-3</sup>. Dosah tohoto plazmatu je omezený. Na fotkách vidíme zřetelný výboj ve vzdálenosti 1-2 cm od ústí křemenné trubičky. V tomto prostoru nebo přímo pod ním je nutné mít diagnostické sondy, které používáme.

### 7.3.1 Experimentální uspořádání komory, HiPIMS

První změnou proti reaktivnímu naprašování v DC bylo použití techniky zapojení magnetronu v pulsním módu. Kvůli vysoké ceně na trhu běžně nabízených pulsních zdrojů, byl pro laboratoř fyziky plazmatu v Českých Budějovicích vyroben HiPIMS zdroj na bázi IGBT transistorů a DC nabíjení, v rámci bakalářské práce kolegy Václava Kučery. Tento dvoukanálový zdroj jsme používali pouze v jednonálovém zapojení na napájení jednoho magnetronu osazeného titanovým terčem o průměru 50 mm. Na obrázku č. 8 je náčrt zapojení HiPIMS zdroje.



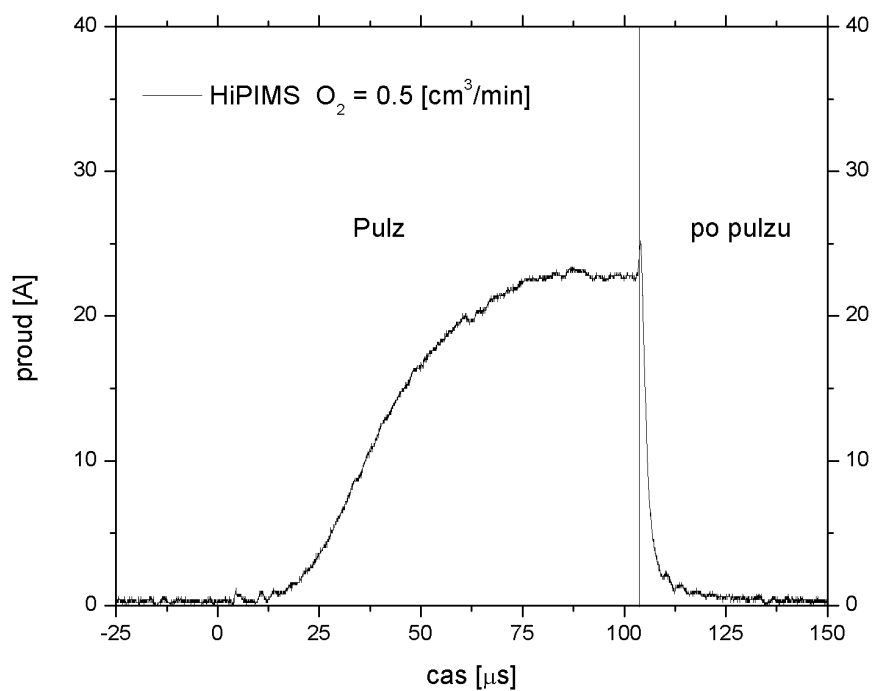
Obr. č. 9 - Zapojení používaného HiPIMS zdroje, převzato z [42]

Provedli jsme měření výbojů v HiPIMS zapojení. Použité parametry nastavení jsou uvedeny v tabulce č. 2. Diagnostikovali jsme tyto výboje pomocí proudové sondy a získali jsme časově rozlišené tvary proudových křivek. Ty jsme dále porovnávali s křivkami zaznamenanými za stejných podmínek, ale s přidáním surfatronem, které budou zveřejněny v následující podkapitole. Na grafu č. 2 vidíme klasický průběh proudu v čase pro HiPIMS výboj. Celý výboj trvá 100  $\mu$ s a během té doby proběhne magnetronem skoro 25 A.

Jelikož byl průtok kyslíku  $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , tj. terč by měl být stále v metalickém módu. Při postupné oxidaci terče dostáváme křivky vyšší a proud na magnetronu během pulzu roste až k 50 A.

**Tab. č 2**

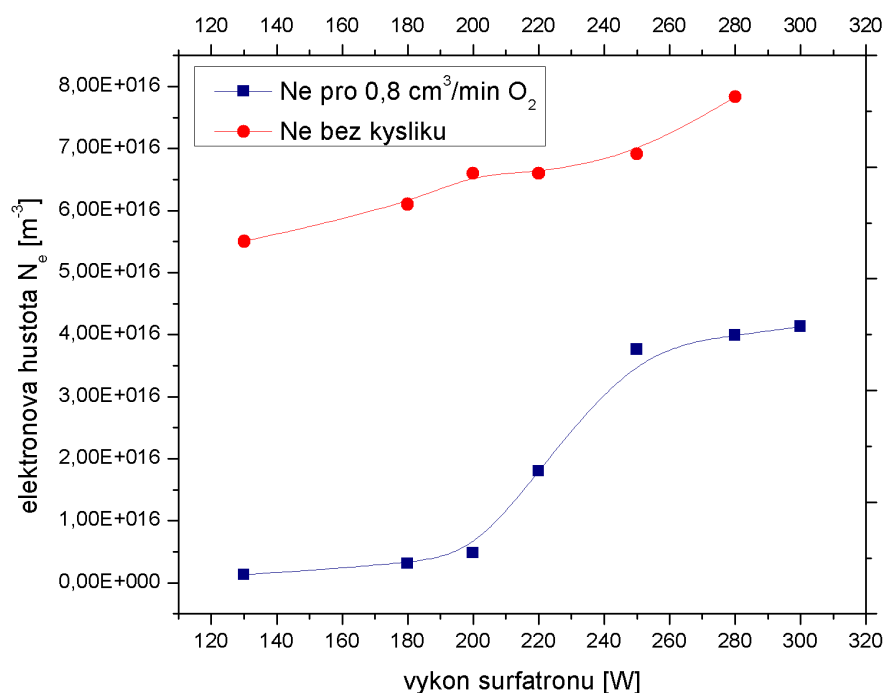
základní perioda pulzu $T_0$	100 Hz
šířka jednoho pulsu	0,1 ms
tlak	$\sim 1 \text{ Pa}$
procesní plyn	Ar $20 \text{ cm}^3/\text{min}$
reaktivní plyn	O <sub>2</sub> $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$



Graf č. 2 – Průběh proudu v čase - HiPIMS

### 7.3.2 Použití surfatronu

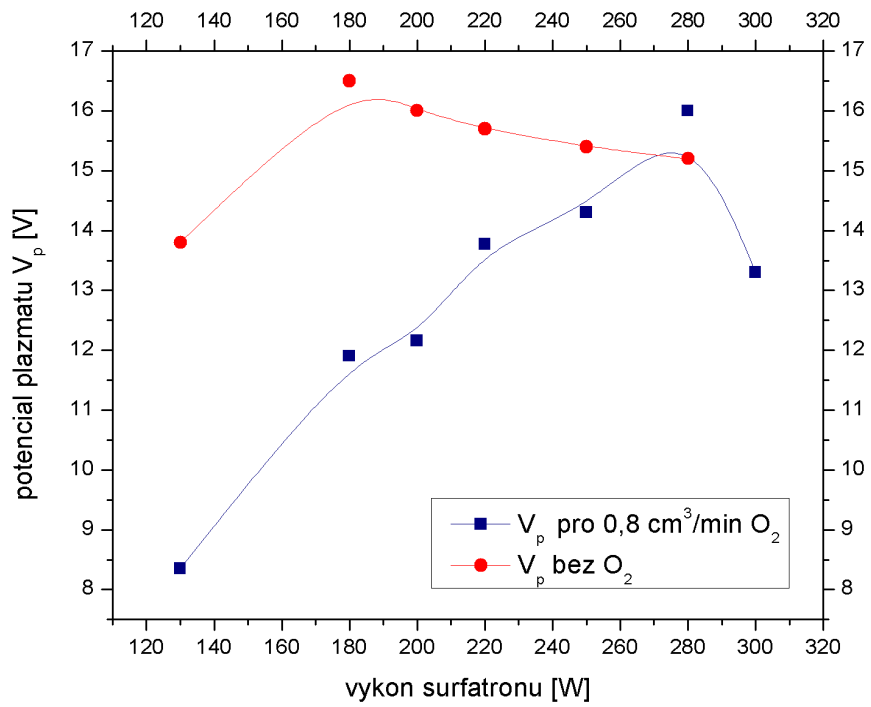
Jak již bylo uvedeno, surfatron je pro nás esenciální prvek. Manipulace s tímto přístrojem je však velice náročná a vyžaduje zkušenost. Tenká křemenná trubice, která prostupuje skrze surfatron a vakuovou přechodku se musí ukotvit v přírubě a pomalu dotáhnout. Pak na ni pomalu nasadit surfatron, přišroubovat ho k přírubě a překrýt ocelovým stíněním mikrovln. Nejtěžší je nakonec nasadit vakuovou přechodku s těsněním na ústí křemenné trubičky vně komory nad surfatronem. Ta už je komponentem systému pro rozvod plynů Swagelock a hadičkou je na ní přiveden plyn od hmotnostního kontroléru.



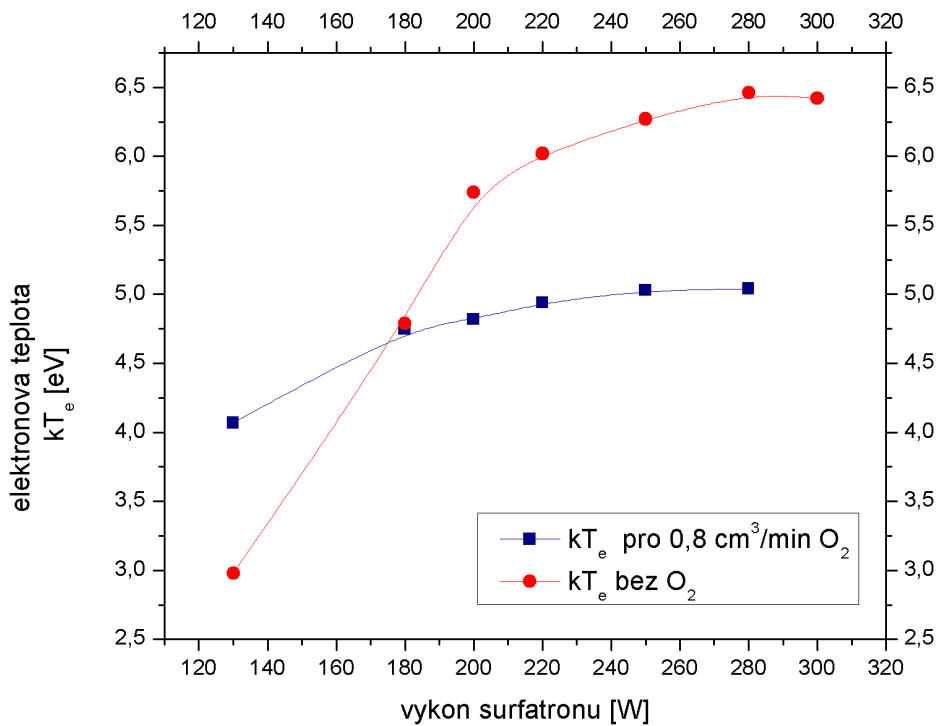
Graf č. 3 – Závislost elektronové hustoty na výkonu surfatronu s kyslíkem a bez něj

Úloha surfatronu je v tomto případě následující: jak bylo popsáno v kapitole 3.3 surfatron slouží jako další zdroj plazmatu. Jeho přínosem je produkce plazmatu s vysokou energií, ve kterém se disociuje molekulární kyslík podle následujících rovnic.





Graf č. 4 – Závislost potenciálu plazmatu na výkonu surfatronu

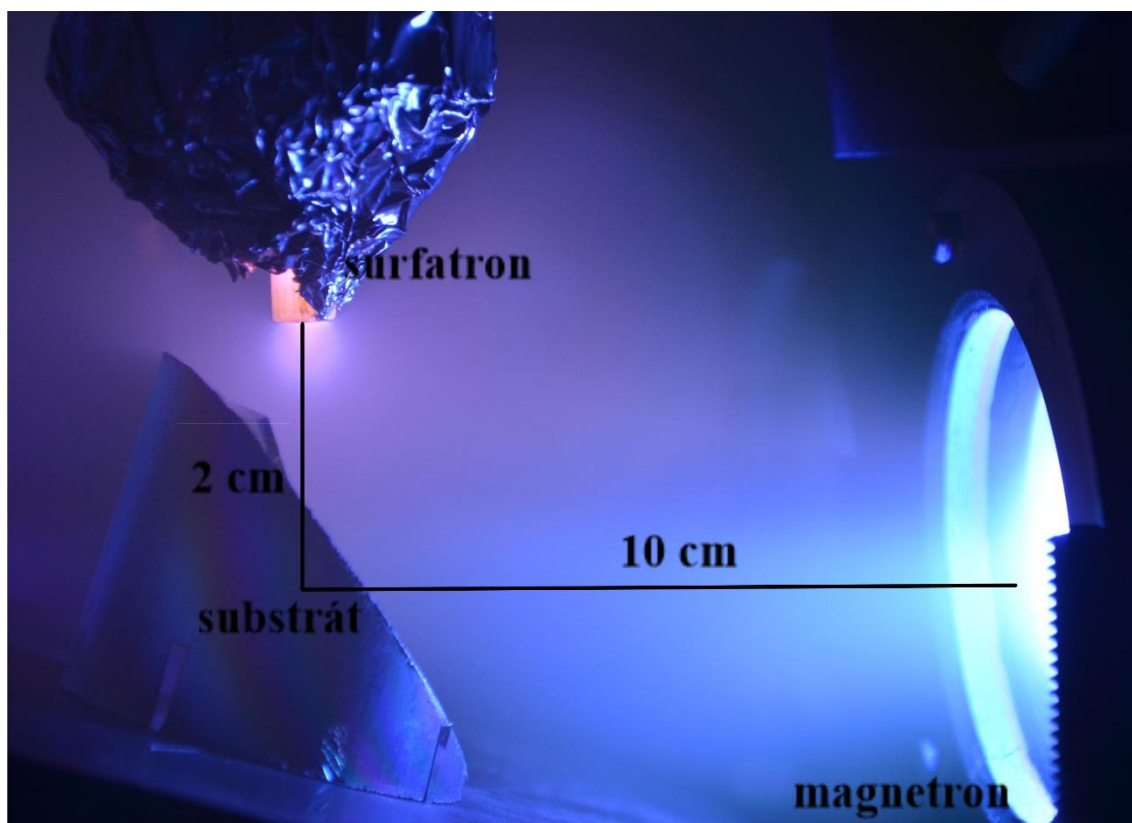


Graf č. 5 – Závislost elektronové teploty na výkonu surfatronu

Tento disociovaný kyslík se snáze ionizuje, tj. potřebuje ke své ionizaci méně energie produkované magnetronem a může snadněji vytvářet  $\text{TiO}_2$  na substrátu. Naším dílčím cílem bylo ověřit působení surfatronu na jím procházející kyslík, jeho vliv na nechtěný hysterezní efekt a konečně a hlavně jeho vliv na růst anatasu na substrátu. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, přínos surfatronu na růst anatasu je pravděpodobně způsoben produkcí plazmatu s vysokým stupněm ionizace, vysokým potenciálem a elektronovou hustotou. Tyto veličiny jsou závislé na výkonu surfatronu a můžeme je pozorovat na grafu č. 3 (elektronová hustota), 4 (potenciál plazmatu) a 5 (elektronová teplota). Pro tato měření jsme použili stejné nastavení HiPIMS parametrů z tabulky č. 2 a přítok kyslíku zvýšili na  $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Z grafu č. 3 vidíme podobné průběhy jak pro kyslík tak bez něj, elektronová hustota roste s přidávaným výkonem surfatronu. Podobné průběhy vykazuje i elektronová teplota na grafu č. 4. Z grafu č. 5 vidíme, že se zvyšováním surfatronového výkonu se zvyšuje rychle potenciál plazmatu pro měření s kyslíkem. Bez kyslíku má křivka podobný tvar, ale je více plochá, zvýšení nastává rychle a klesá pozvolně.

## 7.4 Hybridní, surfatronem podporovaná R- HiPIMS depozice

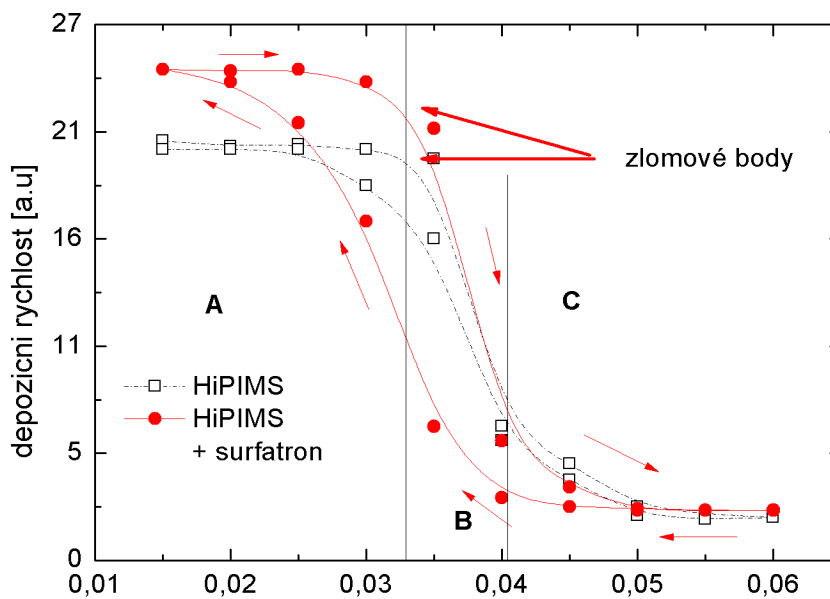
Použití R-HiPIMS depozice bylo podpořeno surfatronem za účelem zlepšení depozičního procesu. Bylo použito jak Ti, tak Zr terče, kyslíku jako reaktivního plynu a opět byly proměřeny závislosti pro různé proudy a různý přítok kyslíku. Z těchto měření byla vybrána ta, kde na substrátu vznikaly kvalitní neamorfní, krystalické vrstvy. Tj. byl napařován přímo oxid  $TiO_x$ , nebo  $ZrO_x$  při vysoké depoziční rychlosti – blízké kovovému módu. V této podkapitole budou prezentovány grafy srovnávající HiPIMS depozici se surfatronem a bez něj. Následující tabulka č. 3 zobrazuje nastavení použitých parametrů depozičního procesu a obr. č 11 ukazuje detailní umístění komponentů uvnitř komory.



Obr. č. 11 – *Experimentální rozmístění komponentů v komoře, převzato a upraveno ze [17]*

**Tab č. 3** - parametry HiPIMS, tučně vyznačené jsou empiricky zjištěné nejvíce vyhovující hodnoty:

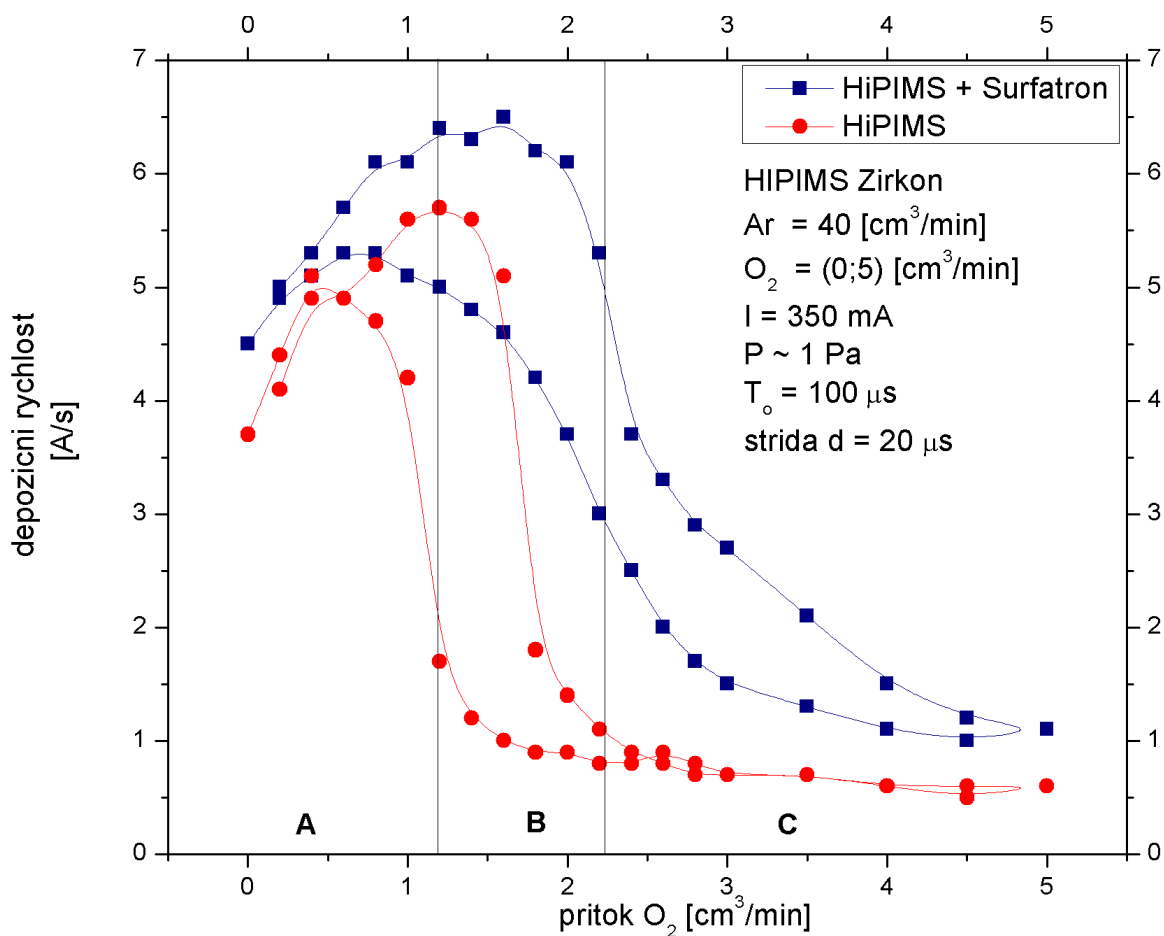
šířka pulzu $f_H$	100 Hz, <b>150 Hz</b>
$T_0$	<b>100 <math>\mu</math>s</b>
$I_m$	150, 300, <b>450</b> , 600 mA
Ti terč	d = 50 mm
parametry plynu	Ar (20 cm <sup>3</sup> /min) + O <sub>2</sub> (0.0 – 1.5 cm <sup>3</sup> /min)
tlak	<b>p = 0.75 Pa</b>



Graf č. 6. – Závislost depoziční rychlosti na průtoku kyslíku, pouze HiPIMS černě, HiPIMS se surfatronem červeně



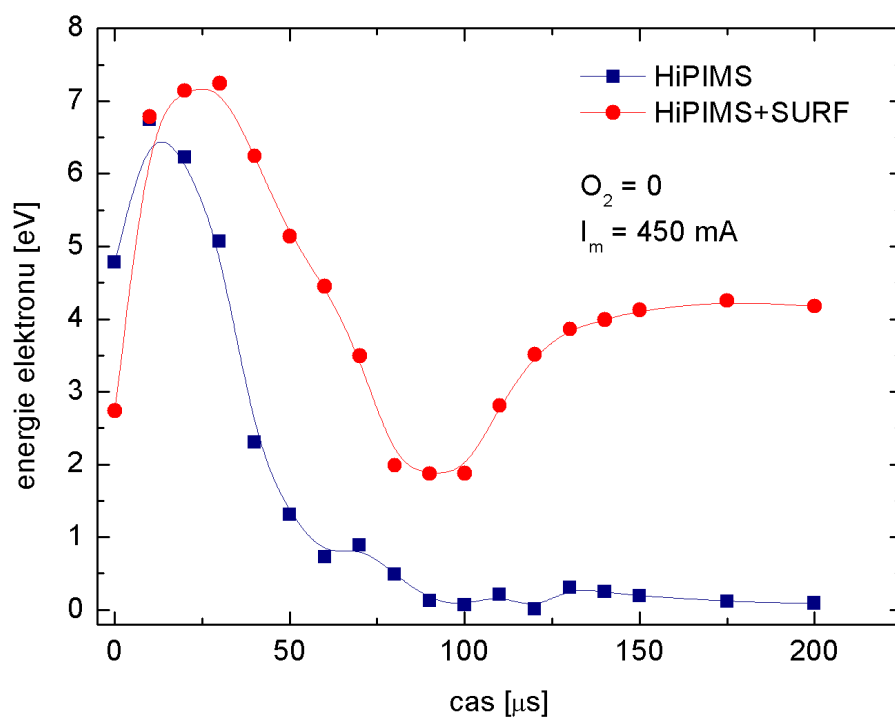
Hysterezní křivka je zde (graf č. 6) zobrazena jako funkce depoziční rychlosti, měřené QCM sondou v poloze substrátu, na přísunu kyslíku. Depoziční rychlost je v grafu vyjádřena pomocí poměrných jednotek (a. u.) a pouze pro srovnání experimentu se surfatronem zapnutým a vypnutým. Můžeme pozorovat průběh poklesu depoziční rychlosti z kovového módu (v grafu označeno opět jako A) přes přechodovou oblast (B) k plně otrávenému stavu – reaktivnímu módu (C). Černými prázdnými čtverci je označen výboj bez použití surfatronu, červenými plnými kruhy pak výboj se zapnutým surfatronem.



Graf č. 7. – Závislost depoziční rychlosti na průtoku kyslíku, pouze HiPIMS červeně, HiPIMS se surfatronem modře

Dále byla měřena depoziční rychlost pro HiPIMS na zirkonovém terči (d = 50mm). Změnou v parametrech bylo snížení poměru reaktivního plynu (kyslíku) na polovinu, (tj na poměr O<sub>2</sub>/Ar = 1/40) a zvětšení střídy výboje na 0,2 ms. Kyslík byl stále připouštěn v rozsahu (0- 10) cm<sup>3</sup>/min skrze zapnutý (modrý graf) nebo vypnutý (červený graf) surfatron a tlak byl

udržován na 1 Pa. Všechny parametry depozičního procesu jsou uvedeny v grafu č. 7. písmena A; B;C opět značí módy na terči. Ověřili jsme, že při použití surfatronu při depozici Ti a Zi je dosaženo vyšší depoziční rychlosti při stejném množství připouštěného kyslíku. Pro srovnání jsme pomocí Langmuirovy sondy měřili i časově rozlišený výboj HiPIMS (proud 450 mA, strida 0,1 ms) a porovnávali ho s výbojem podporovaným surfatronem (280 W). Výsledek

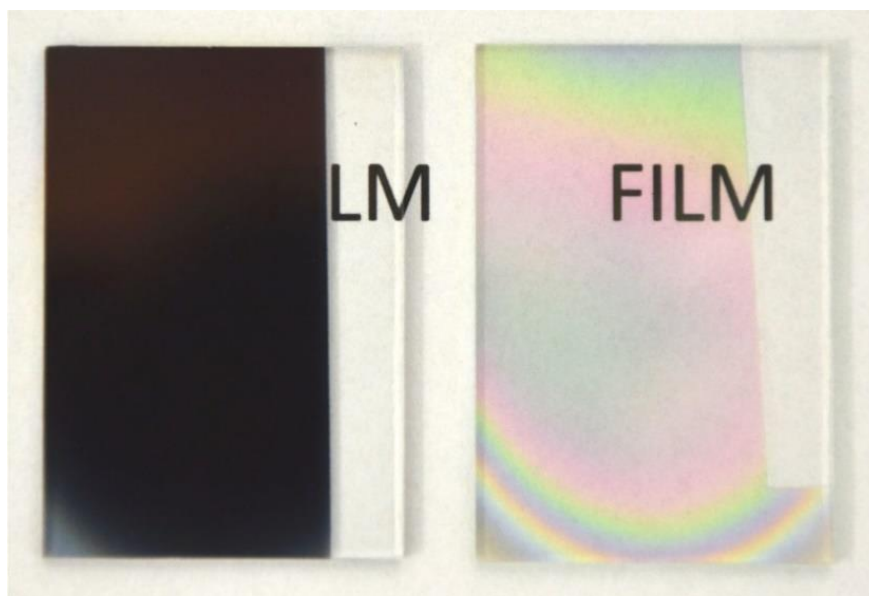


Graf č. 8. – Vývoj energie elektronů v čase pro výboj HiPIMS a HiPIMS podporovaný surfatronem

vidíme na grafu č. 8. Modře je označený graf samostatného HiPIMS výboje, u kterého vidíme, že po proběhnutí pulzu energie elektronů v plazmatu klesá, jak již bylo ukázáno v kapitole 7.3.2. Naopak u červeně označeného grafu, který znázorňuje výboj se surfatronem je vidět nárůst energie po ukončení pulzu (0,1 ms).

## 7.5 Modifikace povrchu nanesením vrstvy TiO<sub>x</sub>

Tento oddíl slouží pouze jako vizuální ukázka vlastností naprášených TiO<sub>x</sub> vrstev z přechodního experimentu. Nejdříve bychom měli připomenout, že srovnávané vrstvy byly naprašovány za stejných laboratorních podmínek za stejného parciálního tlaku reaktivního



Obr. č. 12 – Porovnání výsledných tenkých vrstev, vlevo R-HiPIMS, vpravo R-HiPIMS + surfatron. Převzato z [17]

kyslíku a se stejnou výslednou tloušťkou (přibližně 400 nm). Jediný rozdíl spočívá v užití surfatronu v rámci měření. Podmínky naprašování jsou viditelné v hysterezních křivkách předchozí kapitoly. Fotografie naprášených TiO<sub>x</sub> vrstev jsou srovnány na obrázku č. 12, velikost substrátu je 25 × 35 mm. Na první pohled je zřejmé, že produktem naprašování za využití surfatronu je průhledná vrstva – toto přisuzujeme zvýšenému množství absorbovaného kyslíku. Tato skutečnost byla dále potvrzena měřením absorbance v UV-VIS oblasti. Na vrstvě naprášené pomocí surfatronu jsou viditelné interferenční kroužky. Tyto okraje jsou způsobeny tím, že vrstva není homogenní a odpovídá tvaru surfatronového oblaku plazmatu, jenž vychází z ústí trubice. Transmittance tenké vrstvy připravené za použití hybridní R-HiPIMS depozice za podpory surfatronu byla odhadnuta na 73% (střední hodnota oscilující funkce) v rozsahu od 350 do 850 nm. To je samozřejmě méně než u referenčního vzorku (obyčejné křemíkové sklo) o 15% – 25%. Na druhou stranu, pro srovnání uvádíme i měření pro R-HiPIMS výboj bez surfatronu (obr. 12 vlevo), je pro tento výboj transmittance minimální (pod 5%).

## 8. Závěr

Měřili jsme výboj nízkoteplotního plazmatu za použití různých diagnostických metod a prokázali jsme již známý hysterezní efekt, který se objevuje při reaktivním magnetronovém naprašování. Za účelem potlačení tohoto nechtěného efektu jsme vyvinuli, optimalizovali a otestovali hybridní surfatronem podporovanou R-HiPIMS depozici.

Prokázali jsme, že je možné naprašovat oxidy kovů, specificky  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  za použití méně kyslíku než je při depozici stechiometrického, krystalického  $\text{TiO}_x$  běžné. Při použití naší metody je výrazně potlačena oxidace (otrava) terče, kvůli nízkému poměru dodávaného reaktivního plynu. Při tom depoziční rychlost zůstává vysoká, tj. srovnatelná s odprašováním terče v kovovém módu. Za pomoci Langmuirovy a QCM sondy jsme prokázali, že použitím surfatronu lze dosáhnout vysoké ionizace reaktivního plynu. Kyslík nebo dusík je připouštěn skrze surfatron, a tudíž vstupuje do komory disociovaný, lépe se ionizuje a tím napomáhá růstu oxidů prášeného prvku na substrátu. Surfatron jsme použili v pozici přímo před substrátem, kde byly umístěné také diagnostické sondy.

Vytvořili jsme bio – kompatibilní vrstvu s krystalickou strukturou odpovídající anatasu za použití surfatronu při teplotě výrazně nižší než je běžné při průmyslové výrobě. Proto se domníváme, že právě kombinací R-HiPIMS a surfatronu za podmínek popsanych v této práci se nám podaří odprašovat čistý titan, který se oxiduje ne na terči nýbrž těsně před dopadem na substrát a to i v době mimo pulz na magnetronu. A přitom aktivní kyslík vystupující ze surfatronu nám dává výhodu deponovat přímo anatas bez jinak nutného žihání a problémů s ním spojených.

## Seznam použité literatury

1. Woodhouse, S. C. (1910) : English-Greek Dictionary A Vocabulary Of The Attic Language. 1045 p., George Routledge amp Sons, San Francisco.
2. Kulhánek, P. (2011) : Úvod do teorie plazmatu. 384 p., AGA, Praha.
3. Kracík, J. a J. Tobiáš (1966) : Fyzika plazmatu. 260 p., Academia, Praha.
4. Martišovits, V. (2006) : Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium. 216 p., Univerzita Komenského, Bratislava.
5. Chen, Francis F. (1984) : Úvod do fyziky plazmatu. 328 p., Academia, Praha.
6. Eliezer, Y. a S. Eliezer (1989) : The fourth state of matter: an introduction to the physics of plasma. 363 p., Adam Hilger, Bristol.
7. Kelly, P. J. a Arnell, R. D. (2000) : Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. - Vacuum 56 (3) : 159-172.
8. Hollahan, J. R. a A. T. Bell (1974) : Techniques and applications of plasma chemistry. 403 p., Wiley-Interscience publication, New York.
9. Mattox, D. M. (2010) : Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 792 p., Elsevier, Amsterdam.
10. Holubáč, P., R. Janků a O. Zindulka (2009) : Ekonomické a ekologické efekty PVD technologie. - MM Průmyslové spektrum 9: 56 - 63.
11. Knotek, O., F. Löffler a G. Krämer (1993) : Process and advantage of multicomponent and multilayer PVD coatings. - Surface and Coatings Technology 59, 14 - 20.
12. Gauch, M., H. Ehlers a D. Ristau (2014) : Mixing of PTFE and Oxides by Sputtering Techniques: A Comparison of Different Approaches. - Procedia Technology 15 : 540 – 548.
13. Bräuer, G. (2014) : Magnetron Sputtering. - pp 57 - 73 in : S. Hashmi (ed. in chief) : Comprehensive Materials Processing - Volume 4 Films and Coatings: Technology and Recent Developments, Elsevier, Amsterdam.
14. Bräuer, G., B. Szyszka, M. Vergöhl a R. Bandorf (2010) : Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. - Vacuum 84 (12) : 1354-1359.

15. Musil, J., J. Vlcek a P. Baroch (2006) : Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing. - pp. 67–110 in : Yves Pauleau (ed.) : Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques., Elsevier.
16. Audronis, M., Bellindo-Gonzalez, V. a Daniel, B. (2010) : Control of reactive high power impulse magnetron sputtering processes. - Surface and Coatings Technology 204 (14) : 2159-2164.
17. Stranak, V., J. Kratochvil, J. Olejnicek, P. Ksirova, P. Sezemsky, M. Cada a Z. Hubicka (2017) : Enhanced oxidation of TiO<sub>2</sub> films prepared by high power impulse magnetron sputtering running in metallic mode. - Journal of Applied Physics 121 (17) : 171914-171914- 9.
18. Stranak, V., Z. Hubicka, M. Cada, S. Drache, M. Tichy a R. Hippler (2014) : Investigation of ionized metal flux in enhanced high power impulse magnetron sputtering discharges. - Journal of Applied Physics 115 : 153301.
19. Bavadi, R. a Sh. Valedbagi (2012) : Physical properties of titanium nitride thin film prepared by DC magnetron sputtering. - Materials Physics and Mechanics 15 (2) : 167-172.
20. Safi, I. (2000) : Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. - Surface and Coatings Technology 127 (2 -3) : 203-218.
21. Blažek, J. (2013) : Pulzní reaktivní magnetronové naprašování tenkých vrstev obsahujících měď a stanovení jejich fyzikálních a mechanických vlastností. 148 p., Disertační práce (Ph. D.). Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd. Školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.
22. Sarakinos, K., J. Alami, a S. Konstantinidis (2000) : High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. - Surface and Coatings Technology 204 (11) : 1661-1684.
23. Stranak, V., A.-P. Herrendorf, S. Drache, M. Cada, Z. Hubicka, M. Tichy a R. Hippler (2012) : Highly ionized physical vapor deposition plasma source working at very low pressure: A review on scientific and engineering state of the art. - Applied Physics Letters 100 (14) : 141604.
24. Stranak, V., A.-P. Herrendorf, H. Wulff, S. Drache, M. Cada, Z. Hubicka, M. Tichy a R. Hippler (2013) : Deposition of rutile (TiO<sub>2</sub>) with preferred orientation by assisted high

- power impulse magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. - *Surface and Coatings Technology* 222 (14) : 112-117.
25. Houser, F. (2007) : Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí 2,45 GHz. 72 p., Diplomová práce. České Budějovice : Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Pedagogická fakulta. Školitel: RNDr Vítězslav Straňák PhD.
26. Fujishima, A. (2009) : *Foundamentals and Applications of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis*. Euronanoforum, Praha.
27. Cui, H., J. Jiang, W. Gu, C. Sun, D. Wu, T. Yang and G. Yang (2010) : Photocatalytic Inactivation Efficiency of Anatase Nano-TiO<sub>2</sub> Sol on the H9N2 Avian Influenza Virus. - *Photochemistry and Photobiology* 86 (5) : 1135–1139.
28. Kondrakov, A. O., A. N. Ignateva, V. V. Lunin, F. H. Frimmel, S. Bräse a H. Horn (2016) : Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: An isotope labeling study. - *Applied Catalysis B: Environmental* 182 : 424-430.
29. Kolektiv autorů (1981) : *Malá encyklopédia chémie*. 816 p., n. p. Obzor, Bratislava.
30. King, W. H. (1964) : Piezoelectric Sorption Detector. - *Analytical Chemistry* 36: 1735–1739.
31. Straňák, V., P. Adámek, J. Blažek, M. Tichý a P. Špatenka (2006) : Probe Diagnostics of Microwave Plasma at Frequency 2.45 GHz in CW and Pulse Regime. - *Contributions to Plasma Physics* 46 (5-6) : 439 - 444.
32. Kutasi, K., V. Guerra, a P. A. Sa (2011) : Active species downstream of an Ar–O<sub>2</sub> surface-wave microwave discharge for biomedicine, surface treatment and nanostructuring. - *Plasma Sources Science and Technology* 20 : 035006.
33. Konstantinidis, S. a R. Snyders (2011) : Reactive ionized physical vapor deposition of thin films. - *The European Physical Journal Applied Physics* 56 (2) : 24002.
34. Panda, S. a D. J. Economou (2000) : Effect of metastable oxygen molecules in high density power-modulated oxygen discharges. - *Journal of Applied Physics* 87 (12) : 8323.
35. Anders, A. (2010) : A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. - *Thin Solid Films* 518 (15) : 4087-4090.

36. Thornton, J. A. (1974) : Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings . - Journal of Vacuum Science and Technology 11 (4) : 666.
37. Martin, N., Ch. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino a R. Mercier (1997) : Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. - Thin Solid Films 300 (1-2) : 113-121.
38. Britun, N., T. Minea, S. Konstantinidis a R. Snyders (2014) : Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review. - Journal of Physics D: Applied Physic 47 (22) : 224001.
39. Sezemský, P. (2016) : Optimalization of TiO<sub>2</sub> deposition process. Prezentace PowerPoint, snímek 7.
40. Wikipedia (2018) : [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>.
41. Chaudhary K., S. Z. H. Rizvi aj. Ali (2016) : Laser-Induced Plasma and its Applications. - Plasma Science and Technology Tetsu Mieno, IntechOpen. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/plasma-science-and-technology-progress-in-physical-states-and-chemical-reactions/laser-induced-plasma-and-its-applications>.
42. Kučera, V. (2015) : Pulzní zdroj s vysokým výkonem v pulzu pracující v rozsahu nízkých frekvencí pro buzení plazmatu. 55 p., Bakalářská práce, České Budějovice: Faculty of Science, University of South Bohemia. Školitel: Mgr. Zdeněk Hubička, Ph.D.