

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV PŘIPRAVOVANÝCH Z
DIMETHYLPHENYLSILANU

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAL PROCHÁZKA

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV PŘIPRAVOVANÝCH Z DIMETHYLPHENYLSILANU

DIAGNOSTICS OF THIN LAYER DEPOSITION USING DIMETHYLPHENYLSILANE
MONOMER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MICHAL PROCHÁZKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0407/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Michal Procházka	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Diagnostika depozice tenkých vrstev připravovaných z dimethylphenylsilanu

Zadání diplomové práce:

Optická emisní spektroskopie plazmatu a vyhodnocení spekter

Využití in-situ hmotnostní spektroskopie

Studium parametrů plazmatu v závislosti na depozičních podmínkách

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Michal Procházka
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této práce je studium procesů probíhajících během depozice organokřemičitanových tenkých vrstev formou plazmové polymerace. Tenké vrstvy se v poslední době staly nejrozšířenějším způsobem povrchových úprav materiálů. Používají se jako ochranné a funkční vrstvy, mohou zvyšovat nebo snižovat adhezi k různým sloučeninám (např. k vodě), nebo jen zlepšit mechanické vlastnosti silnějších materiálů. Plazmové polymery, které nejsou známy moc dlouho, jsou moderním trendem ve vývoji depozice tenkých vrstev. Vykazují perfektní adhezi k substrátu a jsou vysoce odolné vůči většině chemikálií. Jejich struktura je poměrně odlišná od struktury klasických polymerů. V poslední době se jako prekurzory plazmových polymerů začaly používat organokřemičitany, protože křemík zabudovaný v jejich struktuře umožňuje depozici tenkých vrstev na skleněný substrát a organická část monomeru nám nabízí nekonečné možnosti modifikací. V našem případě jsme jako monomer použili dimethylphenylsilan (DMPS).

Diagnostiku plazmatu jsme prováděli optickou emisní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu a v jednom případě i kapacitně vázaného plazmatu. Touto metodou je možno stanovit složení plazmatu během depozičního procesu. A tím můžeme podle vstupních parametrů předpovědět i složení deponované tenké vrstvy. Z relativních populací jednotlivých fragmentů jsme schopni zjistit optimální nastavení pro depoziční proces. Je také možno spočítat teploty částic v plazmatu, což nám podá informace o energiích těchto částic.

První část této studie se zabývá identifikací částic (fragmentů), které vznikly při fragmentaci monomeru v prostředí plazmatu. Ve spektrech jsme úspěšně identifikovali atomární čáry vodíku Balmerovy série. Byla detekována rovněž řada rotačních čar molekulového vodíku. Atomární uhlík se objevil pouze v malém množství. Daleko více uhlíku bylo zjištěno ve formě CH radikálu. Byly zachyceny i slabé čáry atomárního křemíku. Při použití směsi DMPS s kyslíkem byly ve spektrech přítomny i OH radikál a O_2^+ .

Dále bylo stanoveno optimální nastavení depozice pro jednotlivé fragmenty z jejich intenzit v optických emisních spektrech. S využitím těchto informací jsme schopni nastavit depoziční proces tak, aby nanášené vrstvy měly požadované složení a vlastnosti. Z Balmerovy série vodíku jsme spočítali elektronovou teplotu. Rotační teplota byla získána z pásu CH. Bohužel se ve spektrech nevyskytoval žádný vhodný radikál pro výpočet vibrační teploty.

Všechny výsledky a informace získané během výzkumu mohou být nadále použity při průmyslových procesech plazmové polymerace a při vývoji nových povlaků a funkčních

tenkých vrstev. Je možné, že se i další studie budou zabývat monomerem DMPS či jemu podobnými za účelem získání více vědomostí o procesech v plazmatu a tato práce může sloužit jako podklad pro další výzkum. Nicméně tato studie je i součástí mezinárodního projektu, jehož cílem je prozkoumat procesy během plazmové polymerace jak v teoretické, tak i v praktické rovině. Po dokončení bude projekt a jeho výsledky prezentovány ve vědecké literatuře a na mezinárodní konferenci.

KLÍČOVÁ SLOVA

optická emisní spektrometrie, diagnostika plazmatu, depozice tenkých vrstev, organo-křemičitany

ABSTRACT

The aim of this thesis is a study of processes during organosilicone thin film deposition via plasma polymerization. Recently, thin films are the most expanding way of surface modification of materials. They are used as protective coatings, functional layers, they can increase or decrease adhesion to different compounds (e.g. water), or just improve mechanical properties of bulk materials. Plasma polymers, which are not known so long, are a modern trend in evolution of thin film deposition. They have perfect adhesion to the substrate and they are highly resistant against most of chemical compounds. Their structure is quite different from the structure of classical polymers. Recently, organosilicon compounds are used as precursors for plasma polymers because silicon built in the structure of plasma polymer allows thin film deposition on glass substrate and the organic part of monomer gives us infinite possibilities of modification. In our case dimethylphenylsilane (DMPS) was used as a monomer. Various RF low pressure discharges were used during this study.

Plasma diagnostic was performed by optical emission spectroscopy of inductive coupled plasma. This method allows us to determine plasma composition during the deposition process. Thus we can predict the composition of deposited thin film according to input parameters. From relative populations of fragments we are able to find out optimal conditions for deposition process. We can also calculate temperature of particles in plasma which gives us some information about particle energies.

The first part of the study deals with the identification of particles (fragments) created by fragmentation of monomer in plasma environment. We successfully identified hydrogen atomic lines of Balmer's series in the spectra. Many rotational lines of hydrogen molecule were also detected. Atomic carbon occurred only in small amount. Much more carbon was detected in the form of CH radical. We also found some weak lines connected to atomic silicon. When we used a mixture of DMPS and oxygen, OH radical and O_2^+ were present in spectra.

Next, optimal settings of deposition were determined for particular fragments from relative intensities of these fragments in optical emission spectra. Using this information we are able to set up the process to deposit thin films of desired composition and properties. We calculated electron temperature from intensities of hydrogen lines in Balmer's series. Rotational temperature was obtained from CH radical intensity. Unfortunately, there was no convenient radical from which intensity we would be able to calculate vibrational temperature.

All results and information obtained during the research can be used in industrial plasma polymerization processes and development of new coatings and functional thin films. Other studies on DMPS or similar monomer may also be realized to get more knowledge about processes in plasma and this thesis could serve as a basis for further research. Moreover, this study is a part of an international project. The aim of this project is to study processes during plasma polymerization both theoretically and practically. Once finished, the project and its results will be presented in scientific literature and at international conferences.

KEYWORDS

optical emission spectroscopy, plasma diagnostics, thin film deposition, organosilanes

PROCHÁZKA, M.: *Diagnostika depozice tenkých vrstev připravovaných z dimethylphenylsilanu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 72 s.

Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Touto formou bych chtěl velmi poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za odbornou pomoc a podporu při realizaci a psaní diplomové práce. Také děkuji Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. a Ondřeji Sedláčkovi za zapůjčení aparatury a za pomoc při realizaci diplomové práce.

OBSAH

1	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÍ PROBLÉMU	10
1.1	Plazma.....	10
1.2	Plazmová polymerace.....	11
1.3	Materiál: Dimethylphenylsilan (DMPS).....	13
1.4	Metody diagnostiky plazmatu	14
1.4.1	Optická emisní spektrometrie	14
1.4.2	Elektrická měření plazmatu	15
1.4.3	Hmotnostní spektrometrie.....	15
1.4.4	Infračervená spektrometrie	15
2	OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE	16
2.1	Energetické hladiny molekul	16
2.2	Elektromagnetické záření a spektrální přechody.....	19
2.3	Rotační spektra molekul	20
2.4	Rotační přechody	21
2.5	Vibrační spektra molekul	22
2.6	Vibrační přechody	23
2.7	Elektronové přechody	25
2.8	Elektronově-vibračně-rotační spektrometrie dvouatomových molekul	26
2.9	Interpretace spekter	27
2.9.1	Stanovení rotační teploty	27
2.9.2	Stanovení vibrační teploty	28
2.9.3	Stanovení elektronové teploty.....	29

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1	Experimentální zařízení	30
3.1.1	Aparatura s válcovým reaktorem	31
3.1.2	Aparatura se zvonovým reaktorem	32
3.2	Měřicí zařízení	33
3.3	Vlastní experiment.....	34
3.3.1	Vliv dodaného výkonu na depoziční proces	34
3.3.2	Vliv tlaku DMPS na depoziční proces.....	36
3.3.3	Vliv průtoku O ₂ na depoziční proces	37
3.3.4	Vliv střídý při konstantním středním výkonu na depoziční proces	38
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	39
4.1	Identifikace fragmentů ve spektrech	39
4.2	Vliv dodaného výkonu na depoziční proces	42
4.3	Vliv tlaku DMPS na depoziční proces	49
4.4	Vliv průtoku O ₂ na depoziční proces	52
4.5	Vliv střídý při konstantním středním výkonu na depoziční proces.....	58
4.6	Teploty v plazmatu	60
4.6.1	Stanovení rotační teploty	60
4.6.2	Stanovení elektronové teploty.....	63
5	ZÁVĚR.....	67
6	LITERATURA	69
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	71

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÍ PROBLÉMU

1.1 Plazma

Plazma je považováno za čtvrté skupenství hmoty. První je pevné skupenství, ve kterém obvykle mají částice pevnou polohu. Přidáním tepla látka zkapalní a jde tedy o druhé skupenství. Částice se nyní již pohybují, stále jsou však mezi nimi patrné vzájemné interakce. Plynné fáze se dosáhne opětovným přidavkem tepla. Jednotlivé částice se už pramálo ovlivňují. Pokud přidáme ještě více tepla, z neutrálních částic se začnou uvolňovat elektrony a vznikají při tom kationty a anionty. Toto je plazma. Jde tedy o směs elektronů, pozitivně a negativně nabitých částic, neutrálních atomů a molekul, která je navenek neutrální.

S plazmatem se běžný člověk setká zejména ve formě plamene, nebo při bouřce ve formě blesků, příkladem uměle vyrobeného plazmatu jsou zářivky, neonové reklamy apod. Ve vesmíru plazma tvoří více než 99 % hmoty.

V praxi se plazma hojně využívá v průmyslu. Plazmatem je možno řezat i svářet materiály, v plazmatu se nastříkují tzv. samonosné povlaky (free-standing parts). Většího rozšíření se dočkaly i nejrůznější urychlovače částic, trysky a plazmová děla. V elektronice se využívá plazmové leptání při výrobě integrovaných obvodů. Moderním trendem je v rámci likvidace odpadů zaměření plazmatu na rozklad stabilních chemických látek a zplyňování biomasy na $\text{CO} + \text{H}_2$ (SynGas). V neposlední řadě se v praxi využívá plazmová syntéza.

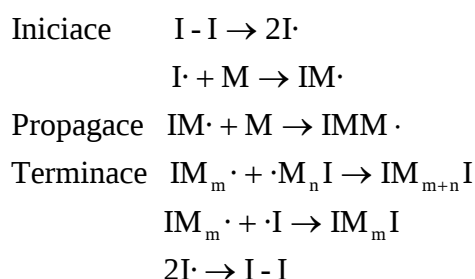
Pro jednotlivé procesy jsou vlastnosti použitého plazmatu velmi důležité a jejich změnou lze dosáhnout různých vlastností výsledného produktu (struktura, pevnost, pružnost, odolnost vůči vnějším vlivům, vodivost, smáčivost). Závisí na nich, jakou kvalitu bude mít požadovaný výrobek. Zkoumá se zejména teplota plazmatu (jak teplota neutrálních částic a iontů, tak teplota elektronů), vodivost, stupeň ionizace, tlak a složení plazmatu.

Podle teploty se plazma dělí na vysokoteplotní (teplota částic je vyšší než 10^7 K) a nízkoteplotní. Nízkoteplotní plazma lze ještě rozdělit na horké (izotermické), kdy teplota částic dosahuje až $2 \cdot 10^4$ K, a studené (neizotermické) plazma, v němž se teplota částic pohybuje okolo 300 K, teplota elektronů dosahuje řádově až 10^5 K. Plazmové technologie využívají převážně nízkoteplotního plazmatu [1].

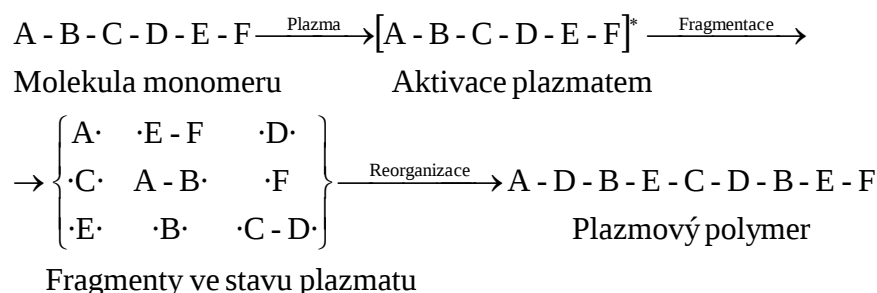
1.2 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace je metoda pro přípravu tenkých vrstev, kde jsou vrstvy deponovány přímo na povrchy substrátů bez dalšího opracování. V tomto procesu se růst nízkomolekulárních látek (monomerů) na vysokomolekulární látky (polymery) děje za účasti plazmatu, což zahrnuje aktivované elektrony, ionty a radikály. Z chemického hlediska je plazmová polymerace odlišná od konvenční polymerace, jako je třeba iontová nebo radikálová. Pojem „radikálová polymerace“ značí, že propagační reakce monomeru jsou iniciovány radikály na koncích polymerního řetězce; „iontová polymerace“ značí chemické reakce propagované ionty v polymeračním kroku [2]. U „plazmové polymerace“ plazma neznamena druh částic, které v propagačním kroku reakcemi vytvářejí polymer, ale spíše zdroj energie, která iniciuje polymerní reakci [2].

To ukazuje i na zásadní rozdíl v mechanismu tvorby polymeru. Při klasické polymeraci z monomeru se polymer tvoří řetězovou reakcí, kterou lze formálně rozdělit na iniciaci, propagaci a terminaci (viz obrázek č. 1). U plazmové polymerace tyto tři fáze nelze příliš odlišit. Plazmatem, nebo spíše energií, kterou monomeru předají částice plazmatu, se totiž molekula monomeru rozdělí na fragmenty – radikály a poté dochází na povrchu substrátu k rekombinaci a současně k prostorovému síťování. Radikály v tomto případě jsou fragmenty molekul, které vznikly homolytickým štěpením vazeb v původně nereaktivních molekulách jednoho či více monomerů. Tyto mono- a biradikály reagují s dalšími fragmenty, molekulami i radikály, a postupně vytvářejí trojrozměrnou síť (viz obrázek č. 2).

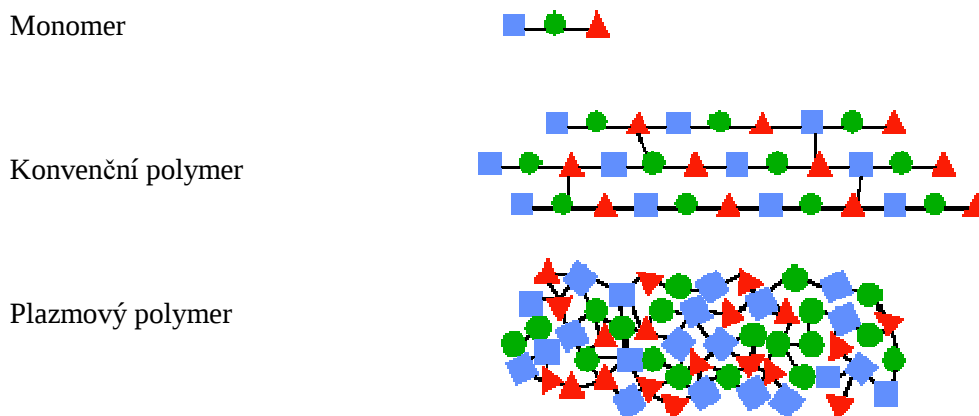


Obrázek č. 1: Mechanismus radikálové polymerace



Obrázek č. 2: Mechanismus plazmové polymerace [2]

Na rozdíl od klasické polymerace vzniká tedy nepravidelná struktura. Konvenční polymery se vyznačují tím, že je možné v jejich struktuře lehce odlišit jednotky monomeru či monomerů v případě kopolymerace. Plazmový polymer složený z různých fragmentů monomeru tyto jednotky nemá (viz obrázek č. 3). I přes značnou nepravidelnost rozložení lze ovšem dosáhnout struktury s jednotnými vlastnostmi. Závisí to zejména na použitém monomeru a průběhu polymerace. Celý proces je vysoce závislý na nastavených reakčních podmínkách (např. teplota, tlak, dodaný výkon). Změnou reakčních podmínek lze dosáhnout různých vlastností tenké vrstvy i při použití stejného výchozího monomeru. Nastavenými parametry je zejména ovlivněn stupeň ionizace plazmatu (množství plazmatem předávané energie) a stupeň fragmentace monomeru.

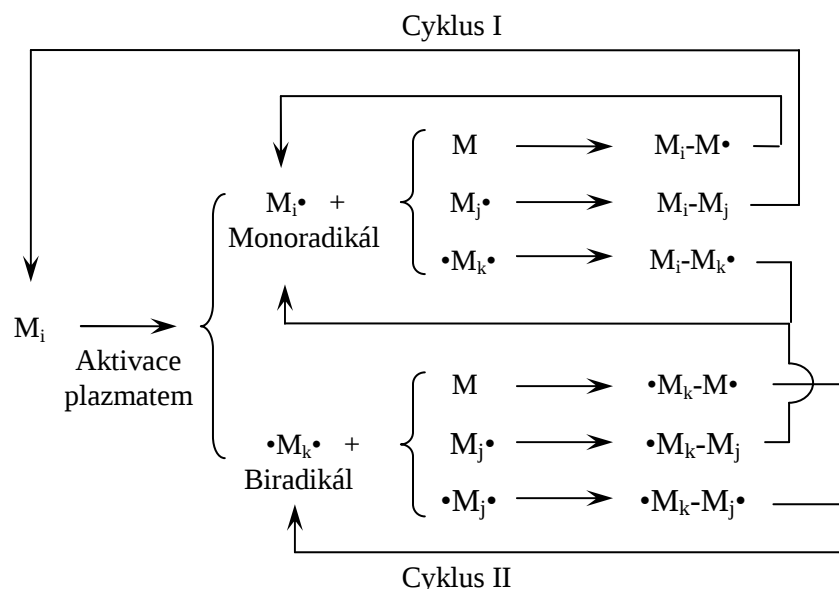


Obrázek č. 3: Schéma struktury monomeru, konvenčního polymeru a plazmového polymeru [3]

Produkty plazmové polymerace vykazují výbornou adhezi k substrátu a vynikající odolnost vůči většině chemikálií. Toho se využívá zejména při depozici ochranných a funkčních vrstev, dielektrických vrstev v integrovaných obvodech, při výrobě chemických senzorů (čidla vlhkostní, plynová) a separačních membrán [2].

Jako monomery byly používány látky, které původně reagovaly v klasické polymeraci, např. styren, dicyklopentadien, kyselina akrylová, ethylakrylát aj. Brzy se začalo experimentovat i s jinými typy látek.

Organokřemičitany jsou moderním trendem ve výrobě tenkých vrstev. Díky obsahu křemíku se mohou vázat i na sklo a funkčními skupinami vázanými na křemík lze prakticky libovolně měnit jejich vlastnosti. Jsou velmi vhodné pro plazmovou polymeraci. Organokřemičitany v ní často slouží jako zdroj prekurzorů polymeru [4].



Obrázek č. 4: Schéma plazmové polymerace [5]

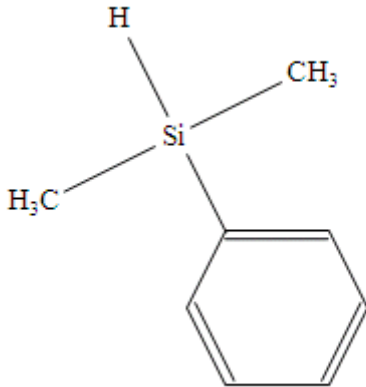
1.3 Materiál: Dimethylphenylsilan (DMPS)

Z nepřeberného množství látek se mezi organokřemičitany staly populární zejména ty, které mají jednoduchou strukturu a přitom obsahují požadované prvky. Mezi nejpoužívanější monomery patří bezesporu hexamethyldisiloxan (HMDSO), tetraethoxysilan (TEOS), tetramethoxysilan (TMOS), nebo tetramethylsilan (TMS). Stále nové a nové látky jsou zkoumány. Jednou z nich je i dimethylphenylsilan.

Jedná se o látku, která v mnoha ohledech vyhovuje podmínkám přípravy tenkých vrstev. Předně je výborně odpařitelná (teplota varu 157 °C při tlaku 744 mm Hg), což usnadňuje celý proces. Díky obsahu křemíku se může vázat na sklo, čehož se využívá při výrobě dopovaných skleněných vláken. Organické skupiny zajišťují chemickou odolnost, provázání jednotlivých molekul a díky prostorovému rozložení i nízkou hustotu (0,889 g.cm⁻³). Důležitá je také přítomnost benzenového jádra, které má vliv na rozložení náboje v molekule. Tyto vlastnosti jsou velmi pozitivní při úpravě povrchů materiálů. Při depozici sítě Si-O je nutné k parám monomeru dodat oxidant [6]. Obvykle se do plazmatu připouští kyslík.

Při práci s dimethylphenylsilanem musíme brát ohled na možná rizika. Prvním z nich je nízký bod vzplanutí, pouhých 38 °C. To v kombinaci s dobrou odpařitelností představuje určité nebezpečí, jemuž se vyhýbáme tím, že monomer skladujeme při nízkých teplotách. Další rizika vyplývají z chemických vlastností látky, které jsou shrnuty v tabulce č. 1. DMPS dráždí oči, proto je nutné se chránit brýlemi nebo obličejovým štítem.

Tabulka č. 1: Vlastnosti dimethylphenylsilanu [7]

Název	Dimethylphenylsilan
Molekulový vzorec	C ₈ H ₁₂ Si
Strukturní vzorec	
CAS RN	766-77-8
Relativní molekulová hmotnost	136,27
Hustota	0,889 g·cm ⁻³ (při 25 °C)
Index lomu	1,499 (při 20 °C)
Teplota varu	157 °C (při tlaku 744 mm Hg)
Teplota vzplanutí	38 °C
Nebezpečnost	Xi – Dráždivý.
Rizikové věty (R-věty)	R 10 Hořlavý. R 36 Dráždí oči.
Bezpečnostní věty (S-věty)	S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc. S 36/39 Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné brýle nebo obličejový štít.

1.4 Metody diagnostiky plazmatu

1.4.1 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie (OES) je základní metodou pro diagnostiku plazmatu. Jedná se o měření emise záření, což znamená, že plazma není zvenčí nijak ovlivněno a metoda je použitelná během výrobního procesu. Metodou lze měřit plazma za různých tlaků a teplot, lze stanovit jeho teplotu, rozdělení energií a částečně i jeho složení [8].

Tato nedestruktivní metoda je založená na měření intenzity záření plazmatu v závislosti na vlnové délce. Pomocí tabelovaných hodnot pak lze určit některé parametry plazmatu i to, jaké částice se v plazmatu nacházejí. Touto metodou se budeme zabývat podrobněji v kapitole 2.

1.4.2 Elektrická měření plazmatu

Další metoda pro rozbor plazmatu využívá měření elektrických veličin (např. proudu, napětí, odporu, vodivosti) a jejich závislosti na čase, z čehož je možné získat některé důležité parametry plazmatu, jako je třeba hustota energie, vodivost, dodaný výkon. K měření lze použít multimetry, takové měření je však časově náročné a přesnost přístrojů nízká. Proto je lépe používat osciloskop, nejlépe dvoukanálový pro simultánní měření proudu i napětí v závislosti na čase. Osciloskop má mnohem lepší rozlišení a umožňuje nastavení více parametrů měření než v případě multimetrů. Navíc výstup z něj je digitální s přímým připojením k počítači pro okamžité zpracování výsledků.

1.4.3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (MS) je důležitá pro sledování průběhu procesu růstu tenké vrstvy. Pomocí MS se měří složení plazmatu, od něhož je odvislé zejména složení tenké vrstvy a tím pádem i její vlastnosti. Lze měřit buď přímo ve výboji, kdy je ionizátor spektrometru vypnut, nebo mimo výboj se zapnutým ionizátorem. Ve druhém případě lze zachytit i metastabilní částice, ovšem ionizace může zkreslovat zastoupení jednotlivých fragmentů v plazmatu. Možná je rovněž kombinace hmotnostní spektrometrie s plynovou chromatografií. Odběr vzorků se provádí metodou „cold trap“. Takto se dá využít výborného rozlišení plynové chromatografie, ovšem složení vzorku se z důvodu změny teploty trochu liší od směsi v reaktoru [9]. Rovněž dochází k řadě sekundárních reakcí, takže měření sice reflektuje podmínky v plazmatu, ale interpretace je dost komplikovaná, protože se musí řešit, jak vlastně vzniklo to, co se naměřilo.

Původní záměr byl provést měření i metodou MS nemohl být proveden, protože hrozilo poškození aparatury s hmotnostním spektrometrem, a proto nám k ní nebyl udělen přístup.

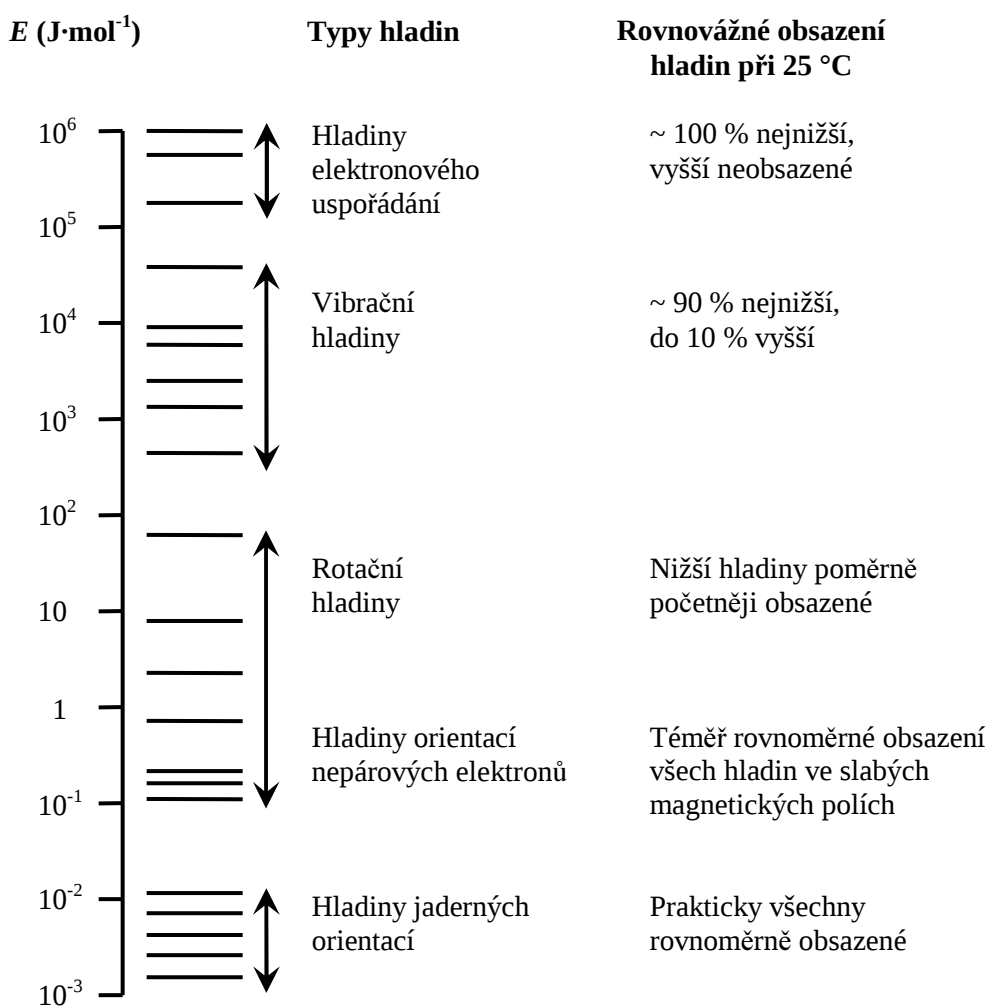
1.4.4 Infračervená spektrometrie

Podobně jako hmotnostní spektrometrie našla tato metoda uplatnění při diagnostice plazmatu. Jedná se o nedestruktivní metodu. Infračervený spektrometr pracuje v oblasti nad viditelnou částí spektra, tj. nad 700 nm, obvykle se k měření využívá střední infračervená oblast. Zaznamenávají se vibrace a rotace, vibrace lze ještě rozlišit na valenční a deformační, informační hodnotu o struktuře látky mají zejména ty valenční. Každá molekula či skupina atomů, má specifické spektrum (jako je tomu u MS). Identifikace se provádí porovnáním spekter, k čemuž je nutné mít dostatečně obsáhlé knihovny spekter. Metoda je velmi spolehlivá a úspěšná při diagnostice plazmatu [10].

2 OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

2.1 Energetické hladiny molekul

Molekula může vykonávat tři typy pohybů: translační, rotační a vibrační. Navíc se její elektrony mohou nacházet v různých elektronových stavech a atomová jádra i elektrony mohou mít různou orientaci spinů. Těmto jednotlivým druhům pohybů a změnám orientací přísluší řádově odlišné oblasti energie s diskrétními energetickými hladinami, jejichž hodnoty vyplývají z kvantové teorie (viz obrázek č. 5) [11].



Obrázek č. 5: Přehled energií jednotlivých druhů pohybů molekul a jejich rovnovážné obsazení při 25 °C [11]

Molekula může být v daný okamžik pouze v jediném energetickém stavu vzhledem ke všem typům pohybů a uspořádání, ale při dodání nebo odevzdání energie smí molekula mezi těmito stavy přecházet (tzn., že není možné, aby byla molekula např. ve dvou elektronových

stavech současně, ale při dodání dostatečné energie může přejít z nižšího elektronového stavu na vyšší). Obsazenost jednotlivých energetických hladin je závislá zejména na teplotě a rozdílu energií mezi hladinami a řídí se Boltzmannovým rozdělovacím zákonem

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{\frac{\Delta E_{nm}}{k_B T}} = e^{\frac{E_m - E_n}{k_B T}}, \quad (2.1.1)$$

kde N_n a N_m je obsazení dvou různých energetických hladin, E_m a E_n jsou energie těchto dvou hladin, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota.

Jak můžeme vidět na obrázku č. 5, hladiny jaderných orientací a orientací nepárových elektronů jsou díky malému rozdílu energií poměrně rovnoměrně obsazené. U rotačních hladin jsou díky zvětšujícímu se rozdílu energií početněji obsazené nižší hladiny. U vibračních hladin a hladin elektronového uspořádání molekula obvykle obsadí nejnížší hladiny, protože rozdíl energií je mezi hladinami vysoký a tudíž je to pro molekulu energeticky nejvýhodnější stav.

Jak již bylo zmíněno, jeden stav molekuly závisí na všech druzích pohybů a uspořádání. Některá uspořádání lze však kvůli nedostatečné informační hodnotě zanedbat. Translační pohyb je spojený zejména s kinetickou energií molekuly, nepodává však žádnou informaci o struktuře molekuly. Jedním z cílů této práce je právě získat informace o struktuře částic v plazmatu, proto se nebudeme translačnímu pohybu věnovat. Rovněž pohyb jader není pro tuto práci příliš přínosný. Jádra mají mnohem větší hmotnost než elektrony, přesto síly působící mezi jádry jsou přibližně stejné jako síly působící mezi elektrony. Elektrony se tak pohybují mnohokrát rychleji než jádra. Vždy, když se jádro pohne, elektrony se okamžitě přizpůsobí jeho nové pozici tak, jako by se vlastně nepohnulo. Díky tomu můžeme pohyb jader zanedbat. Nadále se zaměříme tedy na rotační a vibrační pohyby a na elektronové stavy.

Molekula se nachází v určitém elektronovém stavu, který má svoje vibrační hladiny. V jeden okamžik molekula vibruje pouze jediným způsobem – obsazuje tedy pouze jednu vibrační hladinu. Každá vibrační hladina má ještě své rotační hladiny. Energii jednoho stavu molekuly můžeme zapsat jako součet energií molekulou obsazených jednotlivých energetických hladin

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}, \quad (2.1.2)$$

kde E je celková energie jednoho stavu molekuly, E_{el} je energie elektronového stavu, E_{vib} je energie vibrační hladiny a E_{rot} je energie rotační hladiny.

Schrödingerovu rovnici lze v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace rozložit na Schrödingerovu rovnici pro pohyb elektronů při pevných polohách jader

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1.3)$$

a na Schrödingerovu rovnici pro pohyb jader

$$\hat{H}\Psi(R) = (\hat{T}(R) + E(R))\Psi(R), \quad (2.1.4)$$

kde $\hat{T}(R)$ představuje kinetickou energii jader a $E(R)$ je elektronová energie jako funkce souřadnic.

Operátor kinetické energie jader můžeme dále rozložit:

$$\hat{T} = \hat{T}_{tr} + \hat{T}_{vib} + \hat{T}_{rot}, \quad (2.1.5)$$

kde $\hat{T}_{tr}$ je operátor kinetické energie pro translační pohyb molekuly jako celku, $\hat{T}_{vib}$ představuje vibrační pohyby molekuly a $\hat{T}_{rot}$ popisuje rotační pohyby molekuly.

Pohyb molekuly jako celku není závislý na potenciální energii elektronů, tudíž lze hamiltonián pohybu jádra molekuly rozložit na tři části:

$$\hat{H} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}, \quad (2.1.6)$$

kde

$$\hat{H}_{tr} = \hat{T}_{tr}, \quad \hat{H}_{vib} = \hat{T}_{vib} + E(R), \quad \hat{H}_{rot} = \hat{T}_{rot}.$$

Pokud budeme s celkovou vlnovou funkcí pohybů jader nakládat jako se součinem tří funkcí, přičemž každá bude přiřazena jednomu typu pohybu

$$\Psi = \Psi_{tr}\Psi_{vib}\Psi_{rot}, \quad (2.1.7)$$

můžeme Schrödingerovu rovnici rozdělit na tři rovnice, každou pro jeden typ pohybu:

$$\hat{H}_{tr}\Psi_{tr} = E_{tr}\Psi_{tr} \quad (2.1.8)$$

$$\hat{H}_{vib}\Psi_{vib} = E_{vib}\Psi_{vib} \quad (2.1.9)$$

$$\hat{H}_{rot}\Psi_{rot} = E_{rot}\Psi_{rot}. \quad (2.1.10)$$

Rovnice pro translační pohyb je shodná s rovnicí pro volnou částici, a protože zde nemá uplatnění, nadále se jí nebudeme zabývat.

Řešením rovnice pro vibrační pohyb je model harmonického oscilátoru, neboť hamiltonián v tomto případě závisí na vzájemných vzdálenostech jader.

Pro interpretaci rotačních pohybů a řešení rotační Schrödingerovy rovnice je nejvhodnější model tuhého rotátoru, neboť rotační hamiltonián závisí pouze na úhlových souřadnicích.

Uvedené modely nepopisují realitu zcela přesně. Jednotlivé typy pohybů nejsou oddělené. Během rotací dochází vlivem odstředivé síly k oddálení či přiblížení atomů v molekule a tím i ovlivnění vibrací. Stejně tak je při vibracích ovlivněn elektronový stav. Pro naše účely je však přiblížení realitě dostatečné a takovéto nepřesnosti lze v tomto ohledu zanedbat, až na anharmonicitu vibrací, která je jednoduše řešena úpravou daného modelu (viz dále).

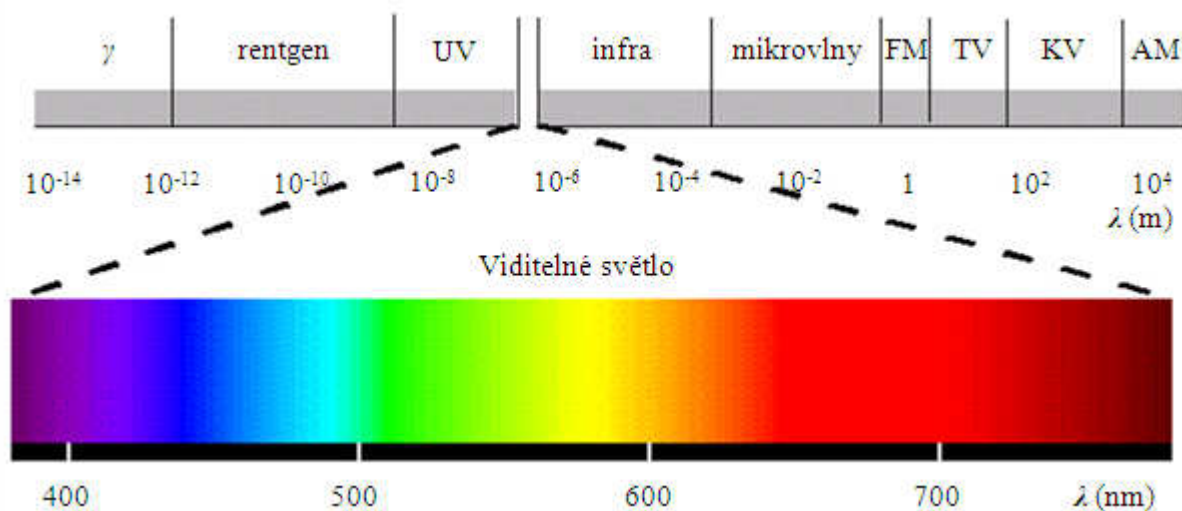
2.2 Elektromagnetické záření a spektrální přechody

Elektromagnetické záření můžeme charakterizovat dvěma způsoby. Můžeme na něj pohlížet jako na postupné vlnění, které se skládá z elektrické a magnetické složky, jež jsou na sebe kolmé. Vlnění má svou vlnovou délku λ , frekvenci ν , vlnočet $\tilde{\nu}$ a energii E . Mezi jednotlivými veličinami platí následující vztahy:

$$E = h\nu = h\tilde{\nu}c = \frac{hc}{\lambda} . \quad (2.2.1)$$

Rovněž lze s elektromagnetickým zářením nakládat jako s proudem částic o určité energii.

Elektromagnetické záření zahrnuje široký interval vlnových délek od γ -záření s vlnovou délkou pod 10^{-10} m až po audiofrekvenční záření s vlnovou délkou přes 10^4 m. Přehled druhů elektromagnetického vlnění vidíme na obrázku č. 6.



Obrázek č. 6: Spektrum elektromagnetického záření [12]

Uvažujme dva různé stacionární stavy molekuly (atomu) E_n a E_m (viz obrázek č. 8). Těmito stavy mohou být např. elektronové, vibrační, rotační stavy nebo stavy jaderných a elektronových spinových orientací. Působením elektromagnetického záření může docházet k emisi nebo k absorpci tohoto záření, když je splněna Bohrova frekvenční podmínka

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu . \quad (2.2.2)$$

Takovéto přechody mezi příslušnými stavy molekul (atomů) mohou probíhat jedním ze tří možných mechanismů [11] (viz obrázek č. 7):

- a. **Indukovaná absorpce** – atom či molekula (M) absorbuje kvantum elektromagnetického záření (foton) a přechází z hladiny n (M) do excitovaného stavu na hladině m (M^*)



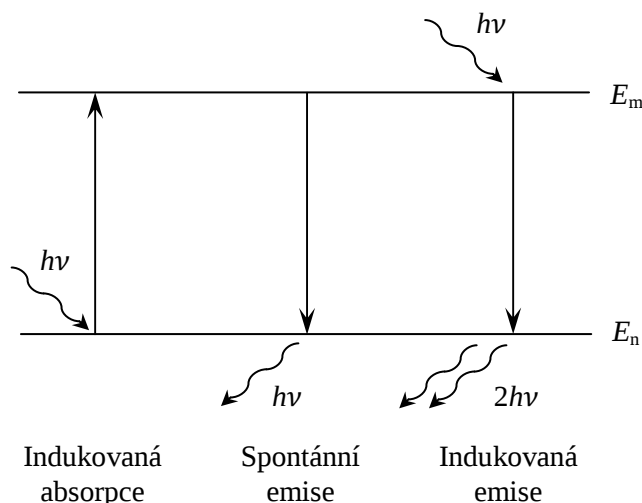
- b. Spontánní emise** – atom či molekula v excitovaném stavu samovolně vyzáří foton a přechází na nižší energetickou hladinu



- c. Indukovaná emise** – atom či molekula v excitovaném stavu vyzáří foton a přechází na nižší energetickou hladinu. Celý proces je iniciován zářením o frekvenci odpovídající Bohrově vyzařovací podmínce



Záření může být při průchodu nějakým prostředím absorbováno, část paprsku však může být i rozptýlena. Převážná část rozptýleného záření je rozptýlena beze změny vlnové délky, u malé části rozptýleného záření se mění právě jeho vlnová délka (Ramanův jev).



Obrázek č. 7: Schéma procesů při absorpci a emisi záření

2.3 Rotační spektra molekul

Přechody mezi různými rotačními stavy molekul v plynném stavu můžeme pozorovat v mikrovlnné a daleké infračervené oblasti elektromagnetického záření. Analýza rotačních spekter molekul nám poskytuje velmi přesné hodnoty momentů setrvačnosti molekul a tím i údaje o jejich geometrii.

Při vyšetřování rotačních pohybů můžeme molekuly v prvním přiblížení považovat za tuhý rotátor [11]. Pro další zjednodušení uvažujme, že se jedná o lineární molekuly, neboť monomer, přestože není lineární, se štěpí v plazmatu na fragmenty nejčastěji o jednom nebo dvou atomech. Vznikají i větší fragmenty, ale ty v drtivé většině nevyzařují, lze je detekovat např. pomocí různých absorpčních a laserových spektroskopických metod.

Řešení Schrödingerovy rovnice se tak zjednoduší a dostaneme vztah pro energii rotace

$$E_{rot}(J, K) = hcBJ(J + 1) + hc(A - B)K^2, \quad (2.3.1)$$

kde $J = 0, 1, 2, 3 \dots$ je rotační kvantové číslo, $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ je kvantové číslo průmětu rotačního momentu do hlavní osy symetrie molekuly,

A a B jsou rotační konstanty

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}, \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$$

a I je moment setrvačnosti

$$I_{\alpha} = \sum_i m_i \alpha_i^2, \quad \alpha = x, y, z.$$

Pro lineární molekuly je projekce rotačního momentu do osy symetrie nulová ($K = 0$):

$$E_{rot}(J, K) = hcBJ(J + 1). \quad (2.3.2)$$

Symetrický rotátor má energii závislou jen na kvantových číslech J a K , přičemž kromě $K = 0$ (nede degenerovaný případ), je dvojnásobně degenerovaný ($\pm K$ degenerace). Přitom si je však třeba uvědomit, že rotační moment má svoji složku i v laboratorním souřadném systému (všechny dosavadní úvahy jsme dělali vzhledem k souřadnému systému v těžišti molekuly). Tato složka je též kvantovaná a její hodnoty jsou

$$\hat{J}_z \Psi_{rot} = \hbar M_J \Psi_{rot}, \quad (2.3.3)$$

kde $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Pro danou hodnotu J může tedy M_J nabývat $2J + 1$ různých hodnot. Proto spolu s dvojnásobnou degenerací v kvantovém čísle K je systém celkově

$$g(J) = 2(2J + 1) \quad (2.3.4)$$

násobně degenerovaný.

Pro lineární rotátor ($K = 0$) má rotační moment jen $2J + 1$ složek v laboratorním souřadném systému a tedy rotační pohyby lineárních molekul jsou

$$g(J) = 2J + 1 \quad (2.3.5)$$

násobně degenerované [11].

2.4 Rotační přechody

Rotační přechody mohou být pozorovány pouze, pokud je záření absorbováno. To vychází ze vztahu mezi Einsteinovými koeficienty pro absorpci a emisi:

$$B_{nm} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{mn}, \quad (2.4.1)$$

kde B_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti indukované absorpce a A_{mn} je Einsteinův koeficient spontánní emise. Z výrazu plyne, že pravděpodobnost emise a absorpce bude srovnatelná pouze při vysokých frekvencích (UV a viditelná oblast spektra) [10].

Dále alespoň jedna složka přechodového momentu musí být různá od nuly, což je splněno za předpokladu, že má molekula nenulový permanentní dipólový moment. Analýzou přechodového momentu pro jednotlivé případy se dají odvodit další výběrová pravidla.

Pro lineární molekuly bude přechodový moment různý od nuly, když

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1.$$

Pro vlnčet spektrálních přechodů potom získáme (pro $J = 0, 1, 2, \dots$)

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E_{rot}}{hc} = \frac{E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J)}{hc} = 2B(J+1) \quad (2.4.2)$$

Vlnčet rotačních pásů bude tedy růst lineárně s rotačním kvantovým číslem vyšší energetické hladiny. Vzdálenost dvou sousedních pásů je $\Delta\tilde{\nu} = 2B$.

Intenzity jednotlivých absorpčních pásů jsou silně závislé na hodnotě kvantového rotačního čísla J . Je to důsledek toho, že rozdíly mezi jednotlivými rotačními hladinami jsou na úrovni termické energie ($k_B T$) a tedy populace jednotlivých rotačních stavů budou silně závislé i na rotačním kvantovém čísle [10]. U lineárních molekul pro relativní populaci J -té rotační hladiny vzhledem k populaci základní hladiny ($J = 0$) platí

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = (2J+1)e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}}. \quad (2.4.3)$$

2.5 Vibrační spektra molekul

Potenciální energie vibračního pohybu $V(R)$ je v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace reprezentována energií elektronů. Řešení takto složité Schrödingerovy rovnice lze zjednodušit Taylorovým rozvojem

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV(R)}{dR}\right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots \quad (2.5.1)$$

První člen tohoto rozvoje představuje konstantní elektronovou energii v rovnovážné vzdálenosti [11]. Druhý člen můžeme zanedbat v případě, že budeme pracovat v oblasti minima elektronové potenciální křivky. V okolí minima je člen $\frac{dV(R)}{dR}$ roven nule. Hlavní roli tedy hraje třetí člen rozvoje

$$V(R) = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2, \quad (2.5.2)$$

kterému odpovídá harmonický oscilátor. Pomocí tohoto modelu lze určit energii vibrací

$$E_{vib} = h\nu_e(v + 1), \quad (2.5.3)$$

kde $v = 0, 1, 2, \dots$ je vibrační kvantové číslo a ν_e je základní frekvence oscilátoru (k je pevnost vazby a μ je redukovaná hmotnost molekuly).

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Hodnoty energií vibračních hladin jsou tedy pevně stanoveny. Navíc jsou vibrační hladiny ekvidistantní (vzdálenost mezi dvěma sousedními hladinami je stále stejná):

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_e. \quad (2.5.4)$$

2.6 Vibrační přechody

Informace o vibračních přechodech získáme rozбором přechodového momentu. Pokud operátor dipólového momentu rozložíme do Taylorova rozvoje

$$\hat{\mu} = \mu_e + \left(\frac{d\hat{\mu}}{dR}\right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dR^2}\right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots, \quad (2.6.1)$$

získáme pro přechodový moment výraz

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{v''} | \hat{\mu} | \Psi_{v'} \rangle &= \int \Psi_{v''}(R) \hat{\mu} \Psi_{v'}(R) dR = \mu_e \int \Psi_{v''}(R) \Psi_{v'}(R) dR + \\ &+ \left(\frac{d\hat{\mu}}{dR}\right)_{R_e} \int \Psi_{v''}(R) (R - R_e) \Psi_{v'}(R) dR + \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dR^2}\right)_{R_e} \int \Psi_{v''}(R) (R - R_e)^2 \Psi_{v'}(R) dR + \dots \end{aligned} \quad (26.2)$$

Funkce $\Psi_{v''}$ a $\Psi_{v'}$ jsou navzájem ortogonální, tudíž je první člen rozvoje roven nule. Druhý člen není roven nule pouze v případě, že splňuje dvě podmínky, které jsou zároveň výběrovými pravidly. Prvně, dipólový moment molekuly musí být závislý na vzdálenosti atomů R . Z toho plyne, že homogenní molekuly (např. H_2 , O_2) nevyhovují této podmínce a tedy neposkytují absorpční spektrum vibračních pohybů. Molekuly složené z různých atomů však tuto podmínku splňují (např. CO , HCl). Druhá podmínka, aby druhý člen rozvoje byl nenulový, je kladena na integrál druhého členu. Ten není roven nule pouze, pokud

$$\Delta v = v'' - v' = \pm 1.$$

To znamená, že přechody mohou nastat pouze mezi sousedními vibračními hladinami.

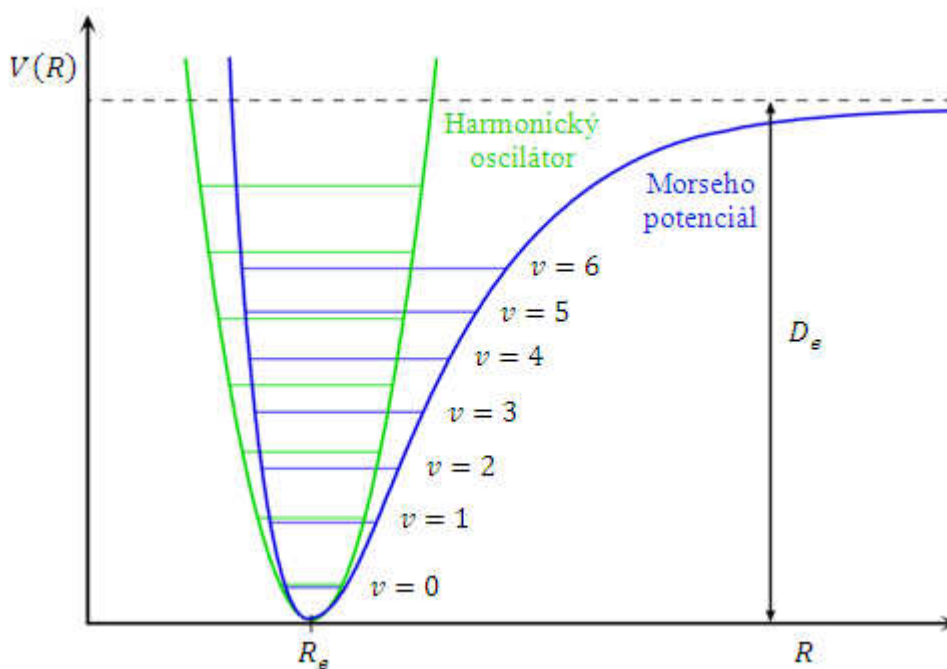
Členy rozvoje od třetího dále nabývají malých hodnot, a proto jsou vibrační přechody pro $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ již málo pravděpodobné, přesto pozorovatelné. Jejich intenzita však rychle klesá s rostoucím Δv . Tyto málo intenzivní přechody se nazývají overtonové.

Podle Boltzmannova rozdělovacího zákona lze v termodynamické rovnováze určit relativní populace vibračních hladin vzhledem k populaci základní vibrační hladiny:

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_e(v+\frac{1}{2})}{k_B T}}}{e^{-\frac{h\nu_e(\frac{1}{2})}{k_B T}}} = e^{-\frac{h\nu_e v}{k_B T}}. \quad (2.6.3)$$

Za normální teploty jsou populace všech ostatních vibračních hladin kromě základní tak nízké, že je zpravidla není možné ve vibračním spektru ani zaznamenat.

Jednotlivé vibrační hladiny by podle modelu harmonického oscilátoru měly být ekvidistantní. Ovšem ukázalo se, že při přechodech na vyšší vibrační hladiny tomu tak není, ba dokonce při dosažení mezní vibrační energie se od molekuly začaly postupně odtrhávat jednotlivé atomy, až se rozpadla úplně. Proto bylo nutné přejít k modelu anharmonického oscilátoru, který tento nedostatek odstraňuje.



Obrázek č. 8: Vibrační hladiny pro harmonický oscilátor a Morseho potenciál [13].

Jak můžeme vidět na obrázku č. 8, se zvyšujícím se vibračním číslem se vzdálenost mezi sousedními vibračními hladinami zmenšuje, což je dáno právě anharmonicitou vibrací. Jednou z funkcí popisujících vibrace v reálných molekulách je tzv. Morseho potenciál

$$V(R) = D_e \beta^2 (R - R_e)^2 - D_e \beta^3 (R - R_e)^3 + D_e \beta^4 (R - R_e)^4 - \dots, \quad (2.6.4)$$

kde D_e je disociační energie molekuly, R_e je rovnovážná vzdálenost a β je konstanta

$$\beta = \sqrt{\frac{\pi \mu \nu_e^2}{\hbar c D_e}}.$$

Řešením Schrödingerovy rovnice pro Morseho potenciál získáme hodnoty energií vibračních hladin

$$E_{vib} = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots, \quad (2.6.5)$$

kde x_e a y_e jsou konstanty anharmonicity.

Protože se zavedením nového modelu změnily tvary vlnových funkcí, anharmonická výběrová pravidla $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ budou odlišná od harmonických. Overtonové vibrační přechody budou mít podobně jako u harmonických vibrací velmi malou intenzitu. Navíc se budou vzdálenosti mezi sousedními vibračními hladinami postupně zmenšovat

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_e (1 - 2x_e(v + 1)). \quad (2.6.6)$$

2.7 Elektronové přechody

Dalším z možných stavů je elektronový stav molekuly. Při změně elektronového stavu molekula absorbuje nebo vyzařuje energii. Zároveň dochází ke změně rotačního či vibračního stavu, neboť elektronové přechody jsou energeticky o několik řádů výše.

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}. \quad (2.7.1)$$

Tyto přechody mezi vibračními a rotačními hladinami způsobují, že se naměřená spektra skládají z velkého počtu čar, které v důsledku svého rozšíření vytvářejí jeden široký, tzv. elektronový pás [11], jehož frekvence závisí na všech druzích přechodů

$$\nu = \nu_{el} + \nu_{vib} + \nu_{rot}. \quad (2.7.2)$$

Při přechodu ze základního do vyššího, excitovaného stavu mohou nastat 4 situace:

- A. Molekula přejde do vyššího stabilního elektronového stavu.
- B. Molekula přejde do vyššího nestabilního elektronového stavu, což může způsobit disociaci.
- C. Molekula přejde do vyššího stabilního elektronového stavu, ovšem s takovou energií, že molekula může disociovat v důsledku vysokých vibrací.
- D. Molekula se ionizuje.

Pro molekulovou spektrometrii je nejdůležitější přechod do vyššího stabilního elektronového stavu.

Přechod je tak rychlý, že můžeme vzhledem k rychlosti excitace elektronů pohyb jader zanedbat. V takovém případě má molekula těsně po excitaci stejnou geometrii, jako měla před excitací. Tato aproximace se nazývá Franckův-Condonův princip.

Pro přechody do různých vibračních hladin při změně elektronového stavu ovšem získáváme různé intenzity. Je to dáno zejména tím, že jsou upřednostňovány přechody na

hladiny s podobným potenciálem. Každá hladina má potenciálovou křivku. Přejít proběhne přednostně na vibrační hladinu, která má nejvíce podobnou potenciálovou křivku. Míra podobnosti se stanovuje překryvovým integrálem

$$S_{00 \rightarrow ik} = \int \Psi_{v''}^* \Psi_{v'} d\tau, \quad (2.7.3)$$

který má pro vibrační funkci $\Psi_{v''}$ základního vibračního stavu a vibrační funkci $\Psi_{v'}$ excitovaného vibračního stavu nejvyšší hodnotu.

Analýzou přechodového momentu lze odvodit výběrová pravidla pro elektronové přechody:

- A. Povolené jsou jen takové přechody, při nichž je na vyšší hladinu excitován pouze jeden elektron (jednoelektronové přechody).
- B. Povoleny jsou pouze přechody mezi stavy o stejné spinové multiplicitě, to jsou přechody typu singlet-singlet, dublet-dublet, triplet-triplet.

2.8 Elektronově-vibračně-rotační spektrometrie dvouatomových molekul

Elektronově-vibračně-rotační spektrometrie je už poměrně složitým oborem, neboť kombinuje všechny pozitivní i negativní vlastnosti třech druhů uspořádání. Ve spektrech této disciplíny dominují elektronové přechody, které jsou mnohonásobně intenzivnější než vibrační a rotační přechody. Dobře rozeznatelné jsou i vibrační přechody, přestože je jejich intenzita v porovnání s elektronovými přechody nízká. Rotační přechody jsou už jen málo znatelné a je třeba velmi citlivého zařízení pro kvalitní záznam jemné rotační struktury. Toto platí pro atomy a dvouatomové molekuly, víceatomové molekuly mají mnohem složitější strukturu spekter, jejichž interpretace je velmi obtížná. Navíc se v rámci této práce s víceatomovými fragmenty nesetkáme, proto se spektrometrií víceatomových molekul nebudeme zabývat.

Výběrová pravidla pro elektronově-vibračně-rotační spektra se poněkud liší od pravidel v rámci jednoho elektronového stavu. Protože dochází ke změně elektronového stavu, odpadá selektivita pro výběr změny vibračního kvantového čísla, tedy jsou možné všechny kombinace v' a v'' . Intenzity jednotlivých přechodů pak budou záviset pouze na překryvu vlnových funkcí obou elektronově-vibračních stavů. Pro kvantové číslo J pak platí stejná výběrová pravidla jako u vibračně-rotačních přechodů, tedy $\Delta J = 0, \pm 1$ [11].

Pro elektronové přechody platí následující pravidla (pro dipólové přechody):

- A. Kladné termy mohou přecházet pouze v záporné a naopak.
- B. U homonukleárních molekul se zachovává symetrie, resp. asymetrie vlnové funkce vůči středu symetrie molekuly.
- C. U jader se stejným nábojem se navíc mění symetrie vlnové funkce $g-u$ a naopak.
- D. Změna elektronového termu je buď nulová, nebo maximálně o ± 1 .
- E. U stejných nábojů nejsou povoleny přechody $\Sigma^+ - \Sigma^+$ ani $\Sigma^- - \Sigma^-$ a to vzhledem k orientaci dipólového momentu.
- F. Zachovává se multiplicita (celkový spin) stavů.

2.9 Interpretace spekter

Optická emisní spektra nám mohou poskytnout mnoho informací o vlastnostech zkoumaného plazmatu. Lze identifikovat druh částic, které plazma tvoří, teploty těchto částic a rozdělení energií. Pro takovéto stanovení je ovšem nutná správná interpretace spekter. V případě známého plynu tvořícího dvouatomové molekuly, jako je např. N_2 , interpretace nečiní potíže. Komplikace mohou nastat u složitějších molekul, které se štěpí na různorodé fragmenty, jejichž emisní spektra se navzájem překrývají. Rovněž je nutno brát v potaz, že spektrální přechody jsou tabelované prakticky jen u dvouatomových molekul. Proto se vedle OES používá řada jiných identifikačních metod, např. hmotnostní spektrometrie, kapalinová či plynová chromatografie aj. Optická emisní spektrometrie se tudíž využívá zejména pro stanovení teplot částic a rozdělení energie v plazmatu.

2.9.1 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota vypovídá o rotačním rozdělení stavů souboru molekuly. Při změně rotačních stavů dochází rychle (v řádu ps) k opětovnému ustavení Boltzmannova rozdělení, proto je rotační teplota považována prakticky i za teplotu neutrálních částic v plazmatu.

Jak jsme si již řekli, jednotlivá molekula se nachází vždy pouze v jednom elektronovém stavu, na jedné vibrační hladině a na jedné rotační hladině, může ovšem přecházet na jiné hladiny. Počet molekul, které se nachází na rotačních hladinách pro jednu vibrační hladinu a jeden elektronový stav lze popsat Boltzmannovým rozdělovacím zákonem

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = (2J + 1)e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}}. \quad (2.9.1)$$

Rotační pohyby nelze od vibračních a elektronových pohybů oddělit, proto obsahují rotační čáry i příspěvek ostatních druhů pohybů. Pro intenzitu rotační čáry se v prvním přiblížení používá vztah

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vib}^{n',n''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{BJ'(J'+1)}{k_B T_{rot}}}, \quad (2.9.2)$$

kde $I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je intenzita rotační čáry, C je konstanta stejná pro všechny rotační čáry pro danou vibrační hladinu, $|R_{el}^{n',n''}|^2$ a $|R_{vib}^{n',n''}|^2$ zastupují překryvy elektronových a vibračních stavových funkcí a pro jeden vibračně-rotační pás jsou konstantní, B je rotační konstanta pro danou molekulu, k_B je Boltzmannova konstanta, T_{rot} je rotační teplota a $S_{J',J''}$ je konstanta zohledňující degeneraci rotačních hladin a vazbu mezi orbitálním a spinovým momentem hybnosti elektronu pro daný stav. Pro R-větev spektra singletového přechodu bez změny orbitálního momentu elektronu nabývá $S_{J',J''}$ hodnot $J' + 1$.

Pokud výraz pro intenzitu rotační čáry zlogaritmujeme, získáme výraz

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{J' + 1} = -\frac{BJ'(J' + 1)}{k_B T_{rot}} + konst. \quad (2.9.3)$$

Pokud vyneseme do grafu logaritmus na levé straně rovnice (2.9.3) v závislosti na $J'(J' + 1)$, získáme tzv. pyrometrickou přímku. Z její směrnice K pak vypočteme rotační teplotu pomocí výrazu

$$T_{rot} = -\frac{hcB}{Kk_B}. \quad (2.9.4)$$

2.9.2 Stanovení vibrační teploty

Pro stanovení vibrační teploty vycházíme opět z Boltzmannova rozdělení energií

$$\frac{N_v}{N} = \frac{e^{-\frac{E_v}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + \dots}, \quad (2.9.5)$$

kde E_v je vibrační energie hladiny v . Úpravou získáme výraz pro intenzitu jednoho vibračního pásu

$$I_{v',v''} = konst \cdot \nu^4 \cdot A(v', v'') \cdot e^{-\frac{E'_v}{k_B T}}, \quad (2.9.6)$$

kde $I_{v',v''}$ je intenzita pásu, v' je vibrační kvantové číslo vyšší hladiny, v'' je vibrační kvantové číslo nižší hladiny, ν je vlnčet vibračního přechodu (obvykle vlnčet hlavy pásu) a $A(v', v'')$ je pravděpodobnost tohoto přechodu (bývá zpravidla tabelovaná). Podobně jako u stanovení rotační teploty výraz zlogaritmujeme

$$\ln \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v', v'')} = -\frac{E'_v}{k_B T_{vib}} \quad (2.9.7)$$

a vyneseme do grafu jako závislost logaritmu na E'_v . Výsledkem by měla být opět přímka, z jejíž směrnice určíme vibrační teplotu.

2.9.3 Stanovení elektronové teploty

Elektrony, které mohou díky dodané energii přejít do excitovaných stavů, případně z těchto stavů klesnout na základní hladinu, se pohybují okolo jádra, tzn., že mají kinetickou energii, která v případě Boltzmannova rozdělení odpovídá příslušné teplotě (elektronová teplota). Na základě její znalosti je pak možné spočítat koncentraci elektronů (která je v důsledku kvazineutrality plazmatu přibližně stejná jako koncentrace kladných iontů) [14].

Pro intenzitu přechodu elektronu mezi dvěma hladinami platí vztah

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{Z} N e^{-\frac{E_n}{k_B T_{el}}}, \quad (2.9.8)$$

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je vlnčet tohoto přechodu, g_n je stupeň degenerace, Z je stavová suma, N je celkový počet excitovaných elektronů, E_n je energie nižší hladiny a T_{el} je teplota elektronů. Obdobně jako při stanovení rotační a vibrační teploty výraz zlogaritmujeme

$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \nu_{nm} g_n} = -\frac{E_n}{k_B T_{el}} \quad (2.9.9)$$

a vynesáním logaritmu do grafu jako závislost na E_n získáme přímkou, z jejíž směrnice vypočteme teplotu elektronů.

Tento postup lze použít i pro výpočet teploty neutrálního plynu, ovšem pouze v případě termodynamické rovnováhy. U plazmatu v oboru nízkých tlaků tato podmínka většinou splněna není.

Nutno podotknout, že se předpokládá obsazení jednotlivých stavů pouze díky srážkám elektronů. Pokud má neutrální plyn vysokou teplotu, je nutno o tuto hodnotu teplotu elektronů při výpočtu upravit [15].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V teoretické části jsme si nastínili aparát potřebný pro interpretaci optických emisních spekter. Experimentální část pojednává o způsobu jejich získávání a vyhodnocování. Důležitou roli při tom hrají parametry měření a vlastnosti experimentálního zařízení a měřicí aparatury.

Celý experiment je měřen formou optické emisní spektrometrie radiofrekvenčně buzeného indukčně a v jednom případě kapacitně vázaného plazmatu. Cílem je stanovit složení plazmatu a určit nejlepší depoziční podmínky pro daný proces. Složení stanovíme tak, že naměříme spektra OES a jejich rozbořem zjistíme, jaké částice a v jaké populaci se vyskytují v plazmatu. Jsme schopni stanovit i teploty plazmatu, pokud naměříme vhodné částice, k nimž lze v literatuře dohledat konstanty potřebné pro výpočet. Vhodné depoziční podmínky pak vyplynou z populací jednotlivých fragmentů pro zadané vstupní parametry. Nuže nejprve musíme získat optická emisní spektra. Je také třeba vzít v úvahu vše, co by mohlo ovlivnit jejich získávání.

Nejdříve se podíváme na konstrukci experimentálních zařízení, na kterých byl měřen náš experiment. Vlastnosti a konstrukce zařízení ovlivňují a někdy i do značné míry omezují měření, proto je nutné brát použité součásti a materiály v potaz.

Informace o měřicím zařízení nám sdělí, jak exaktní bude měření, kterým chybám se máme vyhnout a v čem nás může přístroj omezit. Měřicí zařízení má rovněž určité specifikace, které musíme dodržovat, aby bylo měření nejen přesné, ale i správné.

A konečně v nejdůležitější části kapitoly se budeme zabývat průběhem vlastního experimentu, nastavenými podmínkami a režimem měření.

3.1 Experimentální zařízení

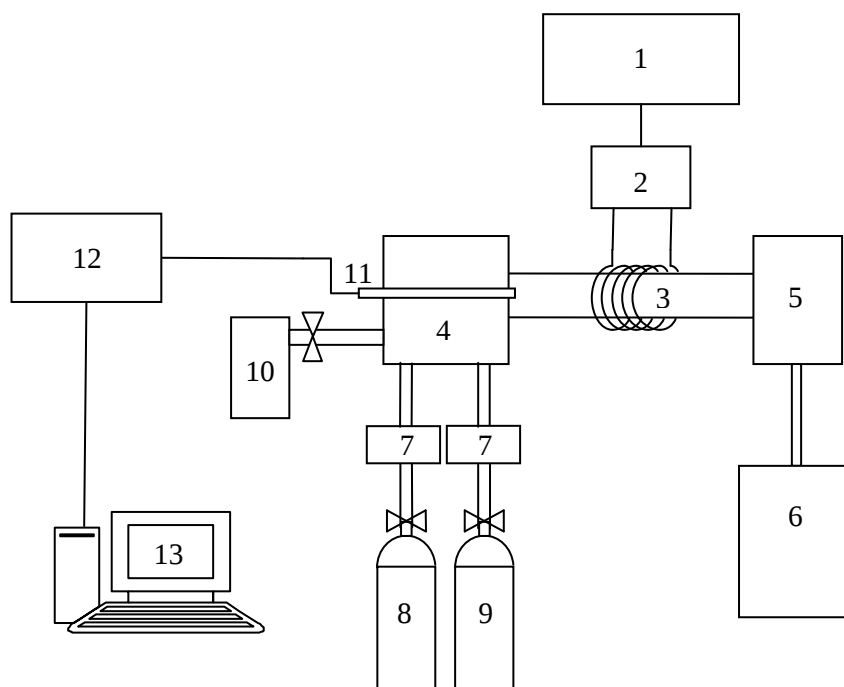
Pro naše měření byly použity dvě konstrukčně odlišné aparatury. Každá má své klady a každá je tak vhodná pro trochu jiný typ procesů depozice tenkých vrstev.

První aparatura využívá radiofrekvenčně buzené indukčně vázané plazma. Stavbou je to klasický válcový reaktor, v němž je plazma vázáno magnetickým polem cívky, v jejímž jádru se reaktor nachází. Reaktor nabízí 2 typy výboje, buď uvnitř, nebo vně cívky.

Druhá konstrukce se poněkud liší od první, přestože má některé prvky stejné. Hlavní částí je tentokrát zvonový reaktor s planárními elektrodami, mezi nimiž je plazma vázáno kapacitně. Jedná se tedy o jiný typ výboje, přesto tato aparatura má i další přednosti, kterých lze využít při depozici tenkých vrstev. My jsme využili pulzní režim plazmatu.

3.1.1 Aparatura s válcovým reaktorem

Aparaturu, která využívá radiofrekvenčně (RF) buzené indukčně vázané plazma (ICP), navrhnul a zkonstruoval Mgr. Radek Přikryl, Ph.D. Její schéma je nakresleno na obrázku č. 9. Centrální částí aparatury tvoří válcový reaktor z křemenného skla. Kolem něj je stočena cívka o 5 závitů, která se však reaktoru nedotýká. Cívka je napájena střídavým proudem ze zdroje. RF zdroj o frekvenci 13,56 MHz může dodat výkon až 500 W. Průtok plynů je kontrolován hmotnostními průtokoměry. Kapalný monomer se nachází ve vyhřívaném termostatu, aby bylo možné jej snadněji převést do plynné fáze. Celá aparatura pracuje za sníženého tlaku, který zajišťuje dvoustupňový vakuový systém sestávající s rotační olejové vývěvy a difúzní vývěvy. Měření tlaku zajišťují Penningův a Piraniho manometr. Optický kabel pro měření ICP OES je připojen v oblasti vstupu plynů do reaktoru, aby se předešlo zadeponování okénka pro měření. Měření probíhá v podélné ose reaktoru. Naměřená data jsou zpracována počítačem.

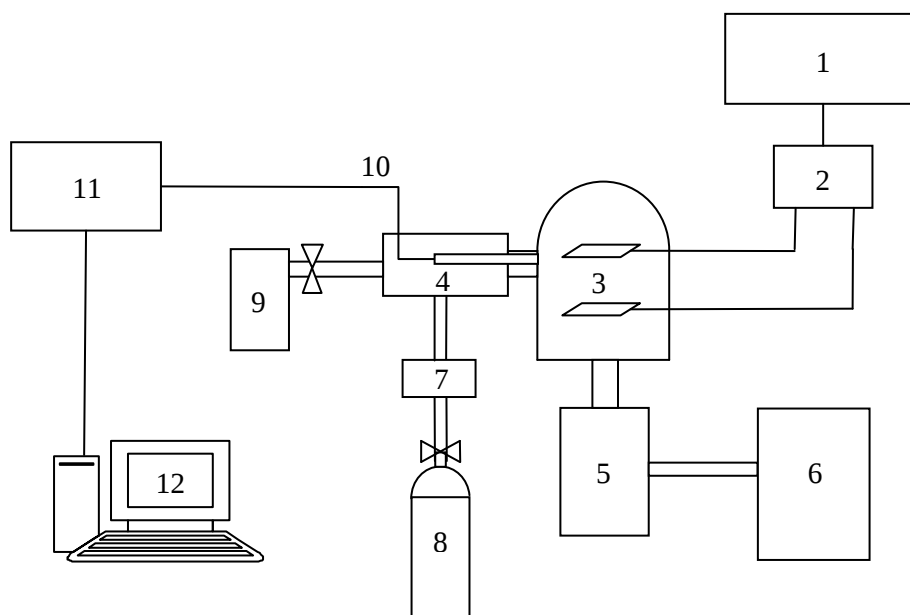


Obrázek č. 9: Aparatura s válcovým reaktorem.

1. RF zdroj, 2. Přizpůsobovací člen, 3. Reaktor, 4. Vstup plynu do reaktoru,
5. Výstup plynu z reaktoru, 6. Vakuový systém, 7. Hmotnostní průtokoměr,
8. Zásobní láhev s argonem, 9. Zásobní láhev s kyslíkem, 10. Monomer v termostatu, 11. Optický kabel, 12. Optický emisní spektrometr, 13. Počítač

3.1.2 Aparatura se zvonovým reaktorem

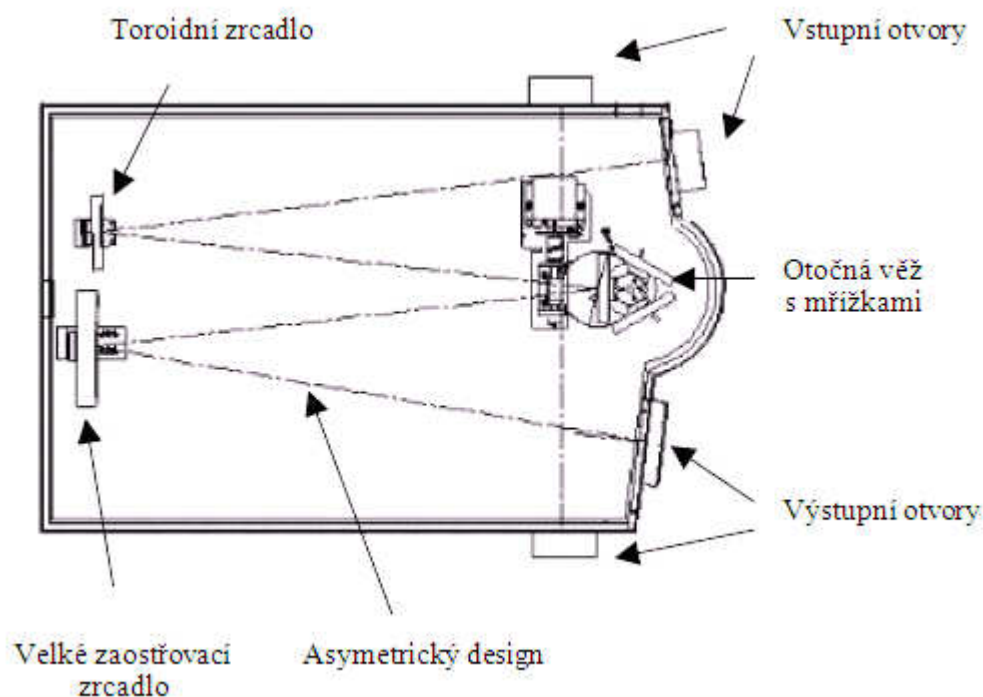
Tato aparatura, jejíž schéma vidíte na obrázku č. 10, rovněž využívá RF buzené plazma, výboj je však udržován mezi dvěma planárními elektrodami – kapacitně vázané plazma (CCP). RF zdroj o frekvenci 13,56 MHz může disponovat výkonem až 500 W. Skleněný reaktor má tvar zvonu. Přívod plynu je zprostředkován speciální přírubou v boční stěně reaktoru. Kapalný monomer se nachází ve vyhřívaném termostatu. Výstup plynu z reaktoru je umístěn ve dně nádoby. Aparatura je odsávána dvoustupňovým vakuovým systémem, skládajícím se z rotační olejové vývěvy a turbomolekulární vývěvy. Měření tlaku zajišťují Penningův a kapacitní manometr. Optický kabel je připojen přes přírubu v boční stěně reaktoru. Naměřená data jsou zpracována počítačem. Aparaturu společně zkonstruovali Ondřej Sedláček a Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.



Obrázek č. 10: Aparatura se zvonovým reaktorem

1. RF zdroj, 2. Přizpůsobovací člen, 3. Reaktor, 4. Vstup plynu do reaktoru, 5. a 6. Vakuový systém, 7. Hmotnostní průtokoměr, 8. Zásobní láhev s argonem, 9. Monomer v termostatu, 10. Optický kabel, 11. Optický emisní spektrometr, 12. Počítač

3.2 Měřicí zařízení



Obrázek č. 11: Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 [16]

Přístroj pro měření záření plazmatu se nazývá optický emisní spektrometr. Schéma jednoho jeho provedení od firmy Jobin vidíte na obrázku č. 11. Jedná se o typ Jobin Yvon Triax 550, který disponuje 2 vstupními porty, až třemi různými mřížkami a rozlišením vlnových délek 0,025 nm.

Do vstupního otvoru se měřený signál přivádí optickými kabely (nejčastěji z křemenného skla, z vláken o průměru 50 μm), které jsou k přístroji napojeny přes adaptér. Adaptér obsahuje rovinné a sférické zrcadlo, kterými usměrňuje paprsek signálu přesně na vstupní štěrbinu. Signál projde přes nastavitelné filtry (lze odfiltrovat světlo určitého rozsahu vlnových délek) a vstupní štěrbinu (o šířce většinou 20 až 30 μm , nastavitelná) do přístroje. Uvnitř přístroje je paprsek usměrněn toroidním zrcadlem na mřížku. Mřížka má na povrchu vrypy (300, 1200 nebo 3600 vrypů na milimetr), díky kterým dochází k difrakci světla. Otáčením mřížky se na další toroidní zrcadlo po difrakci nasměruje požadovaná část spektra odpovídající dané vlnové délce. Přístroj obsahuje 3 mřížky umístěné na otočné věži. Paprsek je tedy dále zaostřen druhým toroidním zrcadlem a jeho intenzita je zaznamenávána CCD detektorem. Jedná se o čip o velikosti 1024×256 bodů (1 bod má rozměry 26×26 μm). Detektor je citlivý i pro UV oblast spektra. Je nutné jej chladit kapalným dusíkem kvůli snížení šumu. Parametry spektrometru udává Tabulka č. 2.

Tabulka č. 2: Parametry spektrometru Triax 550 [16]

Snímání	Monochromátor, spektrograf
Vstupní porty	2
Výstupní porty	2
Ohnisková vzdálenost	550 mm
Světelnost (mřížka 1200 vrypů/mm)	F/6,4
Rozlišení (mřížka 1200 vrypů/mm)	0,03 nm
Disperze (mřížka 1200 vrypů/mm)	1,55 nm/mm

3.3 Vlastní experiment

Jak již bylo řečeno, plazmová polymerace je proces velmi závislý na mnoha vnějších i vnitřních vlivech. Monomer, v našem případě dimethylphenylsilan, se ve formě páry dostane do prostředí plazmatu, kde se vlivem srážek začne rozpadat na fragmenty. Tyto fragmenty poté putují k povrchu opracovávaného materiálu a tvoří na něm polymerní vrstvu. Aby tento proces našel uplatnění v praxi, musí mít vrstva požadované vlastnosti, které závisí v rámci jednoho monomeru především na nastavených vstupních parametrech. Náš experiment se zaměří na optimalizaci procesu pro několik vybraných parametrů: dodaný výkon, tlak DMPS, průtok kyslíku a střidu. Cílem experimentu je tedy proměřit tvorbu fragmentů v závislosti na daných parametrech a stanovit tak nejlepší podmínky pro depozici tenké vrstvy.

Experiment budeme měřit formou optické emisní spektrometrie radiofrekvenčně buzeného indukčně a v jednom případě kapacitně vázaného plazmatu. Původní záměr provádět měření zároveň metodou hmotnostní spektrometrie nemohl být z důvodu nedostupnosti aparatury MS proveden.

3.3.1 Vliv dodaného výkonu na depoziční proces

Výkon dodaný plazmatu je velmi důležitým vstupním parametrem v mnoha ohledech. Existuje určitá minimální energie, které odpovídá také minimální výkon, při níž se plazma zapálí a hoří. Rovněž býváme omezeni možnostmi aparatury, a tudíž máme i nejvyšší energii (potažmo výkon), se kterou je aparatura schopna pracovat (většinou se jedná o maximální výkon zdroje). Tyto dva limity vymezují interval, v němž můžeme pracovat. Navíc se horní hranice často snižuje o tzv. odražený výkon. Vlivem odporu tak aparatura ztrácí další energii,

což je způsobenou zejména konstrukcí aparatury a použitými materiály. Dalším faktorem, který činí dodaný výkon důležitým, jsou vlastnosti deponované vrstvy. Dodaným výkonem nastavujeme energii používanou k fragmentaci a populace jednotlivých fragmentů na tomto parametru velmi závisí. V neposlední řadě se každý výrobce zajímá o ekonomickou stránku věci. Energie je v dnešní době poměrně drahá, takže je nutno provozovat procesy s co nejnižšími vstupními náklady.

Měření bylo provedeno ve válcovém reaktoru při dvou různých fixních tlacích DMPS, a to 1 Pa a 2 Pa. Postupně byl zvyšován výkon z počátečních 25 W až na maximum 200 W při tlaku DMPS 1 Pa a na 225 W při tlaku DMPS 2 Pa. Jako neutrální plyn byl použit argon. Měřilo se při třech různých integračních časech, protože docházelo k saturaci některých peaků (přístrojové omezení detektoru). Saturované peaky byly poté přepočítány ze spekter s kratší integrační dobou měření. Tabulka č. 3 a tabulka č. 4 přehledně ukazují nastavené parametry obou sérií měření.

Tabulka č. 3: Experimentální podmínky při měření závislosti na dodaném výkonu

Tlak (DMPS)	1 Pa
Výkon	25–200 W, krok 25 W
Průtok (Ar)	10 sccm
Mřížka	1200 vrypů/mm
Vstupní štěrba	10 μm
Integrační doba měření	1 s, 10 s
Rozsah vlnových délek	320–780 nm
Režim plazmatu	kontinuální

Tabulka č. 4: Experimentální podmínky při měření závislosti na dodaném výkonu 2

Tlak (DMPS)	2 Pa
Výkon	25–225 W, krok 25 W
Průtok (Ar)	10 sccm
Mřížka	1200 vrypů/mm
Vstupní štěrba	10 μm
Integrační doba měření	0,1 s, 1 s, 10 s
Rozsah vlnových délek	320–780 nm
Režim plazmatu	kontinuální

3.3.2 Vliv tlaku DMPS na depoziční proces

Dalším parametrem, který značně ovlivňuje plazmovou depozici tenké vrstvy, je tlak monomeru. Tlakem monomeru, tedy množstvím monomeru, můžeme řídit jak složení plazmatu, tak i složení deponované vrstvy. Na dodaném množství monomeru závisí i stupeň jeho fragmentace. Lze logicky odvodit, že při dodání malého množství monomeru bude tento monomer rozštěpen na mnoho fragmentů, zatímco při vyšší koncentraci (tlaku) monomeru v plazmatu bude stupeň fragmentace nižší, budou tedy vznikat větší fragmenty. A populace jednotlivých fragmentů přímo určují vlastnosti vrstvy, která se z nich vytváří. Můžeme tedy předpokládat, že pokud stanovíme tlaková optima monomeru pro různé fragmenty, jimž odpovídá určité složení tenké vrstvy a tudíž i určité vlastnosti této vrstvy, budeme schopni z daného monomeru vyrobit několik typů tenkých vrstev o odlišných, námi požadovaných vlastnostech.

Je nutno však zdůraznit, že procesy v plazmatu závisí na mnoha faktorech. Např. právě stupeň fragmentace je také odvislý od dodané energie, proto je nutno hledat tlaková optima v kombinaci s jinými parametry plazmatu.

Náš experiment jsme prováděli ve válcovém reaktoru při dvou fixních dodaných výkonech 100 W a 200 W. Tlak monomeru DMPS byl nastaven na 5 Pa a pak byl snižován při kroku 1 Pa až na konečných 1 Pa, poté byl snižen ještě na 0,5 Pa. Opět bylo nutné měřit při různých integračních dobách měření kvůli saturaci peaků. Nastavené parametry měření ukazuje tabulka č. 5:

Tabulka č. 5: Experimentální podmínky při měření závislosti na tlaku DMPS

Tlak (DMPS)	0,5 Pa, 1 Pa, 2 Pa, 3 Pa, 4 Pa, 5 Pa
Výkon	100 W, 200 W
Průtok (Ar)	10 sccm
Mřížka	1200 vrypů/mm
Vstupní šterbina	10 μ m
Integrační doba měření	0,05 s, 0,1 s, 1 s
Rozsah vlnových délek	320–780 nm
Režim plazmatu	kontinuální

3.3.3 Vliv průtoku O₂ na depoziční proces

Při studiu literatury jsme narazili na zajímavý článek publikovaný v žurnálu *Thin solid films*. Autoři S. B. Bang, T. H. Chung a Y. Kim uvádějí experiment, při němž deponují monomer tetramethoxysilan (TMOS) a zkoumají vliv přídavku kyslíku na depozici tenké vrstvy [10]. Tento experiment byl inspirací pro náš projekt. Zavedením externího zdroje kyslíku by se mohly značně rozšířit možnosti využití monomeru DMPS v praxi. DMPS žádný kyslík neobsahuje. Přídavkem plynného O₂ do plazmatu tedy mohou vznikat nové fragmenty, ze kterých je možné deponovat vrstvy o novém složení a vlastnostech. Je pravděpodobné, že by takto mohla být deponována i vrstva SiO₂, která má velké využití zejména v elektrotechnice při výrobě mikroprocesorů.

Zvýšení průtoku plynu může mít za následek i snížení fragmentace. V kombinaci s různými dodanými výkony můžeme získat fragmenty s navázaným atomem či atomy kyslíku. Velké fragmenty však nejsme schopni optickou emisní spektrometrií zaznamenat.

Měření bylo provedeno ve válcovém reaktoru při tlaku monomeru DMPS 1 Pa a průtoku neutrálního plynu argonu 10 sccm. Měřilo se při třech fixních výkonech 25 W, 100 W a 200 W. Průtok O₂ byl postupně zvyšován až na konečných 50 sccm. Integrační doba byla volena tak, aby bylo možné saturované peaky přepočítat ze spekter s kratší integrační dobou. Parametry měření zobrazuje tabulka č. 6.

Tabulka č. 6: Experimentální podmínky při měření závislosti na průtoku O₂

Tlak (DMPS)	1 Pa
Výkon	25 W, 100 W, 200 W
Průtok (Ar)	10 sccm
Průtok (O ₂)	5 sccm, 10 sccm, 25 sccm, 50 sccm
Mřížka	1200 vrypů/mm
Vstupní šterbina	10 μm
Integrační doba měření	0,1 s, 1 s, 5 s, 10 s, 60 s
Rozsah vlnových délek	320–780 nm
Režim plazmatu	kontinuální

3.3.4 Vliv střídání při konstantním středním výkonu na depoziční proces

Vraťme se ještě k energii potřebné k fragmentaci monomeru. Pro tvorbu některých fragmentů je nutná vysoká energie (dodaný výkon). Taková energie však může mít za následek přehřívání aparatury, ba dokonce její nevratné poškození zároveň s ohrožením života obsluhujícího personálu. Jedním řešením by mohla být stavba robustnějšího zařízení, které ustojí tak namáhavé podmínky depozice, ovšem stavba takovéto aparatury je časově náročná a hlavně velmi nákladná. Finanční hledisko je v dnešní době jedním z nejdůležitějších, proto musíme hledat jiné cesty. Využijeme možnosti pulzního režimu plazmatu. Při pulzním režimu je energie do reaktoru dodávána pouze určitý časový úsek a poté jiný, zpravidla delší čas plazma dohořívá bez vnějšího zdroje. Tento proces se neustále opakuje. Poměr mezi časem, kdy je do plazmatu dodávána energie, a časem, kdy není, se nazývá střída.

V pulzním režimu můžeme udržovat i stejný efektivní výkon (množství energie dodané do plazmatu během určitého časového úseku) při zvyšování dodaného výkonu a současném snižování střídání. To umožní fragmentaci částic při vysoké energii a zároveň zaručí průměrné rozložení energie tak, aby se zachovaly provozní podmínky aparatury.

Rozhodli jsme se zachovat efektivní výkon plazmatu 50 W. Měřili jsme tentokrát na zvonovém reaktoru, který na rozdíl od válcové aparatury využívá kapacitně vázané plazma a umožňuje nám měřit v pulzním režimu. Tlak DMPS byl nastaven konstantně na 5 Pa. Měření jsme začali na maximálním dodaném výkonu 500 W a minimální střídě 10 %. Dodaný výkon jsme postupně snižovali a střídu zvyšovali tak, aby byl zachován efektivní výkon plazmatu 50 W. Nastavené parametry měření jsou přehledně shrnuty v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7: Experimentální podmínky při měření s různou střídou

Tlak (DMPS)	5 Pa
Výkon	50 W, 66 W, 100 W, 150 W, 200 W, 250 W, 500 W
Střední výkon	50 W
Mřížka	1200 vrypů/mm
Vstupní štěrbina	10 μ m
Integrační doba měření	1 s, 5 s
Rozsah vlnových délek	320–780 nm
Režim plazmatu	pulzní
Střída	10 %, 25 %, 33 %, 50 %, 75 %, 100 %

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Naměřili jsme tedy optická emisní spektra, která mají určitou vypovídající hodnotu o procesech při depozici tenkých vrstev. V teoretické části byl nastíněn aparát pro interpretaci spekter. Nyní musíme skloubit tyto dvě věci dohromady a získat informace potřebné jak pro studium daného monomeru ve vědecké oblasti, tak pro potencionální využití těchto informací v průmyslové výrobě.

Prvním krokem je identifikace fragmentů ve spektrech. K tomu nám poslouží již dříve identifikované částice a jejich emisní spektra. Přechody základních částic jsou z velké části tabelované, a jak jsme se přesvědčili již v dřívějších měřeních, fragmentace je tak účinná, že se monomer často rozpadá na radikály o jednom až dvou atomech. Víceatomové radikály jsou v malé míře přítomny, ovšem ty v naprosté většině případů ve viditelné části spektra elektromagnetického záření nevyzařují, tudíž je nemůžeme optickou emisní spektrometrií zachytit. V takovémto případě je vhodné použití hmotnostní spektrometrie či jiné analytické metody. Větší fragmenty lze zachytit i absorpční spektrometrií, avšak kvůli nízké koncentraci fragmentů by bylo třeba použít absorpční metodu s větší citlivostí, např. cavity ring-down spektrometrii (CRDS), která měří rychlost absorpce místo množství absorbovaného záření [17] a dosahuje tak značně vyšší citlivosti.

Po identifikaci fragmentů odečteme jejich intenzity. Pro různé nastavené vstupní parametry mají jednotlivé fragmenty různou intenzitu. Porovnáním nastavených parametrů s intenzitami fragmentů lze zjistit, jaké nastavené podmínky jsou pro který fragment ty nejvýhodnější, což vede k optimalizaci výrobního procesu a finančním úsporám v průmyslové výrobě.

Optická emisní spektra mají ještě další možnosti využití. Jednou z nich je výpočet teplot jednotlivých částic v plazmatu. Teploty částic jsou těžko měřitelné běžnými prostředky, proto se využívá OES pro jejich stanovení. Tady ovšem může nastat problém, pokud nejsou v plazmatu přítomny vhodné částice, z intenzit jejichž přechodů je možné teploty stanovit.

Všechny tyto informace jsou důležitým článkem pro praktické využití depozice tenké vrstvy z dimethylphenylsilanu coby monomeru. Tato látka není ještě dostatečně prozkoumaná a tato práce by měla být přínosem nejen pro výzkum a vývoj chemie plazmových polymerů, ale především pro praktické využití takto získaných znalostí pro běžný život.

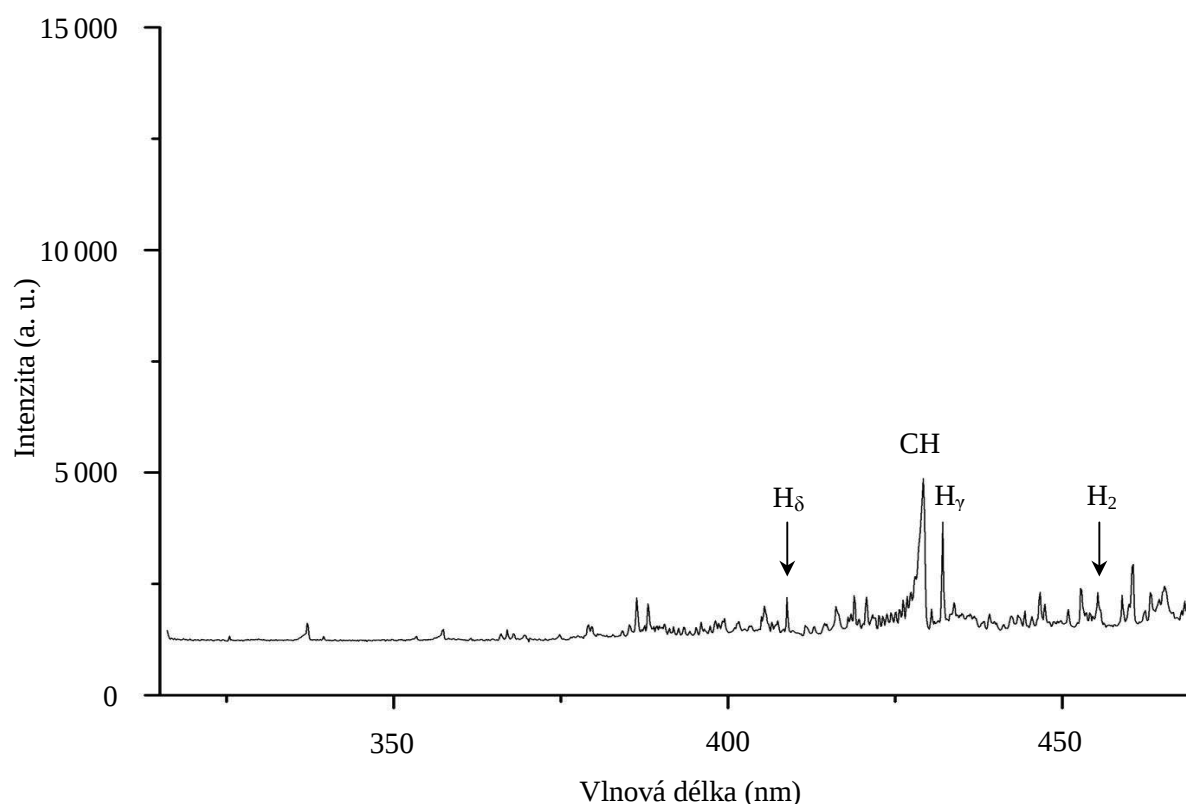
4.1 Identifikace fragmentů ve spektrech

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, optické emisní spektrum není nic jiného než závislost intenzity záření přechodů jednotlivých fragmentů na vlnové délce. Každý fragment má svou typickou vlnovou délku záření, která souvisí s energií daného přechodu. Pokud je tato vlnová

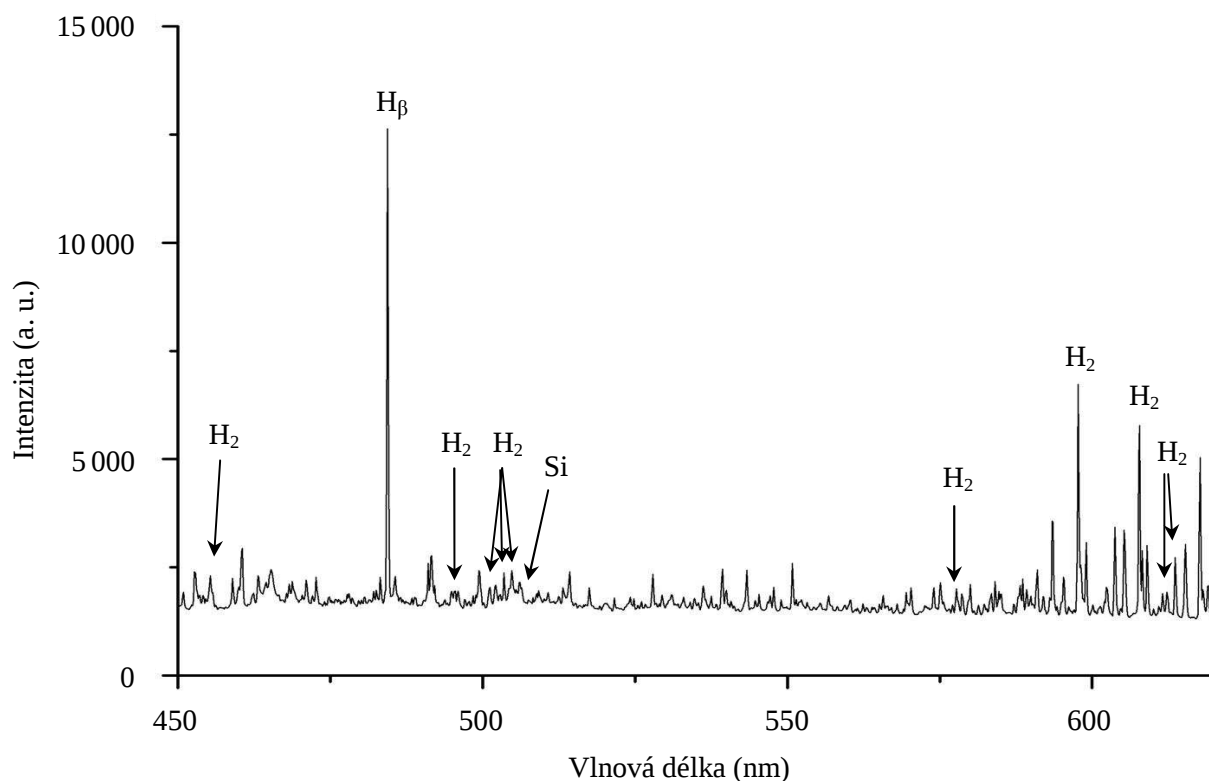
délka známa, jsme schopni fragment ve spektru identifikovat. Intenzita signálu pak udává množství, v jakém se fragment vyskytuje v plazmatu. Protože měříme relativní intenzitu, je koncentrace fragmentu vztažená k celkové koncentraci částic v plazmatu.

Grafy č. 1, 2 a 3 zobrazují optické emisní spektrum DMPS naměřené při výkonu 100 W, za tlaku DMPS 1 Pa a s integrační dobou měření 1 s. Identifikovali jsme některé fragmenty. Jednalo se hlavně o atomární čáry vodíku Balmerovy série. Byla detekována celá řada rotačních čar molekulového vodíku. Atomární uhlík vykazoval slabou intenzitu peaku. Mnohem více uhlíku se ve spektrech vyskytovalo ve formě CH radikálu. Bylo zaznamenáno i malé množství atomárního křemíku. Identifikované fragmenty shrnuje tabulka č. 8.

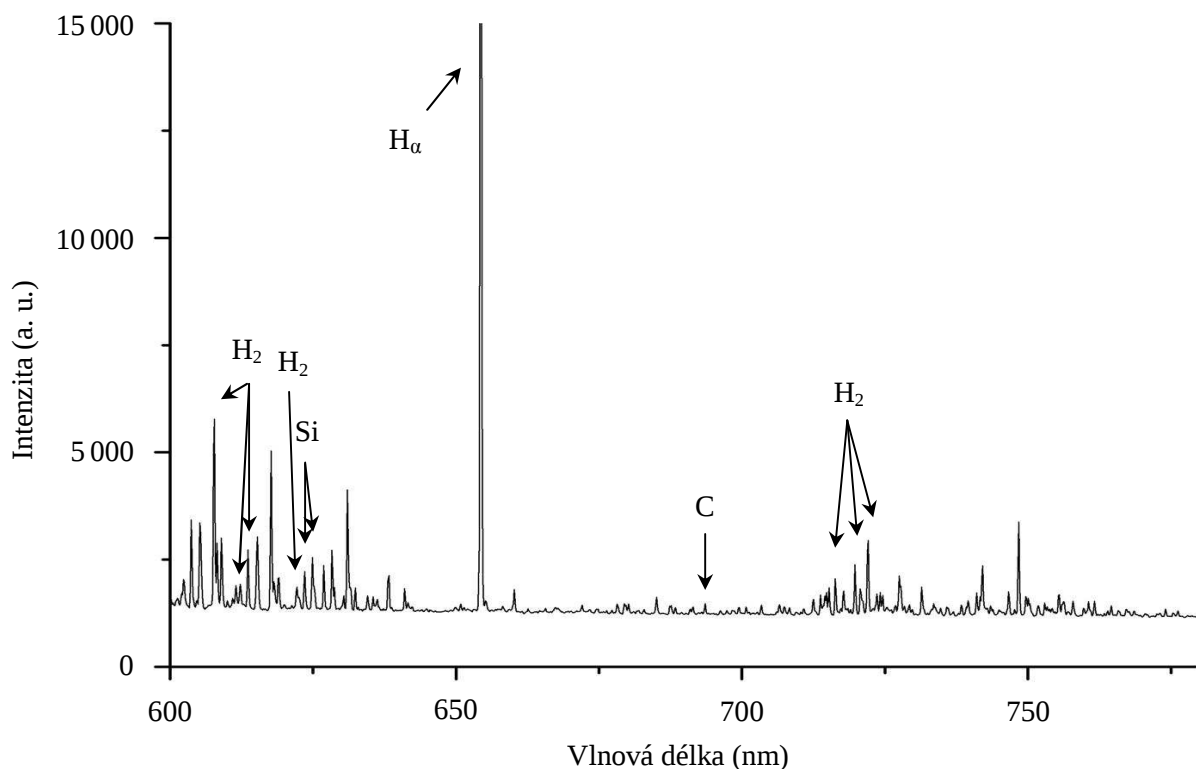
Ve spektrech se objevuje i množství poměrně výrazných, avšak neidentifikovaných peaků, u kterých se nám nepodařilo určit, k jakým fragmentům patří. Protože ovšem nejsou zanedbatelné, jsou v některých grafech uváděny. Jejich výčet naleznete v tabulce č. 8. Kromě toho má na spektrum vliv i záření z okolí. Přestože byla aparatura zcloněna pevnou černou látkou, byly ve spektrech zaznamenány signály rtuti, která je obsažena ve výbojkách coby součást osvětlení laboratoře.



Graf č. 1: Část optického emisního spektra DMPS s identifikací některých peaků
(1 Pa DMPS, 100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 2: Část optického emisního spektra DMPS s identifikací některých peaků
(1 Pa DMPS, 100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 3: Část optického emisního spektra DMPS s identifikací některých peaků
(1 Pa DMPS, 100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

Tabulka č. 8: Identifikované fragmenty a významné peaky ve spektrech [18,19].

Identifikované fragmenty				Neidentifikované fragmenty
λ (nm)	fragment	λ (nm)	fragment	λ (nm)
410	H _δ	608	H ₂	593
430	CH	610	H ₂	604
434	H _γ	612	H ₂	605
455	H ₂	613	H ₂	609
486	H _β	622	H ₂	615
487	H ₂	624	Si	618
493	H ₂	625	Si	628
501	H ₂	656	H _α	631
503	H ₂	693	C	742
505	H ₂	716	H ₂	749
506	Si	720	H ₂	
577	H ₂	722	H ₂	
597	H ₂			

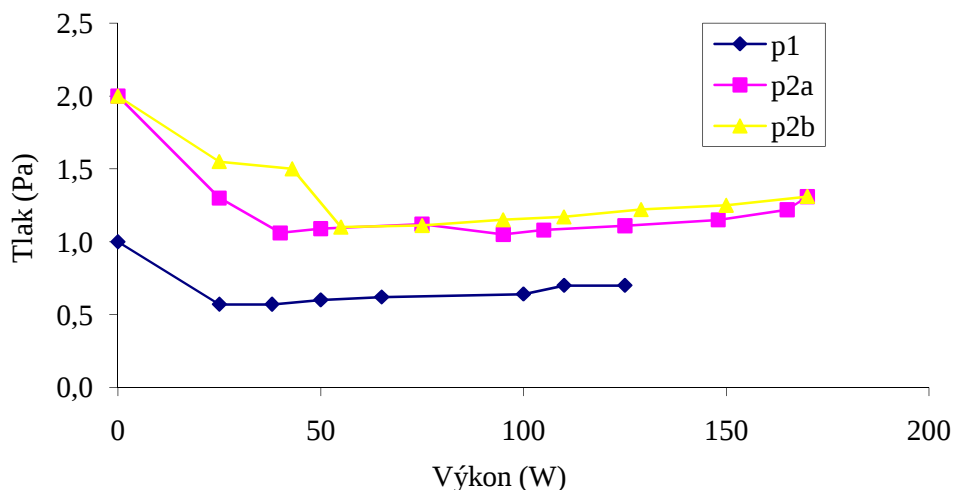
4.2 Vliv dodaného výkonu na depoziční proces

V kapitole 3.3.1 jsme si vysvětlili, proč je pro praktické použití plazmové polymerace tak důležitá závislost na dodaném výkonu a jak to ovlivňuje celý depoziční proces. Že se tak děje, je v celku logické, neboť plazma potřebuje k životu energii a tou není nic jiného, než elektrická energie, kterou udáváme ve formě dodaného výkonu.

Při měření se od určité hodnoty nastaveného výkonu část energie ztrácela vlivem celkového odporu aparatury. Tento odražený výkon značně zkresluje měření. Proto jsme měřili tak, aby odražený výkon čítal nejvýše čtvrtinu dodaného výkonu. Ve všech spektrech a grafech je pak udáván efektivní výkon plazmatu, tedy dodaný výkon po odečtení odraženého výkonu. V textu bude nadále používáno slovní spojení dodaný výkon, bude se ovšem jednat o skutečný (efektivní) výkon dodaný plazmatu po odečtení odraženého výkonu.

Protože plazmová polymerace je proces závislý na mnoha parametrech, není možné stanovit jediné optimum jednoho parametru pro všechny ostatní. Je nutné měřit různé kombinace nastavených parametrů a tím zjistit, jak se navzájem ovlivňují. Z toho důvodu bylo měření provedeno při dvou různých tlacích monomeru, a to 1 Pa a 2 Pa. Udané tlaky

jsou počáteční, před zapálením výboje. Po zapálení tlak monomeru kolísá téměř až na polovinu počáteční hodnoty a se zvyšujícím se výkonem pomalu stoupal. Nedosáhl však své původní hodnoty, dokud výboj hořel. Aktuální tlak monomeru byl zaznamenáván při postupném zvyšování výkonu. U počátečního tlaku DMPS 2 Pa byly hodnoty jeho aktuálního tlaku zaznamenávány i při snižování výkonu. Chování tlaku DMPS zobrazuje graf č. 4.

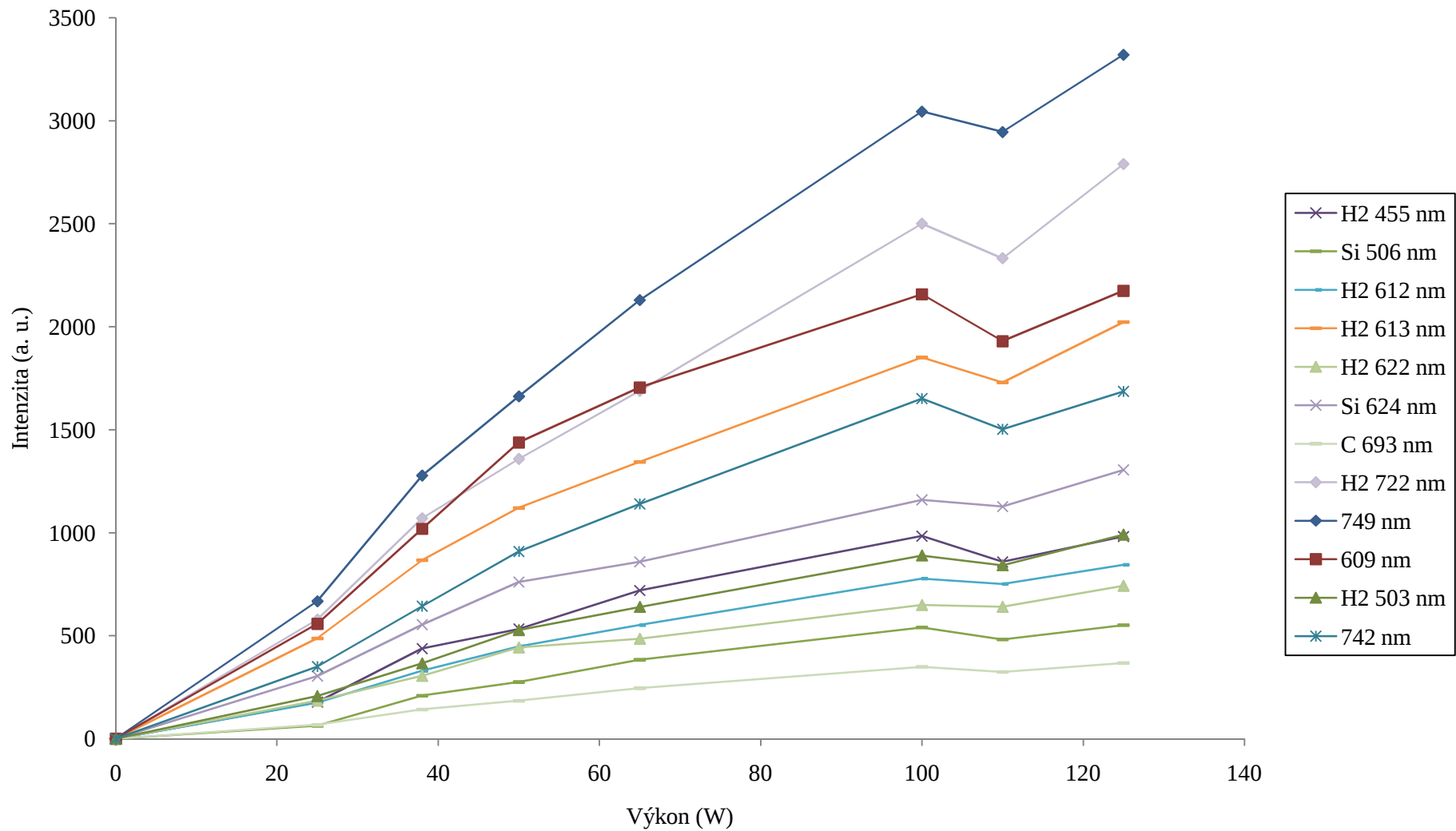


Graf č. 4: Závislost tlaku DMPS na dodaném výkonu.

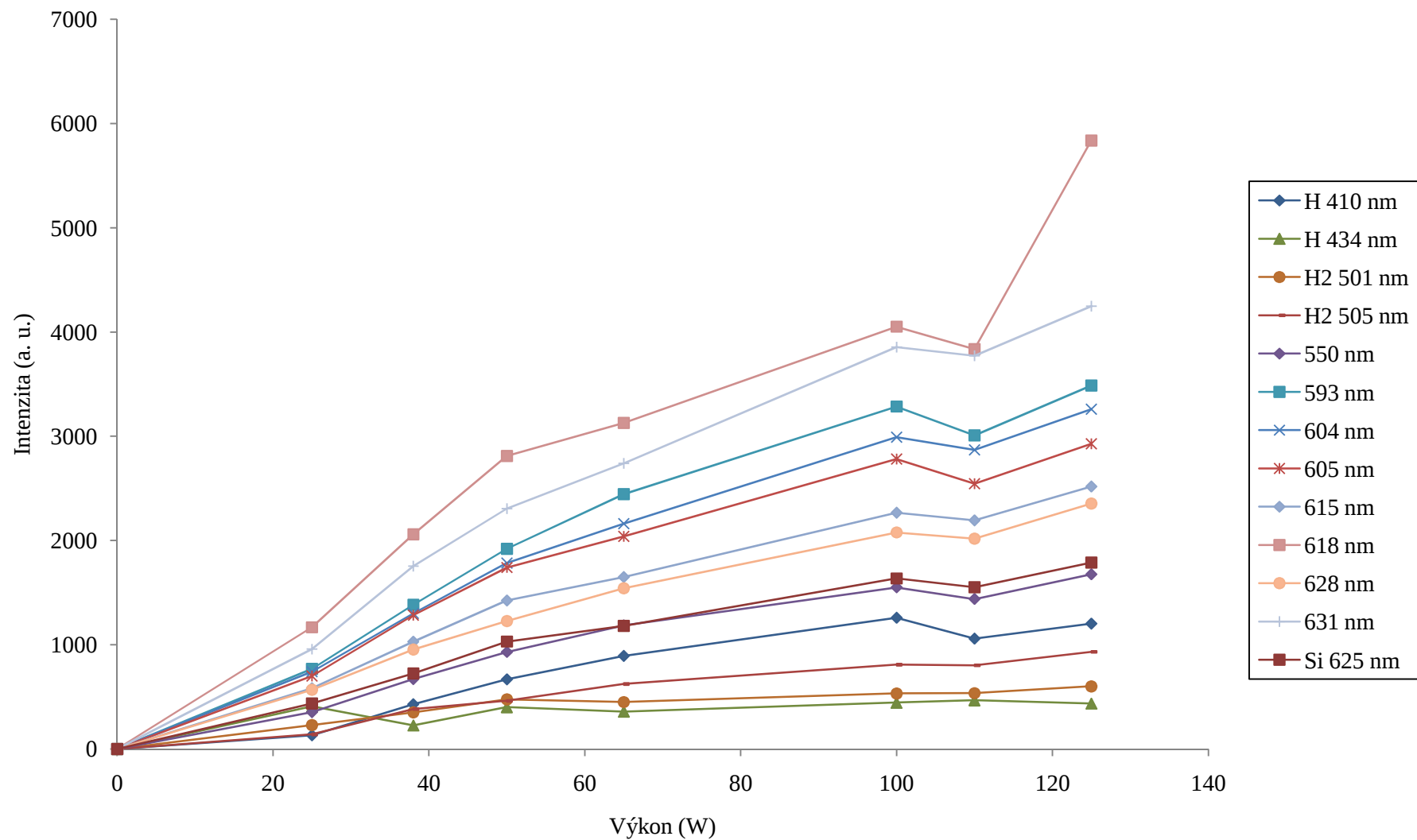
p1 – počáteční tlak 1 Pa, vzestupné měření; p2a – počáteční tlak 2 Pa, vzestupné měření; p2b – počáteční tlak 2 Pa, sestupné měření, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru.

Nyní již pokročíme k vyhodnocení naměřených dat. Grafy č. 5, 6, 7, 8, 9 a 10 ukazují intenzitu peaků odpovídajících jednotlivým fragmentům v závislosti na dodaném výkonu při počátečním tlaku monomeru 1 Pa a 2 Pa. Pro přehlednost bylo měření při počátečním tlaku monomeru 1 Pa vyneseno v grafech č. 5, 6 a 9, měření při počátečním tlaku DMPS 2 Pa zobrazují grafy č. 7, 8 a 10.

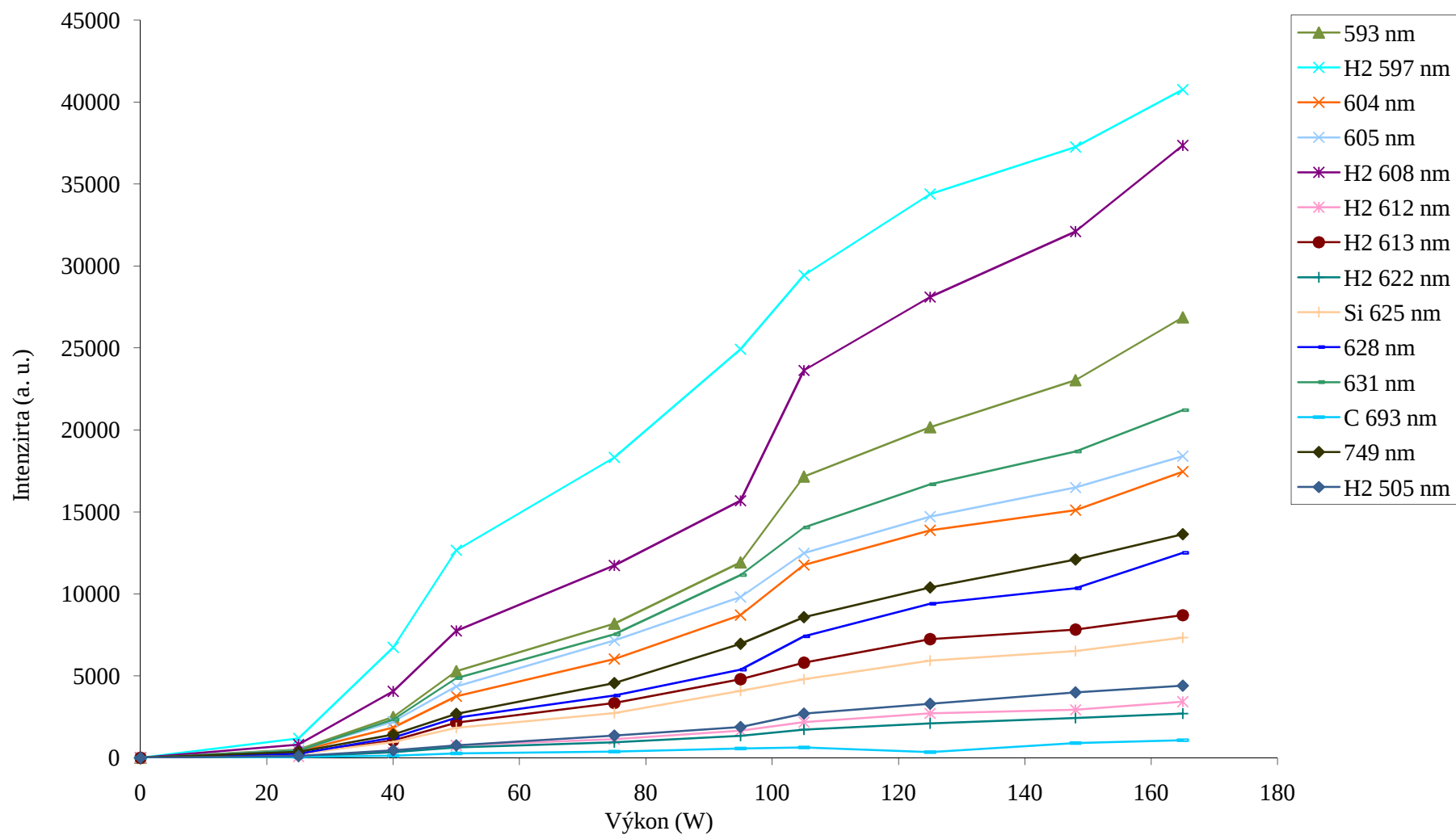
V grafech č. 5, 6 a 8, tedy při počátečním tlaku monomeru 1 Pa, můžeme pozorovat, že závislost intenzit všech peaků na výkonu je téměř lineární přibližně až do výkonu 100 W. Poté přešel výboj vázaný v jádru cívky na typ mimo cívku. Intenzita peaků zaznamenala mírný pokles a poté se dále zvyšovala s původní tendencí. Minimální výkon pro zapálení výboje je z grafu odhadován přibližně na 15 W.



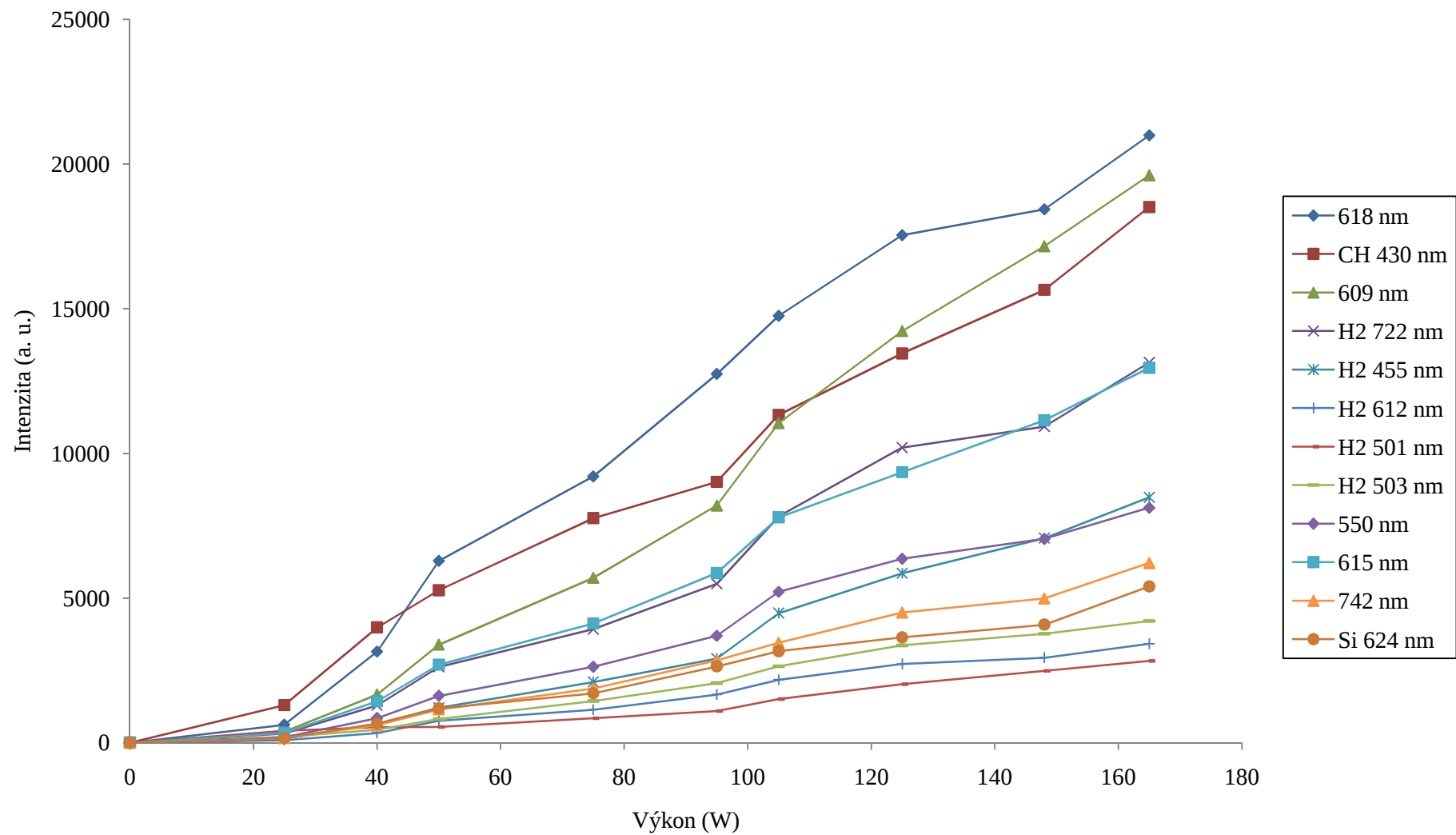
Graf č. 5: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(1 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



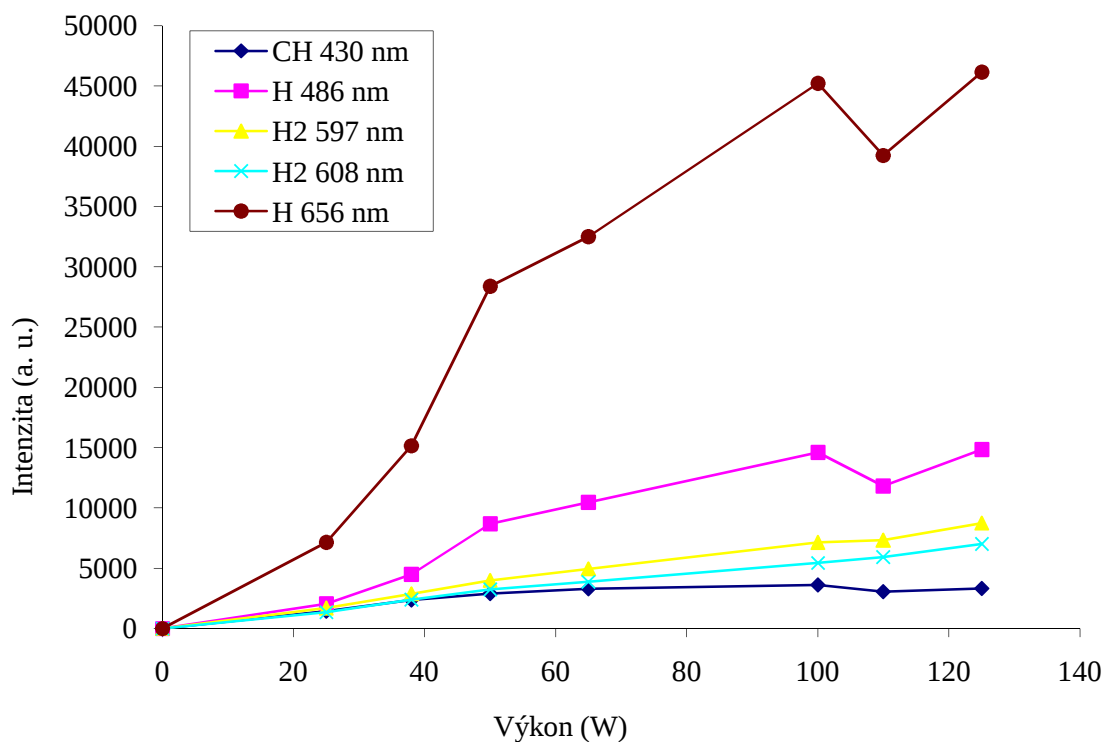
Graf č. 6: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(1 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



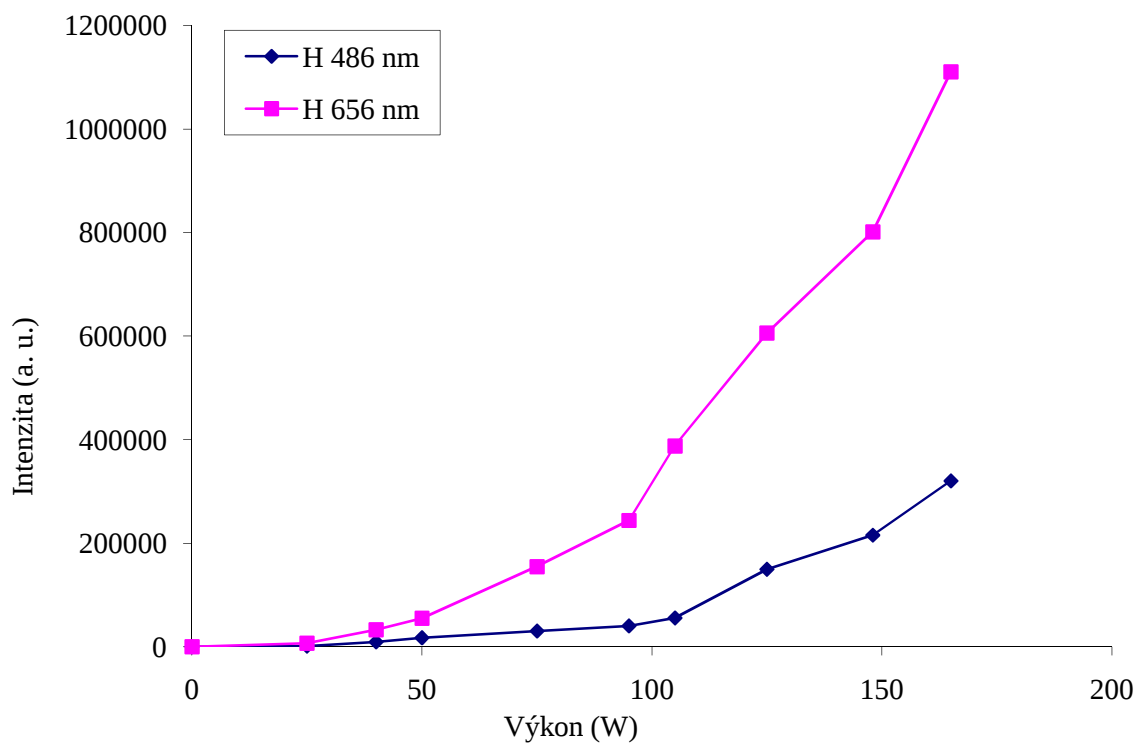
Graf č. 7: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(2 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 8: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(2 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 9: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(1 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 10: Závislost intenzity jednotlivých peaků na výkonu
(2 Pa, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

Grafy č. 7, 8 a 10 zobrazují intenzitu peaků v závislosti na dodaném výkonu při počátečním tlaku DMPS 2 Pa. Z grafů je zjevné, že závislost intenzity většiny peaků na výkonu byla téměř lineární v celém rozsahu měření. Pouze signály atomárního vodíku Balmerovy série vykazovaly spíše strmější, mocninnou tendenci. Z grafu lze odhadnout hodnotu minimálního výkonu pro zapálení výboje a to přibližně 20 W.

4.3 Vliv tlaku DMPS na depoziční proces

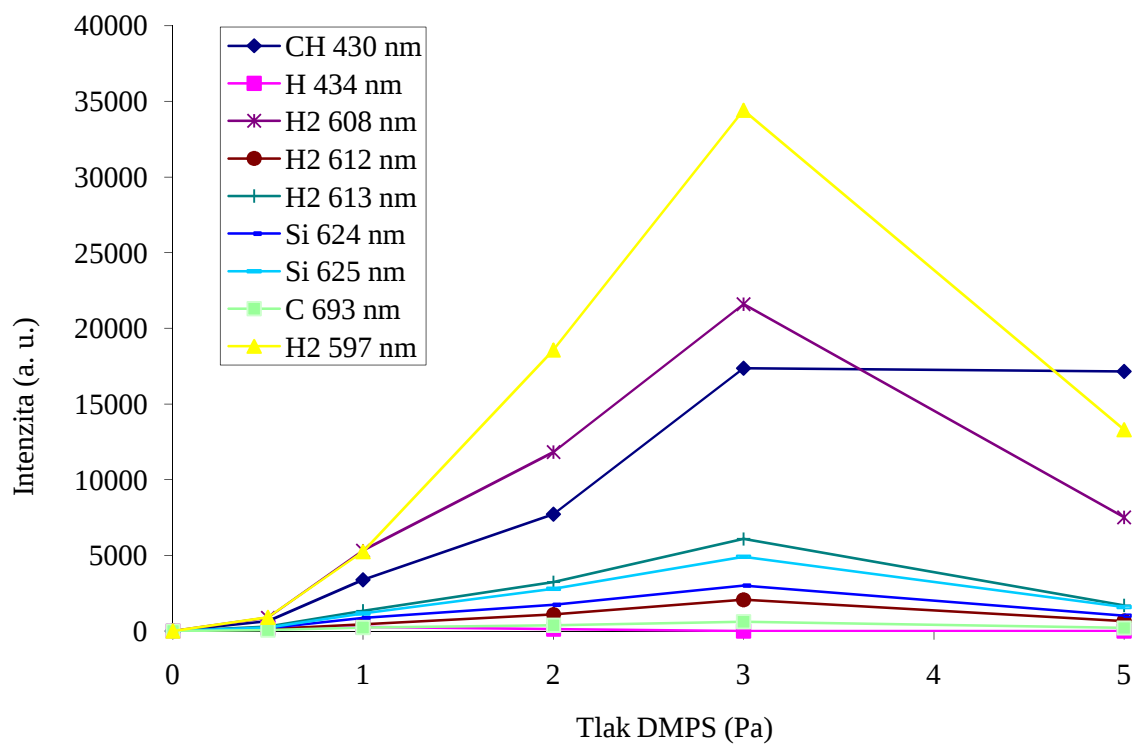
Jaký vliv může mít tlak monomeru na depoziční proces, jsme si lehce nastínili v popisu experimentu v kapitole 3.3.3. Při reakcích v roztocích se množství dané látky udává pomocí koncentrace. V plynné fázi je podle stavové rovnice ideálního plynu plnohodnotným ekvivalentem tlak. Podle množství (tlaku) monomeru se řídí i fragmentace a právě druh a populace jednotlivých fragmentů jsou přímými prekurzory vlastností deponované vrstvy. Ovlivníme-li depoziční proces správně nastaveným množstvím monomeru, můžeme získat produkt požadovaného složení a vlastností.

Podobně jako závislost intenzity peaků na dodaném výkonu byla funkcí více parametrů, závislost intenzity peaků na tlaku monomeru jsme neponechali samostatně. Měřili jsme při dvou fixních výkonech 100 W a 200 W, neboť se ukázalo, že výkon dodaný plazmatu má vliv nejen na populace fragmentů, ale dokonce i na tlak monomeru.

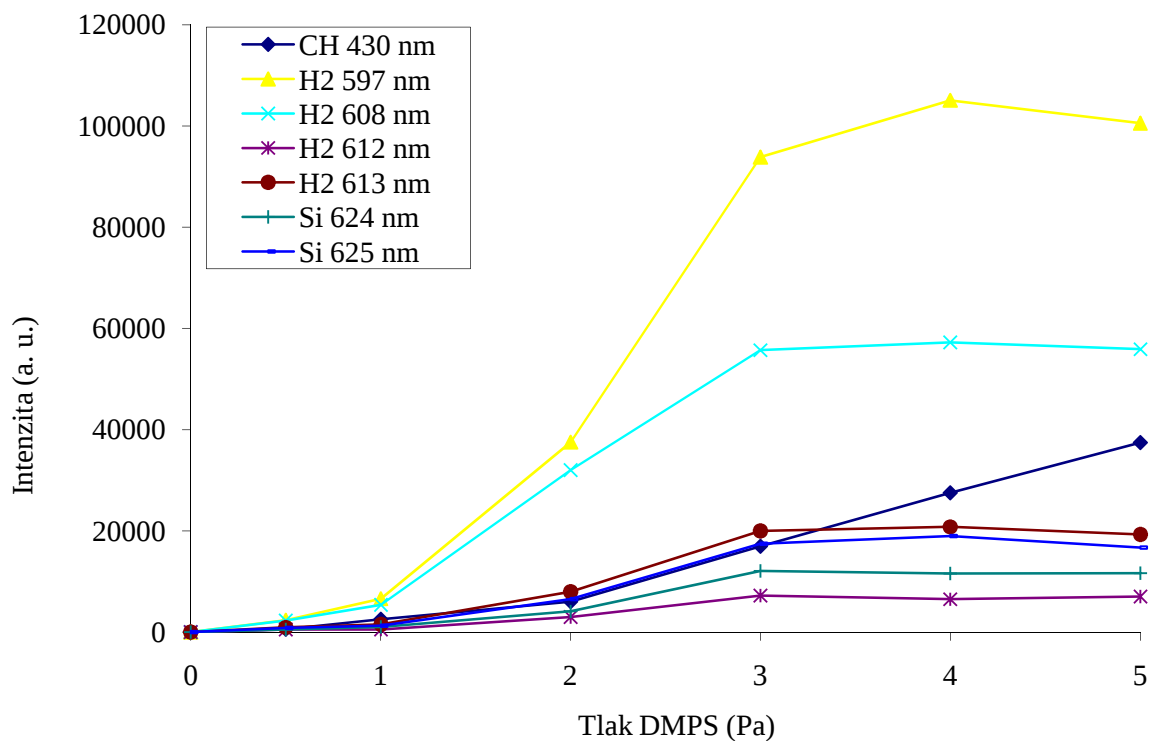
V následujících grafech je vynesena závislost intenzity vybraných peaků na tlaku monomeru. Pro nejnižší tlaky nebylo možno ze spekter identifikovat některé peaky, které jsou při vyšších tlacích zřetelné. Při nízkých tlacích se buď nevyskytovaly vůbec, nebo byly tak slabé, že byly přehlušeny šumem.

Z grafů č. 11 a 13 vyplývá, že při dodaném výkonu 100 W se optimální tlak depozice pro většinu fragmentů pohybuje okolo 3 Pa, pouze CH radikál by mohl mít maximum okolo 4 Pa. K přesnému určení by bylo potřeba více naměřených dat.

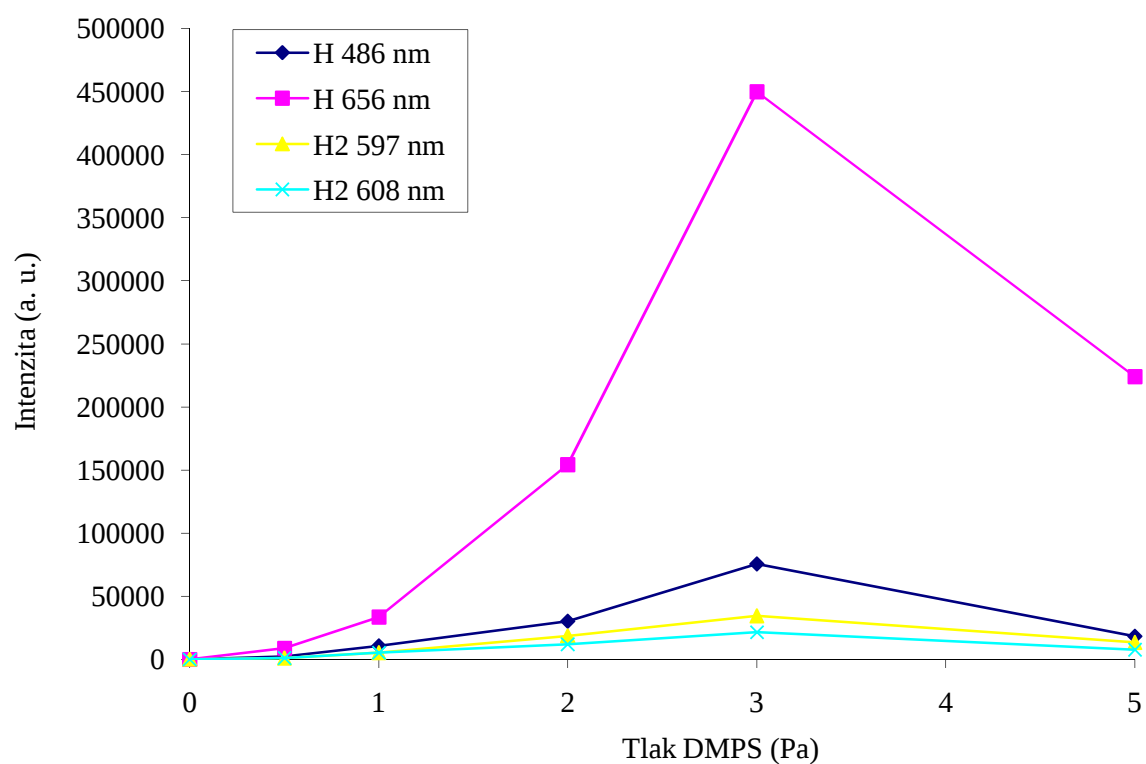
Při dodaném výkonu 200 W se optimální hodnota tlaku většiny fragmentů pohybovala kolem 4 Pa (grafy č. 12 a 14). Výjimku tvořily pouze radikál CH a atomární křemík. Křemík zaznamenal maximum intenzity mezi 3 Pa a 4 Pa. Radikál CH udržoval vzrůstající, téměř lineární tendenci v celém intervalu tlaků. Bohužel možnosti aparatury nedovolovaly provést měření s tlakem monomeru vyšším než 5 Pa.



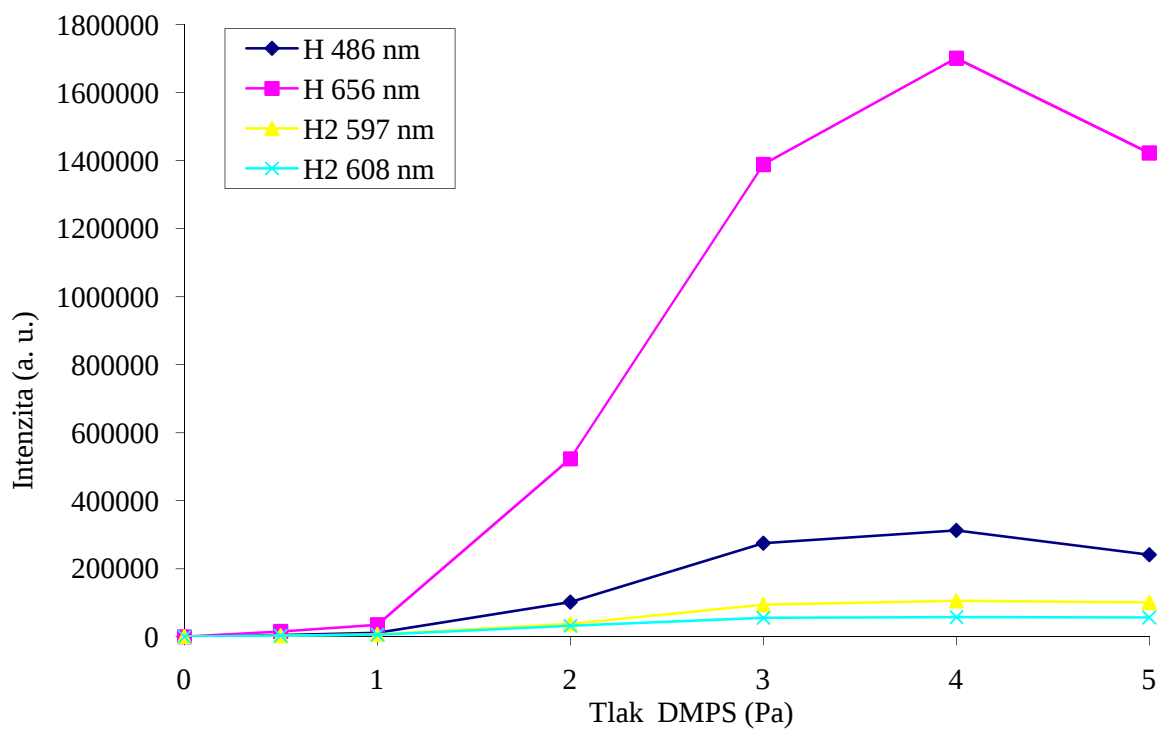
Graf č. 11: Závislost intenzity jednotlivých peaků na tlaku DMPS
(100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 12: Závislost intenzity jednotlivých peaků na tlaku DMPS
(200 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 13: Závislost intenzity jednotlivých peaků na tlaku DMPS
(100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

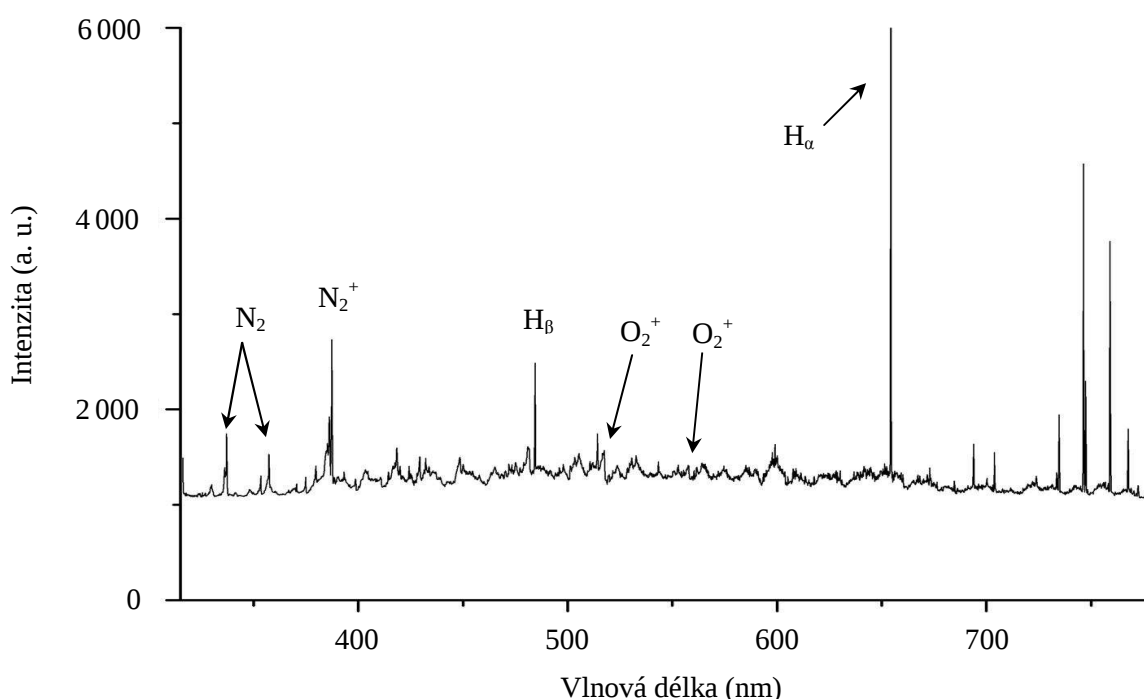


Graf č. 14: Závislost intenzity jednotlivých peaků na tlaku DMPS
(200 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

4.4 Vliv průtoku O_2 na depoziční proces

Přidáním kyslíku do reaktoru se nám značně rozšiřuje pole působnosti. S kyslíkem přicházejí nové fragmenty, nové typy deponovaných vrstev o různých vlastnostech a především další vstupní parametr, jímž lze řídit depozici tenké vrstvy. Že průtok kyslíku má vliv na depoziční proces, ověřili už pánové S. B. Bang, T. H. Chung a Y. Kim, kteří ovšem používali jiný monomer, a to tetramethoxysilan, jenž byl přímo určen k depozici vrstvy SiO_2 [10]. Nás mimo jiné zajímalo, jak se depoziční proces změní, když monomer nebude obsahovat kyslík. Kromě toho může množství protékajícího kyslíku ovlivnit i fragmentaci a rozdělení energií v plazmatu.

Graf č. 15 ukazuje optické emisní spektrum DMPS s přidavkem kyslíku při dodaném výkonu 100 W, tlaku DMPS 2 Pa, integrační době měření 0,1 s a průtoku O_2 10 sccm. Ve spektru byl identifikován nový fragment spojený právě s kyslíkem coby novým prvkem v reaktoru. Okolo vlnové délky 518 nm je možno pozorovat peak fragmentu O_2^+ . Další jeho signál se nachází okolo 558 nm. Kromě toho se ve spektrech vyskytovaly 2 fragmenty dusíku N_2 a N_2^+ . Zřejmě jde o nečistotu v připouštěném kyslíku. Všechny identifikované fragmenty shrnuje tabulka č. 9.



Graf č. 15: Část optického emisního spektra směsi DMPS a O_2 s identifikací některých peaků (100 W, 2 Pa DMPS, 10 sccm O_2 , kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

Tabulka č. 9: Fragменты идентифицированные в спектрах

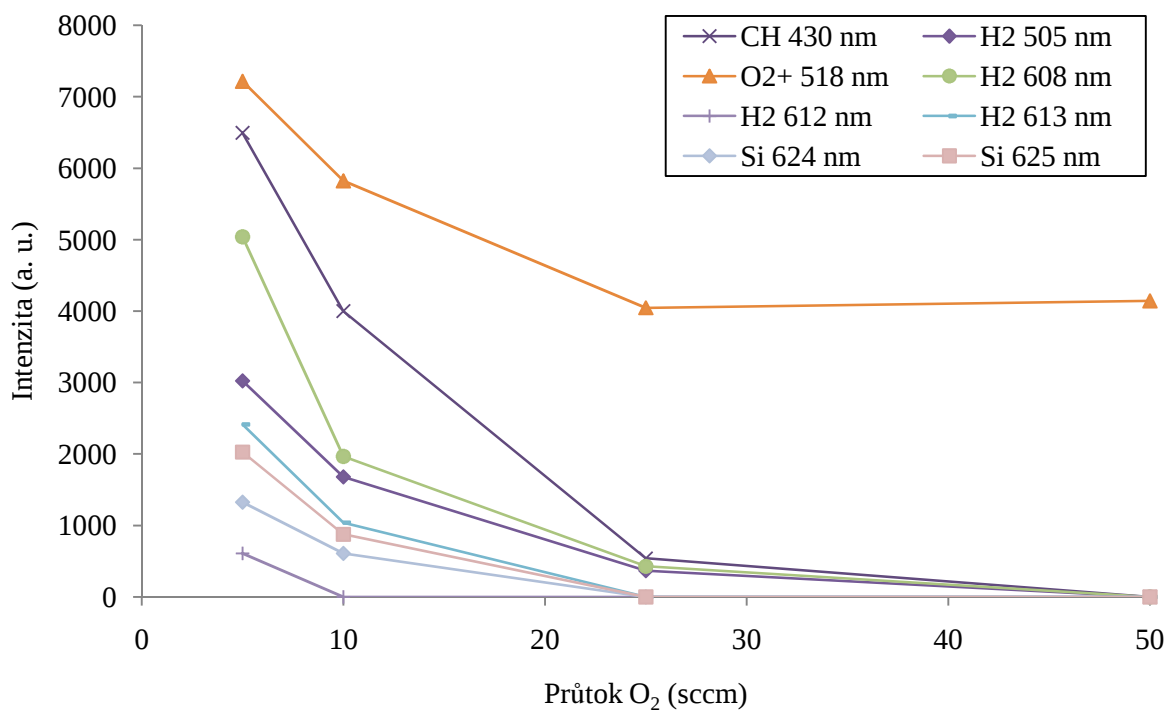
λ (nm)	fragment	λ (nm)	fragment	λ (nm)	fragment
331	N ₂	493	H ₂	608	H ₂
357	N ₂	501	H ₂	610	H ₂
390	N ₂ ⁺	503	H ₂	612	H ₂
410	H _δ	505	H ₂	613	H ₂
430	CH	506	Si	622	H ₂
434	H _γ	518	O ₂ ⁺	624	Si
455	H ₂	558	O ₂ ⁺	625	Si
486	H _β	577	H ₂	656	H _α
487	H ₂	597	H ₂	693	C

Závislost intenzity peaků jednotlivých fragmentů můžeme vidět v následujících grafech. Měření byla tentokrát provedena pro tři různé výkony 25 W, 100 W a 200 W.

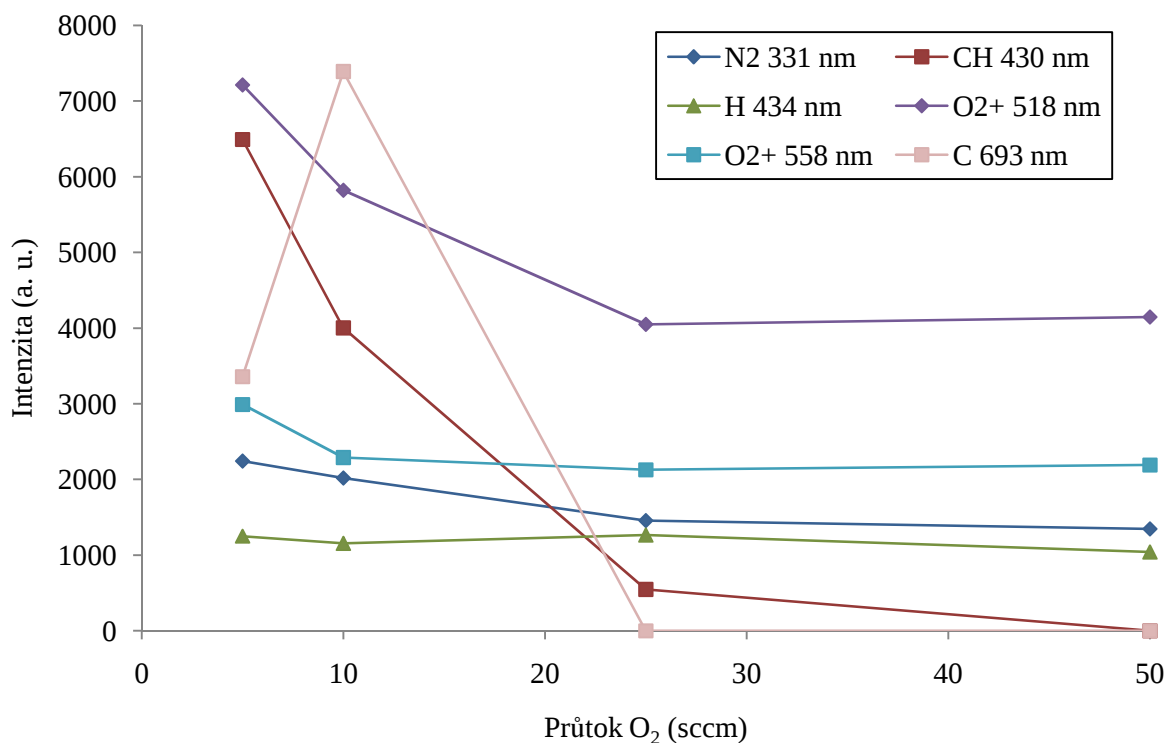
Při dodaném výkonu 100 W (grafy č. 16, 17, 18 a 19) intenzita většiny peaků od počátku klesala se zvyšujícím se průtokem O₂. Výjimku tvořil pouze atomární uhlík, jehož intenzita byla oproti měření bez kyslíku velmi vysoká. Atomární uhlík zaznamenal maximum intenzity při průtoku O₂ 10 sccm. Při průtoku 25 sccm už nebylo možno více než polovinu fragmentů identifikovat kvůli nízké nebo žádné intenzitě.

Měření při výkonu 200 W (grafy č. 20, 21, 22 a 23) mělo obdobný charakter. Intenzita většiny fragmentů klesala s rostoucím průtokem O₂, výjimek tentokrát bylo však více. Opět zde figuruje atomární uhlík s maximem intenzity při průtoku O₂ 10 sccm. Při stejném průtoku zaznamenal maximum i radikál CH. Fragment O₂⁺ měl maximum intenzity dokonce při průtoku 25 sccm. Nutno podotknout, že dané hodnoty jsou pouze orientační a pro přesnější určení maxima intenzity některých fragmentů je potřeba učinit sérii podrobných měření.

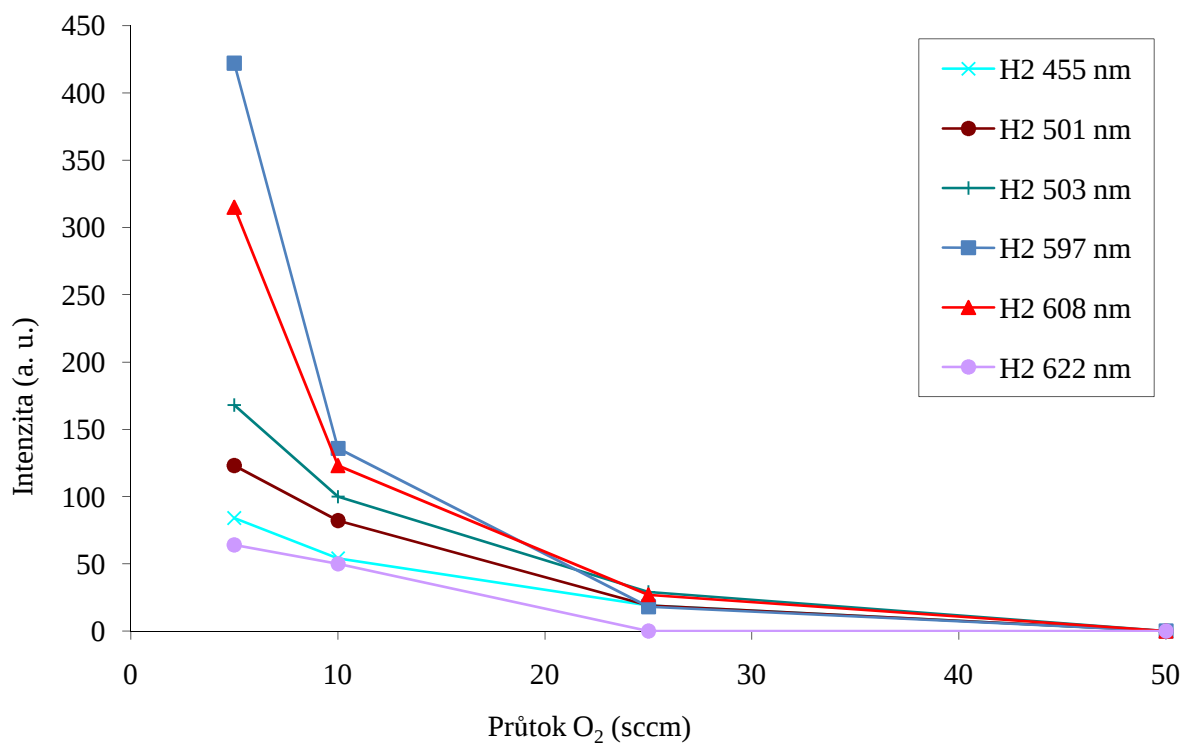
Z grafu č. 24 vyplývá, že výkon 25 W už zřejmě nebyl dostatečný, aby byl fragmentován monomer, výkon stačil pouze na fragmentaci kyslíku. Všechny jeho detekované fragmenty, tedy 2 signály O₂⁺, měly maximum intenzity při průtoku kyslíku 25 sccm. I tak musela být použita poměrně dlouhá integrační doba měření 10 s.



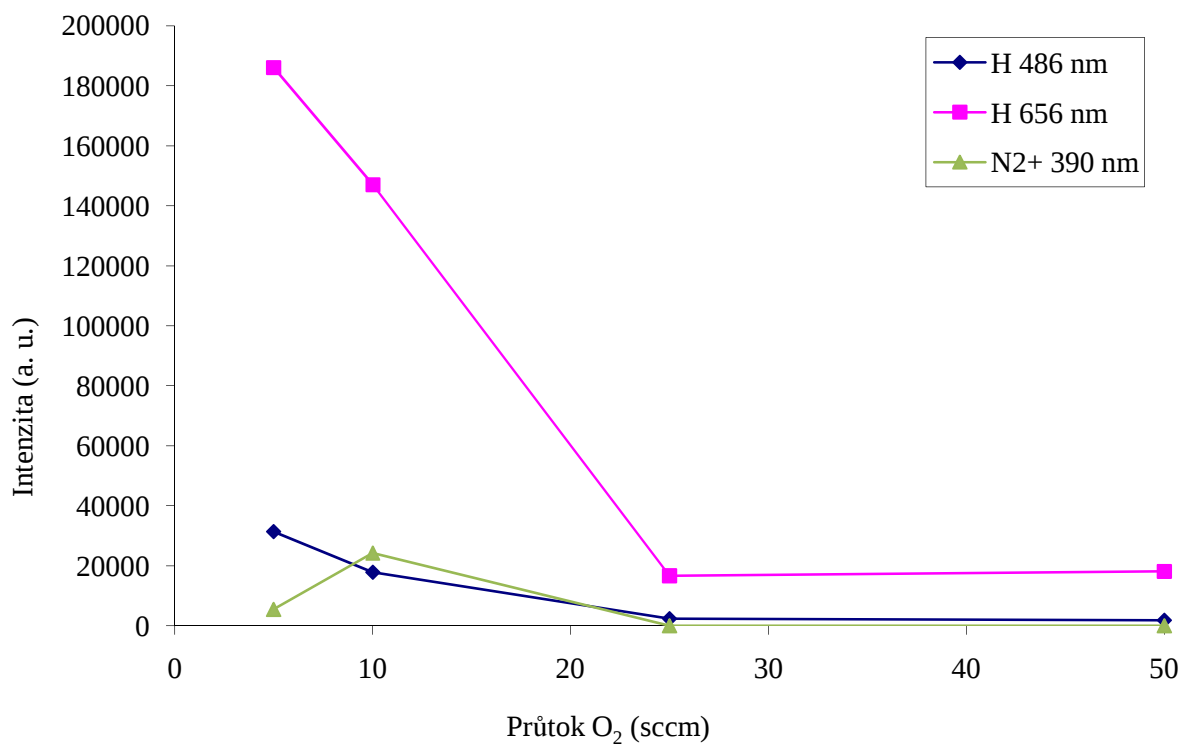
Graf č. 16: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(100 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



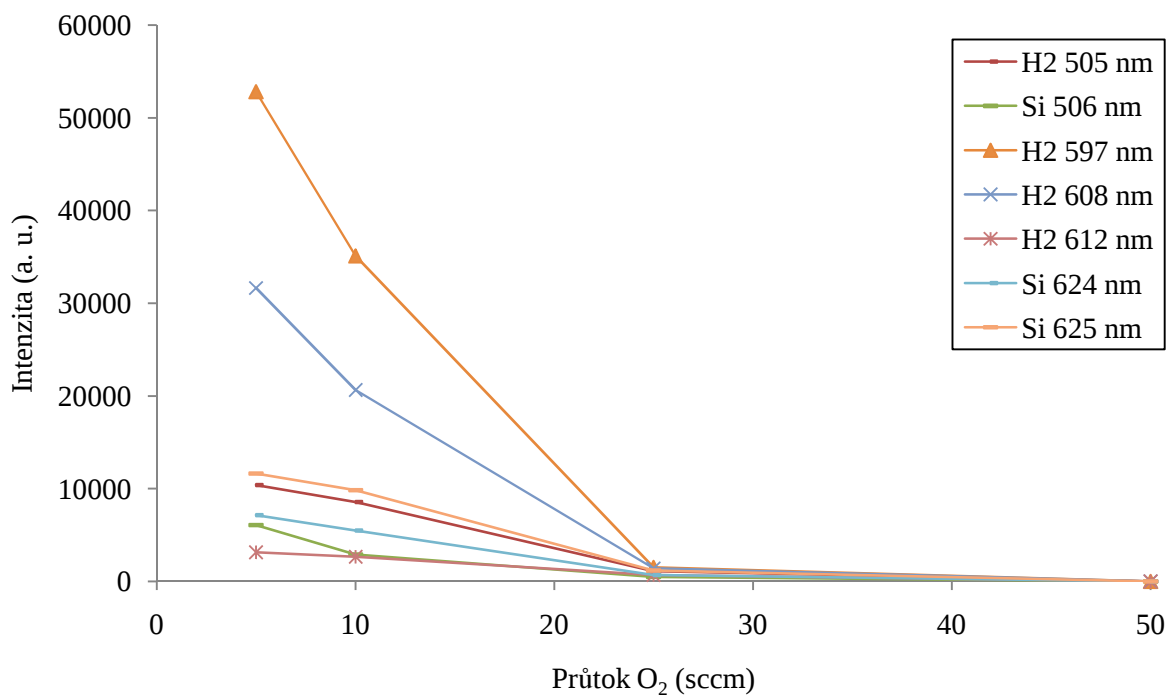
Graf č. 17: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(100 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



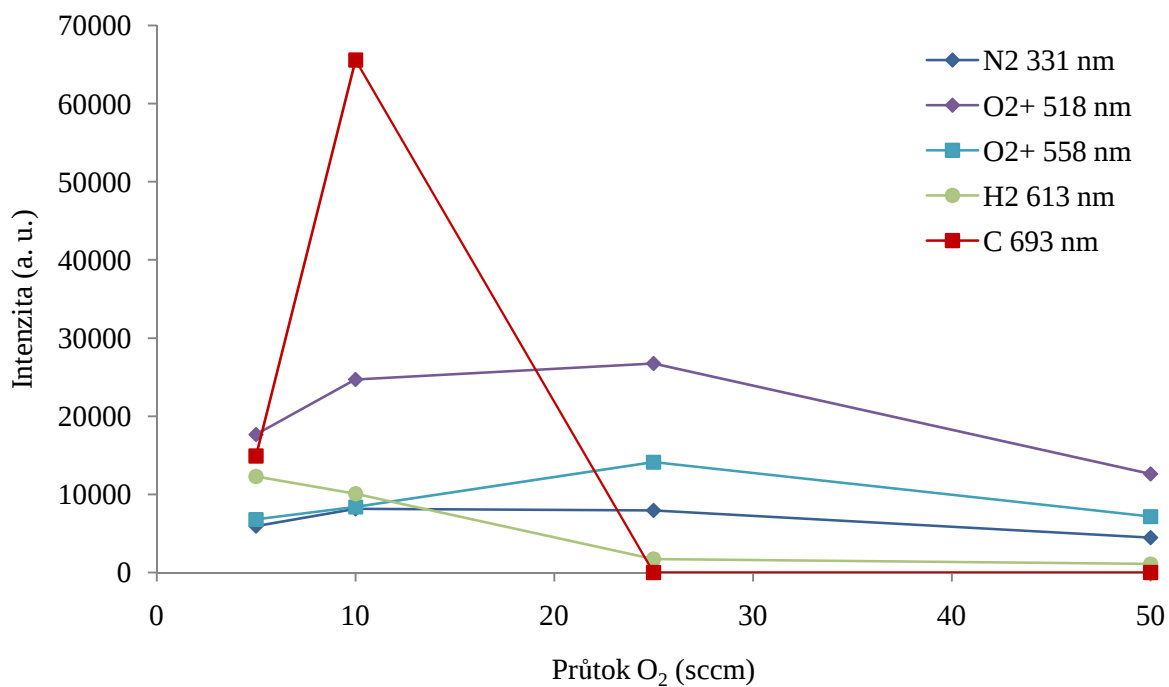
Graf č. 18: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(100 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



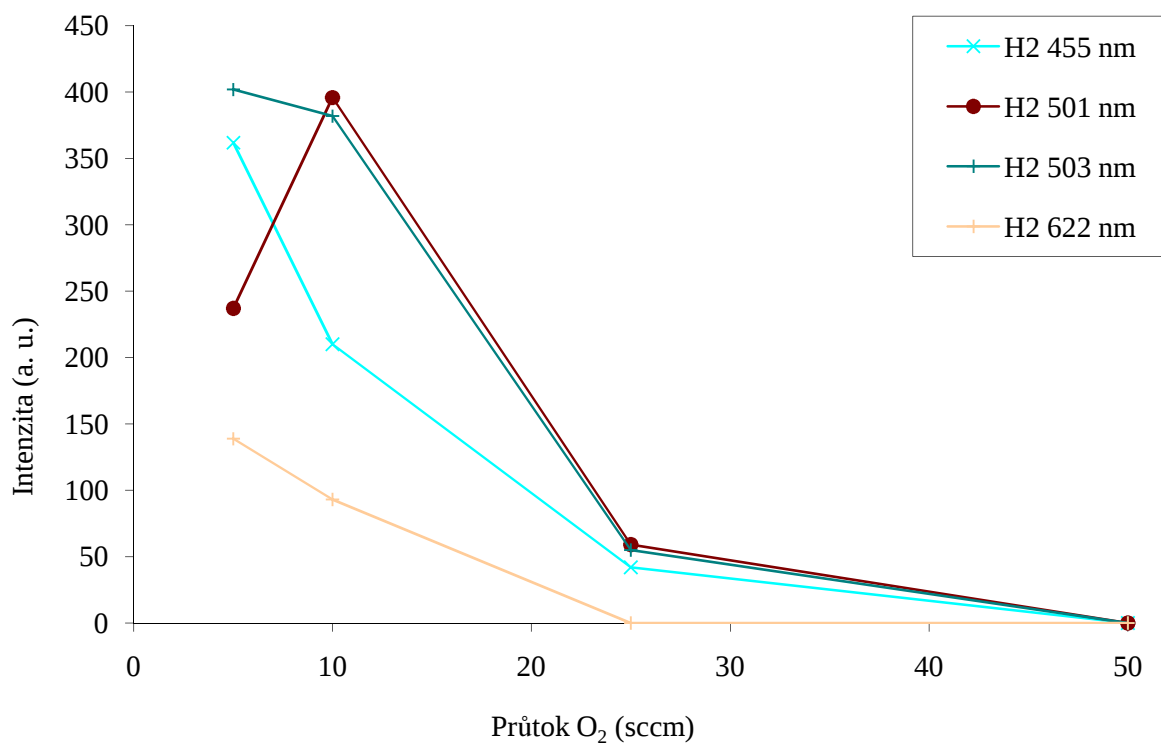
Graf č. 19: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(100 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



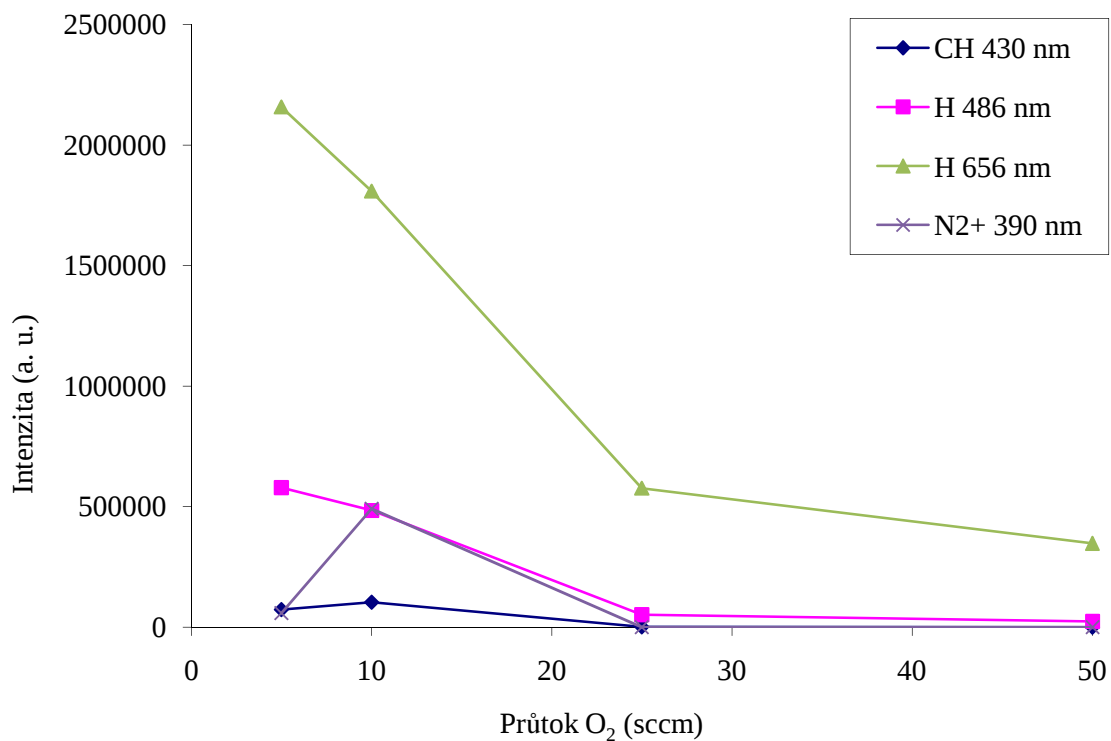
Graf č. 20: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O_2
(200 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



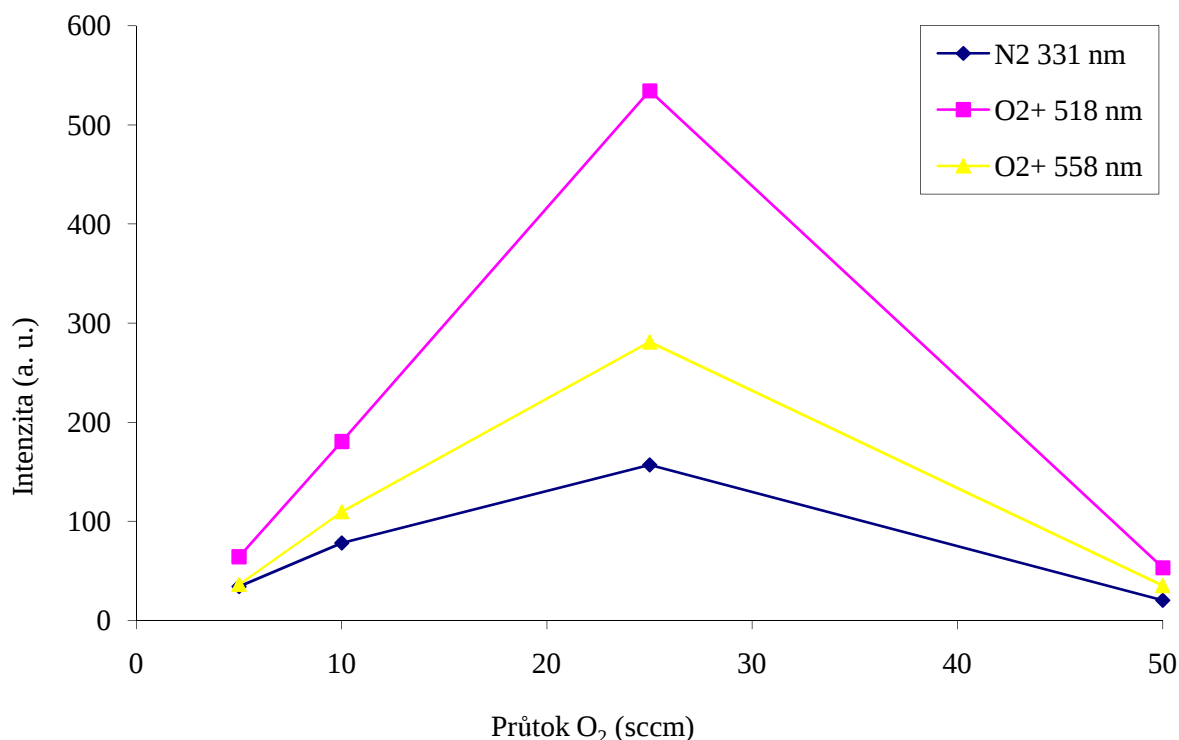
Graf č. 21: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O_2
(200 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 22: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(200 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 23: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(200 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



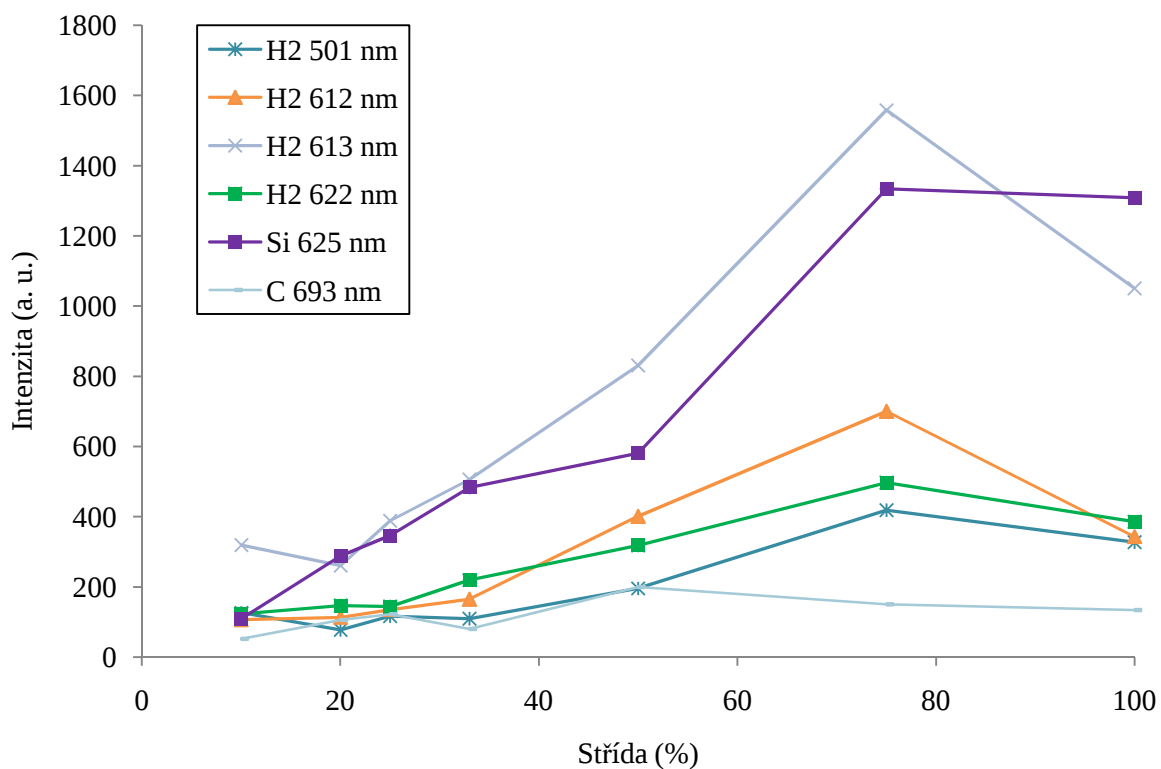
Graf č. 24: Závislost intenzity jednotlivých peaků na průtoku O₂
(25 W, 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

4.5 Vliv střídý při konstantním středním výkonu na depoziční proces

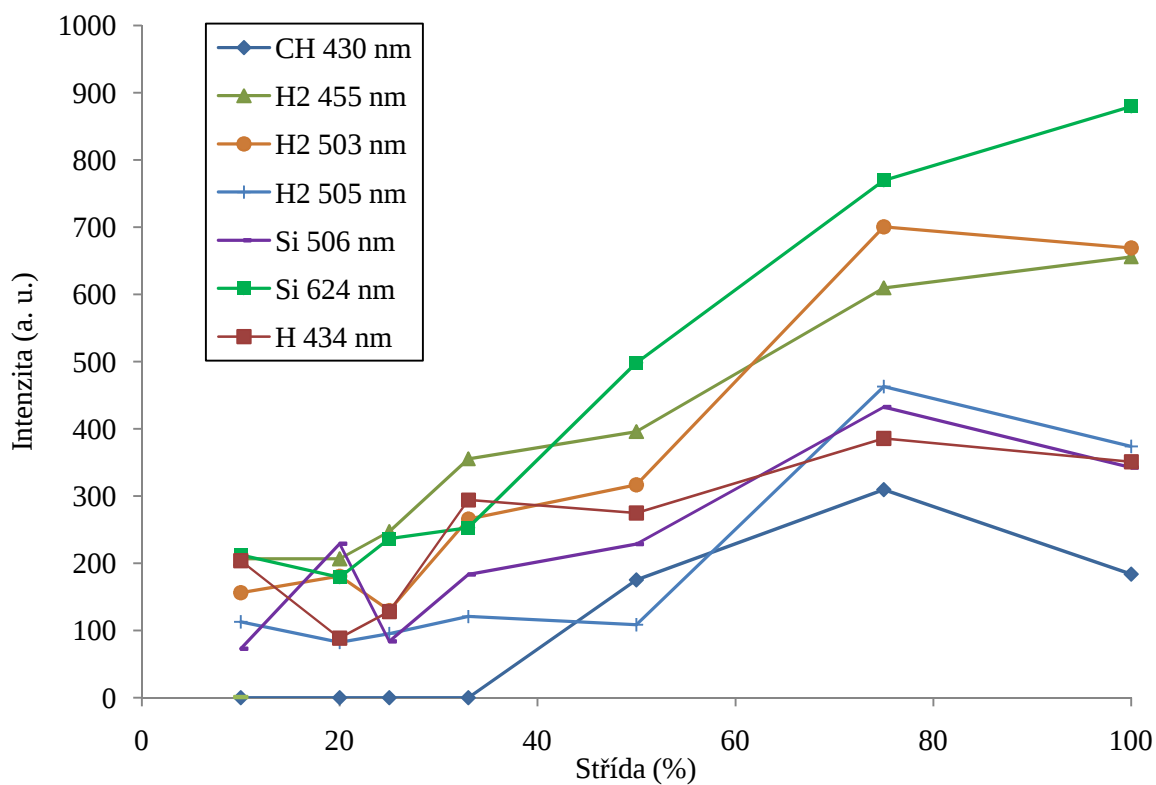
Jak už jsem zmínil v popisu experimentu v kapitole 3.3.4, díky pulznímu režimu můžeme do plazmatu dodat v jednom okamžiku poměrně velké množství energie, které by při kontinuálním režimu výboje mohlo způsobit poškození aparatury. Jiným rozložením energie v čase můžeme dosáhnout u některých fragmentů vyšší populace. O které fragmenty se jedná a jak moc je to ovlivňuje, jsme zjišťovali v tomto experimentu. Důležité je poznamenat, že toto měření probíhalo na zvonové aparatuře s kapacitně vázaným plazmatem.

Rozhodli jsme se porovnat intenzity peaků v závislosti na střídě za podmínky, že střední výkon dodaný plazmatu zůstane konstantní, a to 50 W. Měření jsme započali na maximálním výkonu zdroje 500 W a střídě 10 %. Poté byl snižován výkon za současného zvyšování střídý.

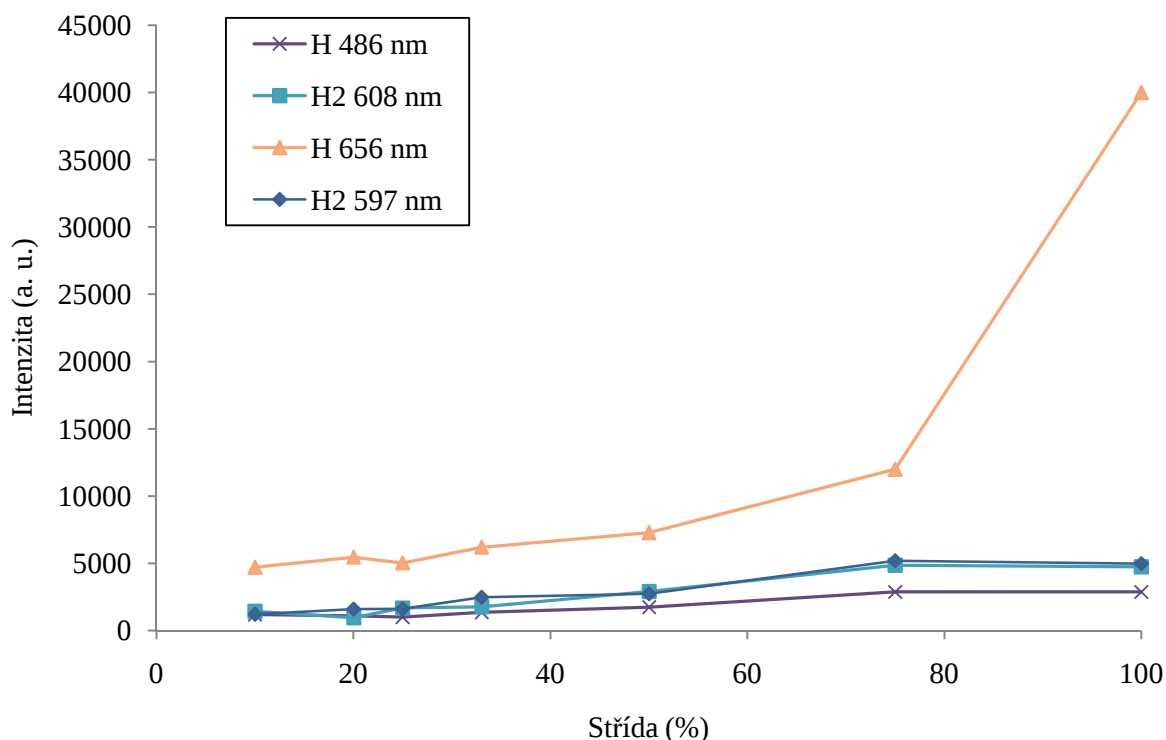
Grafy č. 25 a 26 ukazují závislost intenzit peaků na střídě. Většina fragmentů měla maximum intenzity odpovídající 75% střídě. Atomární vodík vykazoval nejlepší odezvu při střídě 100 %. Také u křemíku je optimální střída přibližně 100 %. Atomární uhlík měl nejvyšší intenzitu při střídě 50 %, ovšem vzhledem k tomu, že se jednalo o slabý signál, mohla tato hodnota být zkreslena šumem. V případě atomárního uhlíku je lépe se zaměřit na změnu průtoku O₂, kde uhlík dosahoval lepších výsledků. Všimněme si také, že intenzita peaků s klesající střídou klesala nejprve rychle a poté od 50% střídý níž již pozvolněji.



Graf č. 25: Závislost intenzity jednotlivých peaků střídě při konstantním středním výkonu (5 Pa DMPS, střední výkon 50 W, pulzní režim CCP na zvonovém reaktoru)



Graf č. 26: Závislost intenzity jednotlivých peaků střídě při konstantním středním výkonu (5 Pa DMPS, střední výkon 50 W, pulzní režim CCP na zvonovém reaktoru)



Graf č. 27: Závislost intenzity jednotlivých peaků střídě při konstantním středním výkonu (5 Pa DMPS, střední výkon 50 W, pulzní režim CCP na zvonovém reaktoru)

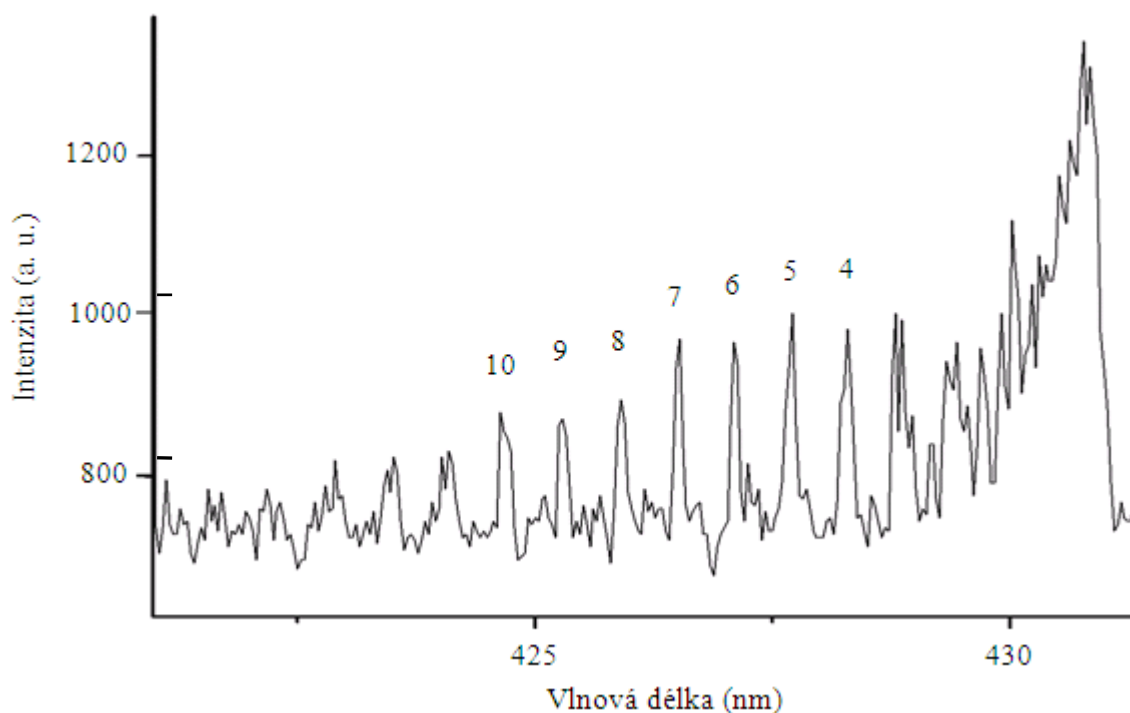
4.6 Teploty v plazmatu

Informace o teplotách částic v plazmatu je stejně hodnotným parametrem jako znalost závislosti depozice např. na tlaku monomeru. Teploty představují energii částic, s níž souvisí i energie fragmentace monomeru. Úpravou výkonu dodaného plazmatu, tedy energie určené pro fragmentaci, podle potřeb jednotlivých fragmentů lze optimalizovat depozici v zájmu dosažení požadovaného složení. Zde se budeme zabývat stanovením rotační a elektronové teploty. Vibrační teplota nemohla být stanovena z důvodu absence vhodné částice.

4.6.1 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota, jak již bylo řečeno, se dá považovat za teplotu neutrálních částic v plazmatu. V případě neizotermického plazmatu je teplota neutrálních částic mnohem nižší než teplota elektronů, v izotermickém plazmatu jsou teploty přibližně stejné.

Stanovení rotační teploty jsme prováděli z pásu radikálu CH o vlnové délce 430 nm. Nejprve bylo nutno odečíst intenzity jednotlivých rotačních čar a přiřadit k nim hodnoty rotačního kvantového čísla J . Příklad jejich přiřazení můžete vidět na obrázku č. 12.



Obrázek č. 12: Příklad přiřazení rotačního kvantového čísla peakům ve spektru CH radikálu.

Pomocí teoretického aparátu, který jsme rozebírali v kapitole 2.9.1, se pak sestojí podle rovnice (2.9.3) grafická závislost daného logaritmu na $J(J + 1)$. Výsledkem je pyrometrická přímka, z jejíž směrnice snadno vypočteme rotační teplotu. Příklad výpočtu rotační teploty je zobrazen v tabulce č. 10.

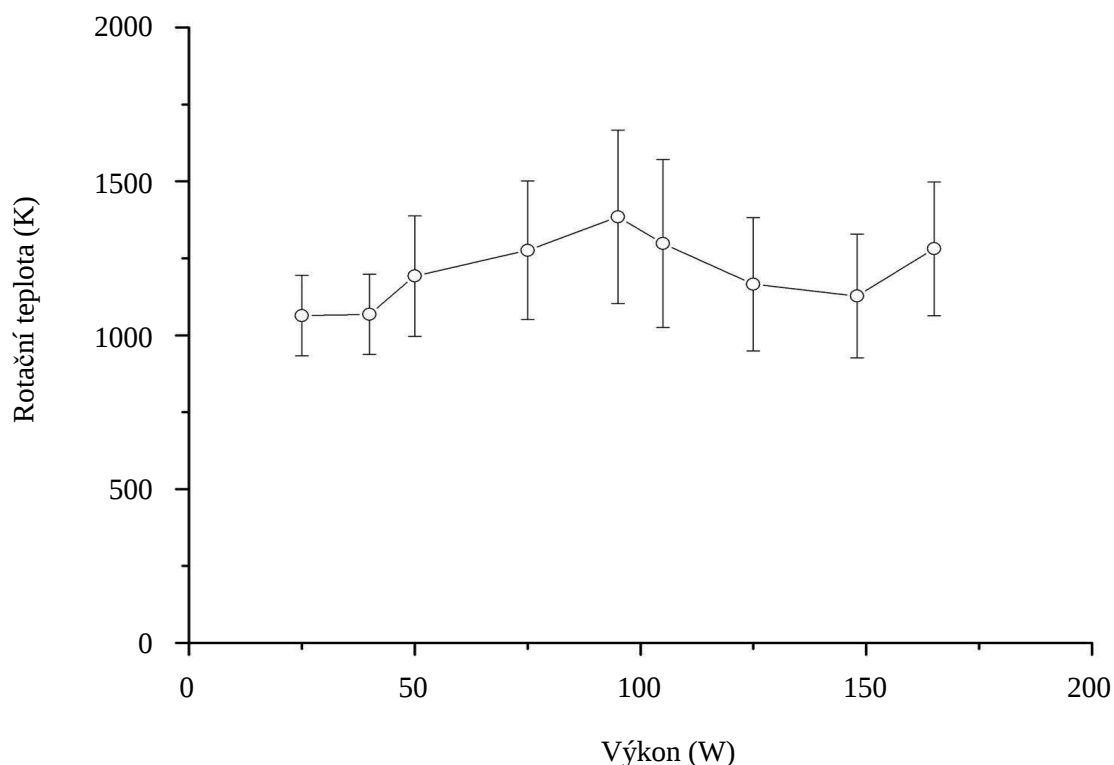
Tabulka č. 10: Příklad výpočtu rotační teploty (5 Pa DMPS, 100 W, 1 s).

I_1	I_2	$\bar{I}_2$	$\Delta I = I_1 - \bar{I}_2$	J	$J(J + 1)$	$\ln \frac{\Delta I}{J + 1}$
	3 295					
4 377	3 560	3 427,5	949,5	10	110	4,458 04
4 436	3 492	3 526,0	910,0	9	90	4,510 86
4 976	3 629	3 560,5	1 415,5	8	72	5,058 01
5 930	3 836	3 732,5	2 197,5	7	56	5,615 63
6 668	4 573	4 204,5	2 463,5	6	42	5,863 43
6 736	5 321	4 947,0	1 789,0	5	30	5,697 65
Lineární regrese: $y = -0,019\,488x + 6,499\,809$						
Rotační konstanta: $B = 1\,458,01\,\text{m}^{-1}$						
$T_{\text{rot}} = -\frac{hcB}{Kk_B}$ $T_{\text{rot}} = -\frac{6,626\,075 \cdot 10^{-34}(\text{Js}) \cdot 3 \cdot 10^8(\text{ms}^{-1}) \cdot 1\,458,01(\text{m}^{-1})}{-0,019\,488 \cdot 1,380\,658 \cdot 10^{-23}(\text{J}^{-1}\text{K})}$ $T_{\text{rot}} = (1\,080 \pm 180)\,\text{K}$						

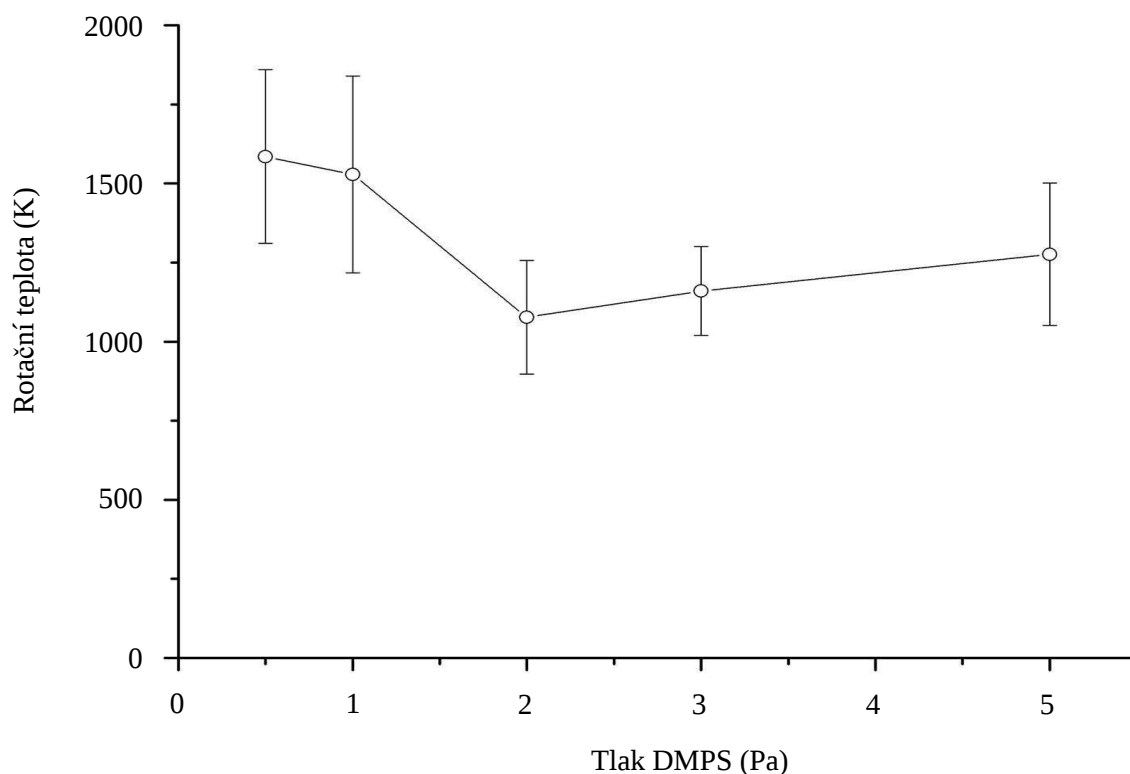
Rotační teplota byla vypočtena pro dvě série měření a její závislost na výkonu a na tlaku monomeru vynesena do grafů. Při zbylých měřeních nebyla ve spektrech dostatečně rozlišená jemná rotační struktura CH pásu.

V grafu č. 28 je zobrazena závislost rotační teploty na dodaném výkonu. Nejvyšší rotační teploty bylo dosaženo při výkonu 95 W. Hodnota rotační teploty v tomto bodě dosahovala téměř 1 400 K. Stanovení je ovšem velmi nepřesné s průměrnou chybou mezi 15 a 20 %.

Graf č. 29 ukazuje závislost rotační teploty na tlaku monomeru. Nejvyšší teploty bylo dosaženo při tlaku 0,5 Pa. Rotační teplota měla hodnotu téměř 1 600 K. Na rozdíl od ostatních měření zde šlo o výboj mimo cívkou. Při přechodu na tento výboj také klesl výkon z původních 100 W na 60 W. Přesto i při tlaku DMPS 1 Pa můžeme pozorovat poměrně vysokou rotační teplotu vzhledem ke zbylým měřením. Z toho plyne, že vysoké rotační teploty můžeme dosáhnout při velmi nízkých tlacích. Stanovení bylo opět zatíženo chybou v rozmezí 15 až 20 %.



Graf č. 28: Závislost rotační teploty na dodaném výkonu
(2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 29: Závislost rotační teploty na tlaku DMPS
(100 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)

4.6.2 Stanovení elektronové teploty

Elektronová teplota vypovídá o kinetické energii elektronů. Díky ní lze stanovit koncentraci elektronů v plazmatu. Její výpočet jsme opět prováděli pro dvě série měření, první při různém dodaném výkonu a druhé při proměnném tlaku.

Stanovení elektronové teploty jsme prováděli ze spektra vodíku, konkrétně z atomárních čar Balmerovy série. Ze spekter jsme odečetli intenzity peaků pro H_α ($\lambda = 656$ nm), H_β ($\lambda = 486$ nm), H_γ ($\lambda = 434$ nm) a H_δ ($\lambda = 410$ nm). Podle v aparátu v kapitole 2.9.3 jsme poté spočítali elektronovou teplotu. Pro mřížku 1200 čar na mm bylo nutno zavést korekční faktor f_k intenzit jednotlivých peaků. Příklad výpočtu je zobrazen v tabulce č. 11.

Graf č. 30 ukazuje závislost elektronové teploty na dodaném výkonu při počátečním tlaku monomeru 1 Pa a 2 Pa. Jak můžeme pozorovat, teplota s malými odchylkami lineárně klesá se stoupajícím výkonem. Pravděpodobně to je způsobeno zvýšenou koncentrací částic, buď elektronů, nebo všech částic díky zvýšené fragmentaci. Větší počet částic snižuje střední volnou dráhu elektronů a ty tak mají menší energii. Jestli se jedná právě o zvětšení populace elektronů, nejsme schopni z úzkého profilu atomárních čar stanovit, bylo by potřeba měření

s vysokým rozlišením. Při tlaku monomeru 1 Pa byly naměřeny vyšší elektronové teploty, což je nejspíše opět způsobeno tím, že se v reaktoru nacházelo méně částic při tlaku DMPS 2 Pa. Celé stanovení je zatíženo velkou chybou mezi 20 a 30 %.

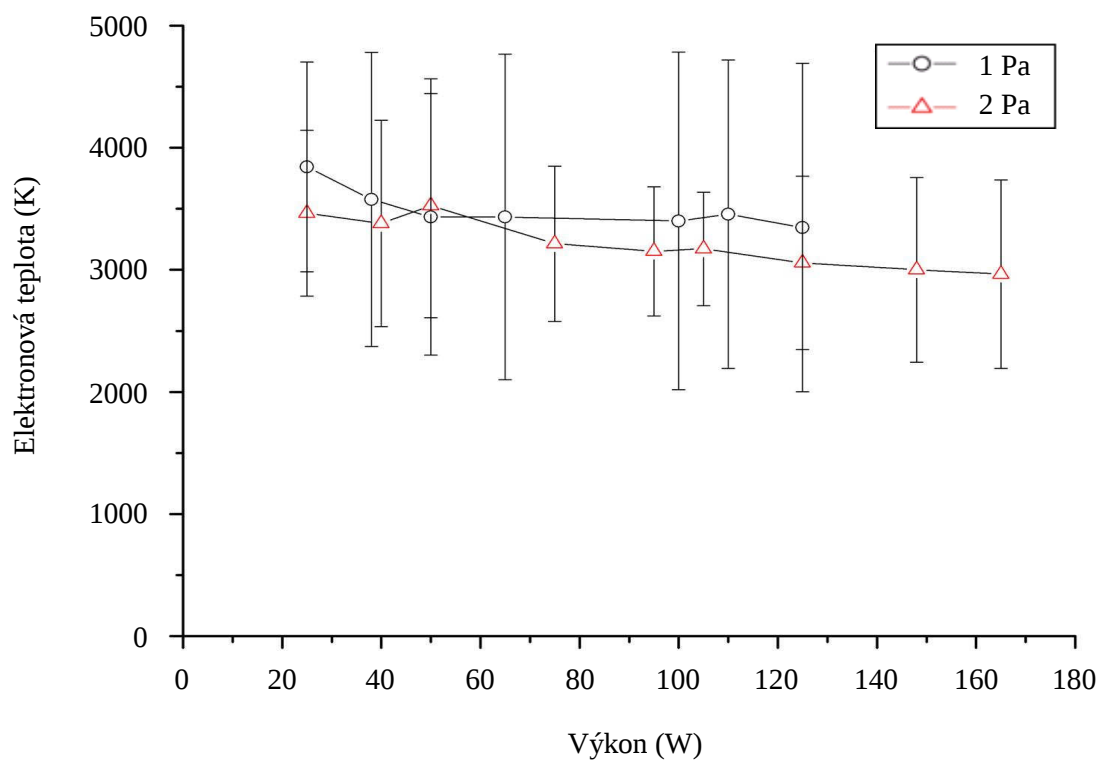
Závislost elektronové teploty na tlaku monomeru je zobrazena v grafu č. 31. Teplota klesá v celém intervalu měření téměř lineárně s rostoucím tlakem. Měření pro tlak 0,5 Pa probíhalo při výboji mimo cívku se současným poklesem výkonu o 40 W. Při vyšším výkonu (200 W) se opět projevila zvýšená koncentrace částic, což mělo za následek snížení teploty elektronů.

Graf č. 32 ukazuje závislost teploty elektronů na průtoku kyslíku. Bylo zaznamenáno maximum teploty přibližně 3500 K při výkonu 100 W a průtoku O₂ 10 sccm. Vzhledem k velké nepřesnosti stanovení je možné, že se jedná o chybu. Pro výkon 200 W teplota s rostoucím průtokem O₂ klesala téměř lineárně v celém intervalu měření.

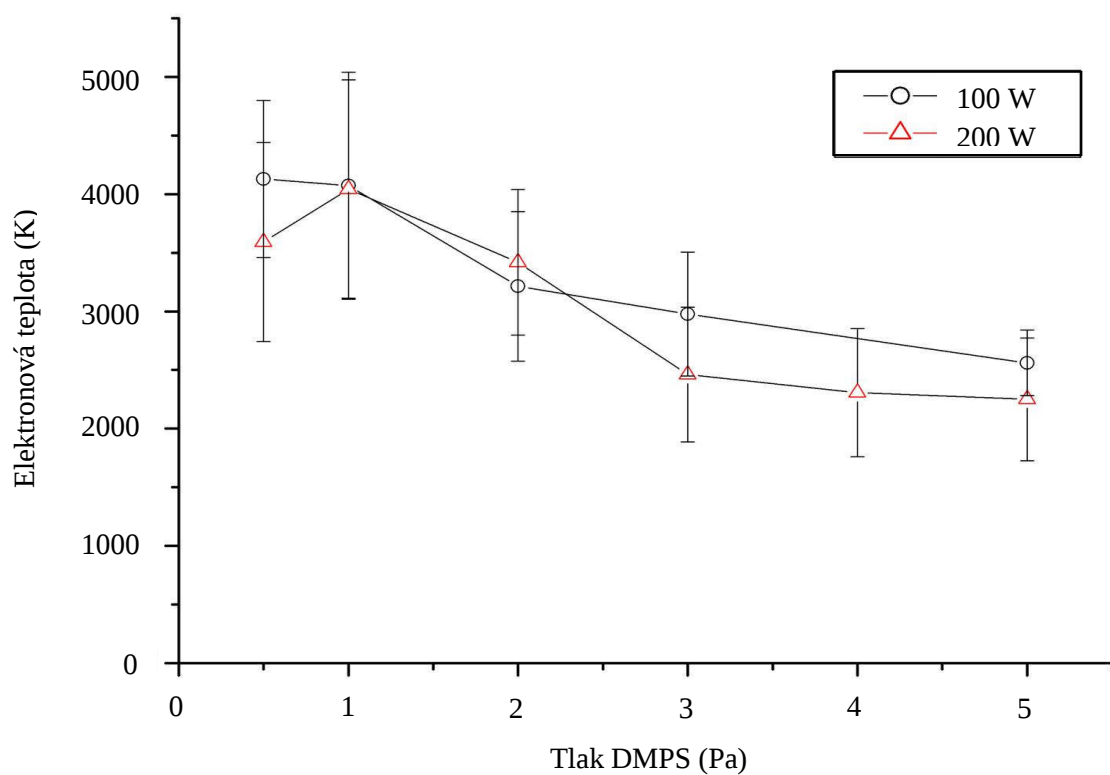
Závislost elektronové teploty na střídě při konstantním středním výkonu 50 W (graf č. 33) byla měřena při tlaku monomeru 5 Pa. Zaznamenali jsme maximum při střídě 33 %. Vysoká hodnota teploty elektronů byla stanovena i pro střidu 10 %. Zřejmě při tak nízké střídě vzniká již málo fragmentů, což vyplývá i z intenzit jednotlivých peaků v závislosti na střídě (grafy č. 25, 26 a 27), a střední volná dráha elektronu je tak delší. Chyba stanovení se pohybovala okolo 20 %.

Tabulka č. 11: Příklad výpočtu elektronové teploty (2 Pa DMPS, 25 W, 1 s).

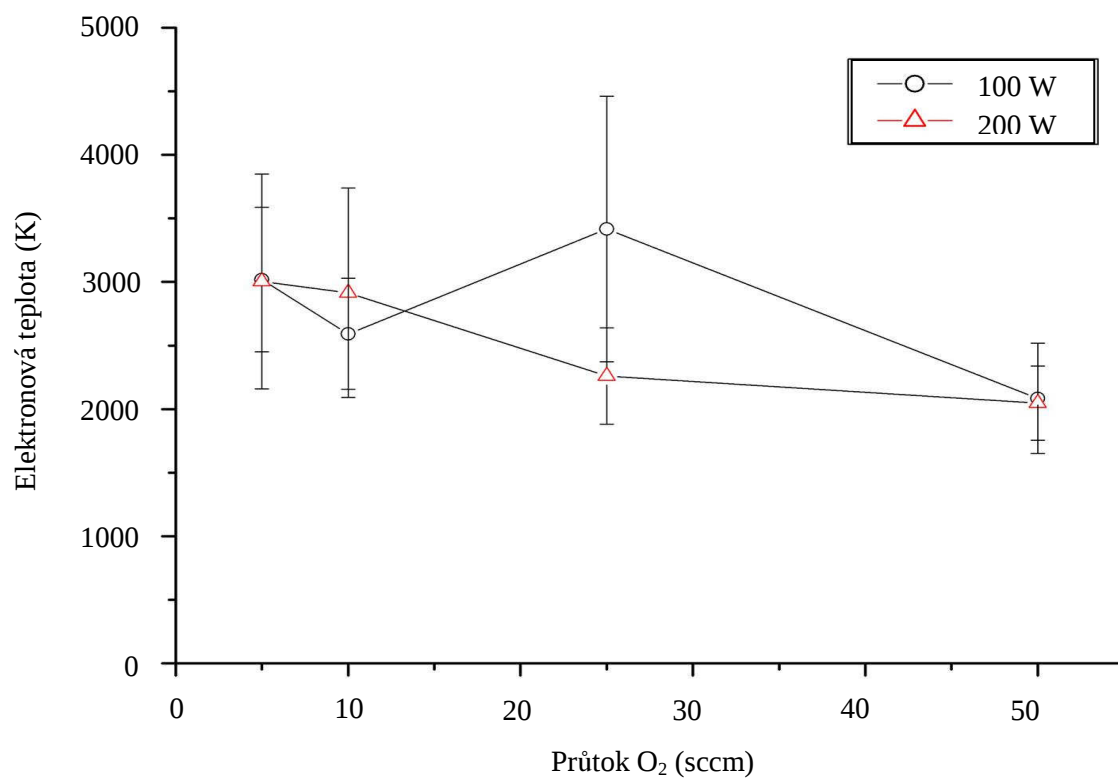
čára	λ (nm)	ν (m ⁻¹)	A (s ⁻¹)	g	E (J)	f_k	ΔI	$\ln \frac{\Delta I \cdot f_k}{A \nu g}$
H _δ	410,173	2 437 996	9,73·10 ⁵	72	2,12·10 ⁻¹⁸	0,91	86	-28,802 7
H _γ	434,046	2 303 903	2,53·10 ⁶	50	2,09·10 ⁻¹⁸	1,05	283	-27,611 6
H _β	486,132	2 057 054	8,42·10 ⁶	32	2,04·10 ⁻¹⁸	1,66	1 525	-26,112 1
H _α	656,280	1 523 740	4,41·10 ⁷	18	1,94·10 ⁻¹⁸	2,78	6 760	-24,887 8
Lineární regrese: $y = -20,905\,7 \cdot 10^{18}x + 6,499\,809 \cdot 10^{18}$								
$T_{el} = -\frac{1}{K k_B}$ $T_{el} = -\frac{1}{-20,905\,7 \cdot 10^{18}(\text{J}^{-1}) \cdot 1,380\,658 \cdot 10^{-23}(\text{J K}^{-1})}$ $T_{el} = (3\,500 \pm 700) \text{ K}$								



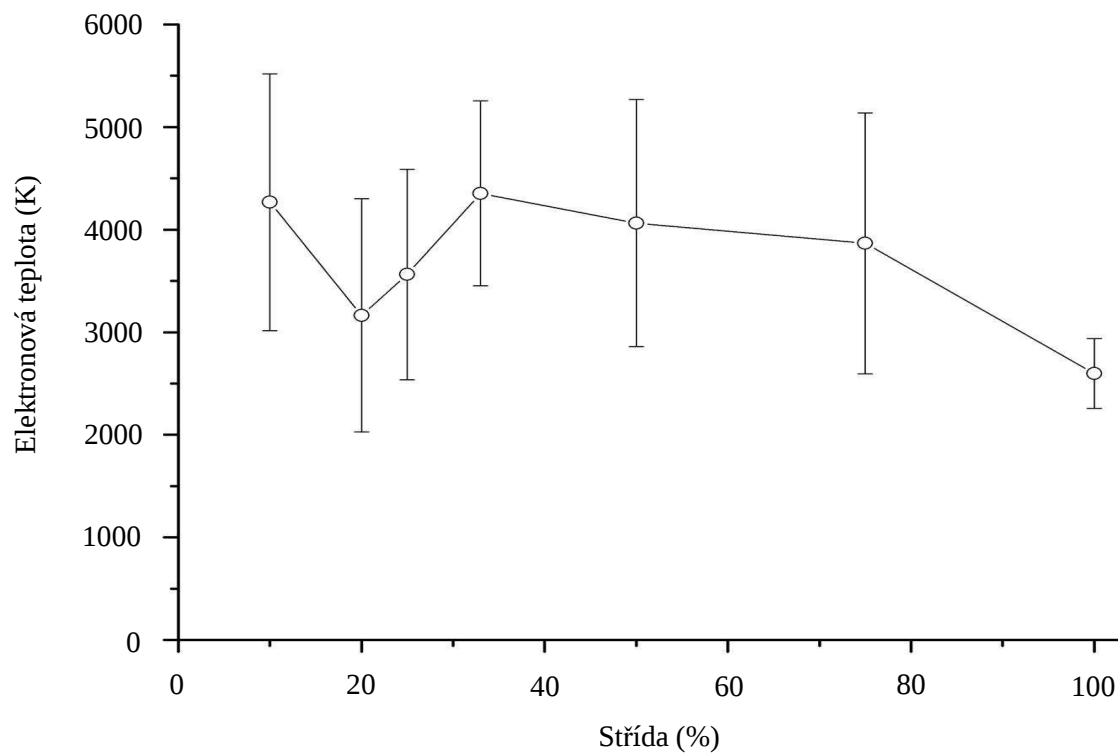
Graf č. 30: Závislost elektronové teploty na dodaném výkonu
(1 Pa a 2 Pa DMPS, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 31: Závislost elektronové teploty tlaku DMPS
(100 W a 200 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 32: Závislost elektronové teploty na průtoku O₂
(100 W a 200 W, kontinuální režim ICP na válcovém reaktoru)



Graf č. 33: Závislost elektronové teploty na střídě při konstantním středním výkonu
(5 Pa DMPS, střední výkon 50 W, pulzní režim CCP na zvonovém reaktoru)

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prozkoumat podmínky depozice tenkých vrstev během plazmové polymerace. Diagnostika byla provedena optickou emisní spektrometrií radiofrekvenčně buzeného indukčně vázaného plazmatu a v jednom případě i kapacitně vázaného plazmatu. Jako monomer byl použit dimethylphenylsilan. Původní záměr provést měření i metodou hmotnostní spektrometrie nemohl být proveden z důvodu nedostupnosti přístroje.

V plazmatu byly identifikovány fragmenty původního monomeru. Jednalo se zejména o atomární vodík, který byl zastoupen nejvíce ze všech fragmentů. Zaznamenali jsme také celou řadu rotačních čar molekulového vodíku. Atomární uhlík se vyskytoval pouze v malém množství. Daleko více byl uhlík zastoupen ve formě CH radikálu. Atomární křemík bylo také možno identifikovat, avšak pouze v malé míře.

Dále byl studován proces depozice v závislosti na nastavených vstupních podmínkách. Závislost intenzit pozorovaných spektrálních přechodů na dodaném výkonu byla téměř lineární za obou nastavených počátečních tlaků monomeru (1 Pa a 2 Pa). V případě počátečního tlaku DMPS 1 Pa byla závislost lineární až do výkonu 100 W, poté přešel výboj vázaný v jádru cívky na typ vázaný mimo ni. V tom okamžiku intenzita peaků ve spektrech poklesla, avšak s rostoucím výkonem dál rostla opět lineárně. U počátečního tlaku monomeru 2 Pa jsme nic takového nezaznamenali. V obou sériích měření tlak vždy po zapálení výboje klesl z počáteční hodnoty a pak stoupal s rostoucím výkonem, původní hodnoty ovšem nedosáhl, dokud výboj hořel.

Závislost intenzit spektrálních přechodů na tlaku DMPS byla měřena při dvou fixních výkonech 100 W a 200 W. Při výkonu 100 W byla optimální hodnota tlaku DMPS pro všechny fragmenty 3 Pa. Pro výkon 200 W to byl optimální tlak monomeru pro většinu fragmentů 4 Pa, pouze populace radikálu CH rostla s narůstajícím tlakem v celém intervalu měření. Možnosti aparatury nedovolovaly měřit při tlaku monomeru vyšším než 5 Pa.

Inspirováni odbornou literaturou jsme do reaktoru zavedli kyslík a pozorovali jsme jeho vliv na depoziční proces. Ve spektrech se objevil nový fragment O_2^+ . Kromě toho byly detekovány fragmenty dusíku N_2 a N_2^+ , které se reaktoru dostaly nejspíše ve formě nečistot v kyslíku. Závislost intenzit spektrálních přechodů na průtoku kyslíku byla značná. Intenzita téměř všech peaků klesá s rostoucím průtokem. Výjimku tvoří radikál CH a zejména atomární uhlík, který měl při měření s kyslíkem několikanásobně větší populaci než při depozici bez kyslíku. Optimální hodnota průtoku kyslíku pro fragmenty CH a C byla 10 sccm.

Vliv různého rozložení dodávané energie v čase jsme zkoumali na zvonovém reaktoru využívajícího kapacitně vázané plazma, který umožňoval měření v pulzním režimu. Při různé střídě a různém dodaném výkonu byl zachováván střední výkon 50 W. Optimální střída pro většinu fragmentů byla 75 %. Atomární vodík a křemík vykazovaly nejlepší odezvu při střídě 100 %. Atomární uhlík měl nejvyšší intenzitu při střídě 50 %, ovšem vzhledem k tomu, že se jednalo o slabý signál, mohla tato hodnota být zkreslena šumem. V případě atomárního uhlíku je lépe se zaměřit na regulaci depozice průtokem O_2 , kde dosahoval uhlík vyšších populací.

Byly stanoveny teploty částic v plazmatu. Rotační teplota se pohybovala v rozmezí 1 100 až 1 600 K v závislosti na nastavených depozičních podmínkách. S rostoucím tlakem monomeru klesala, zatímco při měření v závislosti na tlaku zaznamenala maximum okolo 95 W. Stanovení rotační teploty bylo zatíženo chybou mezi 15 a 20 %. Elektronová teplota se pohybovala mezi hodnotami 2 000 K a 4 300 K v závislosti na nastavených parametrech. Lineárně klesala s rostoucím tlakem monomeru, s rostoucím dodaným výkonem, i s rostoucím průtokem O_2 . Maximum elektronové teploty v závislosti na střídě bylo zaznamenáno pro střidu 33 %. Chyba stanovení elektronové teploty byla 20 až 25 %, průtok kyslíku až 30 %. Vibrační teplotu nebylo možno stanovit z důvodu absence vhodné částice.

Stanovili jsme tedy optimální nastavení vstupních parametrů pro fragmenty monomeru identifikované v plazmatu. Pomocí těchto parametrů a identifikovaných částic by mělo být možno předpovědět složení tenké vrstvy v závislosti na navržených vstupních parametrech plazmatu a pak tuto vrstvu i vyrobit.

Výsledky získané během výzkumu mohou být nadále použity při průmyslových aplikacích plazmové polymerace a při vývoji nových povlaků a funkčních tenkých vrstev. Další studie se budou zabývat monomerem DMPS či jemu podobnými za účelem získání více vědomostí o procesech v plazmatu a tato práce může sloužit jako podklad pro další výzkum. Nicméně tato studie je i součástí mezinárodního projektu, jehož cílem je prozkoumat procesy během plazmové polymerace jak v teoretické, tak i v praktické rovině. Po dokončení bude projekt a jeho výsledky prezentovány ve vědecké literatuře a na mezinárodní konferenci.

6 LITERATURA

- [1] Eliezer, S., Eliezer, Y.: The Fourth State of Matter: An Introduction to Plasma Science, 2nd ed., The Institute of Physics Publishing, London 2001, ISBN 0-7503-0740-4, str. 22, 79.
- [2] Inagaki, N.: Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Company, Lancaster 1996, ISBN 1-56676-337-1, str. 101, 120.
- [3] Baalmann, A.: Plasma polymerization [online]. 2009, [cit. 19. 12. 2009]
Dostupné z: <http://www.eurobonding.org/Englisch/Oberflaechen/Plasma_polymerizati on.htm>
- [4] Auner, N., Weis, J.: Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials, 2 Volumes, John Wiley and Sons, Chichester 2005, ISBN 3-527-31214-5
- [5] Yasuda, H., Wang, C. R.: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Volume 23(1), John Wiley and Sons, Chichester 1985, str. 87–106.
- [6] Rouessac, V., Favennec, L.: Precursor Chemistry for ULK-CVD.
Microelectronic Engineering (2005), 82, str. 333–340.
- [7] Sigma-Aldrich: Dimethylphenylsilane [online]. 2010 [cit. 3. 5. 2010]
Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=cs&N4=41418FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>
- [8] Worsfold, P., Townshend, A., Poole E.: Encyclopedia of Analytical Science, 2nd ed., Volumes 1–10, Elsevier, Amsterdam 2004, ISBN 0-12-764100-9
- [9] de Hoffmann, E., Stroobant, D.: Mass Spectrometry: Principles and Applications, Wiley Interscience, Chichester 2007, ISBN 9780470033104
- [10] Bang, S.B., Chung, T.H., Kim, Y.: Plasma enhanced chemical vapour deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics.
Thin solid films (2003), 444, 125–131.
- [11] Pelikán, P., Lapčík, L.: Fyzikální chemie – struktura hmoty. VUTIUM, Brno 2000, ISBN 80-214-1583-5, str. 141–172.
- [12] Czechsolar: Princip fungování fotovoltaiky [online]. 2009, [cit. 17. 3. 2010]
Dostupné z: <<http://www.czechsolar.cz/fotovoltaika/princip-fungovani/#wrap>>

- [13] Schneider, W. F.: Molecular Physical Chemistry for Chemical Engineers [online]. 2008 [cit. 22. 3. 2010]
Dostupné z: <http://www.nd.edu/~wschnei1/Courses/CHEM_324/Sp08/Lectures/lectures.htm>
- [14] Schmiedt, L.: Diagnostika plazmatu [online]. 2010 [cit. 2. 5. 2010]
Dostupné z: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=2>>
- [15] Krčma, F., Slavíček, P.: Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku.
Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky (2005), 13 (2), str. 6–16.
- [16] Domanchin: Triax Series Imaging Spectrographs [online]. 2002, [cit. 28. 12. 2009]
Dostupné z: <<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Mono/triax.pdf>>
- [17] Berden, G., Peeters, R., Meijer, G.: Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications.
International Reviews in Physical Chemistry (2000), 19 (4), str. 565–607.
- [18] Ralchenko, Yu., Kramida, A. E., Reader, J., and NIST ASD Team: NIST Atomic Spectra Database [online]. 2008, [cit. 4. 5. 2010]
Dostupné z: <<http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>>
- [19] Pearse, R. W. B., Gaydon, A. G.: Identification of Molecular Spectra, 4th ed., Halsted Press, New York 1976. ISBN 978-0412143502

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Rotační konstanta, $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$
A_{mn}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
$A(v', v'')$	Pravděpodobnost vibračního přechodu
B	Rotační konstanta, $B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$
B_{nm}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti indukované absorpce
β	Konstanta, $\beta = \sqrt{\frac{\pi\mu v_e^2}{\hbar c D_e}}$
C	Konstanta stejná pro všechny rotační čáry pro danou vibrační hladinu
c	Rychlost světla
D_e	Disociační energie molekuly
E	Energie
E_{el}	Energie elektronového stavu
E_m, E_n	Energie energetické hladiny m , resp. n
E_{vib}	Energie vibrační hladiny
E_{rot}	Energie rotační hladiny
f_k	Korekční faktor pro mřížku
g_n	Stupeň degenerace
h	Planckova konstanta
$\hbar$	Modifikovaná Planckova konstanta, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
$\hat{H}$	Hamiltonův operátor
I_{α}	Moment setrvačnosti
I_{mn}	Intenzita elektronového přechodu
$I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}$	Intenzita rotačního přechodu
$I_{v',v''}$	Intenzita vibračního přechodu
J	Rotační kvantové číslo
K	Kvantové číslo průmětu rotačního momentu do hlavní osy symetrie molekuly
k	Pevnost vazby
k_B	Boltzmannova konstanta
λ	Vlnová délka
m	Hmotnost

M_J	Magnetické kvantové číslo
μ	Redukovaná hmotnost
$\hat{\mu}$	Operátor dipólového momentu
N_m, N_n	Obsazení (populace) energetické hladiny m , resp. n
ν	Frekvence
ν_e	Základní frekvence oscilátoru
$\tilde{\nu}$	Vlnčet
π	Ludolfovo číslo
Ψ	Vlnová funkce
R_e	Rovnovážná vzdálenost
$ R_{el}^{n',n''} ^2$	Překryv elektronových stavových funkcí
$ R_{vib}^{n',n''} ^2$	Překryv vibračních stavových funkcí
$S_{00 \rightarrow ik}$	Překryvový integrál, $S_{00 \rightarrow ik} = \int \Psi_{V''}^* \Psi_{V'} d\tau$
$S_{J',J''}$	Hönl-Londonův faktor
T	Termodynamická teplota
$\hat{T}$	Operátor kinetické energie
V	Potenciální energie
v	Vibrační kvantové číslo
x_e	Konstanta anharmonicity
y_e	Konstanta anharmonicity
Z	Stavová suma
CCP	Kapacitně vázané plazma
DMPS	Dimethylphenylsilan
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
ICP	Indukčně vázané plazma
MS	Hmotnostní spektrometrie
OES	Optická emisní spektrometrie
RF	Radiofrekvenční, radiofrekvenčně
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultrafialová (část spektra)