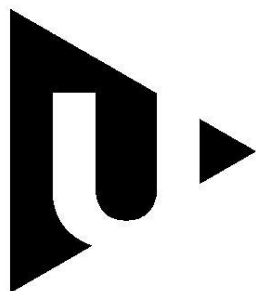


ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD

KATEDRA FYZIKY



ZÁPADOČESKÁ
UNIVERZITA
V PLZNI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Diagnostika vysokovýkonových pulzních
magnetronových výbojů pro depozici vrstev**

Plzeň 2012

Veronika Šimová

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu na konci této práce.

V Plzni, dne 31. května 2012

.....

Veronika Šímová

Poděkování

Při této příležitosti bych chtěla poděkovat mé vedoucí bakalářské práce Mgr. Andree Dagmar Pajdarové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost. V neposlední řadě děkuji také své rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

OBSAH

1	ÚVOD	4
2	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY A PŘEHLED LITERATURY	5
2.1	Metody magnetronového naprašování	5
2.1.1	Magnetronové naprašování	5
2.1.2	Reaktivní magnetronové naprašování.....	7
2.1.3	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování	8
2.1.4	Výsledky výzkumu	9
2.2	Optická emisní spektroskopie	13
2.2.1	Atomová emisní spektra.....	13
2.2.1.1	Série spektrálních čar	13
2.2.1.2	Značení stavů elektronů. Prostorové kvantování.....	14
2.2.1.3	Víceelektronové atomy	15
2.2.2	Výběrová pravidla.....	17
2.2.3	Molekulová emisní spektra	18
2.2.3.1	Vibrační spektra.....	19
2.2.3.2	Rotační spektra	20
2.2.3.3	Vibračně rotační spektra	21
2.2.3.4	Elektronová spektra	22
2.2.4	Optická aktinometrie.....	22
2.3	Přístrojové vybavení optické emisní spektroskopie	23
2.3.1	Optické přístroje	23
2.3.2	Difrakce a optické mřížky	24
2.3.3	Monochromátor	26
2.3.4	Detektory	27
2.3.4.1	Fotonásobič	28
2.3.4.2	CCD detektor.....	29
2.3.5	Skutečné a naměřené spektrum	29
3	CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	32
4	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	33
4.1	Depoziční systém	33
4.2	Systém optické emisní spektroskopie.....	35

5	VÝSLEDKY A DISKUSE	38
5.1	Voltampérové charakteristiky	38
5.2	Závislost spektra na středním výkonu v periodě.....	40
5.3	Závislost koncentrace zářivých stavů na středním výkonu v periodě.....	43
6	ZÁVĚR	48
7	POUŽITÁ LITERATURA	49

1 ÚVOD

Materiály byly vždy v historii lidstva velice důležité. Tím, jak člověk postupně jednotlivé materiály poznával, naučil se je zpracovávat a přizpůsobovat svým nárokům a potřebám. V současné době jsou na materiály a způsoby jejich zpracování kladeny mnohem vyšší nároky, než tomu bylo v minulosti, a to ať už z hlediska ekonomického, kdy nás zajímá především efektivita výrobního procesu a životnost daného materiálu, tak také z hlediska ekologického. Technický pokrok vyžaduje materiály se specifickými vlastnostmi, kterých nelze pomocí běžných technologií dosáhnout. To je důvodem, proč plazmové technologie v současnosti nabývají stále většího významu.

Mezi největší výhody plazmových technologií patří to, že nám umožňují vytvářet povrchové vrstvy atom po atomu a výrazně tak ovlivnit jejich vlastnosti a upravit je dle našich požadavků. Požadovanými vlastnostmi mohou být například vlastnosti optické. Lze tak vytvářet reflexní či naopak antireflexní povlaky. Vytvořením několika vrstev je možné vyrobit interferenční filtry, které se skládají z desítek nebo dokonce stovek vrstev s různými indexy lomu. Můžeme také výrazně modifikovat mechanické vlastnosti materiálů, a to nanesením velice tvrdých, vysoce adhezních či otěruvzdorných vrstev. Vytvořením povlaků odolných vůči korozi a agresivnímu prostředí lze výrazně zlepšit chemické vlastnosti. Další oblastí, kde tenké vrstvy nacházejí uplatnění, a to z důvodu úpravy elektrických vlastností, je výroba polovodičových a mikroelektronických součástek. Speciální magnetické vrstvy jsou nezbytné pro výrobu datových médií, jako jsou například pevné paměťové disky.

Kromě napařování či napařování tenkých vrstev nacházejí plazmové technologie uplatnění v mnoha dalších procesech. Lze je použít pro plazmové svařování, řezání, vrtání, leptání či čištění.

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY A PŘEHLED LITERATURY

2.1 Metody magnetronového naprašování

2.1.1 Magnetronové naprašování

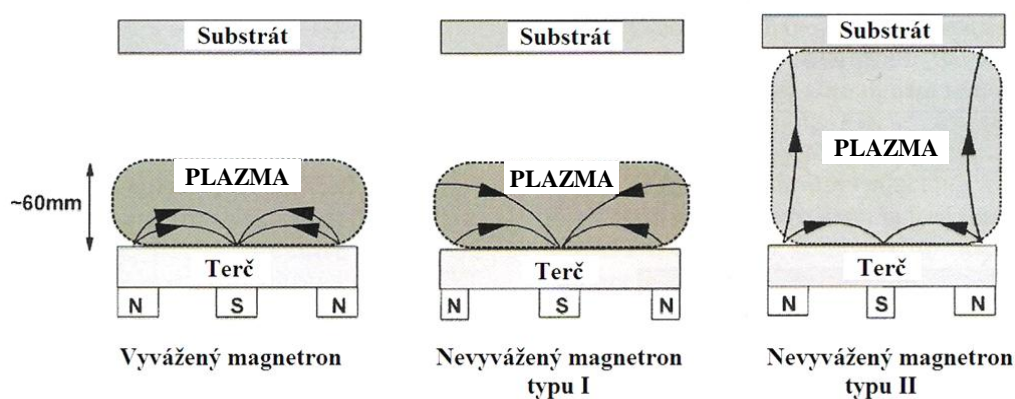
Magnetrony využívají toho, že magnetické pole uspořádané rovnoběžně s povrchem terče a kolmo k elektrickému poli může zachytit sekundární elektrony emitované z katody. Díky přítomnosti magnetického pole se elektrony pohybují po šroubovici, což znamená, že jejich dráha, a tedy i doba setrvání v oblasti u terče, se výrazně prodlouží. Dochází tak ke zvýšení pravděpodobnosti výskytu ionizačních srážek elektronů s atomy pracovního plynu. Vyšší intenzita ionizace způsobuje zvýšení hustoty plazmatu v okolí terče, což vede ke zvýšení bombardování terče, a tím i k růstu depoziční rychlosti [1]. Dalším důsledkem zvýšení stupně ionizace je to, že výboje lze udržet při menších pracovních napětích (od -200 V) a tlacích (od 0,25 Pa) [2].

V magnetronu jsou magnety uspořádány tak, že jeden pól je umístěn v místě centrální osy terče a druhý pól je vytvořen prstencem magnetů okolo vnějšího okraje terče. Dále rozlišujeme dva druhy magnetronů. V konvenčním (vyváženém) magnetronu je plazma soustředěno do okolí terče, jelikož siločáry magnetického pole jsou v prostoru nad terčem uzavřené. Oblast hustého plazmatu se obvykle rozprostírá do 60 mm od povrchu terče [1]. Jestliže se substrát nachází v této oblasti, jsou povlaky, které se na něm vytváří, vystaveny bombardování ionty. To může výrazně ovlivnit strukturu a vlastnosti vznikajícího povlaku. Substráty umístěné mimo tuto oblast se budou nacházet v plazmatu s nízkou hustotou. Následkem toho je tok iontů na substrát příliš nízký (obvykle méně než $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) na to, aby mohl mít vliv na strukturu vznikajícího povlaku [1]. Energie bombardování iontů může být zvýšena přivedením záporného předpětí na substrát. Pokud je však toto předpětí příliš velké, může se stát příčinou vzniku defektů a vnitřních pnutí ve vznikajícím povlaku. Touto metodou je tedy obtížné naprašovat povlaky s vysokou hustotou na rozměrné nebo složité komponenty [1].

K naprašování povlaků bez výskytu nadměrných vnitřních pnutí, kde je třeba vysoká proudová hustota na substrát (více než $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) a relativně nízká energie dopadajících iontů (méně než 100 eV) [1], se preferuje použití nevyváženého magnetronu. Zde není magnetické pole symetrické, vnější pole je silnější oproti centrálnímu. V tomto případě jsou pouze některé siločáry uzavřené mezi centrálním a vnějším pólem. Zbytek siločar směřuje

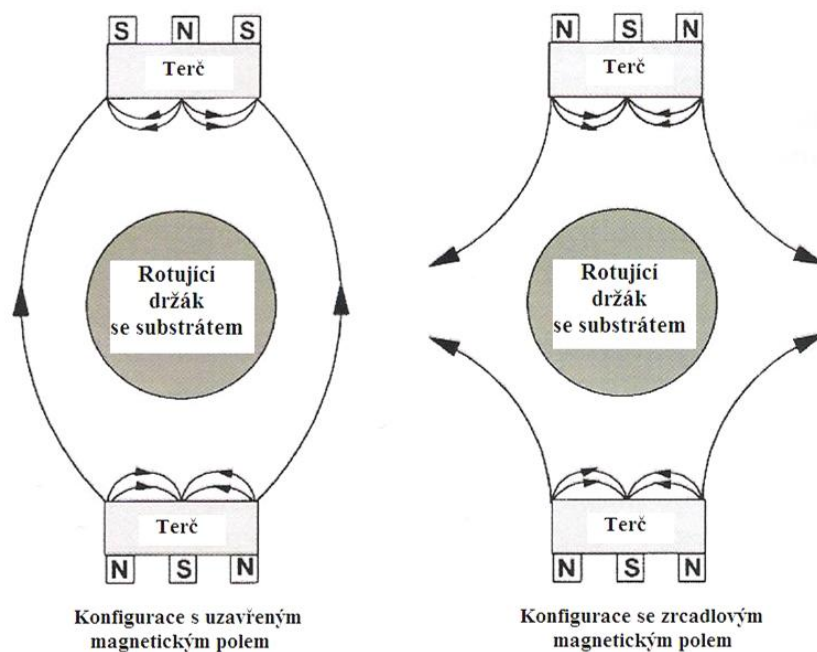
k substrátu. Oblast plazmatu není tedy omezena pouze na prostor v blízkosti terče, ale zasahuje až k substrátu. Některé sekundární elektrony mohou uniknout z oblasti výboje a následovat siločáry, ale díky magnetickému poli nedochází k jejich úniku ke stěnám komory. Před substrátem je tedy vyšší koncentrace elektronů, dochází zde k dodatečné ionizaci, a tím i ke zvýšení toku iontů na substrát. Použitím nevyváženého magnetronu lze dosáhnout proudové hustoty iontů až o řád větší než v případě konvenčního magnetronu.

Výše popsaný magnetron je nevyvážený magnetron typu II. Typ I je opačný případ, kdy je zesíleno centrální pole vůči vnějšímu. Siločáry, které se neuzavírají nad terčem, směřují ke stěnám komory. Z toho důvodu je hustota plazmatu v okolí substrátu nízká a toto uspořádání se v praxi obvykle nepoužívá kvůli nízkému iontovému toku na substrát. Uspořádání vyváženého a nevyváženého magnetronu jsou zobrazena na obr. 1.



Obr. 1: Vyvážený a nevyvážený magnetron. Převzato a upraveno z [1].

K dalšímu vylepšení přispěly složené magnetronové systémy, kde se ve vakuové komoře nachází dva a více magnetronů. Jednotlivé magnetrony mohou mít navzájem stejnou (zrcadlové magnetické pole) či opačnou (uzavřené magnetické pole) polaritu. Uspořádání duálních magnetronů je znázorněno na obr. 2. Duální magnetron s uzavřeným magnetickým polem se vyznačuje nízkými ztrátami na stěnách komory a vysokým iontovým tokem na substrát. Ten se totiž nachází v oblasti plazmatu s vysokou hustotou, protože siločáry pole se mezi magnetrony spojují.



Obr. 2: Uspořádání duálních magnetronů. Převzato a upraveno z [1].

2. 1. 2 Reaktivní magnetronové naprašování

Proces reaktivního magnetronového naprašování výrazně přispěl ke změnám ve výrobě izolačních povlaků, především oxidů, např. Al_2O_3 . Kromě oxidů lze vyrábět další sloučeniny - nitridy, karbidy, fluoridy. Podmínkou je přítomnost reaktivního plynu v komoře. Oxidové povlaky lze vyrábět reaktivním magnetronovým rozprašováním kovového terče za přítomnosti kyslíku. Přítomný plyn reaguje nejen s rozprašenými atomy, ale také s terčem. V průběhu depozičního procesu se na terči vytváří oblasti pokryté vrstvou oxidu, které způsobí pokles depoziční rychlosti. Reakce plynu s povrchem terče se nazývá otravování terče.

Kromě snížení depoziční rychlosti způsobuje otrávení terče další problémy. Jelikož se na terči vytváří dielektrická vrstva, nemohou být ionty, které na ni dopadají, neutralizovány. Na povrchu nevodivé vrstvy se tak hromadí kladný náboj. Dochází také k akumulaci elektronů v terči, které jsou tímto kladným nábojem přitahovány. Vytváří se zde tak kondenzátor, který se nabíjí a při určité hustotě náboje dojde k průrazu dielektrické vrstvy a ke vzniku mikrooblouků. Při tomto jevu dochází k prudkému nárůstu výbojového proudu a k lokálnímu zahřátí terče. Následkem toho může být z terče uvolněn shluk atomů. Uvolněné částice mohou poté způsobit defekty v rostoucím povlaku [1].

S procesem reaktivního naprašování jsou spojeny další problémy. Jedná se o hysterezní efekt a efekt mizení anody. Anoda je tvořena stěnou depoziční komory nebo může být samostatnou elektrodou. Jelikož se však při reaktivním naprašování povrch komory

pokrývá nevodivou vrstvou, dochází k tzv. mizení anody a nemohou být odváděny elektrony z plazmatu. Vznikají nehomogenity plazmatu, což může vést k nestabilitě procesu, nerovnoměrné depoziční rychlosti a vadám v rostoucí vrstvě [3].

2. 1. 3 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

Pulzní magnetronové naprašování dokázalo vyřešit mnoho problémů, se kterými se potýkalo reaktivní naprašování. Při pulzním naprašování dochází k periodickému vybíjení náboje akumulovaného na otrávených oblastech terče tak, aby nedošlo k průrazu a vzniku mikrooblouků. Napětí na terči má pulzní průběh, periodicky se mění mezi zápornou a nezápornou hodnotou.

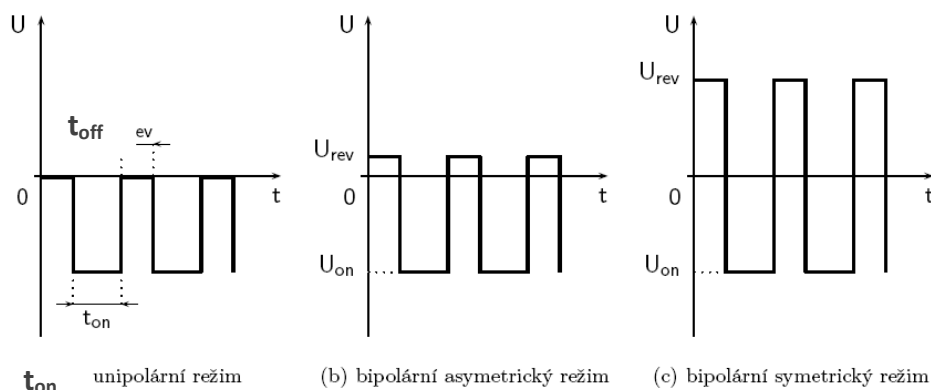
Jelikož pulzní magnetronové naprašování redukuje výskyt mikrooblouků, snižuje se také množství defektů v rostoucím povlaku. Lze tedy vytvářet kvalitní a čisté vrstvy. Dále může vést použití pulzního režimu také k podstatnému zvýšení rychlosti depozice. Pulzy totiž umožňují vytvořit na krátký čas vysoké výkony. Bylo zjištěno, že hustota plazmatu před magnetronem roste s výkonem zdroje [4]. Dlouhodobé použití vysokých výkonů by však vedlo k přehřívání, a mohlo by dojít k tavení terče. Vytvoření hustého plazmatu znamená zvýšení iontového toku na substrát, proto je možné dosáhnout vyšší rychlosti depozice.

Jako vysokovýkonový se tento proces označuje proto, že během pulzu je na terč dodávána mnohem vyšší hustota výkonu než při klasickém naprašování (několik $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ oproti jednotkám $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) [5]. Díky pulznímu režimu je však průměrná výkonová hustota nízká (jednotky $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$), a nedochází tak k přehřívání terče.

Doba pulzu bývá pevná a pohybuje se v rozmezí 5 až 5000 μs [5]. Průběhy pulzů jsou zobrazeny na obr. 3. V době t_{on} je na terč přivedeno záporné napětí a probíhá jeho rozprašování. Zároveň se otrávené oblasti terče nabíjí, proto musí být tento časový interval nastaven tak, aby nedošlo k nabití na hodnotu průrazného napětí a vzniku mikrooblouku. Po přepnutí napětí nedochází po dobu t_{off} k rozprašování terče. Nahromaděný náboj na terči je pomocí plazmatu odveden.

Během časového intervalu t_{off} může být na terč přiváděno nulové nebo kladné napětí. Podle toho také rozlišujeme režimy pulzního magnetronového naprašování. V případě nulového napětí se jedná o unipolární režim, bipolární režim využívá napětí kladného. Bipolární režim může být dále symetrický, kdy jsou hodnoty záporného a kladného napětí stejné, nebo asymetrický. Bipolární asymetrický režim je efektivnější z hlediska odvedení náboje [3]. Jelikož elektrony mají v plazmatu vyšší pohyblivost než ionty, stačí na terč

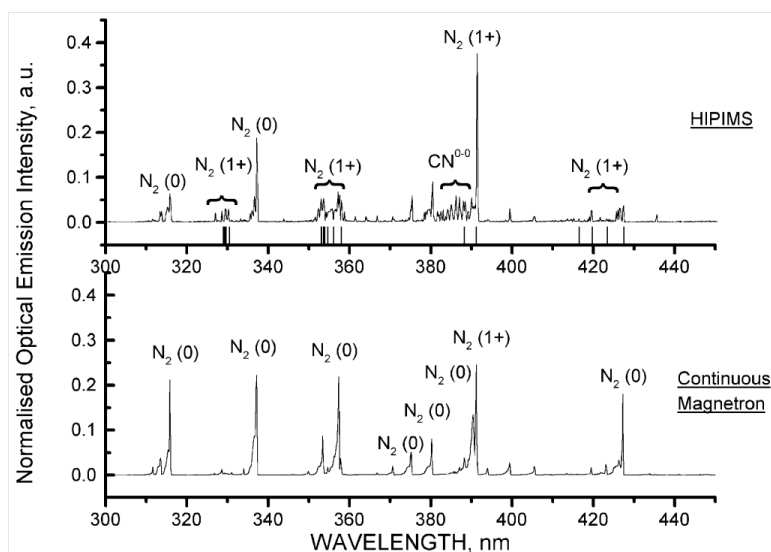
přivádět kladné napětí o velikosti 10 – 20 % hodnoty záporného pracovního napětí [1]. Z toho důvodu je bipolární asymetrický režim využíván častěji.



Obr. 3: Režimy pulzního naprašování. Převzato a upraveno z [3].

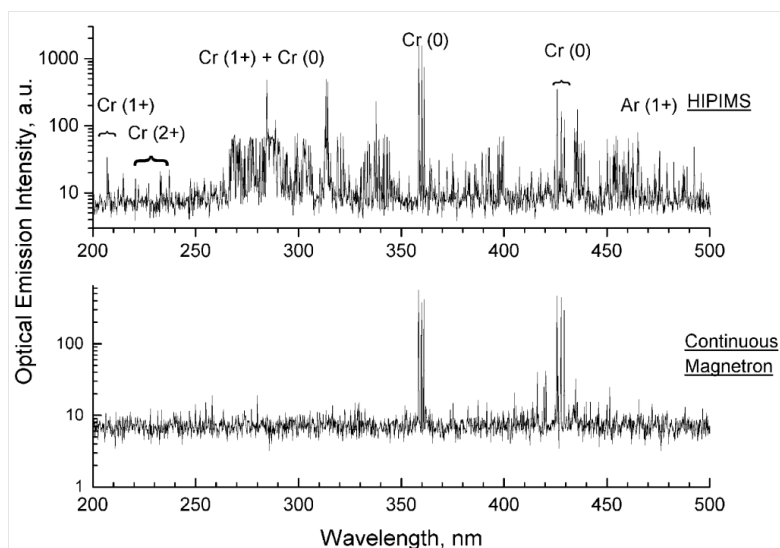
2. 1. 4 Výsledky výzkumu

Studie [6] se zabývala srovnáním konvenčních a vysokovýkonových pulzních magnetronových výbojů (tzv. HiPIMS – z angl. High-Power Impulse Magnetron Sputtering). Ve srovnání s konvenčními magnetronovými výboji, je v HiPIMS výbojích stupeň excitace a ionizace reaktivního plynu výrazně vyšší. Pro experiment byl vybrán uhlíkový terč, a to kvůli jeho nízkému rozprašovacímu výtěžku. Z toho důvodu lze předpokládat, že nedochází k překrytí emisních čar s čarami reaktivního plynu (N_2). Na obr. 4 jsou získaná spektra uhlíku v atmosféře N_2 pro HiPIMS a konvenční magnetronové výboje. V případě HiPIMS je intenzita ionizovaného atomu dusíku N_2^+ (391,4 nm) přibližně dvakrát vyšší než intenzita neutrálního N_2 (337,1 nm), zatímco s použitím konvenčního magnetronu dosahují tyto intenzity srovnatelných hodnot. Dalším zajímavým jevem, který byl také při experimentu pozorován, byla detekce emisních čar molekul CN při pulzním výboji.



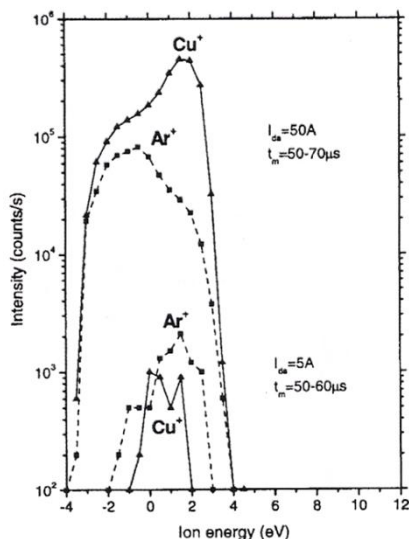
Obr. 4: Optická emisní spektra uhlíku rozprašovaného v HiPIMS a konvenčním magnetronu. Převzato z [6].

V atmosféře inertního plynu (Ar) dochází ke vzniku dokonce vícenásobných iontů. Na obr. 5 je spektrum Cr v Ar v HiPIMS výboji při průměrném výkonu 15 W.cm^{-2} . Jsou zde jasně zřetelné emisní čáry atomu Cr, ale také mnoho čar kovových iontů Cr^+ a Cr^{2+} . Emisní spektrum s použitím konvenčního magnetronu při zhruba stejném výkonu obsahuje především emisní čáry neutrálních atomů kovu a plynu.



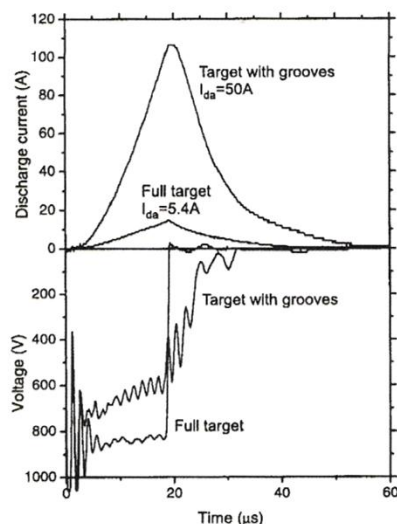
Obr. 5: Optická emisní spektra srovnávající složení plazmatu při HiPIMS a konvenčním magnetronovém naprašování Cr v Ar při stejných průměrných výkonech. Převzato z [6].

V pracích [7] a [8], kde byly vysokovýkonové pulzní dc magnetronové výboje použity pro naprašování měděných vrstev, bylo zjištěno, že vyšší hodnoty výkonového zatížení terče (stovky W.cm^{-2}) v intervalu 50 - 70 μs po počátku pulzu při průměrném proudu v pulzu 50 A mají za následek prudký nárůst hustoty Cu^+ a Ar^+ iontů oproti nižším hodnotám výkonového zatížení (do 25 W.cm^{-2}) při průměrném proudu v pulzu 5 A (obr. 6). Při nízkém výkonovém zatížení terče bylo v iontovém toku zjištěno 70 % iontů Ar^+ , zatímco při průměrném proudu v pulzu 50 A převažují v iontovém toku na substrát ionty Cu^+ (82 – 96 %). Rychlý nárůst výkonového zatížení terče v pulzu tedy vedl k intenzivnímu rozprašování měděného terče a k velmi efektivní ionizaci rozprašených atomů.



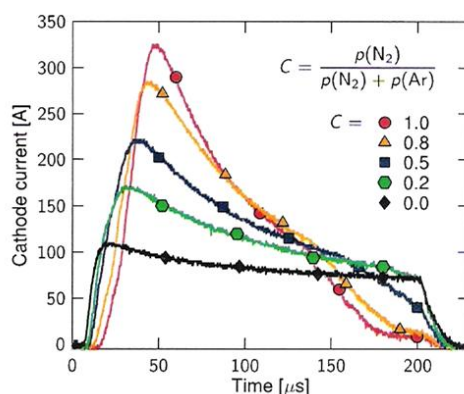
Obr. 6: Rozdělení iontů Ar^+ a Cu^+ podle energie u substrátu $z = 100$ mm během pulzů napětí v časových intervalech 50 - 60 μs a 50 - 70 μs po začátku pulzu pro průměrné proudy v pulzu $I_{da} = 5$ A a 50 A. Převzato z [8].

V práci [8] byl dále zkoumán vliv použití speciálně upraveného terče se soustřednými drážkami. Účelem této úpravy terče bylo zvýšení účinnosti výboje, tj. získání vysokých výbojových proudů při nižších provozních napětích, a to kvůli efektu duté katody. Na obr. 7 jsou znázorněny výbojové charakteristiky, které ukazují podstatné zvýšení účinnosti výboje, k němuž došlo při použití terče s drážkami, kdy bylo dosaženo depoziční rychlosti až 2 $\mu\text{m}/\text{min}$.



Obr. 7: Srovnání časových vývoju napětí a výbojového proudu pro terč s drážkami a planární terč stejné tloušťky (7 mm) při opakovací frekvenci pulzů 10 kHz a délce pulzu 20 % periody. Převzato z [8].

V článku [9] byly analyzovány reaktivní a nereaktivní vysokovýkonové pulzní výboje v čistém Ar, čistém N₂ a směsi Ar/N₂ v poměru 1:1. Jedním z hlavních rozdílů mezi výboji v čistém Ar a ve směsi N₂/Ar je nárůst výbojového proudu s rostoucí koncentrací N₂ (viz obr. 8). Bylo zjištěno, že v případě výboje v čistém N₂ je maximální proud přibližně třikrát vyšší oproti výboji v čistém Ar. Z obr. 8 je dále zřejmé, že časová prodleva mezi přivedením napěťového pulzu a nárůstem výbojového proudu roste s vyšším obsahem N₂ a počáteční proud vzrůstá pomaleji než v čistém Ar. To bylo vysvětleno zpožděním průrazu plynu v důsledku ztráty energie rychlých elektronů při excitaci molekul N₂.



Obr. 8: Časový vývoj proudu v pulzu v HiPIMS výboji s použitím Cr terče v závislosti na koncentraci N₂ ve směsi Ar/N₂ při tlaku $p = 1,3$ Pa. Převzato z [9].

Další částí práce [9] bylo identifikování několika vývojových fází pulzů. Na základě analýzy časových vývoju výbojového proudu a intenzity emisních čar byly zkoumané pulzy rozděleny do čtyř vzájemně navazujících fází. První z nich je tzv. fáze zážehu, která je charakteristická jasnou emisí pracovního plynu a vznikem oblasti hustého plazmatu v blízkosti terče. Na ni navazuje kovová fáze, kdy převažuje intenzivní emise atomů a iontů rozprašovaného kovu a kovové plazma se šíří směrem od terče. Pulz je zakončen fází přechodnou a fází s převahou plynu, při kterých převažují emisní čáry neutrálních atomů a proud výrazně poklesne. Tyto dvě fáze jsou velice podobné dc magnetronovému výboji.

2.2 Optická emisní spektroskopie

2.2.1 Atomová emisní spektra

2.2.1.1 Série spektrálních čar

Elektrony se mohou v atomu nacházet pouze v diskretních energetických stavech, které se nazývají energetickými hladinami. Nejnižší hladina ($n = 1$) se nazývá základní, všechny vyšší jsou hladiny excitované. Soubor všech energetických stavů se označuje jako energetické spektrum atomu. Na energetických hladinách má elektron konstantní energii, nachází se ve stacionárním stavu. Z toho důvodu může k vyzáření energie dojít pouze při přechodu elektronu na nižší energetickou hladinu. Energie takto vyzářeného fotonu potom musí být rovna rozdílu energií elektronu na daných energetických hladinách:

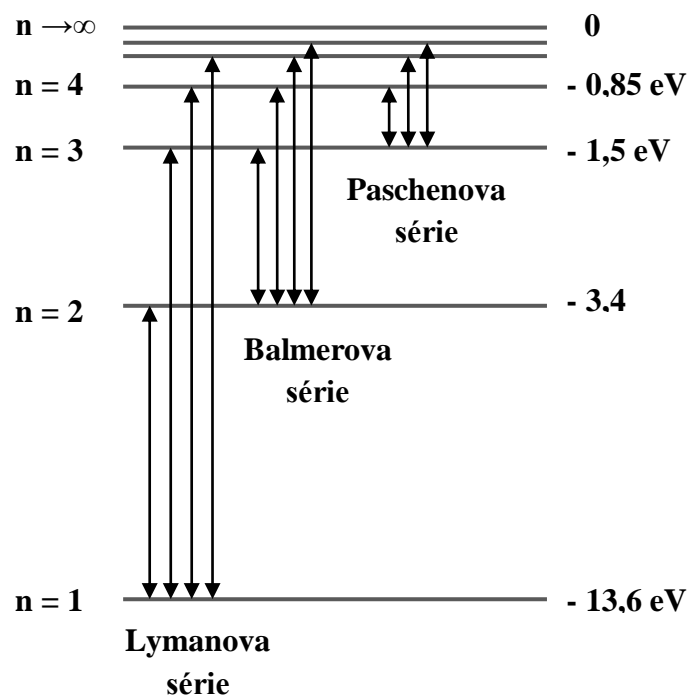
$$E_{fot} = h\nu_{kn} = E_k - E_n, \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konstanta, ν_{kn} je frekvence fotonu vyzářeného při přechodu elektronu mezi hladinami k a n , $k > n$. Pro atom vodíku lze po dosazení získat následující vztah pro vlnovou délku:

$$\lambda = \frac{hc}{13,6 \text{ eV}} = \frac{9,12 \cdot 10^{-8} \text{ m}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}}, \quad (2.2)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu.

Číslo n označuje hladinu, na kterou elektron přechází při vyzáření fotonu. Celý soubor takových přechodů na stejnou hladinu pak vytváří série spektrálních čar atomu vodíku. Pro $n = 1$ se série nazývá Lymanova, pro $n = 2$ Balmerova a série pro $n = 3$ se označuje jako Paschenova (viz obr. 9).



Obr. 9: Série spektrálních čar v atomu vodíku.

2. 2. 1. 2 Značení stavů elektronů. Prostorové kvantování

Stav elektronu v atomu vodíku je popsán několika kvantovými čísly. Jeho energii ve stacionárním stavu udává hlavní kvantové číslo n . Vedlejší (či také orbitální) kvantové číslo l a magnetické kvantové číslo m_l popisují velikost momentu hybnosti elektronu a jeho průmět do jedné ze souřadnicových os. Z toho důvodu hovoříme o prostorovém kvantování momentu hybnosti elektronu v atomu. Pro výše uvedená kvantová čísla platí následující podmínky:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.3)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \text{ a} \quad (2.4)$$

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l. \quad (2.5)$$

Prostorové kvantování je také spojeno se spinem elektronu. V analogii s kvantovými čísly popisujícími kvantování momentu hybnosti byla zavedena spinová kvantová čísla s a m_s :

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \text{ a} \quad (2.6)$$

$$s = \frac{1}{2}. \quad (2.7)$$

Orbitální moment hybnosti \vec{L} a spin \vec{S} se skládají v celkový moment hybnosti \vec{J} , který je taktéž prostorově kvantován, a to zavedením kvantových čísel j a m_j :

$$J_z = \hbar m_j \text{ a} \quad (2.8)$$

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (2.9)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta. Pro kvantová čísla j a m_j platí:

$$j = |l + s| \text{ nebo } j = |l - s| \text{ a} \quad (2.10)$$

$$m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j. \quad (2.11)$$

Z podmínek pro možné hodnoty kvantových čísel l , m_l , s a m_s vyplývá, že ke každé hodnotě hlavního kvantového čísla n existuje $2n^2$ různých stavů se stejnou energií E_n . Číslo $2n^2$ se označuje jako stupeň degenerace energetické hladiny. Stavů s $l = 0, 1, 2, 3$ se označují písmeny s, p, d, f a hlavní kvantové číslo n se píše před tento symbol. Nejčastěji se stav zapisuje ve tvaru $n^{(2s+1)}L_j$. Stavů s daným číslem n se také označují jako sloupky, v nichž podle hodnoty čísla l rozlišujeme jednotlivé podsloupky.

2. 2. 1. 3 Víceelektronové atomy

Máme-li atom s atomovým číslem Z , nachází se v něm Z elektronů, na které působí silou jádro, v němž se nachází Z kladných nábojů. Na každý elektron tak působí kromě přitažlivé coulombické síly mezi elektronem a jádrem také odpudivé síly ostatních elektronů. Z důvodu této interakce mezi elektrony závisí jejich energie nejen na hlavním kvantovém čísle n , ale také na vedlejším kvantovém čísle l . Popis mnohaelektronových systémů je velice složitý, a proto se používají aproximace. Jednou z nich je Hartree-Fockova aproximace, jejímž základem je model středního atomárního pole. Tento model předpokládá, že každý elektron se pohybuje ve stabilním atomárním poli, které vznikne ustředněním vzájemných interakcí mezi všemi elektrony [11].

U víceelektronových atomů rozlišujeme LS či jj vazbu elektronů, a to podle způsobu, jakým dojde ke složení orbitálního momentu hybnosti \vec{L} a spinu \vec{S} v celkový moment hybnosti \vec{J} . Celkový moment hybnosti můžeme zavést tak, že nejprve zvlášť sečteme jednotlivé spinové momenty a orbitální momenty hybnosti, tedy:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (2.12)$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (2.13)$$

Celkový moment hybnosti je pak dán jejich součtem:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.14)$$

Tento způsob sčítání momentů hybnosti elektronů se označuje jako LS vazba. V případě jj vazby dojde nejprve k sečtení orbitálního momentu a spinového momentu hybnosti pro každý elektron zvlášť. Poté dojde k sečtení vektorů pro jednotlivé elektrony v celkový moment hybnosti:

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad (2.15)$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i \quad (2.16)$$

Ke vzniku jj vazby dojde, jestliže je silná spin-orbitální reakce, protože u každého elektronu zvlášť vznikne vazba mezi spinem a orbitálním momentem hybnosti [10]. Tento případ nastává u těžkých atomů. Naopak u lehkých atomů (přibližně do $Z = 40$) vzniká LS vazba.

Pro systémy s více než jedním elektronem je třeba uvažovat princip nerozlišitelnosti, podle něhož pro společnou vlnovou funkci nerozlišitelných fermionů platí, že je antisymetrická vůči výměně fermionů. To znamená, že v daném stavu se fermiony vyměňují, proto se tato vlastnost vlnové funkce označuje jako výměnný charakter.

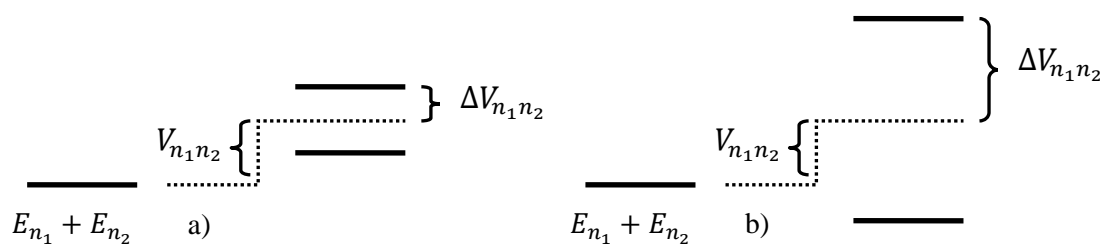
Nejjednodušším systémem, kde lze aplikovat princip nerozlišitelnosti a výměnný charakter vlnové funkce, je atom He. Po výpočtech, které jsou uvedeny v [12], lze získat následující vztahy pro možné hodnoty energie interagujících elektronů $\mathcal{E}_{n_1 n_2}$:

$$\mathcal{E}_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} + V_{n_1 n_2} - \Delta V_{n_1 n_2} \quad (2.17)$$

$$\mathcal{E}_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} + V_{n_1 n_2} + \Delta V_{n_1 n_2} \quad (2.18)$$

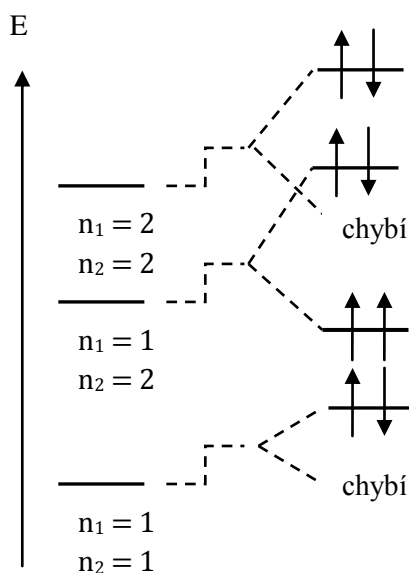
kde E_{n_1} , E_{n_2} jsou energie jednotlivých elektronů v atomu se zanedbáním jejich interakce, $\Delta V_{n_1 n_2}$ je energie výměnné interakce a člen $V_{n_1 n_2}$ popisuje vzájemnou odpudivou elektrostatickou interakci.

Řešení je graficky znázorněno na obr. 10. Člen popisující odpuzování elektronů $V_{n_1 n_2}$ určuje posun energetické hladiny a výměnná energie $\Delta V_{n_1 n_2}$ popisuje její rozštěpení. Také může nastat situace, která je zobrazena na obr. 10 b), kdy je energie interagujících elektronů menší než energie jednotlivých elektronů, což znamená, že mezi nimi působí přitažlivá síla, ačkoli se jedná o souhlasně nabitě částice. Elektrony tak tvoří vázaný systém.



Obr. 10: Posun a rozštěpení energetických hladin.

Jelikož energie interagujících elektronů může nabývat dvou hodnot, elektrony jsou popsány dvěma různými celkovými vlnovými funkcemi. Jedna z nich se označuje jako singlet (značí se $\uparrow\downarrow$). Druhá vlnová funkce se nazývá tripletem ($\uparrow\uparrow$), jelikož popisuje tři degenerované stavy, které se liší projekcí spinu. V důsledku Pauliho principu chybí triplet v případě, že oba elektrony mají stejné hlavní kvantové číslo, tj. $n_1 = n_2$. Spinová struktura atomu He je znázorněna na obr. 11.



Obr. 11: Spinová struktura atomu He.

2. 2. 2 Výběrová pravidla

Z kvantové mechaniky vyplývá, že k přechodům mezi různými stavy dochází s určitou pravděpodobností. Některé přechody nastávají s vyšší pravděpodobností, jiné jsou naopak ojedinělé. Rozlišujeme tedy povolené a zakázané přechody, které lze popsat pomocí výběrových pravidel (viz tab. 1).

		Typy přechodů		
		Elektrické dipólové (povolené)	Magnetické dipólové (zakázané)	Elektrické kvadrupólové (zakázané)
Obecná pravidla	1.	$\Delta J = 0, \pm 1;$ s výjimkou $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1;$ s výjimkou $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2;$ s výjimkou $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ $J = \frac{1}{2} \leftrightarrow J' = \frac{1}{2}$ $J = 0 \leftrightarrow J' = 1$
	2.	$\Delta m_j = 0, \pm 1;$ s výjimkou $m_j = 0 \leftrightarrow m_j' = 0$ pro $\Delta J = 0$	$\Delta m_j = 0, \pm 1;$ s výjimkou $m_j = 0 \leftrightarrow m_j' = 0$ pro $\Delta J = 0$	$\Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2$
	3.	Parita se mění	Parita se nemění	Parita se nemění
	4.	Přeskok jednoho elektronu $\Delta l = \pm 1$ Δn libovolné	Bez přesko- ku elektronu $\Delta l = 0$ $\Delta n = 0$	Bez přesko- ku elektronu nebo přeskok jednoho elektronu $\Delta l = 0, \pm 2$ $\Delta n = \text{libovolné}$
Pro LS vazbu	5.	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
	6.	$\Delta L = 0, \pm 1;$ s výjimkou $L = 0 \leftrightarrow L' = 0$	$\Delta L = 0$ $\Delta J = \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2;$ s výjimkou $L = 0 \leftrightarrow L' = 0$ $L = 0 \leftrightarrow L' = 1$

Tab. 1: Výběrová pravidla. Převzato z [17].

2. 2. 3 Molekulová emisní spektra

Situace u molekul je mnohem složitější, než je tomu u atomů, jelikož zde musíme uvažovat také pohyb a interakci jader jednotlivých atomů, ze kterých se molekula skládá. Proto je nutno pro popis molekulových spekter používat různé aproximace. Jednou z nich je Born-Oppenheimerova aproximace, která zanedbává pohyb jader. Ta jsou totiž mnohem těžší než elektrony, tudíž se pohybují mnohem pomaleji. Jádra mají tedy pevnou polohu v prostoru,

a v jejich statickém potenciálu se zkoumají energie elektronů. Poté se pro přesnější řešení pohyby jader tvořících molekulu považují za malou poruchu k výsledkům získaným pro elektrony.

Základním předpokladem pro zjednodušení vztahů pro energie molekul je, že celkovou energii molekuly můžeme vyjádřit součtem složek elektronových, rotačních a vibračních energií:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.19)$$

přičemž platí, že stejně jako jsou kvantovány energie elektronů, také vibrační a rotační energie tvoří diskrétní spektrum. Ve skutečnosti však nelze rotaci a vibraci molekuly oddělit, jelikož se navzájem ovlivňují. Pro vzdálenosti mezi hladinami platí:

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r \quad (2.20)$$

Základním rozdílem mezi atomovými a molekulovými spektry je ten, že zatímco atomová spektra mají podobu ostrých čar, u molekul pozorujeme tzv. pásy, jelikož spektrum je tvořeno velkým množstvím blízkých čar.

2. 2. 3. 1 Vibrační spektra

V molekule jednotlivé atomy kmitají vůči těžišti molekuly, vykonávají tedy vibrační pohyb okolo rovnovážných poloh, přičemž dochází ke změnám potenciální energie atomů v závislosti na jejich vzájemné poloze.

Nejjednodušším modelem pro popis vibračních pohybů biatomické molekuly je model harmonického oscilátoru, který vede k ekvidistantnímu energetickému spektru:

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.21)$$

kde ω je kmitočet klasického oscilátoru, $v \in \mathbb{N}_0$ je vibrační kvantové číslo. Z tohoto vztahu vyplývá, že také základní vibrační hladina má nenulovou energii $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Vibrační hladiny vyplňují potenciálovou křivku (obr. 12).

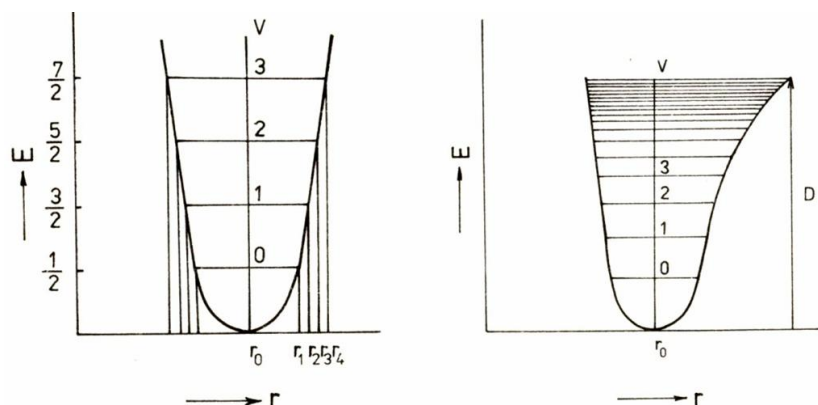
Pro vibrační kvantové číslo v platí výběrové pravidlo:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2.22)$$

Mohou nastat také přechody s $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$, které však mají slabší intenzitu [12]. Takové přechody se nazývají overtonové.

Model harmonického oscilátoru je vhodný pro popis vibrací molekul jen pro malé výchylky z rovnovážné polohy. Ve skutečnosti se totiž molekuly chovají jako anharmonické

oscilátory a jejich energetické spektrum není ekvidistantní, ale vzdálenosti mezi vibračními energetickými hladinami se pro rostoucí v zmenšují.



Obr. 12: Struktura vibračních hladin pro a) harmonický oscilátor, b) anharmonický oscilátor. Převzato z [13].

Biatomické molekuly mají jen jeden vibrační mód, dochází zde pouze k tzv. natahování vazby. U víceatomových molekul se struktura vibračních hladin výrazně komplikuje, jelikož mají mnoho vibračních stupňů volnosti ($3N - 6$) [14].

2. 2. 3. 2 Rotační spektra

Pro popis rotace biatomické molekuly se využívá model tuhého rotátoru, kde oba atomy konají rotační pohyb kolem osy procházející těžištěm molekuly, která je navíc kolmá na spojnici atomů. Podobně jako se pro popis atomů zavedlo vedlejší kvantové číslo l , pro molekuly se zavádí rotační kvantové číslo $J \in \mathbb{N}_0$, které udává velikost jejího momentu hybnosti:

$$L = I\omega = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (2.23)$$

kde I je moment setrvačnosti molekuly vzhledem k rotační ose, ω je úhlová rychlost. Na rotačním kvantovém čísle J závisí také rotační energie, a to vztahem:

$$E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{h^2}{2I}J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2I}J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2.24)$$

Konstanta B se označuje jako rotační konstanta. Rozdíl energií mezi dvěma sousedními hladinami je:

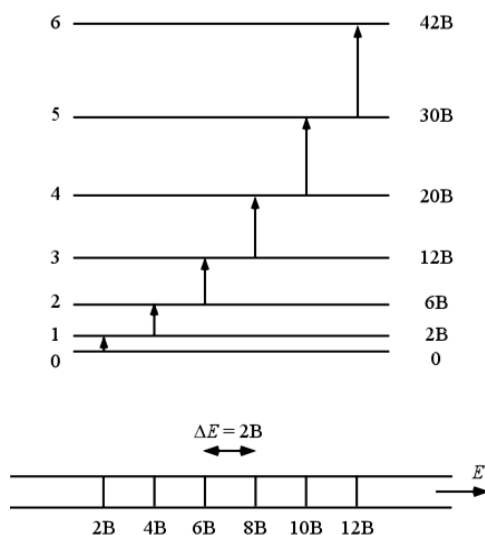
$$\Delta E_r = E_{r,J+1} - E_{r,J} = 2B(J+1) \quad (2.25)$$

Pro přechody mezi rotačními hladinami platí výběrové pravidlo:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.26)$$

Jak plyne ze vztahu (2.25), rotační spektrum biatomické molekuly popsané jako tuhý rotátor, je ekvidistantní. Vzdálenost mezi spektrálními čarami je $2B$.

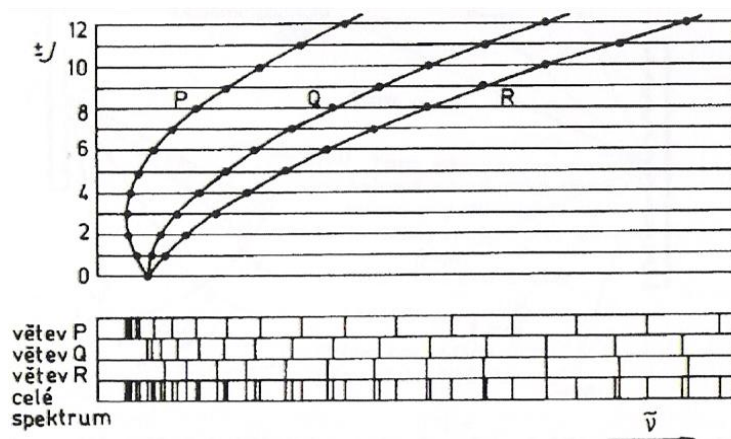
V reálných molekulách dochází ke skládání momentu hybnosti molekuly s momenty hybnosti atomů tvořících molekulu, což způsobuje štěpení rotačních energetických hladin na podhladiny a vzniká tak jemná struktura rotačních spektrálních čar [15].



Obr. 13: Rotační hladiny a vznik rotačních spektrálních čar. Převzato z [16].

2. 2. 3. 3 Vibračně rotační spektra

Vibrační a rotační pohyby molekuly se vzájemně ovlivňují, jelikož molekula se vždy chová jako vibrující rotátor. Jak vyplývá ze vztahu (2.20), rozdíly mezi energiemi rotačních hladin jsou mnohem menší než u vibračních hladin. Při pozorování vibračních spekter tak současně dochází k buzení rotačních stavů a vznikají tak rotačně vibrační spektra. Přechod mezi hladinami je potom popsán jak rotačním kvantovým číslem J , tak vibračním číslem ν , přičemž podle změny čísla J rozlišujeme tři soubory přechodů, tzv. větve, které jsou znázorněny na obr. 14. Je-li $\Delta J = -1$, jedná se o větev P, pro $\Delta J = 0$ větev Q a přechody s $\Delta J = 1$ tvoří větev R [2].

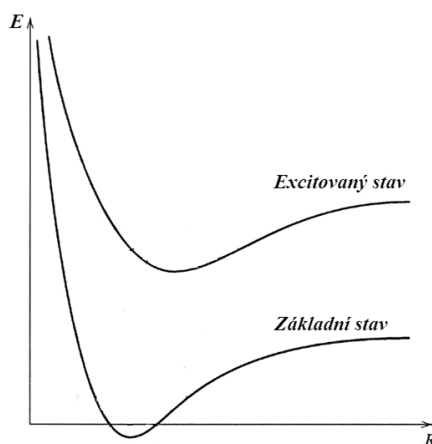


Obr. 14: Fortratův diagram elektronového spektra dvouatomové molekuly. Převzato z [2].

2. 2. 3. 4 Elektronová spektra

Elektronová spektra vznikají přechody molekuly mezi jednotlivými elektronickými stavy. Jelikož však takový přechod zahrnuje mnoho počátečních a koncových vibračních a rotačních stavů, spektrum je tvořeno množstvím blízkých spektrálních čar, které splývají v pásy. Spektrální čáry lze pozorovat pouze s použitím přístrojů s vysokou rozlišovací schopností.

Každému elektronickému stavu molekuly odpovídá jedna potenciálová křivka (obr. 15).



Obr. 15: Potenciálové křivky pro různé elektronové stavy dvouatomové molekuly. Převzato a upraveno z [12].

2. 2. 4 Optická aktinometrie

Optická aktinometrie je diagnostická metoda, která slouží ke zjišťování koncentrací zkoumaných plynů. Je založena na přidání příměsi o známé koncentraci s emisní čarou blízko čáře daného plynu.

Do zkoumaného plynu je přidáno malé množství aktinometru (řádově několik %), referenčního a obvykle inertního plynu, jehož spektrum známe. Základním předpokladem je,

že přidání aktinometru neovlivňuje vlastnosti výboje. K dalším důležitým předpokladům dle [18] patří: 1) optické emise pro obě čáry jsou úměrné obsazení základního stavu; 2) u obou druhů plynů dochází k excitačním procesům ze základního stavu po dopadu elektronů; 3) excitační energie jsou přibližně stejné; 4) excitační procesy plynu i aktinometru mají stejnou závislost na energii elektronů.

Jsou-li podmínky 1) – 4) splněny, znamená to, že na obsazování stavů se bude podílet stejná skupina elektronů [19]. Proto by míry excitace měly záviset stejným způsobem na parametrech plazmatu. Jestliže proces probíhá v obvyklých podmínkách (< 1 Torr) platí rovnice [18]:

$$\frac{I_x}{I_a} = k \frac{N_x}{N_a} \quad (2.27)$$

kde I_x a I_a jsou intenzity optické emise zkoumaného plynu a aktinometru, N_x a N_a jsou absolutní koncentrace částic zkoumaného plynu a aktinometru v základním stavu, k je konstanta, která závisí pouze na vlastnostech specifických atomů. Z rovnice (2.27) vyplývá, že absolutní koncentraci plynu lze zjistit z poměru intenzit odpovídajících spektrálních čar a absolutní koncentrace aktinometru ve výboji, tj.:

$$N_x = \frac{1}{k} \frac{I_x}{I_a} N_a \quad (2.28)$$

2.3 Přístrojové vybavení optické emisní spektroskopie

2.3.1 Optické přístroje

Spektroskopie používá především přístroje, které umožňují měřit závislost intenzity světla na vlnové délce. Takové přístroje se nazývají spektrální a patří mezi ně spektrometry a interferometry.

Spektrometry jsou přístroje, do kterých dopadá světlo vstupní štěrbinou, jejíž obraz je poté vytvořen ve výstupní rovině. Poloha vytvořeného obrazu závisí na vlnové délce světla. Tato závislost vzniká díky disperznímu prvku, který je důležitou součástí spektrometru. Disperzním prvkem je obvykle optická mřížka, potom hovoříme o mřížkovém spektrometru. Monochromátor je přístroj, v jehož výstupní rovině se nachází štěrbinu, která propouští pouze úzký interval vlnových délek. Pokud je ve výstupní rovině více štěrbin, lze současně pozorovat více vlnových délek získaných na různých štěrbinách. V tomto případě hovoříme o polychromátoru. Jestliže se ve výstupní rovině místo štěrbin nachází detektor nebo fotografický film, jedná se o spektrograf. Tento přístroj umožňuje měřit široké pásmo

vlnových délek současně. Mnoho moderních přístrojů však lze používat jako spektrograf i monochromátor, protože mají dva výstupy - jeden se štěrbinou a druhý pro detektor.

Spektrometry můžeme rozdělit na sekvenční a simultánní. U sekvenčních přístrojů dochází k postupnému nastavování zvolených vlnových délek a snímání intenzity záření. Simultánní spektrometry naopak umožňují provádět měření současně pro více vlnových délek.

Základními součástmi optického spektrometru jsou [2]:

1. Optické prvky mezi světelným zdrojem a vstupní štěrbinou. Používají se většinou čočky a optická vlákna a slouží pro usměrnění záření před vstupem do štěrbin.
2. Vstupní (primární) štěrbin.
3. Kolimační prvek. Vytváří rovnoběžný svazek paprsků. Může jím být čočka nebo konkávní zrcadlo.
4. Disperzní prvek. Slouží k rozložení světelné intenzity podle vlnové délky. Obvykle se používá optická mřížka.
5. Fokusační prvek. Vytváří obraz vstupní štěrbin v rovině štěrbin výstupní. Může se jednat o čočku nebo zrcadlo. Nemusí být součástí přístroje podobně jako kolimační prvek.
6. Výstupní štěrbin. Vymezuje spektrální interval z obrazu, který vytvořil fokusační prvek. Za výstupní štěrbinou se nachází detektor.

2. 3. 2 Difrakce a optické mřížky

Jev zvaný difrakce vzniká při dopadu na překážku, kdy světlo proniká i do oblasti geometrického stínu, což znamená, že za překážkou není ostrá hranice mezi světlem a geometrickým stínem. Difrakce je projevem vlnového charakteru záření.

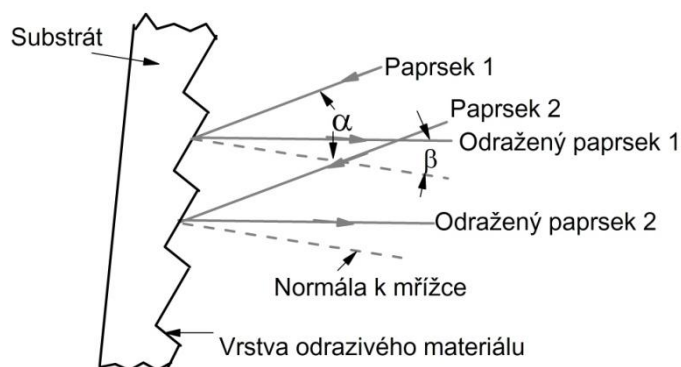
Mějme mřížku s periodou d (vzdálenost sousedních vrypů, popř. štěrbin), na kterou kolmo dopadá svazek rovnoběžných paprsků o vlnové délce λ . Po dopadu na mřížku dojde k ohybu paprsků. Jestliže vybereme paprsky v určitém směru určeném úhlem β , budou jejich vzájemné dráhové rozdíly dány vztahem:

$$\Delta x = d \cdot \sin \beta \quad (2.29)$$

Pokud je navíc mřížka nakloněna pod úhlem α , přechází rovnice (2.29) na tvar:

$$\Delta x = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta), \quad (2.30)$$

kde úhel α je úhel dopadu a β úhel odrazu vůči normále.



Obr. 16: Optická mřížka.

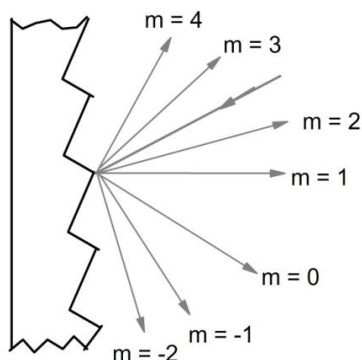
Difrakční obrazec, který vzniká, je výsledkem interference vlnění. Interference je konstruktivní, tzn., že bude docházet k zesílení, jestliže dráhový rozdíl difraktovaných paprsků odpovídá celému násobku vlnové délky. Pro polohu maxim tedy platí:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda, \quad (2.31)$$

kde m je celé číslo a nazývá se řád spektra. Z této rovnice je zřejmé, že pokud dochází při dané vlnové délce λ a pod určitým úhlem odrazu ke konstruktivní interferenci, budou ve stejném směru zesíleny také všechny vlnové délky λ/m , jelikož pro dané hodnoty α , β a d můžeme rovnici (2.31) přepsat do tvaru:

$$m\lambda = konst. \quad (2.32)$$

To znamená, že při použití polychromatického světla dojde k překrývání různých řádů různých vlnových délek. Tento problém lze vyřešit použitím vhodných optických filtrů. Podle [20] však nejsou nutné pro vlnové délky do 380 nm, kde problém s překryvem řádů nevzniká, jelikož vlnové délky pod 190 nm jsou absorbovány vzduchem.



Obr. 17: Řády spektra.

Rozlišovací schopnost mřížky je dána vztahem:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (2.33)$$

kde $\Delta\lambda$ je nejmenší rozdíl vlnových délek, dvou spektrálních čar, které je možno rozlišit. Dále také platí, že rozlišovací schopnost závisí na řádu spektra m a celkovém počtu vrypů na mřížce N , tj.:

$$R = mN \quad (2.34)$$

Na základě tohoto vztahu lze říci, že rozlišovací schopnost mřížky nezávisí na λ . Rozlišovací schopnost celého monochromátoru je nižší než rozlišovací schopnost mřížky, a to z důvodu optických vad.

2. 3. 3 Monochromátor

Monochromátor je přístroj, který umožňuje měření úzkého intervalu vlnových délek. Nejčastější uspořádání tohoto přístroje, které je znázorněno na obr. 18, se nazývá Czerny-Turner. Tento typ monochromátoru se skládá ze dvou konkávních zrcadel a jedné rovinné optické mřížky. První zrcadlo je kolimující, druhé je fokusační.

Vstupní štěrbinu je umístěna v ohnisku kolimátorového zrcadla. Záření ze zdroje se od něj odrazí jako rovnoběžný svazek paprsků, který dopadá na optickou mřížku. Na mřížce dochází k difrakci a rozptylu světla. Z mřížky pokračují monochromatické svazky pod difrakčními úhly k fokusačnímu zrcadlu. Fokuseované svazky prochází výstupní štěrbinou, která na detektor propouští záření v úzkém intervalu vlnových délek. Jedná se o sekvenční typ přístroje, vlnové délky lze nastavovat natočením mřížky.

Důležitou vlastností monochromátoru je jeho spektrální rozlišení, tedy schopnost rozlišit sousední spektrální čáry. Dalším parametrem je pásmo propustnosti, které závisí na mnoha parametrech, mezi které patří např. šířka optické mřížky, aberace, šířky vstupní

a výstupní štěrbin. Čím je pásmo propustnosti menší, tím větší je rozlišení, jelikož pásmo propustnosti vyjadřuje spektrální interval, který je možné z celého spektra izolovat. Na spektrální rozlišení mají významný vliv šířky štěrbin. Se zmenšující se šířkou štěrbin, a tedy i s klesajícím množstvím světla, které je přeneseno do detektoru, roste spektrální rozlišení [2].

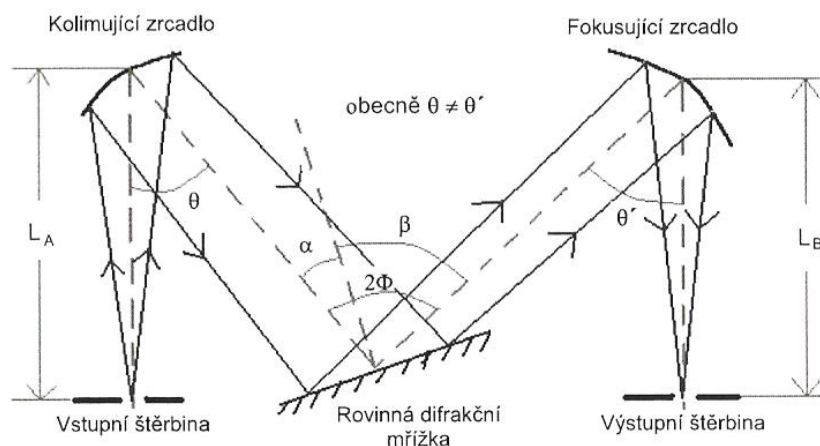
Dále lze monochromátor charakterizovat úhlovou a lineární disperzí. Úhlová (angulární) disperze udává velikost úhlu, který svírají dva paprsky s rozdílem vlnových délek $d\lambda$, tedy:

$$D_{ang} = \frac{d\beta}{d\lambda} \quad (2.35)$$

Obvykle $d\lambda = 1 \text{ nm}$, potom můžeme angulární disperzi popsat jako úhel připadající na jednotku vlnové délky. Lineární disperze, která je dána vztahem:

$$D_{lin} = \frac{dx}{d\lambda}, \quad (2.36)$$

udává délku v rovině výstupní štěrbin, která připadá na jednotku vlnové délky. Lineární disperze je spojena se schopností přístroje rozlišovat jemné detaily.



Obr. 18: Monochromátor typu Czerny-Turner. Převzato z [2].

2.3.4 Detektory

Detektory jsou přístroje, které umožňují zaznamenávat optické záření. Lze je rozdělit na detektory tepelné a kvantové [21]. Tepelné detektory sledují změny teploty vyvolané absorpcí záření, kvantové zaznamenávají kvantové přechody, které byly způsobeny dopadajícím zářením. Mezi tepelné detektory patří např. termočlánek, termistor a pyroelektrický detektor. Kvantové detektory lze rozdělit na fotoemisní, fotovoltaické, fotovodivostní, fotografické a fotoionizační [21]. Pro spektroskopii jsou významné především fotonásobiče a CCD detektory.

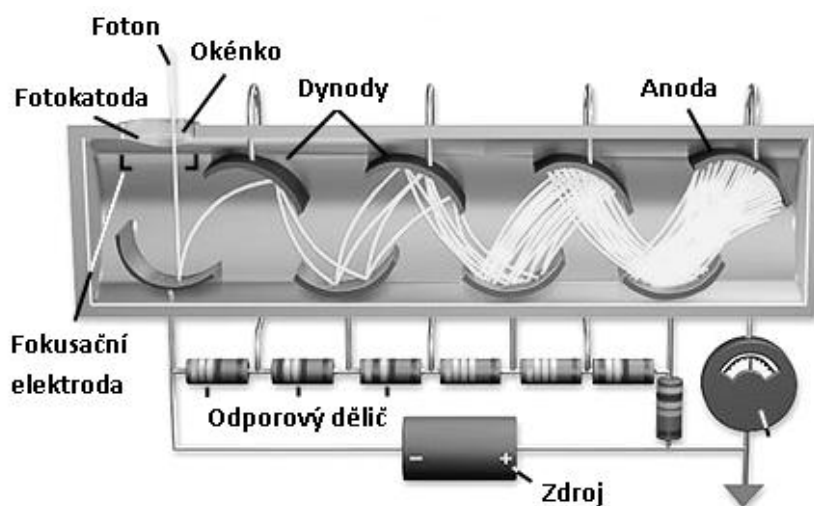
2. 3. 4. 1 Fotonásobič

Fotonásobič je příkladem fotoemisního detektoru. Tento typ přístrojů využívá fotoelektrické emise, tedy vnějšího fotoefektu, kdy při dopadu kvanta elektromagnetického záření (fotonu) na látku dochází k uvolňování elektronů, které poté vystupují z látky.

Fotonásobič je citlivý detektor, který je schopný zachytit velmi slabé světelné signály. Jeho vnitřní uspořádání ukazuje obr. 19. Mezi katodou a anodou je umístěno několik dalších elektrod, tzv. dynod. Obvykle jich bývá 8 až 12 a je mezi nimi udržováno napětí o velikosti stovek voltů, které směrem k anodě roste [21]. Po dopadu fotonu na katodu dojde díky vnějšímu fotoelektrickému jevu k uvolnění fotoelektronu z katody. Při dopadu elektronu na první dynodu je vyvolána sekundární emise, při které dojde k vyražení většího počtu elektronů z povrchu této dynody. Elektrony dopadají na další dynody a každý elektron v důsledku sekundární emise vyráží další elektrony. Po průchodu mezi dynodami dopadají elektrony na anodu. Jeden elektron může vyrazit až 10 sekundárních elektronů [22]. Dochází tedy ke značnému nárůstu počtu elektronů. Jestliže je na všech dynodách součinitel sekundární emise σ stejný, potom je zesílení signálu dáno vztahem [23]:

$$G = \sigma^n, \quad (2.37)$$

kde n je počet dynod.



Obr. 19: Princip činnosti fotonásobiče. Převzato a upraveno z [24].

Obměnou fotonásobiče je kanálkový násobič, kde elektrony prolétají mikroskopickými kanálky. Jedná se o skleněné trubice, které mají vysoký koeficient sekundární emise, k níž dojde při odrazech elektronů od stěn trubice. Dochází zde ke zkrácení doby průletu elektronů, proto má tento typ fotonásobičů vyšší rychlost odezvy [23].

2. 3. 4. 2 CCD detektor

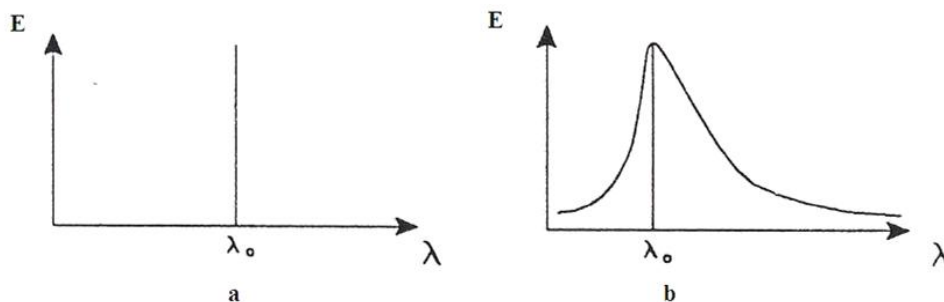
Zkratka CCD (Charge-Coupled Device) označuje nábojově vázané zařízení. CCD detektor přeměňuje energii dopadajícího světla na elektrický signál. Podobně jako jiné kvantové detektory pracuje na základě fotoelektrického jevu.

CCD detektor se skládá z mnoha křemíkových plošek, tzv. buněk. Počet těchto fotobuněk udává počet pixelů. Na základním křemíkovém materiálu je nanášena vrstva SiO_2 , která odděluje buňky od elektrod. Elektrody jsou na čipu uspořádány v řadě, popř. tvoří mřížku. Činnost detektoru se skládá ze dvou základních kroků. Nejprve dojde dopadem záření k uvolnění elektronů. Ty se však nemohou volně pohybovat, ale zůstávají vázané v jednotlivých pixelech. Celkový elektrický náboj, který vznikne, je úměrný intenzitě světla. Druhým krokem je skenování nábojů z buněk. Náboje lze posouvat po čipu, a to přivedením různých napětí na elektrody. Jestliže totiž dojde ke zvýšení napětí na některé elektrodě, bude k ní přitažen shluk elektronů nahromaděný na vedlejší elektrodě. Tímto způsobem jsou nahromaděné náboje posouvány k výstupnímu zesilovači, kde jsou poté převedeny na napětí.

Podle uspořádání pixelů rozlišujeme lineární či maticové CCD prvky. Lineární CCD slouží ke snímání jednorozměrného obrazu. V případě propojení více lineárních CCD prvků lze postupným snímáním vytvořit také dvourozměrný obraz. Lineární CCD detektory se používají ke snímání spekter. V maticových CCD čípech, které jsou spojením mnoha lineárních CCD prvků, dochází k záznamu dvourozměrného obrazu najednou a využívají se například v kamerách a digitálních fotoaparátech.

2. 3. 5 Skutečné a naměřené spektrum

V případě zdroje monochromatického záření o vlnové délce λ_0 by měl mít výstup detekčního systému podobu spektrální čáry, jak je znázorněno na obr. 20 a. Reálné přístroje však nejsou ideální, a tak dochází ke zkreslení, které se projevuje rozšířením spektrální čáry (obr. 20 b). Tento tvar čáry se také označuje jako přístrojový profil. Libovolné spektrum pak můžeme uvažovat jako součet mnoha samostatných monochromatických čar pro různé vlnové délky. Z toho také vyplývá, že existuje vztah mezi přístrojovým profilem a reálným i naměřeným tvarem emisní čáry, popř. celého spektra.



Obr. 20: Skutečné a naměřené spektrum. Převzato a upraveno z [20].

Označíme-li $F(\lambda)$ skutečný tvar čáry, $P(\lambda)$ zobrazovací funkci systému (přístrojový profil) a $H(\lambda)$ naměřený tvar čáry, potom platí, že detekovaný obraz emisní čáry je dán konvolucí reálného tvaru čáry a zobrazovací funkce, tj.:

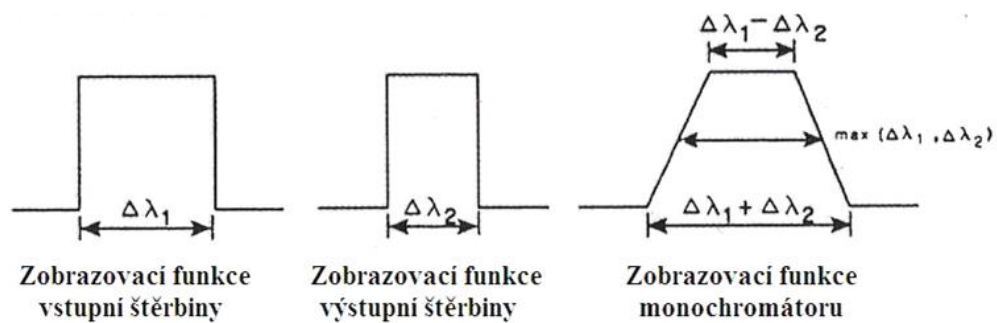
$$H(\lambda) = F(\lambda) * P(\lambda) \quad (2.38)$$

Celková zobrazovací funkce $P(\lambda)$ závisí na mnoha dalších parametrech: šířce vstupní a výstupní štěrbin, difrakci na mřížce, aberacích a kvalitě součástí přístroje [20]. Každému z parametrů náleží částečná zobrazovací funkce $P_i(\lambda)$. Celková zobrazovací funkce je pak opět dána konvolucí jednotlivých částečných funkcí:

$$P(\lambda) = P_1(\lambda) * P_2(\lambda) * \dots * P_n(\lambda) \quad (2.39)$$

Obvykle se uvažuje pouze vliv štěrbin, protože v kvalitních monochromátorech jsou zobrazovací funkce štěrbin znatelně širší než zobrazovací funkce difrakce na mřížce a aberací [2], které lze tudíž zanedbat. Celková zobrazovací funkce je pak dána konvolucí dvou funkcí štěrbin. Vliv štěrbin na tvar emisní čáry je zobrazen na obr. 21. V důsledku různých šířek vstupní a výstupní štěrbin má spektrální čára tvar lichoběžníku se základnami $\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2$ a $|\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2|$, kde $\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2$ jsou intervaly vlnových délek. Ve speciálním případě, kdy šířka výstupní štěrbin je stejná jako obraz štěrbin vstupní, bude mít spektrální čára tvar trojúhelníku, jelikož $|\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2| = 0$. Právě při takovém nastavení lze dosáhnout nejvyšší světelné intenzity [20]. Interval vlnových délek $\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2$ lze určit pomocí šířky štěrbin w a lineární disperze D :

$$\Delta\lambda_1 = D_1 w_1, \text{ resp. } \Delta\lambda_2 = D_2 w_2 \quad (2.40)$$



Obr. 21: Vliv štěrbin na tvar spektrální čáry. Převzato a upraveno z [20].

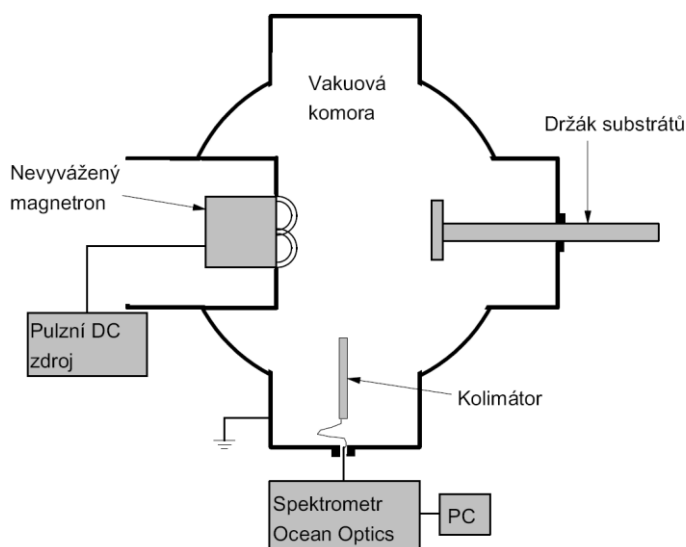
3 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

1. Nastudovat literaturu o magnetronovém naprašování a optické emisní spektroskopii výbojového plazmatu.
2. Seznámit se se systémem optické emisní spektroskopie a jeho instalací v depozičním zařízení.
3. Naměřit optická emisní spektra pro různé výbojové podmínky.
4. Vyhodnotit naměřená optická emisní spektra a provést kvalitativní diskusi získaných výsledků.

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

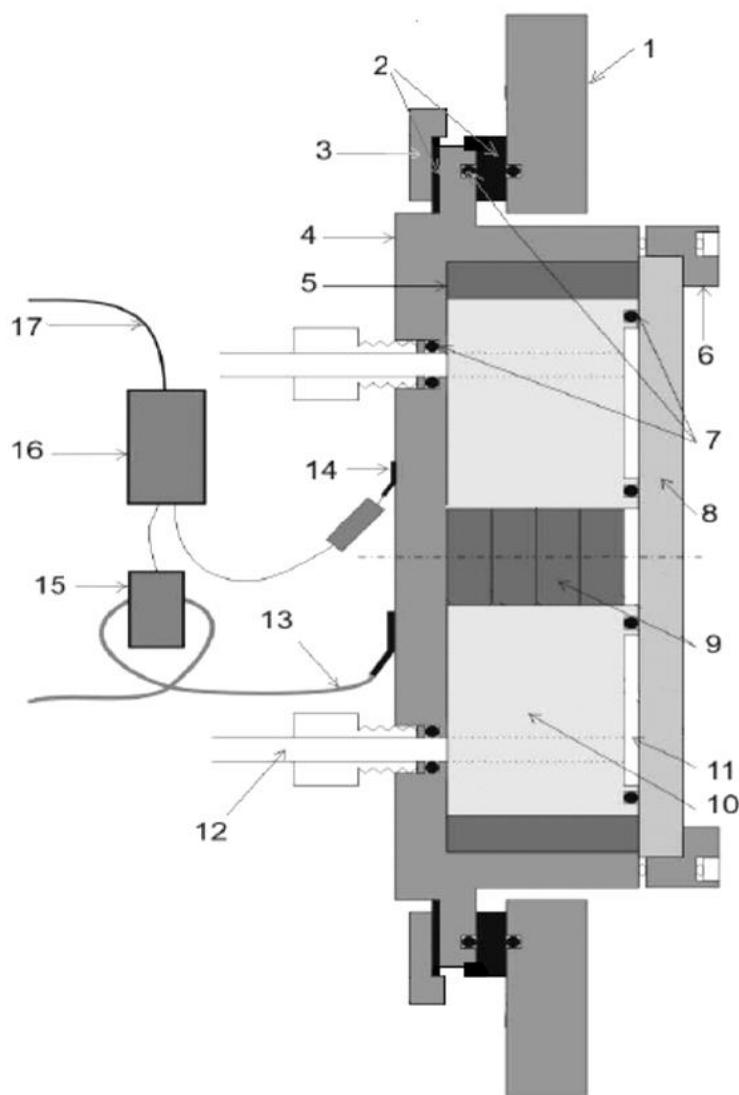
4.1 Depoziční systém

Schéma vakuové komory, v níž byly provedeny experimenty, je zobrazeno na obr. 22. Komora je vyrobena z nerezavějící oceli a má tvar horizontálně orientovaného válce s vnitřním průměrem 507 mm a délkou 520 mm. Byla čerpána difúzní vývěvou s čerpací rychlostí 2000 l/s na základní tlak 10^{-3} Pa, předčerpání bylo zajištěno rotační vývěvou s čerpací rychlostí 30 m³/h.



Obr. 22: Schematické zobrazení experimentálního zařízení.

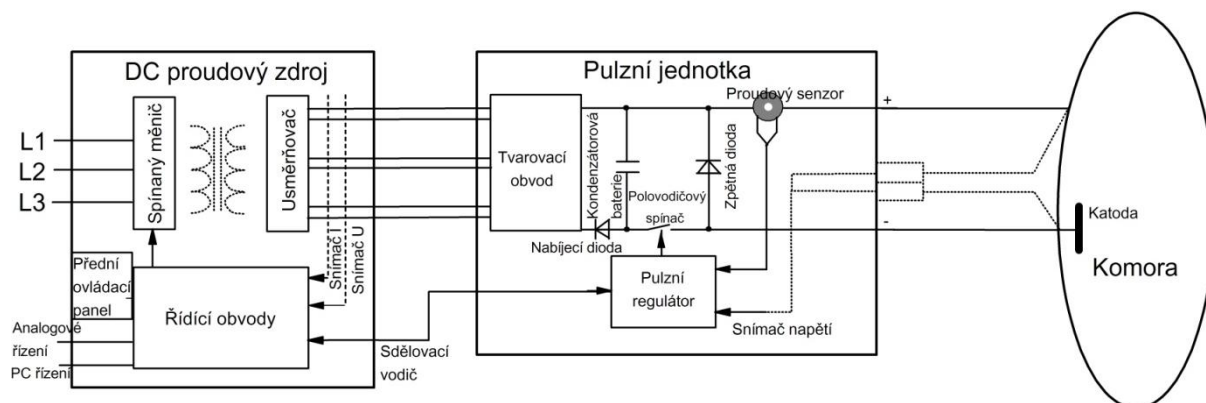
Další součástí depoziční aparatury je magnetron znázorněný na obr. 23, jehož úkolem je zajistit zvýšenou ionizaci. Od stěny vakuové komory je magnetron izolován nevodivým kroužkem (2). Magnetické pole je vytvářeno pomocí prstencového magnetu (5) a menších kruhových magnetů (9), které jsou umístěny uprostřed prstence. Všechny tyto magnety jsou permanentní magnety vyrobené z materiálu na bázi Fe – Nd – B a jsou umístěny soustředně. Magnetron je silně nevyvážený. Hodnota radiální složky magnetické indukce ve vzdálenosti $d = 4$ mm od terče je 320 G, velikost kolmé složky na povrchu terče je 1360 G. Magnetron je dále vybaven tantalovým terčem (8) o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm.



Obr. 23: Schéma magnetronu: 1 - stěna komory, 2 - elektrická izolace, 3 - příchytný kroužek, 4 - ocelová kostra magnetronu, 5 - prstencový permanentní magnet, 6 - příchytný kroužek, 7 - těsnění VITON, 8 - terč, 9 - permanentní magnet, 10 - mosazný blok, 11 - prostor pro chladicí vodu, 12 - napojení chladicího okruhu, 13 - napájení, 14 - napěťová sonda, 15 - proudová měřicí cívka, 16 - měřicí modul, 17 - propojení s PC. Převzato z [25].

Katoda magnetronu byla napájena vysokovýkonovým unipolárním zdrojem HMP2/1 firmy Hüttinger Electronic, jehož schéma je na obr. 24. Jeho základní parametry jsou uvedeny v tab. 2. Zdroj se skládá ze dvou hlavních součástí – zdroje stejnosměrného proudu a pulzní jednotky. V pulzní jednotce je umístěna kondenzátorová banka, která je nabíjena pomocí DC proudového zdroje. Z pulzní jednotky se v průběhu pulzu přes katodu přivádí energie akumulovaná v kondenzátorové bance do výboje. Anodou je stěna komory, k níž je připojen

kladný pól zdroje. Zdroj je dále vybaven funkcí pro detekci mikrooblouků. Jestliže výstupní proud překročí nastavenou hodnotu, dojde k okamžitému odpojení zdroje od výboje.



Obr. 24: Blokové schéma napěťového zdroje.

Vysokovýkonový unipolární zdroj HMP2/1	
DC proudový zdroj	
max. výstupní parametry	
napětí	2000 V
proud	80 A
výkon	20 kW
Pulzní jednotka	
max. vstupní parametry	
napětí	2000 V
proud	80 A
max. výstupní parametry	
napětí	2000 V
proud	1000 A
výkon	20 kW
frekvence	500 Hz
délka pulzu	200 μ s

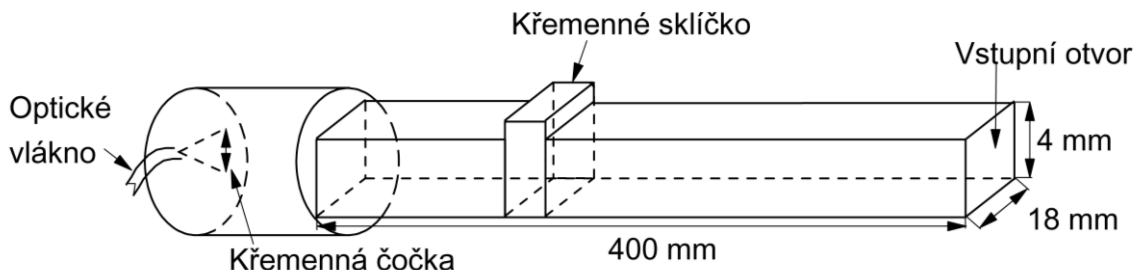
Tab. 2: Parametry napěťového zdroje.

4.2 Systém optické emisní spektroskopie

Systém optické emisní spektroskopie se skládal z kolimátoru, který byl umístěný v depoziční komoře, optického vlákna pro přenos světla z kolimátoru do spektrometru a samotného spektrometru.

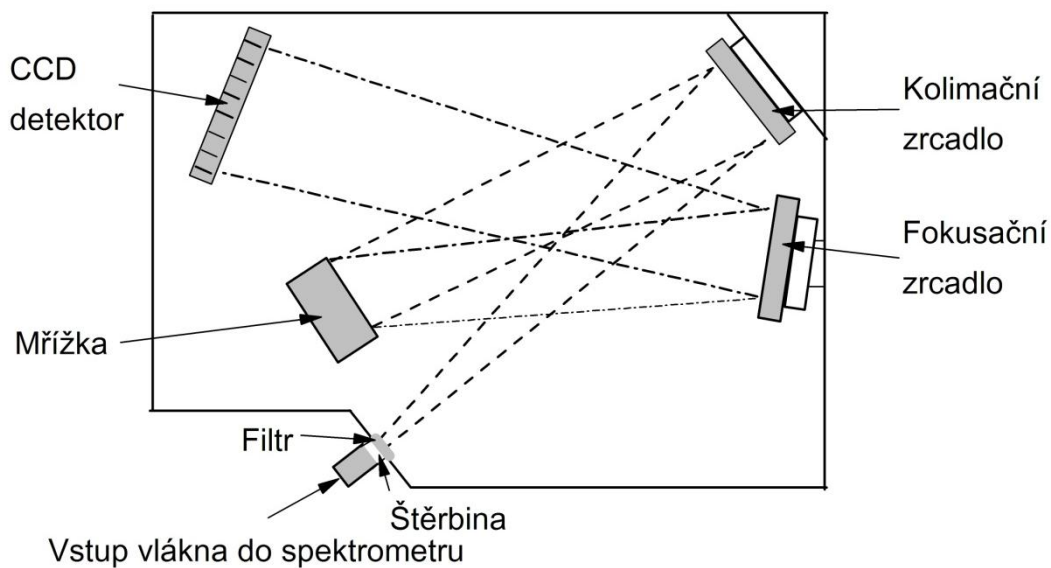
Emitované světlo ve výboji snímal kolimátor obdélníkového průřezu 18 x 4 mm a délky 400 mm. Vzdálenost kolimátoru od terče byla 20 mm v kolmé i podélné vzdálenosti.

Na jeho konci je umístěna křemenná čočka v ocelovém pouzdře, která zaostřuje svazek z kolimátoru do vstupu optického vlákna. Optické vlákno o průměru 0,6 mm bylo vyrobeno z křemenného skla a jeho druhý konec byl připojen ke vstupu spektrometru. V zadní části kolimátoru se nachází výřez pro křemenné sklíčko, jehož úkolem je chránit křemennou čočku před naprašováním. Součástí kolimátoru je také polohovací zařízení, které umožňuje jeho uchycení v různých vzdálenostech od terče. Kolimátor je schematicky znázorněn na obr. 25.



Obr. 25: Schéma kolimátoru.

Konec optického vlákna byl přiveden na vstup spektrometru Ocean Optics HR4000. Uspořádání spektrometru je schematicky znázorněno na obr. 26. Parametry použitého spektrometru jsou shrnuty v tab. 3. Světlo prošlé vstupní štěrbinou dopadá na kolimační zrcadlo, od něhož se záření odrazí jako rovnoběžný svazek paprsků a dopadne na optickou mřížku, kde dochází k difrakci a rozptylu. Monochromatické svazky světla dále pokračují k fokusačnímu zrcadlu, kam dopadají pod difrakčními úhly. Po odrazu od fokusačního zrcadla dopadá záření na CCD detektor, jehož princip je blíže popsán v oddílu 2.3.4.2. Na povrchu CCD detektoru je umístěn filtr potlačující druhé a třetí spektrální řády (tzv. OFLV filtr).



Obr. 26: Schéma spektrometru.

Spektrometr Ocean Optics HR4000	
spektrální rozsah	200 – 1100 nm
šířka vstupní štěrby	5 μm
typ CCD detektoru	Toshiba TCD1304AP
filtr instalovaný na detektoru	OFLV
integrační doba	3,8 ms – 10 s
CCD detektor	
rozdílení úrovní výstupního signálu	14 bitů
počet aktivních prvků	3648 pixelů
velikost aktivního prvku	8 μm x 200 μm

Tab. 3: Základní parametry spektrometru.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Voltampérové charakteristiky

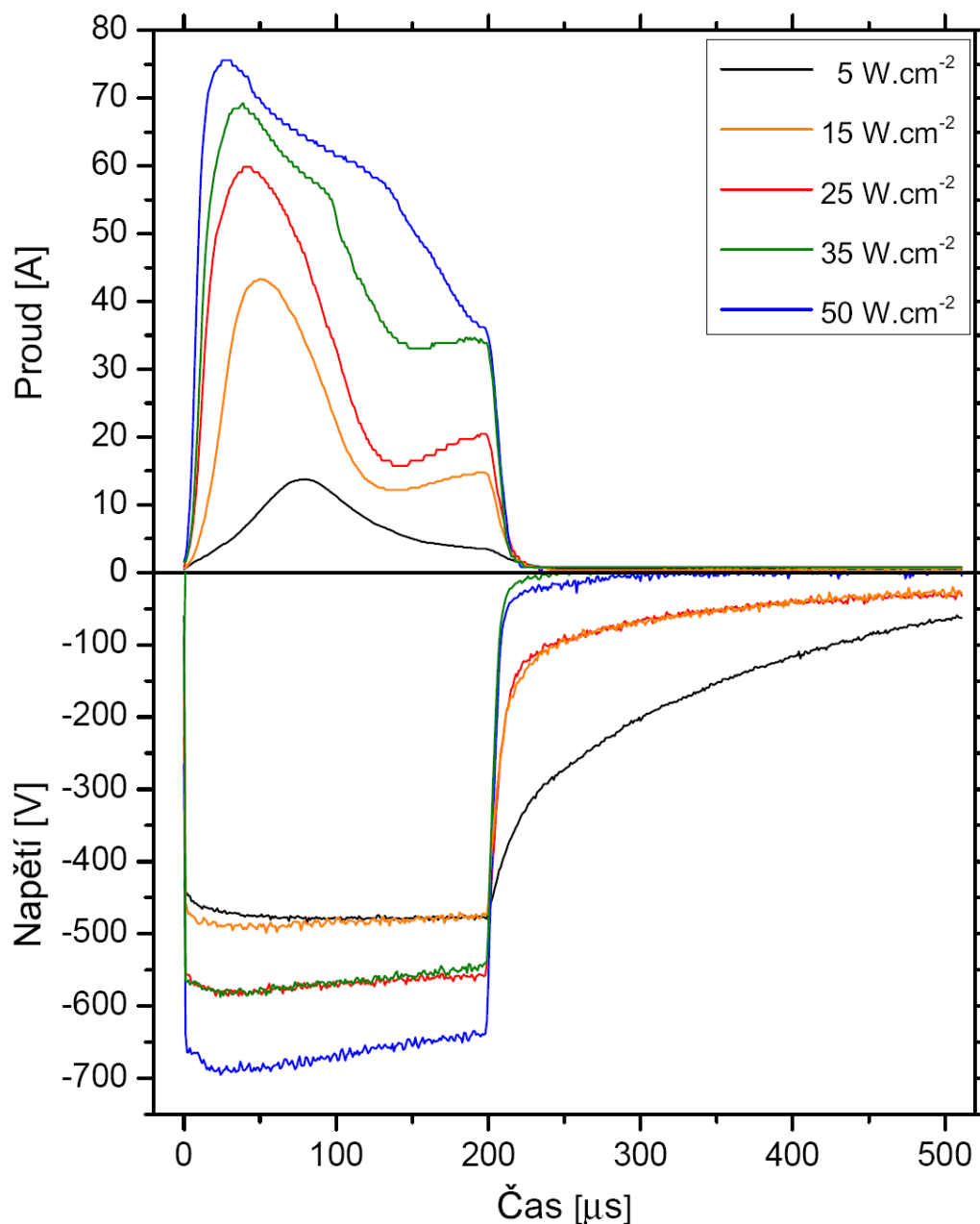
Na obr. 27 je vyneseno časový vývoj výbojového napětí U_d a proudu I_d pro průměrné výkony v periodě 5, 15, 25, 35 a 50 W.cm⁻². Všechny experimenty byly provedeny v argonu při tlaku 2 Pa, opakovací frekvenci napěťových pulzů 500 Hz a délce napěťového pulzu 200 μs. Hodnoty průměrných výbojových napětí a proudů v pulzu jsou uvedeny v tab. 4.

Obecně lze konstatovat, že s rostoucím výbojovým napětím roste i energie sekundárních elektronů, a dochází tak k intenzivnější ionizaci atomů argonu i tantalu. Jelikož je ionizační energie tantalu (7,55 eV) výrazně nižší než ionizační energie argonu (15,76 eV), bude ionizace tantalu ve výboji preferována.

Jak je patrné z obr. 27, i přes minimální změnu výbojového napětí U_d pro hustoty výkonu 5 W.cm⁻² a 15 W.cm⁻² dochází k velké změně výbojového proudu I_d , a tedy i střední hustoty výkonu v periodě na jednotku plochy S_{da} . Dále je zřejmé zrychlování nárůstu výbojového proudu I_d s rostoucí střední hustotou výkonu S_{da} , a to v důsledku růstu výbojového napětí U_d . To se projevuje vyšší energií sekundárních elektronů, a tím i intenzivnější ionizací na počátku pulzu, z čehož také vyplývá rychlejší vytvoření proudu iontů na terči.

V první polovině pulzu dochází po počátečním nárůstu výbojového proudu I_d k jeho výraznému poklesu, který je způsoben zředěním argonu v blízkosti terče. Jedná se o jev, kdy rozprášené atomy terče předávají část své kinetické energie atomům pracovního plynu při vzájemných srážkách. Pracovní plyn se tak ohřívá, což znamená, že dojde také k poklesu jeho koncentrace, jelikož tlak plynu je při depozici udržován konstantní. Zředovací efekt je diskutován například v pracích [7], [8], či [17]. Zředování argonu též způsobuje pokles rozprašovací rychlosti terče, jelikož ve výboji klesne počet iontů argonu a ionty tantalu díky výrazně nižšímu rozprašovacímu výtěžku (0,9 oproti 1,4 pro argon při energii iontů 600 eV) nemohou tento pokles kompenzovat. Pokles intenzity rozprašování terče vede k nižší koncentraci tantalových atomů ve výboji, které by mohly být následně ionizovány. Dojde tak ke snížení počtu iontů ve výboji, což je důvodem poklesu výbojového proudu I_d .

Ve druhé polovině pulzu byl pozorován odlišný charakter chování výbojového proudu I_d pro hodnoty střední hustoty výkonu $S_{da} = 35$ W.cm⁻² a 50 W.cm⁻², který je způsoben změnou ve složení výbojové směsi. Tento jev bude podrobněji diskutován v oddílu 5. 3.



Obr. 27: Časový průběh výbojového napětí U_d a výbojového proudu I_d pro různé průměrné hustoty výkonu v periodě, tlak pracovního plynu $p = 2$ Pa, opakovací frekvenci pulzů napětí $f_r = 500$ Hz a délku pulzu $t_l = 200$ μ s.

S_{da} [$W \cdot cm^{-2}$]	\bar{U}_d [V]	\bar{I}_d [A]
5	473	7,1
15	482	21,6
25	567	32,3
35	569	46,2
50	664	56,6

Tab. 4: Hodnoty průměrných výbojových napětí a proudů v pulzu pro zvolené průměrné hustoty výkonů v periodě.

5.2 Závislost spektra na střední hustotě výkonu v periodě

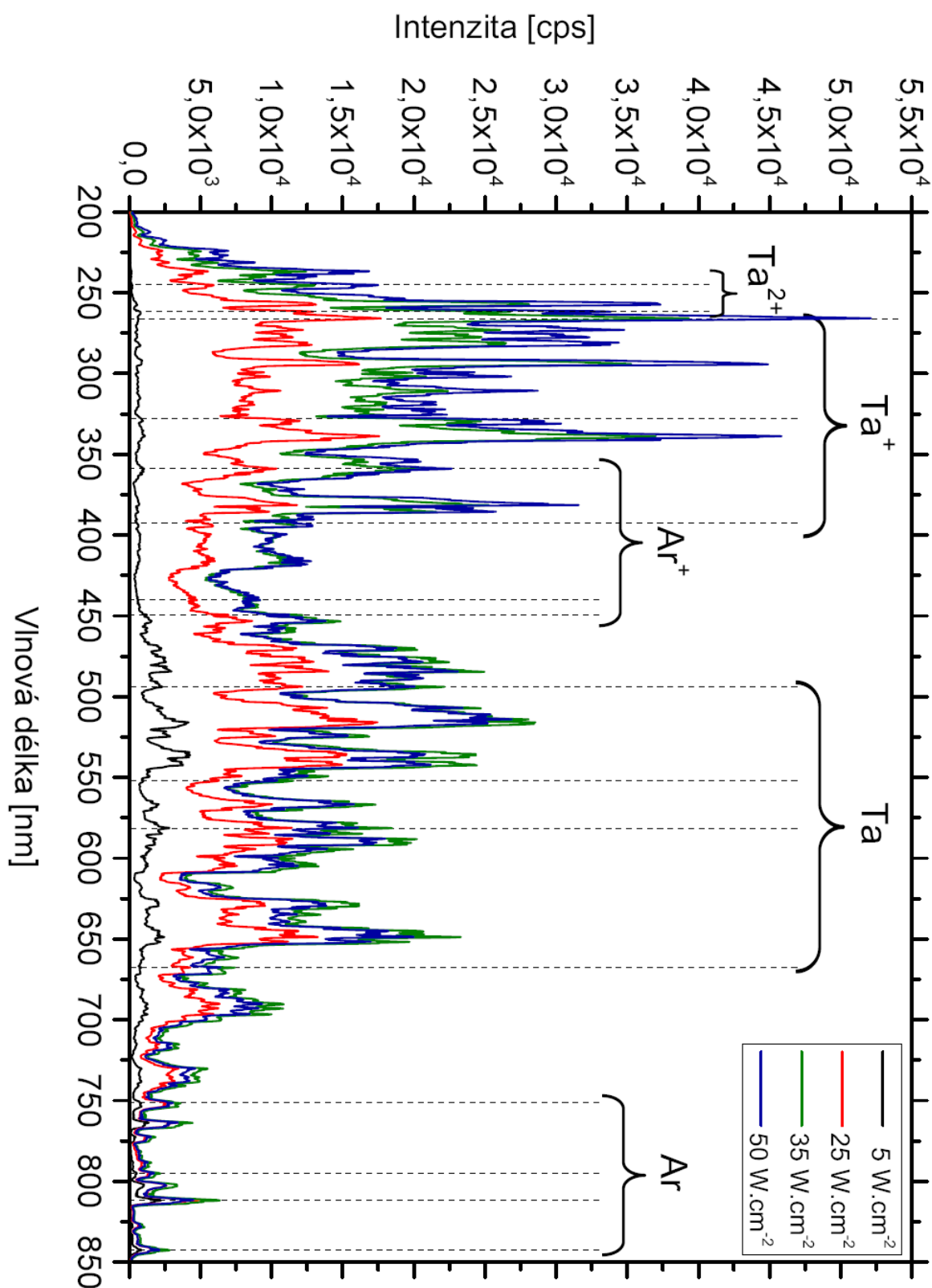
Na obr. 28 je zobrazeno přehledové optické emisní spektrum v závislosti na průměrné hustotě výkonu v periodě S_{da} s vyznačením šestnácti vybraných emisních čar, které jsou blíže specifikovány v tab. 5. Pro vlnové délky 300 až 900 nm lze intenzitu emisních čar označit jako relativně kalibrovanou, jelikož v této oblasti vlnových délek je transmitance systému kolimátor – optické vlákno téměř konstantní. Intenzita emisních čar vlnových délek pod 300 nm však mohla být ovlivněna poklesem transmitance.

Z obr. 28 je zřejmé, že s rostoucí hustotou výkonu S_{da} dochází k nárůstu celkového zářivého výkonu z plazmatu, přičemž u iontů byl pozorován větší vzrůst zářivého výkonu než u atomů. To lze vysvětlit jak intenzivnější ionizací atomů ve výboji, tak i v průměru většími hodnotami Einsteinových koeficientů spontánní emise A_{ul} pro ionty.

Dále bylo zjištěno, že při nárůstu průměrné hustoty výkonu v periodě S_{da} z 35 W.cm^{-2} na 50 W.cm^{-2} dochází k poklesu intenzit emisních čar atomů, zatímco intenzita emisních čar iontů i nadále vzrůstá.

Emisní čára [nm]	Označení přechodu		E_l [eV]	E_u [eV]	A_{ul} [10^8 s^{-1}]
	Dolní stav	Horní stav			
TaIII 244,9	$5d^2(^1G)6s^2G_{9/2}$	$5d^26p(9/2)^\circ$	3,39	8,45	0,84400
TaIII 261,5	$5d^2(^3F)6s^2F_{5/2}$	$5d^26p(7/2)^\circ$	1,95	6,69	0,20900
TaII 266,6	$5d^3(^4F)6s^5F_2$	$38535.21^5F^\circ_1$	0,13	4,78	0,34200
TaII 327,5	$5d^26s^2^3F_2$	$33706.47(?)^\circ_1$	0,39	4,18	0,08690
ArII 358,8	$3s^23p^4(^3P)4p^4D^\circ_{7/2}$	$3s^23p^4(^3P)4d^4F_{9/2}$	19,49	22,95	3,03000
TaII 392,2	$5d^26s^2^3F_3$	$32318.44(?)^\circ_3$	2,89	6,05	0,21400
ArII 440,1	$3s^23p^4(^3P)3d^4D_{7/2}$	$3s^23p^4(^3P)4p^4P^\circ_{5/2}$	16,41	19,22	0,30400
ArII 448,2	$3s^23p^4(^3P)3d^2D_{5/2}$	$3s^23p^4(^1D)4p^2D^\circ_{3/2}$	18,73	21,49	0,45500
TaI 493,6	$5d^4(^5D)6s^6D_{7/2}$	$5d^36s(^5P)6p^6D^\circ_{5/2}$	1,52	4,03	0,00450
TaI 551,9	$5d^36s^2^2F_{7/2}$	$35497.65(?)^\circ_{9/2}$	2,16	4,40	0,00380
TaI 581,1	$5d^36s^2^4F_{7/2}$	$5d^26s^2(^3F)6p^4D^\circ_{5/2}$	0,49	2,62	0,00057
TaI 667,3	$5d^4(^5D)6s^6D_{1/2}$	$5d^36s(^5F)6p^6D^\circ_{3/2}$	1,21	3,07	0,00090
ArI 750,4	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4s^2[1/2]^\circ_1$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4p^2[1/2]_0$	11,83	13,48	0,44500
ArI 794,8	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4s^2[1/2]^\circ_0$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{1/2})4p^2[3/2]_1$	11,72	13,28	0,18600
ArI 811,5	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4s^2[3/2]^\circ_2$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4p^2[5/2]_3$	11,55	13,08	0,33100
ArI 842,5	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4s^2[3/2]^\circ_1$	$3s^23p^5(^2P^\circ_{3/2})4p^2[5/2]_2$	11,62	13,10	0,21500

Tab. 5: Vybrané emisní čáry použité při optické emisní spektroskopii. Čáry jsou seřazeny vzestupně podle vlnové délky, E_l je energie dolního stavu, E_u energie horního stavu a A_{ul} je Einsteinův koeficient pro spontánní emisi. Hodnoty energií, Einsteinových koeficientů a označení přechodů argonových čar pocházejí z práce [26]. Informace o emisních čarách TaI a TaII jsou převzaty z práce [27], zatímco hodnoty pro emisní čáry TaIII pocházejí z publikace [28].



Obr. 28: Celkové spektrum v závislosti na průměrné hustotě výkonu v periodě s vyznačením čar atomů a iontů Ta a Ar. Spektrum bylo naměřeno při tlaku pracovního plynu $p = 2$ Pa, opakovací frekvenci pulzů napětí $f_r = 500$ Hz a délce pulzu $t_l = 200$ μ s.

5.3 Závislost koncentrace zářivých stavů na střední hustotě výkonu v periodě

Koncentrace zářivých stavů jsou s intenzitou emisní čáry svázány vztahem:

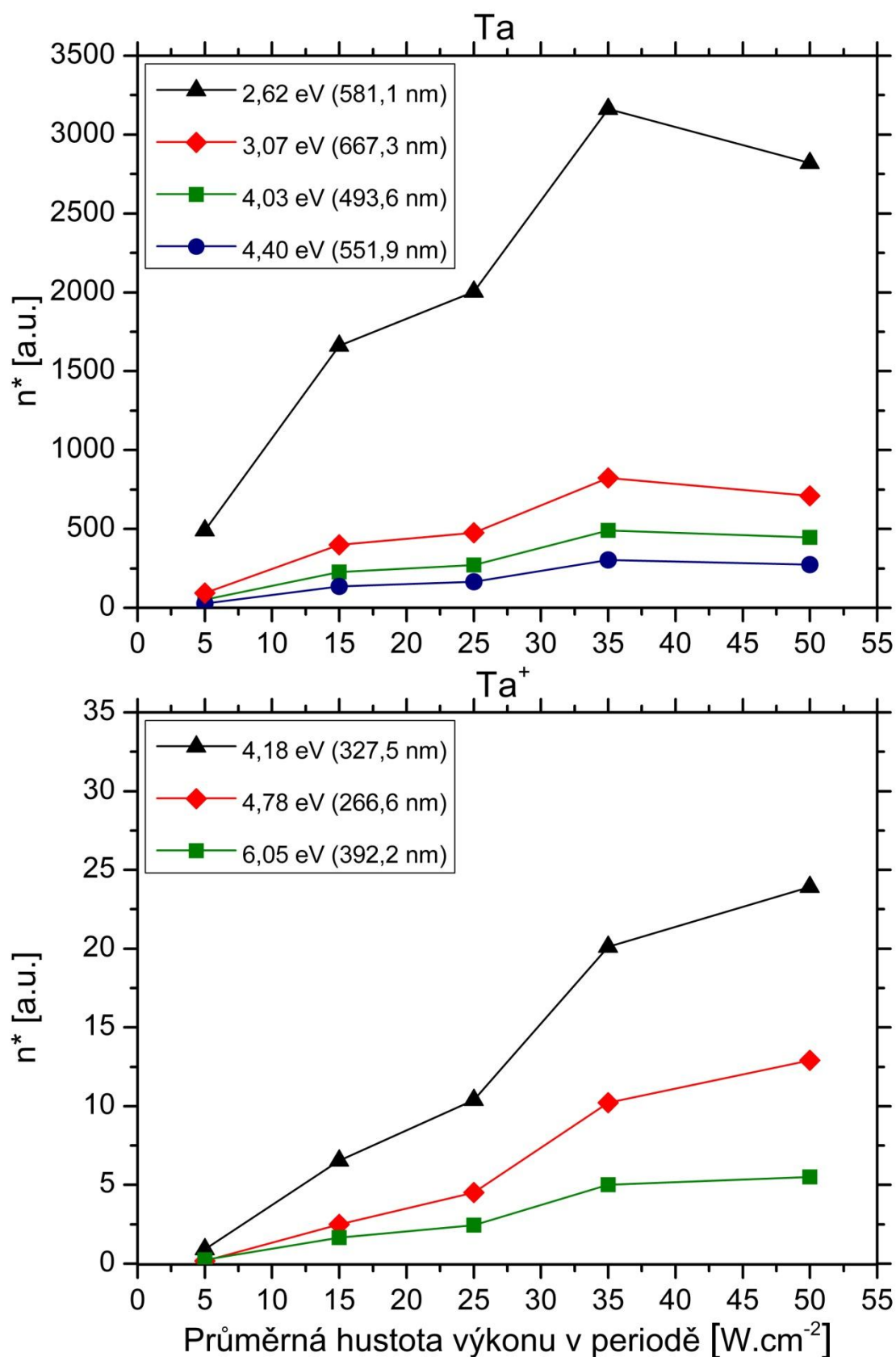
$$I_{ul} = K(\nu)h\nu_{ul}A_{ul}n_u^*, \quad (5.1)$$

kde I_{ul} je intenzita emisní čáry přechodu ze stavu u do stavu l , $K(\nu)$ je kalibrační konstanta závislá na frekvenci, $h\nu_{ul}$ je energie emitovaného kvanta záření, A_{ul} je Einsteinův koeficient spontánní emise ze stavu u do stavu l a n_u^* je koncentrace zářivého stavu u . V našem případě nebyl pro výpočet koncentrací zářivých stavů použit člen $h\nu_{ul}$, jelikož intenzita byla měřena v jednotkách cps (counts per second) a její hodnota je proto úměrná počtu fotonů. Korekce $K(\nu)$ byla provedena v softwaru pro snímání spekter.

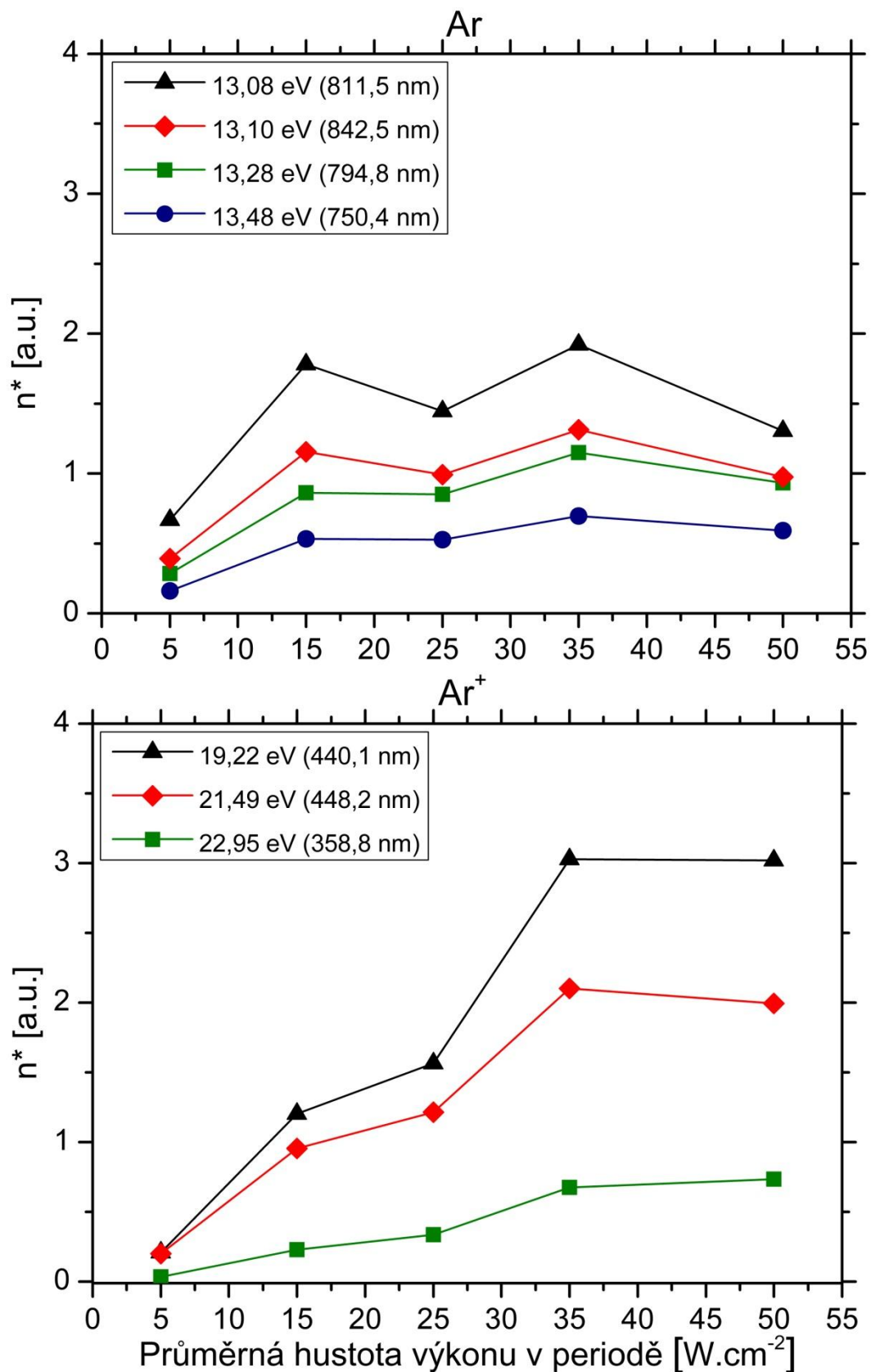
Na obr. 29 a 30 jsou vykresleny závislosti koncentrací zářivých stavů vybraných emisních čar na střední hustotě výkonu v periodě pro tantalové a argonové atomy a jejich jednonásobné ionty. Ve výboji byla zjištěna výrazně vyšší koncentrace zářivých stavů jak Ta, tak dokonce Ta^+ oproti Ar a Ar^+ . Důvodem je především výrazně nižší ionizační energie tantalu a snížení koncentrace argonu zředěním.

Při nejvyšší hustotě výkonu $S_{da} = 50 \text{ W.cm}^{-2}$ dochází k poklesu koncentrace zářivých stavů u tantalových i argonových atomů, což však u iontů pozorováno není. V případě argonu je pokles způsoben především kvůli jeho zředění, zatímco pokles u tantalových atomů lze vysvětlit jejich ionizací z excitovaných stavů (tzv. ladder-like climbing), která je umožněna díky vysoké koncentraci elektronů v blízkosti terče.

Dále byla při vysokých hustotách výkonu v periodě $S_{da} = 35$ a 50 W.cm^{-2} pozorována vyšší koncentrace zářivých stavů iontů Ar^+ ve srovnání s argonovými atomy. To lze vysvětlit zvýšenou četností ionizace argonových atomů (některé mohou být již v excitovaném stavu - první excitovaný stav je metastabilní s energií 11,55 eV) v blízkosti terče, kde je velká koncentrace sekundárních elektronů s vysokou energií. Tento jev je natolik silný, že dokáže potlačit i vliv zředění koncentrace atomů argonu při vysokých výkonových hustotách.



Obr. 29: Závislost koncentrace zářivých stavů atomů Ta a iontů Ta⁺ na průměrné hustotě výkonu v periodě při tlaku pracovního plynu $p = 2$ Pa, opakovací frekvenci pulzů napětí $f_r = 500$ Hz a délce pulzu $t_I = 200$ μ s.



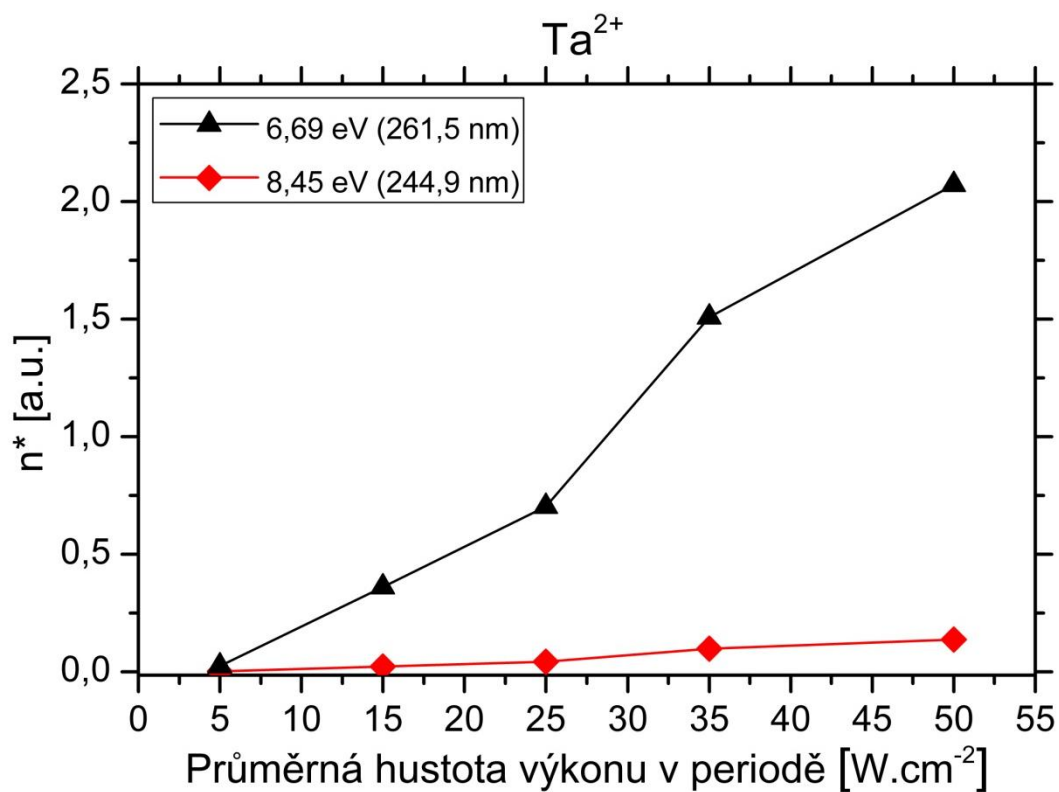
Obr. 30: Závislost koncentrace zářivých stavů atomů Ar a iontů Ar⁺ na průměrné hustotě výkonu v periodě při tlaku pracovního plynu $p = 2$ Pa, opakovací frekvenci pulzů napětí $f_r = 500$ Hz a délce pulzu $t_I = 200$ μ s.

Na obr. 31 je zobrazena závislost koncentrace zářivých stavů iontů Ta^{2+} na průměrné hustotě výkonu v periodě S_{da} . Je zřejmé, že při vzrůstu hustoty výkonu nad 25 W.cm^{-2} dochází k prudkému nárůstu koncentrace zářivých stavů. To je důvodem zvýšení sekundární emise elektronů z terče a změny charakteru průběhu výbojového proudu I_d v druhé polovině pulzu (viz obr. 26). Sekundární emisi elektronů z tantalového terče lze určit ze vztahu [20]:

$$\gamma_{se} \approx 0,016(E_{iz} - 2E_w), \quad (5.2)$$

kde E_{iz} je ionizační mez nalétávající a E_w výstupní práce z tantalu (4,33 eV). Pro ionty Ta^+ vychází sice záporná hodnota, reálná hodnota je však kladná, ale velmi malá. Z tohoto důvodu dochází k propadu koncentrace všech zářivých stavů pro hustotu výkonu $S_{da} = 25 \text{ W.cm}^{-2}$, jelikož koncentrace iontů Ta^{2+} je ještě příliš malá na to, výrazněji posilovala proces sekundární emise elektronů z terče. Dále je potřeba poznamenat, že i rozprašovací výtěžek po dopadu iontů Ta^{2+} je výrazně vyšší ve srovnání jednou ionizovanými ionty (1,8 oproti 1,0 při napětí -700 V). To vede k vyšší rozprašovací rychlosti terče a vzrůstu koncentrace atomů tantalu ve výboji. Tantalové atomy jsou posléze ve výboji ionizovány, a podílejí se tak na vzrůstu proudu iontů na terč.

Ionty Ta^{2+} mohou vznikat také při srážkovém procesu $Ar^+(1) + Ta^+(1) \rightarrow Ar(1) + Ta^{2+}(p) + \Delta E$, kde (1) označuje základní stav a (p) je jeden z excitovaných stavů.



Obr. 31: Závislost koncentrace zářivých stavů iontů Ta^{2+} na průměrné hustotě výkonu v periodě při tlaku pracovního plynu $p = 2 \text{ Pa}$, opakovací frekvenci pulzů napětí $f_r = 500 \text{ Hz}$ a délce pulzu $t_l = 200 \mu\text{s}$.

6 ZÁVĚR

V zadání této bakalářské práce byly stanoveny čtyři cíle. V kapitole č. 2 bylo dosaženo prvního úkolu, a to nastudování literatury o magnetronovém naprašování a optické emisní spektroskopii výbojového plazmatu. Dále jsem se seznámila se systémem optické emisní spektroskopie a jeho instalací v depozičním zařízení, na němž jsem poté naměřila optická emisní spektra pro různé výkonové hustoty v periodě. Poslednímu cíli, vyhodnocení naměřených optických emisních spekter a diskusi získaných výsledků, byla věnována kapitola č. 5. Cíle bakalářské práce byly proto splněny.

Bylo zjištěno, že s rostoucím výbojovým napětím je ionizace tantalových a argonových atomů intenzivnější, přičemž z důvodu nižší ionizační energie převažuje ionizace tantalu. S rostoucí hustotou výkonu dochází k rychlejšímu nárůstu výbojového proudu, což je příčinou intenzivnější ionizace na počátku pulzu, a tím i rychlejšího vytvoření proudu iontů na terči. Ve druhé polovině napěťového pulzu byl pozorován pokles výbojového proudu, který byl vysvětlen zředováním argonu v blízkosti terče.

S rostoucí hustotou výkonu dochází také k nárůstu celkového zářivého výkonu z plazmatu, přičemž u iontů je tento nárůst vyšší. Byl pozorován pokles intenzit emisních čar atomů obou druhů při zvýšení střední hustoty výkonu v periodě z 35 W.cm^{-2} na 50 W.cm^{-2} . Pro atomy argonu byl tento jev objasněn zředováním, u tantalových atomů dochází k poklesu z důvodu ionizace z excitovaných stavů.

Dále byla zkoumána závislost koncentrací zářivých stavů v závislosti na průměrné hustotě výkonu v periodě. Koncentrace zářivých stavů tantalových atomů a iontů Ta^+ výrazně převyšuje koncentraci zářivých stavů atomů a iontů argonu, a to především z důvodu nižší ionizační energie tantalu a poklesu koncentrace argonu v důsledku zředování.

Pro ionty Ta^{2+} byl pozorován velice podobný charakter chování jako v případě iontů Ta^+ , avšak naměřené hodnoty intenzity emisních čar mohly být ovlivněny poklesem transmitance systému kolimátor – optické vlákno.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KELLY, P. J., ARNELL, R. D. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, March 2000, vol. 56, no. 3, p. 159-172.
- [2] BĚLSKÝ, Petr. *Optická emisní spektroskopie výbojového plazmatu při vytváření povrchových vrstev*. Dizertační práce. Plzeň: Západočeská univerzita, 2005.
- [3] STUPKA, Petr. *Reaktivní magnetronová depozice vrstev Al_2O_3* . Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2010.
- [4] MAREŠ, Pavel. *Magnetronové pulsní depozice vrstev Zr-B-C(N) a jejich vlastnosti*. Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2011.
- [5] PECKOVÁ, Libuše. *Model magnetronového naprašovacího výboje ve směsi plynů*. Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2011.
- [6] EHIASARIAN, A. P., MÜNZ, W.-D., HULTMAN, L., HELMERSSON, U., PETROV, I.: *High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films*. Surface and Coatings Technology 163 – 164 (2003) 267 – 272.
- [7] VLČEK, J., PAJDAROVÁ, A. D., BĚLSKÝ, P., LUKÁŠ, J., KUDLÁČEK, P., MUSIL, J.: *Characterization of high-power pulsed dc magnetron discharges for ionized high-rate sputtering of copper films*. 48th Annual Technical Conference Proceedings. Society of Vacuum Coaters, Denver, USA. April 2005.
- [8] VLČEK, J., PAJDAROVÁ, A. D., BĚLSKÝ, P., KORMUNDA, M., LEŠTINA, J., MUSIL, J.: *High-power pulsed dc magnetron discharges for ionized high-rate sputtering of thin films*. 47th Annual Technical Conference Proceedings. Society of Vacuum Coaters, Dallas, Texas, USA. April 2004.
- [9] HALA, M., VIAU, N., ZABEIDA, O., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., MARTINU, L.: *Dynamics of reactive high-power impulse magnetron sputtering discharge studied by time- and space-resolved optical emission spectroscopy and fast paging*. Journal of Applied Science. 107, 043305. 2010.
- [10] KUČHTA, Radomír. *Fyzika mikrosvěta. Materiály k přednáškám*. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd. 2011.
- [11] KUČHTA, Radomír. *Fyzika pro aplikované vědy 3. Materiály k přednáškám*. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd. 2011.
- [12] LIEBERMAN Michael A., LICHTENBERG, Allan J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. 1994.
- [13] ŠÍMA, J. *Analytická chemie: Molekulová absorpční spektrometrie v UV/VIS oblasti* [online]. Jihočeská univerzita, Ústav chemie a biochemie [cit. leden 2012]. Dostupné z: users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm.

- [14] ŠTĚPÁNEK, Josef. *Metody optické spektroskopie v biofyzice: Stacionární stavy mnohoatomových molekul z hlediska optické spektroskopie* [online]. MFF UK, Fyzikální ústav [cit. leden 2012]. Dostupné z: http://biomolecules.mff.cuni.cz/files/courses/Stacionarni_stavy_BCM113.pdf
- [15] TRKAL, Viktor. *Stavba atomů a molekul*. 2. vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1980.
- [16] *Atomic and Molecular Physics: Introduction to molecules* [online]. London's global university [cit. leden 2012]. Dostupné z: http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucapphj/lecture_26.htm.
- [17] PAJDAROVÁ, A. D. *Diagnostika plazmatu v pulzních magnetronových výbojích pro depozici vrstev*. Dizertační práce. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2005.
- [18] SHUL, R. J., PEARTON, S. J. *Handbook of Advanced Plasma Processing*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. p. 183 – 184. ISBN 3-540-66772-5.
- [19] OVSYANNIKOV, A. A., ZHUKOV, M. F. *Plasma Diagnostics*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2000. p. 50 – 59. ISBN 1 898326231.
- [20] *Technical Brochure - Guide for Spectroscopy*. USA: Jobin-Yvon Spex, Instruments S.A. Group. 1994.
- [21] MALÝ, Petr. *Optika*. 1. vydání. Praha: Carolinum, 2008. ISBN 978-80-246-1342-0.
- [22] *Fyzika detekce a detektory optického záření* [online]. FJFI ČVUT [cit. prosinec 2011]. Dostupné z: <http://xuv.kfe.fjfi.cvut.cz/vyuka/fdd/115>.
- [23] FUKÁTKO, Tomáš. *Detekce a měření různých druhů záření*. 1. vydání. Praha: BEN – technická literatura, 2007. ISBN 978-80-7300-193-3.
- [24] *Concepts in Digital Imaging Technology: Photomultiplier Tubes* [online]. [cit. duben 2012]. Dostupné z: <http://learn.hamamatsu.com/articles/photomultipliers.html>.
- [25] KORANDA, T. *Vysokovýkonová pulzní magnetronová depozice oxidových vrstev*. Diplomová práce. Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2010.
- [26] *National Institute of Standards and Technology* [online]. [cit. květen 2012]. Dostupné z: <http://www.nist.gov>.
- [27] *Information system: Electronic structure of atoms* [online]. Novosibirsk State University, Institute of Automation and Electrometry. [cit. květen 2012]. Dostupné z: <http://grotrian.nsu.ru/en>.
- [28] FIVET, V., BIÉMONT, É., ENGSTRÖM, L., LUNDBERG, H., NILSSON, H., PLAMERI, P., QUINET, P. *Radiative lifetime measurements and calculations in doubly ionized tantalum (Ta III)*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 41, 015702. 2008.