

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

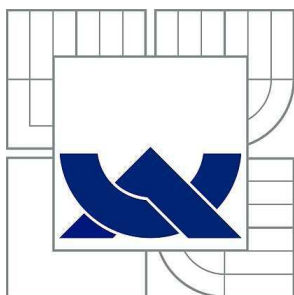
DIAGNOSTIKA DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV PŘIPRAVOVANÝCH Z
TETRAVINYLSILANU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. KRISTÝNA FLAMÍKOVÁ

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 TETRAVINYLSILANU

DIAGNOSTICS OF THIN LAYER DEPOSITION USING TETRAVINYLSILANE MONOMER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

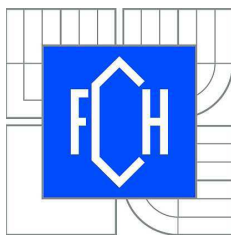
Bc. KRISTÝNA FLAMÍKOVÁ

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-DIP0354/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Kristýna Flamíková	
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 tetraethylsilanu

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. Kristýna Flamíková
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

Tématem diplomové práce je diagnostika plazmatu užívaného pro depozice tenkých vrstev na bázi organo-křemíkových sloučenin. Tyto vrstvy mají široké využití jako ochranné povrchy materiálů nebo ochranná fáze při tvorbě vystužení skleněných vláken.

V teoretické části jsou uvedeny základy optické emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie a základy výpočtu rotační, vibrační teploty a elektronové teploty plazmatu.

Při depozici byl jako monomer využit tetravinylsilan (TVS) v radiofrekvenčním kapacitně buzeném výboji. Jako diagnostická metoda byla použita optická emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie.

Vlastní depozice probíhala v kontinuálním režimu při výkonech 20, 25, 40, 50, 60 a 70 W a pulzním režimu s aktivním výbojem v poměru 1:1, 1:4 a 1:9 při výkonu 50 a 10 W.

V jednotlivých spektrech byly identifikovány čáry atomárního vodíku Balmerovy série a celá řada rotačních čar odpovídajících molekule vodíku. Dále se podařilo ve spektrech identifikovat molekulární pásy SiH, CH a C₂. Z rotačních čar pásu 0-0 molekuly CH byla stanovena rotační teplota, která se pohybovala v rozmezí 600 – 1000 K v závislosti na depozičních podmínkách. Z atomárních čar vodíku byla stanovena teplota elektronů v rozmezí 3600-7500 K.

Souběžně s optickými emisními spektry byla snímána i in situ hmotností spektra TVS, která ukázala, že s klesajícím výkonem dodávaným do plazmatu v kontinuálním režimu klesá i fragmentace monomeru. Tyto výsledky potvrzuje i OES v případě radikálu CH a látek obsahujících vodík, jiné částice byly optickou emisní spektroskopií většinou neměřitelné. Stejně výsledky byly pozorovány v závislosti na výkonu dodávaném do aparatury.

Dosažené výsledky jasně ukazují, že fragmentace monomeru klesá s klesajícím výkonem dodávaným do plazmatu. Přesné stanovení složení vzniklých vrstev je předmětem dalšího bádání a stejně tak i další popis parametrů plazmatu.

KLÍČOVÁ SLOVA

optická emisní spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, depozice tenkých vrstev, organosilikonové vrstvy

ABSTRACT

The aim of this work is plasma diagnostic during the deposition of thin films based on organosilicone compounds. These layers have a wide range of applications mainly as protective coatings or intermediate phase in composites reinforced by glass fibers.

The theoretical part of this work gives a basic fundamentals of optical emission spectroscopy and mass spectroscopy and describes procedures for rotational, vibrational, and electron temperature calculations.

The RF capacitive coupled discharge in configuration with planar electrodes was used with tetravinylsilane (TVS) organosilicone monomer in this study. The optical emission spectroscopy and mass spectroscopy were applied for the plasma diagnostics. The deposition process was carried out in continuous regime with applied power of 20, 25, 40, 50, 60, and 70 W, some experiments were done also in pulsed regime with duty cycle 1:1, 1:4 and 1:9 at fixed power of 50 W and 10 W when discharge was on.

The atomic lines of hydrogen Balmer series and many rotational lines of molecular hydrogen were identified in the spectra. Besides them, the molecular bands of SiH, CH and C₂ species were observed. The rotational temperature calculated from 0-0 CH band was in the range of 600 – 1000 K depending on the discharge conditions. The electron temperature in the range of 3600-7500 K was calculated from hydrogen atomic lines.

In situ mass spectra collected simultaneously with optical emission spectra showed TVS monomer fragmentation increase with the increase of applied power in continuous regime. This result well correlated with OES in case of CH radical and hydrogen species, the other particles were mainly non-measurable by emission spectroscopy. The same results were also obtained with respect to the duty cycle parameter.

The presented results clearly demonstrated the increase of monomer fragmentation with the increase of mean applied discharge power. Determination of prepared layer properties is a subject of other works and their relation to the plasma parameters will be a subject of further studies.

KEY WORDS

optical emission spectroscopy, mass spectroscopy, thin film deposition, organosilicone layer

FLAMÍKOVÁ, K.: Studium procesů během depozice tenkých organisilikonových vrstev. Brno 2010. 59 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, ústav fyzikální a spotřební chemie.
Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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

Poděkování:

Ráda bych poděkovala panu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., vedoucímu bakalářské práce, za rady a pomoc při psaní a realizaci bakalářské práce a společně Ing. Soně Lichovnickové, Ph.D., za poskytnutí informací o aparatuře a realizaci měření .

OBSAH

1.	ÚVOD	7
2.	CÍL PRÁCE	9
3.	ZÁKLADY SPEKTROSKOPIE PLAZMATU	10
3.1	ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ A SPEKTRÁLNÍ PŘECHODY	10
3.2	ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	11
3.3	MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE	11
3.3.1	Energetické hladiny molekul.....	12
3.3.2	Energie molekuly	13
3.3.3	Rotační energie a energetické hladiny molekul.....	14
3.3.4	Rotační přechody	15
3.3.5	Vibrační energie dvouatomových molekul	16
3.3.6	Vibrační přechody.....	17
3.3.7	Anharmonicitu vibrací.....	17
3.3.8	Elektronové přechody	18
3.3.9	Franckův-Condonův princip	19
3.3.10	Elektronově-vibračně-rotační spektroskopie	19
3.4	STANOVENÍ TEPLOT V PLAZMATU	20
3.4.1	Stanovení rotační teploty.....	20
3.4.2	Stanovení vibrační teploty.....	21
3.4.3	Stanovení elektronové teploty	22
3.5	HMOTNOSTNÍ SPEKTROSKOPIE.....	23
3.5.1	Princip metody	23
3.5.2	Interpretace hmotnostních spekter.....	24
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1	APARATURA PRO DEPOZICI TENKÝCH VRSTEV	26
4.2	MĚŘICÍ ZAŘÍZENÍ – OPTICKÝ SPEKTROMETR PRO DIAGNOSTIKU PLAZMATU	27
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
5.1	OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE	29
5.1.1	Kontinuální režim.....	29
5.1.2	Pulzní režim	36
5.2	HMOTNOSTNÍ SPEKTROSKOPIE.....	41
5.2.1	Kontinuální režim.....	42
5.2.2	Pulzní režim	50
6.	ZÁVĚR.....	57
7.	LITERATURA	58

1. ÚVOD

V průběhu posledních let se do technologického popředí dostává celá řada nových technologií. Velmi často se jedná o technologie a postupy, které využívají nejrůznějších tenkých vrstev. Jejich výhodou je, že zachovávají vlastnosti základního materiálu, ale poskytují nové vlastnosti na jeho rozhraní s okolím. Jednou z nejefektivnějších průmyslových metod využívaných k vytváření tenkých vrstev je plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD), která umožňuje přípravu tenkých vrstev s předem definovanými vlastnostmi. Vhodnou volbou pracovních plynů a depozičních podmínek (tlak, výkon, průtok plynů) je možné vytvářet materiály s širokou škálou vlastností od měkkých až po velmi tvrdé, s proměnným indexem lomu a s rozličnou drsností či smáčivostí [1, 2].

Plazmochemické depozice tenkých vrstev nejrůznějších materiálů patří v posledních letech k nejrychleji se rozvíjejícím technologiím v moderním průmyslu zaměřeném na pokročilé technologie. K nejrozšířenějším oblastem depozic tenkých vrstev patří vrstvy amorfního křemíku při výrobě polovodičových mikroelektronických prvků [3, 4] nebo ultratvrdé vrstvy nitridů kovů na řezných plochách nástrojů [5, 6]. V poslední době roste i význam vrstev na bázi DLC (Diamond Like Carbon) [7, 8] a organokřemíků užívaných jako ochranné vrstvy na polymerní materiály, sklo nebo odrazové vrstvy v reflektorech [9, 10]. Relativně novým směrem je využití organokřemíkových vrstev jako mezifáze v kompozitních materiálech se skleněnou výztuží [11, 12].

Stále rostoucí požadavky na kvalitu připravovaných vrstev a na kontrolu mechanismů jejich vzniku si vynucují možnost přímé kontroly vlastního depozičního procesu [13, 14]. K tomu slouží nejrůznější metody diagnostiky plazmatu. Nejsnáze dostupné jsou optické diagnostické metody.

Jednou z metod je optická emisní spektroskopie založená na analýze záření přímo emitovaného vlastním plazmatem. Nespornou výhodou této metody je její jednoduchost a navíc nedochází k žádnému ovlivňování samotného plazmatu. Nevýhodou však je, že získáváme informace pouze z některých atomárních a molekulárních stavů a tak je obtížné získat komplexní informace o stavu plazmatu. Spektroskopie se zabývá studiem interakce látek se zářením. Ze změřených frekvencí absorbovaného nebo emitovaného záření poskytuje spektroskopie důležité informace o energetických hladinách studovaných látek. Teoretická interpretace těchto energetických hladin, která je založená na zákonech kvantové mechaniky, dovoluje z naměřených dat získat podrobné informace o struktuře studovaných látek.

Další možnou diagnostickou metodou je hmotnostní spektroskopie. Pomocí této metody můžeme získat podrobnější informace o složení zkoumané látky a její struktuře v plynném stavu. Jedná se o metodu separační, ionty jsou separovány podle poměru hmotnosti a náboje. Metoda je rychlá a získaná spektra jsou zpravidla snadno identifikovatelná díky existenci řady databází hmotnostních spekter, které obsahují téměř všechny běžně dostupné látky. Nevýhodou této metody je však destrukce substrátu. Spektra látek, které jsou zplyňovány pomocí plazmatu, mohou obsahovat spíše částice o nižší hmotnosti. Toto je způsobeno velkou energií plazmatu, které vede k vysokému stupni fragmentace. Na druhé straně v plazmatu, zejména za vyšších tlaků, vznikají i větší částice. Ty je ale poměrně obtížné identifikovat, protože nejsou běžné, a tedy je nelze nalézt v databázích hmotnostních spekter [15].

Tato práce je zaměřena na charakterizaci plazmatu užívaného pro depozici tenkých vrstev na bázi křemíku v radiofrekvenčním kapacitně vázaném plazmatu. Jako monomer, tedy prekurzor pro vytváření vrstev, byl použit tetravinylsilan. Hlavní diagnostickou metodou depozičního procesu byla optická emisní spektroskopie, kterou jsme doplnili o současně realizovanou (in situ) hmotnostní spektroskopii. Získané znalosti o depozičním procesu by mohly v budoucnu sloužit k optimalizaci vlastního depozičního procesu a k depozicím vrstev s předem definovanými vlastnostmi.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je diagnostika plazmatu užívaného pro depozici tenkých vrstev na bázi křemíku. Jako hlavní diagnostické metody budou sloužit optická emisní spektroskopie a hmotnostní spektrometrie. Ze změřených optických spekter je možné stanovit složení plazmatu a identifikovat částice poskytující během depozice emisní spektra. Z pořízených emisních spekter budou u vybraných čar a pásů stanoveny závislosti relativní intenzity na podmínkách, při kterých docházelo k depozici. V případě dostatečného rozlišení, bude možné vypočítat některé základní parametry plazmatu (elektronová, vibrační, rotační teplota) a vynést jejich závislosti na depozičních podmínkách. Hmotnostní spektra pak povedou k získání představy o chování těžších částic v plazmatu během depozičního procesu.

Depoziční proces bude studován s využitím organosilikonového monomeru tetravinylsilanu.

3. ZÁKLADY SPEKTROSKOPIE PLAZMATU

3.1 Elektromagnetické záření a spektrální přechody

Elektromagnetické záření zahrnuje široký interval vlnových délek a tudíž i energií. Od nízkoenergetického radiofrekvenčního záření až po vysokoenergetické γ -záření. Ve vakuu se elektromagnetická vlna šíří rychlostí světla ($c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Elektromagnetické záření lze charakterizovat vlnovou délkou (λ), frekvencí (ν), vlnočtem ($\tilde{\nu}$), úhlovou frekvencí (ω) a energií (E). Mezi těmito veličinami platí vzájemné vztahy

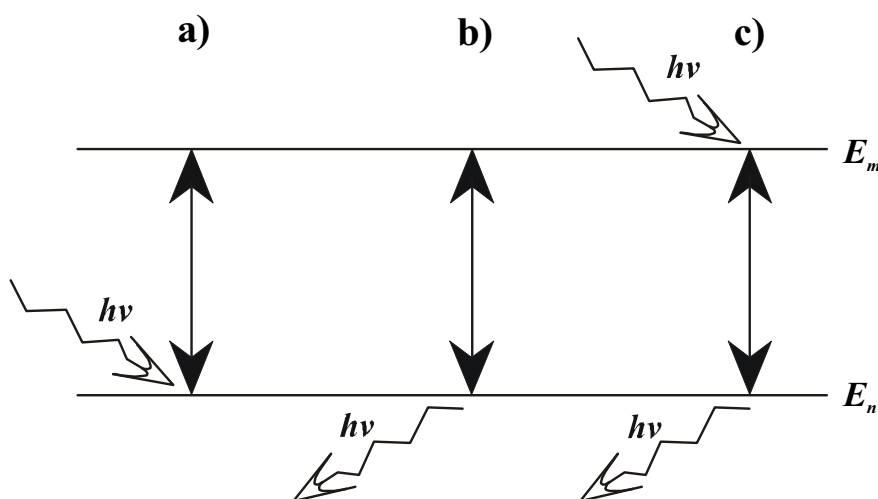
$$E = h\nu = \hbar\omega = h\tilde{\nu}c = \frac{hc}{\lambda},$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626075 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) a $\hbar$ je modifikovaná Planckova konstanta, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054573 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

Molekuly mohou přijímat (absorbovat) energii v podobě elektromagnetického záření a přejít tak do vyšších energetických stavů. Stejně tak mohou energii odevzdat a přejít do nižších energetických stavů. Přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami jsou doprovázeny absorpcí, respektive emisí elektromagnetického záření. Mimo tyto přechody však existují i takzvané nezářivé přechody, které s touto emisí respektive absorpcí spojeny nejsou [15].

Uvažujeme-li dva stacionární stavy molekuly (atomu) E_n a E_m (obr.2.), pak působením elektromagnetického záření může docházet k absorpci (emisi) elektromagnetického záření pouze, je-li splněna Bohrova frekvenční podmínka

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu.$$

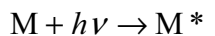


Obr.1. Schéma procesů při absorpci a emisi záření [13].

Přechody mezi energetickými stavy molekul (atomů) mohou probíhat jedním ze tří možných mechanismů (viz obr. 1.) [16]

a) **Indukovaná absorpce**

Molekula (atom) obecně v excitovaném stavu M o energii E_n absorbuje kvantum elektromagnetického záření (foton) a přechází do excitovaného stavu M^* o vyšší energii E_m .



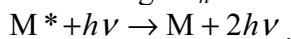
b) **Spontánní emise**

Molekula (atom) v excitovaném stavu M^* samovolně emituje kvantum energie (foton) a přechází do energeticky nižšího stavu



c) **Stimulovaná emise**

Záření o vhodné frekvenci indukuje přechody z excitovaného stavu molekuly (atomu) M^* o energii E_m na stav M o nižší energii E_n



Prochází-li světelný paprsek prostředím, nedochází pouze k přechodům mezi energetickými stavy, ale dochází i k rozptylu dopadajícího světla. Převážná část světla se rozptýlí beze změny vlnové délky (Rayleighův rozptyl), u malé části takto rozptýleného světla dojde ke změně vlnové délky (Ramanův jev) [16].

3.2 Atomová emisní spektroskopie

Atomová emisní spektroskopie se zabývá zkoumáním záření emitovaného excitovanými atomy a ionty prvků. Působením vysokých teplot nebo energetických částic je zkoumaná látka převedena do excitovaného atomárního stavu. V takovémto stavu atom zpravidla nesetrvá dlouho. Přechodem do nižšího energetického stavu vyzařuje vzorek charakteristické polychromatické záření. Toto záření se skládá ze záření různých vlnových délek, které je pro určité prvky charakteristické. V nízkotlakém plazmatu užívaném k plazmochemickým depozicím se vždy objevují charakteristické emisní čáry odpovídající prvkům obsaženým v reakčních směsích plynů. Podle vlnových délek, na nichž jsou emisní čáry pozorovány, je lze s pomocí atlasů čar identifikovat a tím získat představu o přesném prvkovém složení plazmatu. Ze změřeného a identifikovaného atomárního spektra lze stanovit řadu základních parametrů charakterizujících plazma. Příkladem takového výpočtu je stanovení teploty elektronů, jak je uvedeno dále (viz odstavec 3.4.3.).

3.3 Molekulová spektroskopie

Molekulová spektroskopie plazmatu využívá zpravidla záření emitované jednoduchými dvouatomovými molekulami [16]. V případě nízkotlakých depozic nabývá teplota neutrálních částic poměrně nízkých hodnot asi do 2 000 K, a proto je v plazmatu většina částic vázána v molekulách a jednoduchých radikálech. Protože molekuly na rozdíl od atomů mohou i vibrovat a rotovat, přičemž oba tyto pohyby jsou kvantovány, je množství energií, do nichž mohou být molekuly excitovány mnohem vyšší a i počet přechodů v molekulách je mnohem větší, než-li u atomů. Proto molekulová spektra vykazují poměrně komplikovanou strukturu.

V praxi užíváme molekulová spektra kromě studia složení plazmatu ke stanovení teploty neutrálního plynu a vibrační teploty, někdy lze stanovit z molekulového spektra i teplotu elektronů.

3.3.1 Energetické hladiny molekul

Molekula může vykonávat kromě translačního pohybu také rotační a vibrační pohyby. Kinetická energie translačního pohybu významně přispívá k celkové vnitřní energii molekuly, ovšem nepodává žádné informace o vnitřní struktuře molekuly. Pro naše účely bude vhodné se proto dále zabývat pouze rotačními a vibračními pohyby, které poskytují informace o struktuře molekuly a o povaze vazebných sil, určujících stabilitu molekuly.

Na energetické poměry v molekule má vliv i skutečnost, že se elektrony mohou nacházet v různých elektronových stavech, jádra i elektrony mohou mít navíc různou orientaci.

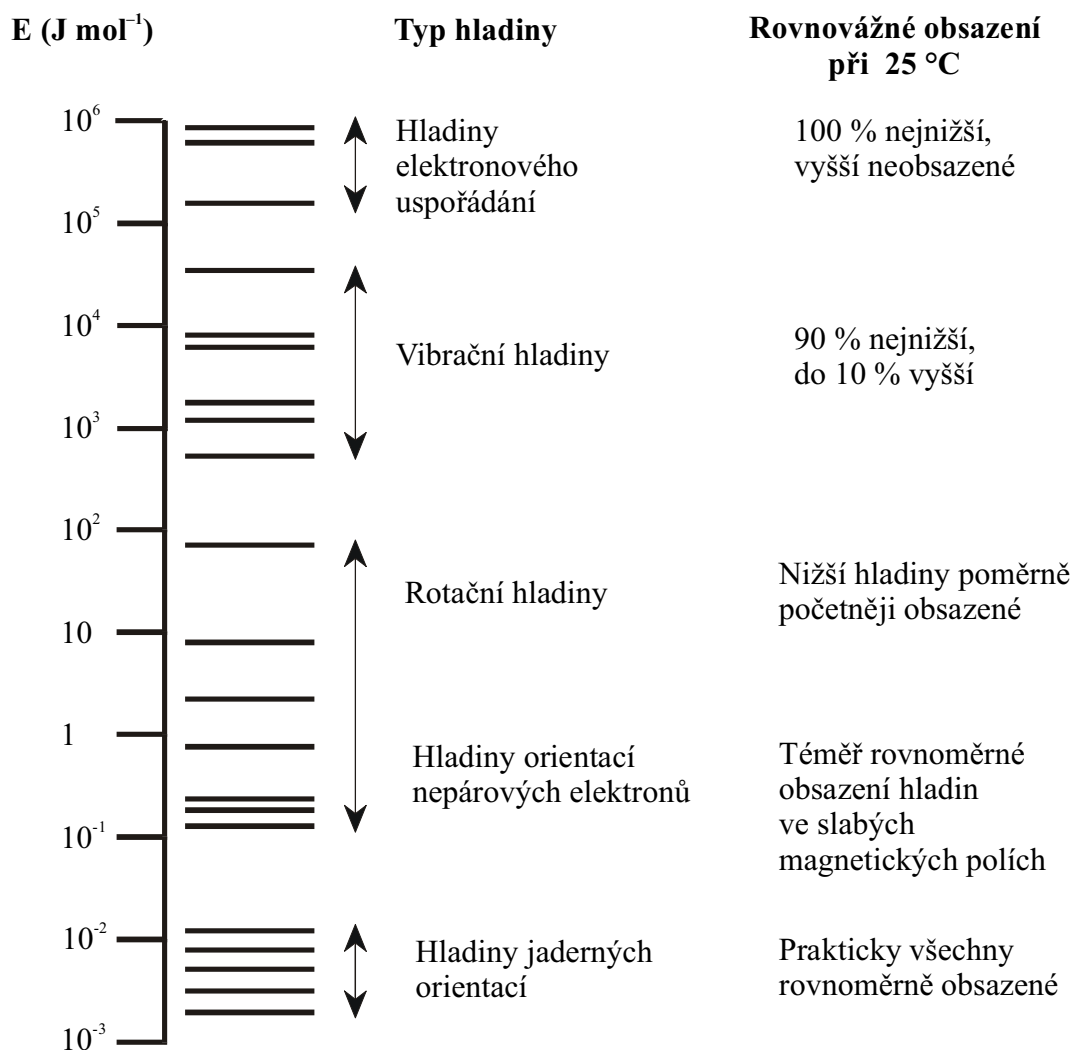
Každému jednotlivému druhu pohybu a změně orientace přísluší řádově odlišné energie s diskrétními energetickými hladinami. Daná molekula může být jen v jednom energetickém stavu vzhledem ke každému druhu pohybu a uspořádání. Může však přijmout nebo odevzdat energii a přejít tak z jednoho energetického stavu do stavu druhého.

Obsazení hladin v rámci jednoho druhu pohybu nebo uspořádání závisí na rozdílu energií mezi hladinami a na teplotě podle Boltzmannova rozdělovacího zákona

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(\frac{E_m - E_n}{kT}\right),$$

kde N_n a N_m je obsazení na dvou různých energetických hladinách, E_n a E_m jsou energie těchto hladin, k je Boltzmannova konstanta ($k = 1,380568 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) a T je termodynamická teplota.

Energetické rozdíly hladin jaderných orientací jsou kvantovány s malými rozdíly energie mezi sousedními hladinami. Termální energie kT je natolik vysoká, že $\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ se blíží k 1, a tedy jednotlivé hladiny jaderných orientací jsou téměř stejně obsazené (energetické rozdíly jsou při 25 °C řádově $10^{-3} \text{ J mol}^{-1}$). Energetické rozdíly mezi rotačními hladinami jsou větší (10^2 J mol^{-1}) a proto budou nižší hladiny početněji obsazené. V případě vibrací jsou energetické rozdíly natolik vysoké ($10^3 - 10^4 \text{ J mol}^{-1}$), že většina molekul bude na nejnižší (základní) hladině (90 %) a jen asi 10 % molekul bude na nejbližší vyšší hladině. Při excitacích elektronů je potřebná energie řádu disociace vazeb ($10^5 - 10^6 \text{ J mol}^{-1}$), proto budou vyšší elektronové hladiny prakticky neobsazené. Výše uvedené skutečnosti platí za podmínek termodynamické rovnováhy. V plazmatu tato tvrzení neplatí, neboť zde jsou stavy obsazovány při vzájemných srážkách částic, tedy netermodynamicky. Proto se v plazmatu vyskytují excitované atomy, molekuly a ionty. Proto může být obsazena kterákoliv energetická hladina. Obrázek 1 znázorňuje energetické hladiny, jim odpovídající energie a obsazení za laboratorní teploty.



Obr. 2. Přehled energií jednotlivých druhů pohybů v molekule a jejich rovnovážné obsazení při 20 °C [15].

3.3.2 Energie molekuly

Molekuly v daném elektronovém stavu současně vibrují a rotují. Vzhledem k velikostem jednotlivých energií každý elektronový stav obsahuje řadu vibračních hladin a každá vibrační hladina obsahuje řadu hladin rotačních. Celková energie daného molekulového stavu je pak součtem elektronové, vibrační a rotační energie

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}.$$

Rotační a vibrační pohyby způsobují především jádra, která jsou nositeli hmotnosti. Hmotnost jádra je více než o tři řády vyšší než hmotnost elektronu ($m_p/m_e \approx 1836$), přitom síly působící na jádra i elektrony mají srovnatelnou velikost. Proto pohyby reprezentované především jádry jsou mnohem pomalejší než pohyby elektronů. Za jednu dobu periody kmitů jader vykonají elektrony velký počet period orbitálního pohybu. Můžeme tedy předpokládat, že elektrony sledují pohyb jader tak věrně, že při libovolné okamžité konfiguraci jader se molekuly chovají tak, jakoby jádra byla v klidu [16].

Schrödingerova rovnice pro molekulu se dá v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace rozložit na Schrödingerovu rovnici pro pohyb elektronů při fixovaných polohách jader

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

a na Schrödingerovu rovnici popisující pohyb jader

$$(\hat{T} + E)\Psi_N = E_t\Psi_N,$$

kde E_t je celková energie molekuly. V této rovnici první člen Hamiltonova operátoru reprezentuje kinetickou energii jader a druhý člen představuje elektronovou energii jako funkci souřadnic [15].

Operátor kinetické energie se dá rozložit na tři části

$$\hat{T} = \hat{T}_{tr} + \hat{T}_{rot} + \hat{T}_{vib}.$$

Popisuje tedy translaci molekuly a rotaci molekuly jako celku a kinetickou energii vibračních pohybů atomů molekuly.

Pohyby molekuly jako celku nezávisí na potenciální energii elektronů, a proto se dá celkový hamiltonián popisující pohyb jader molekuly rozdělit také na tři části:

$$\hat{H} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}.$$

Napíšeme-li celkovou vlnovou funkci jaderných pohybů jako součin tří funkcí odpovídajících jednotlivým druhům pohybů

$$\Psi = \Psi_{tr}\Psi_{rot}\Psi_{vib},$$

pak Schrödingerovu rovnici můžeme rozložit na tři nezávislé rovnice popisující uvedené tři druhy pohybů

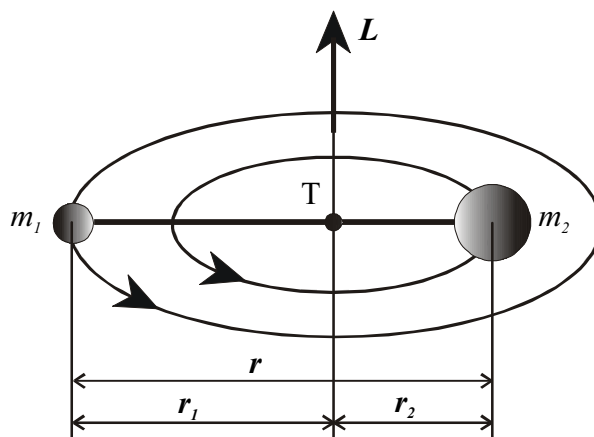
$$\begin{aligned}\hat{H}_{tr}\Psi_{tr} &= E_{tr}\Psi_{tr}, \\ \hat{H}_{rot}\Psi_{rot} &= E_{rot}\Psi_{rot}, \\ \hat{H}_{vib}\Psi_{vib} &= E_{vib}\Psi_{vib}.\end{aligned}$$

Translační Schrödingerova rovnice je totožná s rovnicí pro volnou částici, proto nemá ve spektroskopii význam, jak již bylo zmíněno výše. Hamiltonián rotačních pohybů je závislý jen na úhlových souřadnicích. To odpovídá představě molekuly jako tuhého rotátoru. Vibrační hamiltonián závisí na vzájemných vzdálenostech jader. Proto Schrödingerova rovnice harmonického oscilátoru je obecným základem pro interpretaci vibračních spekter molekul (viz dále) [16].

3.3.3 Rotační energie a energetické hladiny molekul

Jak již bylo zmíněno výše, molekuly plynu kromě translačního pohybu prostorem, který je z hlediska analýzy struktury molekuly nezajímavý, mohou vykonávat i pohyby rotační. Přejechy mezi různými rotačními stavy molekul v plynném stavu lze pozorovat v mikrovlnné a daleké infračervené oblasti elektromagnetického záření. Rotační spektra molekul poskytují 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 (obr. 3.). Tuhým rotátorem je soustava dvou částic o hmotnostech m_1 a m_2 . Tyto částice jsou spojeny nehmotnou vazbou s konstantní délkou. Takto definovaný systém může rotovat kolem osy kolmé na spojnicí částic procházející těžištěm. Jelikož neuvažujeme translační pohyb, těžiště umístíme do počátku souřadného systému.



Obr.3. Náskres tuhého rotátoru [18].

Hamiltonův operátor takového systému je

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2}.$$

Řešením Schrödingerovy rovnice v těžišťové souřadné soustavě dostaneme výraz pro vlastní energie tuhého rotátoru výraz:

$$E_{rot}(J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi I} = hcBJ(J+1),$$

kde h je Planckova konstanta, J je rotační kvantové číslo ($J = 0, 1, 2, 3, \dots$), $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ je redukovaná hmotnost, $r = r_1 + r_2$ je vzájemná vzdálenost jader, I je moment setrvačnosti molekuly; $I = \mu r^2$, c je rychlost světla ve vakuu a B je rotační konstanta, pro níž platí $B = \hbar/4\pi cI$.

Přechody mezi různými rotačními hladinami jsou spojené se změnou rotační energie:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} 2(J+1).$$

Energie rotačních hladin je kvantována a závisí pouze na rotačním kvantovém čísle J . Vlnová funkce ale nezávisí pouze na rotačním kvantovém čísle, ale i na kvantovém čísle projekce rotačního momentu do osy rotace ($M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$). Proto stavy se stejnou hodnotou J (se stejnou energií) a různou hodnotou M_J (s různými vlnovými funkcemi) nazýváme degenerované. Stupeň degenerace je dán počtem různých hodnot M_J pro danou hodnotu J . Každá hladina E_J je tedy $2J + 1$ násobně degenerovaná.

3.3.4 Rotační přechody

Rotační přechody lze pozorovat tehdy, je-li alespoň jedna složka přechodového momentu různá od nuly. Analýzou přechodového momentu je možné určit pravděpodobné (povolené) a nepravděpodobné (zakázané) přechody, které lze shrnout do tzv. „výběrových pravidel“.

Pro lineární molekuly bude elektrický dipólový přechodový moment různý od nuly, jen pokud bude platit výběrové pravidlo $\Delta J = \pm 1$; $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Pro vlnočety absorpčních spektrálních přechodů pro $\Delta J = +1$ potom získáme (pro $J = 0, 1, 2, \dots$)

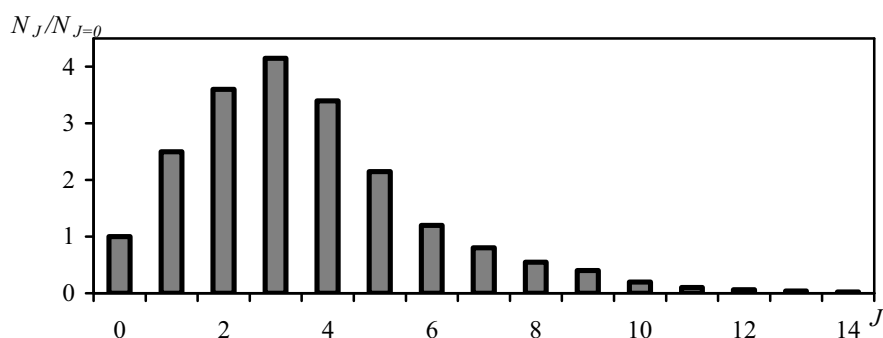
$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E_{rot}}{hc} = \frac{E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J)}{hc} = 2B(J+1),$$

kde $E_{rot}(J) = hcBJ(J+1)$, kde B je rotační konstanta.

Vlnočety spektrálních pásů bude tedy růst lineárně s rostoucím kvantovým číslem energetické hladiny. Vzdálenost dvou sousedních pásů v emisním nebo absorpčním spektru je $\Delta\tilde{\nu} = 2B$.

Intenzity jednotlivých pásů jsou silně závislé na hodnotě rotačního kvantového čísla J (obr. 4.). Je to důsledek toho, že rozdíly mezi jednotlivými rotačními hladinami jsou na úrovni termické energie (kT). V případě lineárních molekul platí pro relativní obsazení J -té rotační hladiny vzhledem k obsazení základní hladiny ($J = 0$) Boltzmannovo rozdělení podle vztahu

$$\frac{N_J}{N_{J=0}} = (2J+1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right) [16].$$

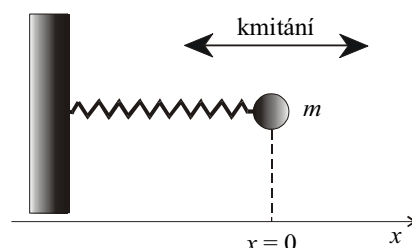


Obr. 4. Schéma závislosti relativních obsazení rotačních hladin lineárních molekul na rotačním kvantovém čísle při 25 °C [16].

3.3.5 Vibrační energie dvouatomových molekul

V případě vibračních pohybů lze na dvouatomovou molekulu v prvním přiblížení pohlížet jako na lineární harmonický oscilátor. Ačkoli je tento model velice zjednodušen, využívá se úspěšně při interpretaci vibračních spekter.

Lineární harmonický oscilátor je hmotný bod kmitající po přímce pod vlivem síly ($F = -kx$), která je úměrná jeho výchylce z rovnovážné polohy ($x = 0$).



Obr.5. Schéma lineárního harmonického oscilátoru [18].

Potenciální energie lineárního harmonického oscilátoru je

$$U(x) = - \int F dx = \frac{1}{2} kx^2,$$

kde k je silová konstanta reprezentující tuhost vazby. Hamiltonův operátor má potom tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2.$$

Řešením Schrödingerovy rovnice získáme vztah pro vlastní hodnoty povolené vibrační energie

$$E_{vib}(v) = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

kde $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ je tzv. základní frekvence harmonického oscilátoru a v je vibrační kvantové číslo ($v = 0, 1, 2, \dots$).

Povolené hodnoty energie jsou tedy kvantované a energeticky ekvidistantní (stejně vzdálené)

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_0.$$

3.3.6 Vibrační přechody

V případě vibračních přechodů lze na základě analýzy přechodového momentu určit povolené a zakázané přechody, tedy určit tzv. výběrová pravidla. Základní výběrové pravidlo pro vibrační přechody v dvouatomových molekulách říká, že elektrické dipólové vibrační přechody jsou možné jen tehdy, když má molekula dipólový moment, který se mění s mezijadernou vzdáleností. Homojaderné dvouatomové molekuly (Cl_2 , H_2) mají nulový dipólový moment, proto neposkytují vibrační spektrum. Vibrační přechody jsou však pozorovatelné u heterojaderných dvouatomových molekul (HBr), neboť u těchto molekul existuje nenulový dipólový moment, který je silně závislý na mezijaderné vzdálenosti.

Pro vibrační přechody platí výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$. Podle tohoto výběrového pravidla mohou při absorpci nebo emisi záření probíhat pouze přechody mezi sousedními vibračními hladinami. Přechody s $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ se nazývají overtonové. Jejich pravděpodobnost je ale malá a jejich intenzita s rostoucím Δv rapidně klesá.

Pro relativní obsazení v -té hladiny vzhledem k obsazení hladiny základní ($v = 0$) platí v termodynamické rovnováze Boltzmannova rozdělovací funkce ve tvaru

$$\frac{N_v}{N_{v=0}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_0(v+1/2)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{h\nu_0(1/2)}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{h\nu_0 v}{kT}\right),$$

kde ν_0 je základní frekvence a v je vibrační kvantové číslo.

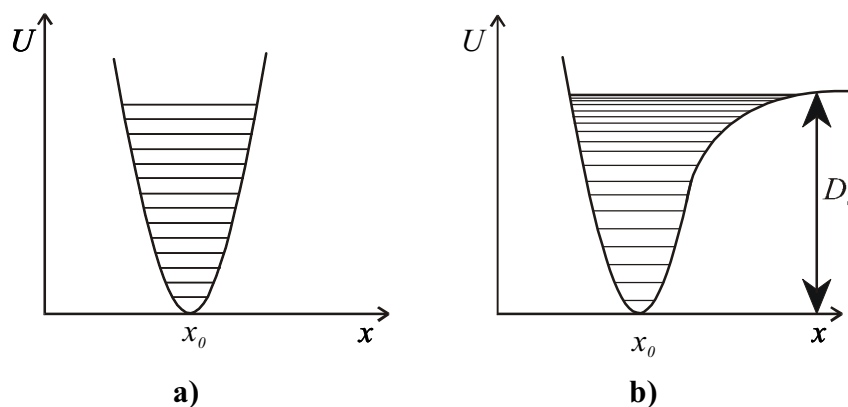
3.3.7 Anharmonicitá vibrací

Žádná molekula se ve skutečnosti nechová jako harmonický oscilátor (nemá parabolický průběh potenciálu (obr. 6a)). Kdyby tomu tak bylo, mohli bychom stálým zvyšováním teploty obsazovat vyšší a vyšší vibrační stavy, aniž by došlo k disociaci molekuly. Při velkých

vibračních energiích a velkých vibračních amplitudách ve skutečnosti dojde k takovému oslabení vazebných sil, že molekula disociuje na fragmenty. Pro reálný popis molekuly je tedy nutné zavést tzv. anharmonický potenciál, který lépe popisuje poměry v molekule (obr. 6b). Řešením Schrödingerovy rovnice pro anharmonický potenciál získáme pro vibrační energii anharmonického oscilátoru výraz

$$E_n = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_0x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + h\nu_0y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots,$$

kde x_e a y_e jsou konstanty anharmonicity a platí $|\nu_0| > |\nu_0x_e| > |\nu_0y_e|$.



Obr. 6. Energetické hladiny vibračních přechodů; D_e je disociační energie molekuly a x_0 je rovnovážná mezijaderná vzdálenost [13].

- a) harmonický potenciál;
b) anharmonický potenciál.

Anharmonicitu má pro vibrační přechody různé důsledky. V důsledku jiného tvaru vibračních vlnových funkcí budou poněkud odlišná výběrová pravidla. Overtónové přechody ($\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$) jsou podobně jako u harmonického oscilátoru méně intenzivní. Energetické rozdíly mezi vibračními hladinami nejsou stejné, v prvním přiblížení platí

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_0[1 - 2x_e(v+1)].$$

Vzdálenost mezi sousedními vibračními hladinami se bude lineárně zmenšovat [16].

3.3.8 Elektronové přechody

Elektrony se v molekulách při vysokých teplotách nebo v plazmatu nevyskytují pouze v základním elektronovém stavu, ale mohou být excitovány do nějakého stavu vyššího. Přechody mezi různými elektronovými stavy molekul vedou k absorpci nebo emisi záření v infračervené, viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra. K elektronovým spektrům přiřazujeme rovněž fluorescenci a fosforescenci, které jsou také podmíněné elektronovými přechody.

Jelikož rozdíl mezi energetickými hladinami různých elektronových stavů (ΔE_e) je zpravidla mnohem větší než rozdíl mezi různými vibračními (ΔE_{vib}) a rotačními (ΔE_{rot}) stavy, bude přechod z jednoho elektronového stavu do stavu jiného doprovázen současnými přechody mezi různými vibračními a rotačními stavy, to znamená, že

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot},$$

$$\text{respektive } \nu = \nu_e + \nu_{vib} + \nu_{rot},$$

kde ν jsou frekvence odpovídající jednotlivým přechodům.

Velký počet různých vibračních a rotačních přechodů v rámci daného elektronového přechodu způsobuje, že elektronová spektra jsou složena z velkého počtu čar, které v důsledku svého rozšíření vytvářejí jeden široký vibračně-rotační pás.

Analýzou přechodového momentu lze odvodit výběrová pravidla pro absorpci a emisi záření. Povolené budou takové přechody, při nichž je na vyšší elektronovou hladinu excitován jen jediný elektron. Povolené budou jen stavy o stejné multiplicitě (stavy se stejnými spinovými funkcemi). Jsou tedy povoleny pouze přechody typu singlet – singlet, dublet – dublet, triplet – triplet a podobně.

Excitovaný elektronový stav se může deaktivovat buď nežářivým přechodem nebo emisí záření (luminiscencí). Fluorescence je emise záření, ke které dochází při přechodech mezi elektronovými stavy o stejné multiplicitě. Naopak fosforescence je emise záření, ke které dochází při elektronových přechodech o různé multiplicitě. Přechod mezi základním vibračním stavem vyššího a základního elektronového stavu se nazývá $0 \rightarrow 0$ pás [16].

3.3.9 Franckův-Condonův princip

Franckův-Condonův princip je založen na úvaze, že čas potřebný na elektronový přechod je mnohem kratší, než čas potřebný na změnu souřadnic jader. Proto po elektronové excitaci má molekula stejnou geometrii jako v počátečním stavu.

Pro názornost uvažujeme dvouatomovou molekulu. Budou-li minima potenciálových křivek odpovídat stejné meziatomové vzdálenosti, pak vertikální přechod bude totožný s přechodem $0 \rightarrow 0$. Leží-li však potenciálové křivky excitovaného stavu v oblasti větší meziatomové vzdálenosti, není absorpční pás $0 \rightarrow 0$ nejintenzivnější. Nejvyšší intenzitu bude mít pás příslušející vertikálnímu přechodu, pro který má překryvový integrál stavových funkcí maximální hodnotu

$$S = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau,$$

kde Ψ_m a Ψ_n jsou stavové funkce dvou různých vibračních stavů.

Tento princip tedy vysvětluje rozdílnost intenzit při přechodech mezi různými vibračními stavy při elektronově-vibračně-rotačních přechodech [16].

3.3.10 Elektronově-vibračně-rotační spektroskopie

Rotační čáry jsou ve vibračně-rotačním spektru od sebe vzdáleny řádově o desítky cm^{-1} . Změna elektronového stavu odpovídá záření o vlnočtu desítek tisíc cm^{-1} . Proto jsou čáry v elektronově-vibračně-rotačním spektru od sebe vzdáleny o zlomky nm a k pozorování struktury elektronových pásů potřebujeme spektrometr s velmi vysokou rozlišovací schopností. Jelikož u složitých molekul je velmi vysoký počet vibračních a rotačních stavů, budeme se jemnou strukturou elektronově-vibračně-rotačních pásů zabývat pouze ve spektrech dvouatomových molekul. Jak již bylo řečeno, v plazmatu jsou obsazovány nejruznější elektronové stavy, vibrační a rotační rozdělení může odpovídat teplotám řádu tisíců K. Plazma je tedy prostředí, ve kterém má smysl se zabývat i problematikou jemných elektronově-vibračně-rotačních spekter.

Pro elektronové přechody platí následující pravidla:

- a) Zachovává se multiplicita (celkový spin) stavu.
- b) Celkový orbitální moment elektronu se mění o jedničku.
- c) U homonukleárních molekul se zachovává symetrie vlnové funkce vůči středu symetrie molekuly.
- d) Symetrická vlnová funkce může přecházet pouze do antisymetrické a naopak. U jader se stejným nábojem se mění symetrie $g \rightarrow u$ a naopak (g a u označují symetrii, respektive antisymetrii vlnové funkce vzhledem ke středu symetrie molekul).

3.4 Stanovení teplot v plazmatu

3.4.1 Stanovení rotační teploty

Důležitou charakteristikou jednotlivých rotačních čar je kromě polohy, která je dána vlnově odpovídajícím rozdílu energií počátečního a konečného stavu přechodu, i intenzita jednotlivých rotačních čar. Intenzity spektrální emisní nebo absorpční čáry závisí na stupni degradace, na vlnové spektrální čáry a na schopnosti vyzařovat tuto čáru. Dále je intenzita čáry závislá na počtu molekul nabuzených do rotačního stavu, ze kterého dochází k přechodu. Vzhledem k tomu, že elektronově-vibračně-rotační spektra jsou pozorována častěji v emisi, zaměříme se dále na tento případ.

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N_J \sim e^{-\frac{F_J hc}{kT_R}},$$

kde F_J je hodnota rotačního termu (E_{rot} / hc) a T_R je rotační teplota.

Vynásobíme-li celkový počet molekul Boltzmannovým rozdělením a vydělíme jej stavovou sumou, získáme celkový počet molekul nabuzených do rotačního stavu J . V prvním přiblížení, tedy pro $F_J = BJ(J+1)$, platí

$$N_J \sim N \cdot \frac{e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}}{1 + 3e^{-\frac{2Bhc}{kT_R}} + 5e^{-\frac{6Bhc}{kT_R}} + \dots} = N \frac{Bhc}{kT_R} \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}},$$

kde B je rotační konstanta.

Sumu ve jmenovateli jsme nahradili integrálem přes J od 0 do ∞ . Intenzita rotační čáry je popsána vztahem

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{B'_v J'(J'+1)hc}{kT_R}},$$

kde C je konstanta stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi při dané teplotě, hodnota $|R_{el}^{n',n''}|$ je úměrná pravděpodobnosti elektronového přechodu, n označuje elektronový stav,

hodnota $|R_{vibr}^{v',v''}|^2$ je úměrná tzv. síle pásu (nazývá se též Franckův-Condonův faktor), $S_{J',J''}$ je tzv. síla čáry (nazývá se též Hönlův-Londonův faktor) a B'_v je rotační konstanta pro horní vibrační stav.

V praxi běžně užíváme nejjednodušší formu vyjádření faktoru $S_{J',J''}$, v případě singletového přechodu platí výraz $S_{J',J''} = B'_v(J'+1)$ pro R-větev a $S_{J',J''} = B'_v J'$ pro P-větev. Hodnotu rotačního termu zpravidla aproximujeme pouze prvními členy. Nejčastěji se

omezujeme na aproximaci $F_{J'} = J'(J' + 1)$, která je zpravidla dostačující vzhledem k přesnosti běžných spektroskopických měření. Sestrojíme-li tedy přímkovou závislost $\ln \frac{I_{n'',v'',J''}}{S_{J',J''}}$ pro R-
větev na $J'(J' + 1)$ a označíme-li směrnici této závislosti K , bude pro rotační teplotu platit vztah

$$T_R = - \frac{hcB'_v}{Kk},$$

kde B'_v je rotační konstanta pro energeticky vyšší stav.

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustanovení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů odpovídá rotační teplota teplotě neutrálního plynu. Proto patří rotační teplota k základním charakteristikám plazmatu [16, 19, 20].

3.4.2 Stanovení vibrační teploty

Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu charakterizovaného vibračním číslem v je podle Boltzmannovy statistiky úměrný výrazu $e^{-\frac{E'_v}{kT}}$, kde E'_v je energie příslušné vibrační hladiny. Počet molekul nabuzených do daného vibračního stavu pak dostaneme podobně jako v případě rotačních stavů, tedy

$$N_v = N \cdot \frac{e^{-\frac{E'_v}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots}$$

Pro intenzitu jednoho vibračního pásu platí

$$I_{v',v''} = konst \cdot \nu^4 A(v'v'') e^{-\frac{E'_v}{kT}},$$

kde v' je vibrační kvantové číslo horního stavu, v'' je vibrační kvantové číslo dolního stavu, ν je vlnčet hrany pásu a $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu (bývá uvedena pro jednotlivé přechody v tabulkách).

Podobně jako při stanovení rotační teploty by závislost $\ln \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 A(v'v'')}$ na E'_v měla být přímkou. Z její směrnice K lze stanovit vibrační teplotu

$$T_v = - \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23} K}.$$

Při praktické aplikaci však celou teorii komplikuje fakt, že ve vztahu vystupuje intenzita vibračního pásu jako celek, tedy integrální intenzita přes všechny rotační čáry. Ve většině případů lze intenzitu rotačního pásu reprezentovat maximální intenzitou v hlavě pásu (tento způsob lze použít, jsou-li hrany pásů dostatečně ostré a je-li hlava vibračního pásu vytvořena jen jednou větví rotačních čar).

Pro výpočet intenzity vibračního pásu je důležité použít pokud možno pásy jedné sekvence. V případě pásů se složitější strukturou je třeba používat u všech pásů stejnou hlavu, kterou může být obtížné správně identifikovat v případech, kdy se pásy navzájem překrývají.

Vibrační teplota neizotermického plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a nižší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu stejně jako rotační teplota. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň

ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu. V případě neizotermického plazmatu je třeba provádět poměrně rozsáhlé a složité výpočty, aby bylo možné správně interpretovat naměřené hodnoty vibrační teploty.

Na hodnoty vibrační teploty mají vliv rovněž chemické reakce, které v plazmatu probíhají. Některé chemické reakce probíhající v plazmatu mají za následek pseudoboltzmannovské rozdělení obsazení vibračních i rotačních hladin, a tím narušují přesnost stanovení obou teplot. V případech neizotermického plazmatu je tedy vhodnější omezit se na stanovení relativního obsazení jednotlivých vibračních hladin podle vztahu

$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{v^4 A(v'v'')}.$$

Vyneseme-li pak tyto hodnoty v závislosti na vibračním kvantovém čísle v' horního stavu, můžeme posoudit, zda vibrační rozdělení je, či není boltzmannovské. V případě, že uvedená závislost je zhruba lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, protože hodnota E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla. V opačném případě rozdělení není boltzmannovské, a proto nemá reálný smysl vibrační teplotu počítat [20, 21].

3.4.3 Stanovení elektronové teploty

Výpočet elektronové teploty vychází z předpokladu, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány ze základního stavu přímou interakcí s elektrony, jejichž kinetická energie odpovídá podle Maxwellova rozdělení určité nejpravděpodobnější teplotě (odtud termín teplota elektronů, resp. elektronová teplota). Rovněž je předpokládáno, že pravděpodobnost excitace různých stavů je dána pouze energií elektronů a nezávisí na dalších parametrech. Pak budou počty atomů excitovaných do různých stavů plně odrážet energie elektronů v plazmatu.

Intenzita I_{nm} emisní spektrální čáry je dána vztahem

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{Z} N e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je frekvence spektrálního přechodu, g_n je statistická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu, Z je tzv. stavová suma. N označuje celkový počet atomů, E_n je excitační energie hladiny n , k je Boltzmannova konstanta a T je teplota neutrálního plynu. Specifické parametry pro jednotlivé spektrální čáry sledovaného atomu (A_{nm} , ν_{nm} , g_n , E_n) jsou pro značnou část atomů tabelované, ostatní veličiny jsou pak za daných podmínek konstanty. Je tedy vidět, že intenzita jednotlivých spektrálních čar bude záviset na teplotě. Naměříme-li ve spektru větší počet čar pocházejících z různých excitovaných hladin (z hlediska přesnosti

výpočtu o co největším rozmezí energií E_n), můžeme graficky zobrazit závislost $\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} g_n \nu_{nm}}$

na energii E_n . Její směrnice je rovna $-\frac{1}{kT}$ a lze z ní tedy vypočítat teplotu elektronů [17].

3.5 Hmotnostní spektroskopie

Hmotnostní spektrometrie je separační metoda, která separuje ionty podle poměru hmotnosti a náboje. Hmotnostní spektrum představuje záznam relativní četnosti druhů iontů, vzniklých procesem ionizace částice vložené do reaktoru, v závislosti na poměru jejich hmotnosti a jejich neseného náboje. Základními součástmi každého hmotnostního spektrometru jsou iontový zdroj, hmotnostní analyzátor (separátor) a detektor [22].

3.5.1 Princip metody

Neutrální částici (molekula, atom, radikál) lze vhodnými způsoby dodat dostatečné množství energie, aby došlo ke vzniku jejích iontů. Nejobvyklejším druhem ionizace je ionizace svazkem urychlených elektronů. Při interakci svazku elektronů s vloženou molekulou dojde k „vyražení“ elektronu (případně i více elektronů) za vzniku jednonásobně nebo vícenásobně nabitých molekulových iontů. Při interakci však dochází k přenosu i větší energie ionizujících elektronů na molekulový ion, než je ionizační energie (tj. nejmenší energie potřebná ke vzniku molekulového iontu). Tento přebytek energie následně způsobí fragmentaci vloženého molekulového iontu. Hloubka fragmentace je do určité míry závislá na energii ionizujících elektronů, kterou mají při srážce.

Možné interakce se svazkem ionizujících elektronů [22]:

ionizace	$AB + e \rightarrow AB^+ + 2e$
	$AB + 2e \rightarrow AB^{2+} + 3e$
fragmentační ionizace	$AB + e \rightarrow A^+ + B^\bullet + 2e$
	$AB + e \rightarrow B^+ + A^\bullet + 2e$
vznik iontového páru	$AB + e \rightarrow A^+ + B^- + e$
disociace	$AB^+ \rightarrow A^+ + B$
disociativní rekombinace	$A + B \rightarrow AB^+ + e$

Molekule sledované látky jsou při interakci se svazkem urychlených elektronů nevratně odštěpovány elektrony. Vzniklé ionty, na které se molekula rozpadne, se separují podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a jejich neseného náboje m/z . Ionty o hmotnosti m a náboji z jsou urychlovány průchodem elektrickým polem o napětí U na rychlost v . Získají tak kinetickou energii E_k

$$E_k = z \cdot U = \frac{mv^2}{2}.$$

Ionty urychlené elektrickým polem vstupují do magnetického pole o indukci B . Silové účinky magnetického pole způsobí pohyb iontu po kružnici o poloměru r , s úhlovou rychlostí ω . Směr síly magnetického pole lze určit pomocí Flemingova pravidla levé ruky (siločáry magnetického pole směřují do dlaně levé ruky, prsty ukazují směr proudu a palec kopíruje směr síly, která ionty vychyluje na kruhovou dráhu) [29]. Na ionty působí odstředivá a dostředivá síla

$$\mathbf{F}_{\text{dost}} = z \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$\mathbf{F}_{\text{odst}} = m\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m \frac{\mathbf{v}}{r} \left(\frac{\mathbf{v}}{r} \times \mathbf{r} \right).$$

Obě síly jsou vůči sobě v rovnováze, přičemž vzhledem k orientaci jejich vektorů platí

$$B \cdot z \cdot v = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow B \cdot z = \frac{mv}{r}.$$

Jestliže za rychlost v dosadíme ze vztahu pro kinetickou energii, potom po úpravě dostaneme

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2} \frac{1}{U}.$$

Měníme hodnotu U nebo B a tím měříme závislost intenzity iontového proudu na poměru m/z . Jestliže bychom sledovali ionty dopadající na určité místo (o zvoleném poloměru r), hodnota m/z iontů dopadajících na toto místo by stoupala se stoupající indukcí magnetického pole nebo s klesajícím napětím elektrického pole.

Řídit energii ionizujících elektronů intenzitou elektrického pole dostatečně reprodukovatelně je poměrně snadné, snadno reprodukovatelný je tedy i vznik a poměr jednotlivých druhů iontů, tedy hmotnostní spektrum molekul. Takto zvolený postup vede k získání hmotnostních spekter, která jsou pro energii elektronového svazku 70 eV uspořádána po tzv. normalizaci do databází (knihoven) spekter v tištěné a digitalizované podobě. Při použití všech ostatních způsobů ionizace je výsledné hmotnostní spektrum závislé na konkrétních zvolených podmínkách ionizace natolik, že porovnávání jednotlivých spekter, získaných měřeními na různých přístrojích nebo za různých experimentálních podmínek je obtížné.

V hmotnostní spektrometrii se používají různé typy hmotnostních analyzátorů (separátorů). Podle principu, které tyto analyzátory využívají, se dělí na skenovací hmotnostní analyzátory (kvadrupólový analyzátor), analyzátory doby letu (průletový analyzátor) a analyzátory záchytu iontů (iontová past). Obecně mohou tyto analyzátory pracovat ve dvojitým módu. Prvním je tzv. full scan, který snímá hmotnostní spektra periodicky za sebou v čase. Druhým módem je sledování intenzity jednoho nebo několika vhodně zvolených druhů iontů v čase. Full scan mód je využíván především k získávání spekter, které nám ulehčují identifikaci analytu, druhý pro sledování změn relativního zastoupení složek s nižší mezí detekce a stanovitelnosti v důsledku vyšší selektivity.

Mezi nejčastěji používané detektory patří Faradayovy cely, elektronové násobiče nebo magnetické násobiče [22 – 24].

3.5.2 Interpretace hmotnostních spekter

Hmotnostní spektrum molekuly není tvořeno čarami diskretních hodnot, neboť vlivem nedokonalého rozlišení registrujeme různě široké píky, tvořené ionty se shodnou hodnotou poměru m/z , ale odlišnou energií. Z důvodů lepší objasnitelnosti dat se provádí normalizace spektra. Ta spočívá v nahrazení spojitého průběhu píku hodnotou polohy jeho maxima na ose x a integrální intenzity na ose y . Píku s nejvyšší intenzitou je obvykle přiřazena hodnota 100 % relativní škály intenzit. Taková úprava ovšem vede ke ztrátě informace o širokých difuzních píkách metastabilních iontů, které představují významnou informaci pro určení struktury molekuly.

Nejvýraznějšími píky v hmotnostním spektru jsou tzv. hlavní a molekulární pík. Hlavní pík je pík ve spektru s nejvyšší intenzitou, jeho intenzita je tedy považována za 100%. Molekulární pík pak naznačuje jaká je vlastní molekulární hmotnost zkoumané molekuly.

Při interpretaci hmotnostního spektra se vždy nejprve identifikuje nejtěžší ion, určíme, zda-li se jedná o pík molekulární. Teprve po tomto kroku identifikujeme další fragmentované ionty a odštěpené částice.

Kritéria pro určení molekulárního iontu jsou [23]:

1. Molekulární ion má hodnotu m/z shodnou s hmotností sloučeniny vypočítané z izotopů prvků s nejvyšším přirozeným zastoupením (zaokrouhleno na celé číslo).
2. Hodnota molekulové hmotnosti nebo m/z je sudým číslem pro sloučeniny obsahující C, H, O, S, Si, P a halogen.
 - Fragmentové ionty vzniklé homolytickým rozštěpením vazby mají lichou relativní molekulovou hmotnost.
 - Fragmentové ionty vzniklé odtržením neutrální částice (H_2 , H_2O , CO , ethyl,.....) mívají sudou relativní molekulovou hmotnost.
3. Dusíkové pravidlo
Sloučeniny, které obsahují lichý počet atomů dusíku a současně další z atomů C, H, O, S, Si, P a nebo halogen mají lichou molekulovou hmotnost.
Sloučeniny obsahující sudý počet atomů dusíku mají sudou molekulovou hmotnost.
4. Pík molekulárního iontu musí mít největší hodnotu m/z ze všech píků spektra.
Pík s nejvyšší hodnotou m/z nemusí být molekulárním iontem.
5. Pík s nejbližší nižší hodnotou hmotnosti nesmí odpovídat ztrátě fragmentu, který neexistuje nebo nepravděpodobné kombinaci atomů. Všechny neizotopické píky musí odpovídat strukturám, které jsou částí dané molekuly.
6. Žádný fragmentový ion neobsahuje větší počet atomů příslušného prvku než vložený molekulární ion.

Hmotnostní spektrometrie je tedy fyzikálně-chemickou analytickou metodou. Nevýhodou hmotnostní spektrometrie může mít omezení například ve spolehlivé identifikaci neznámého analytu. Připojením některé další analytické metody (např. optická emisní spektroskopie) s hmotnostním spektrometrem můžeme dosáhnout podstatného zvýšení rozlišení i citlivosti metody. Důsledkem je potom nejen zvýšení pravděpodobnosti identifikace analytu, ale i významné snížení detekčních limitů a zvýšení selektivity [22, 23].

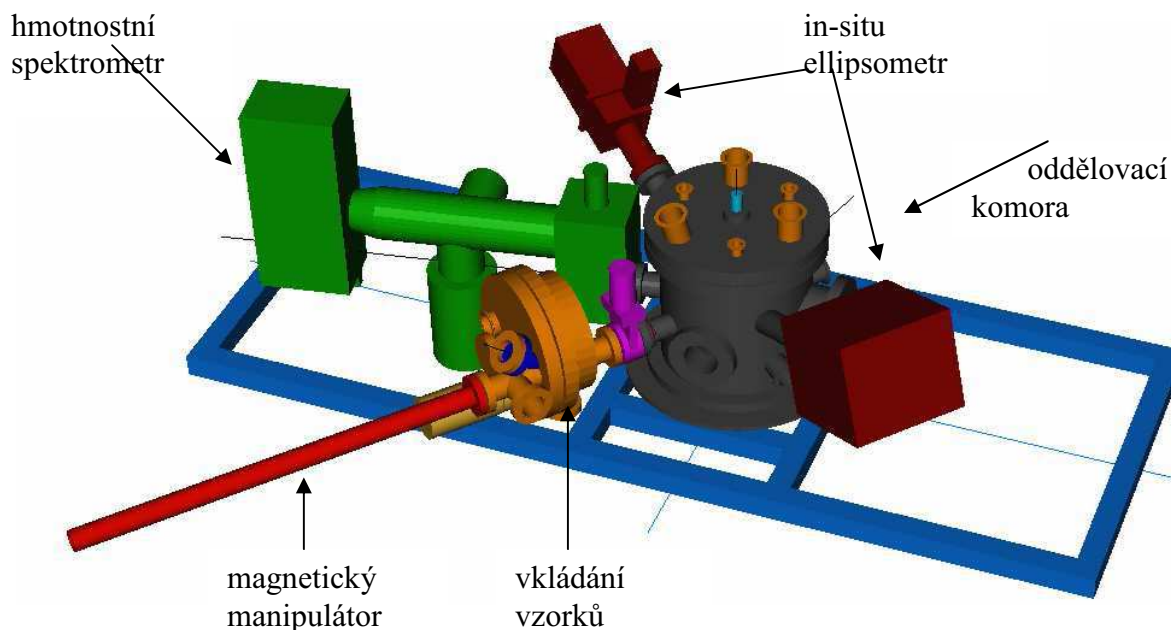
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Aparatura pro depozici tenkých vrstev

Depoziční aparatura (*Obr.7*) je navržena jako vysokovakuový systém s mezním tlakem $P_{mez}=1\times 10^{-5}$ Pa. Díky tomu je možné realizovat depozice za velmi přesně daného složení reakční plyné směsi. Čerpací systém se skládá z bezolejové šnekové vývěvy a turbomolekulární vývěvy. K zachycení případných nečistot je mezi čerpacím systémem a depoziční komorou instalován LN_2 kryogenní lapač par. Kontrola vakua je zajištěna sadou vakuových měrek. Dávkování všech plynů řídí hmotnostní průtokoměry. Radiofrekvenční kapacitně vázaný doutnavý výboj je buzen mezi dvěma planparalerními elektrodami o průměru 114mm. Horní zeměnou elektrodou jsou přiváděny pracovní plyny, spodní otočná elektroda může být osazena až šesti substráty (pro výzkumné účely se používá oboustranně leštěný křemík 10 x 10 x 0,6 mm) umístěnými na speciálních držácích vzorku. Tato elektroda je napájena generátorem, který dodává radiofrekvenční výkon (13,56Hz) v rozmezí 1-1000 W. Výkon je možno přivádět jak kontinuálně, tak pulzně v širokém rozmezí frekvencí a stříd. K vkládání vzorků do aparatury slouží separátně čerpaná oddělovací komora. Do komory jsou vloženy vzorky a teprve po vyčerpání tohoto prostoru jsou pomocí magnetického manipulátoru umístěny do depoziční komory. Tento postup zajišťuje nejnížší možnou kontaminaci depozičního systému nežádoucími plyny z atmosféry a značně tak urychluje vyčerpání aparatury na základní vakuum [25].

K aparatuře je připojen hmotnostní spektrometr Hiden Analytical 511/3S, který umožňuje sledovat in situ fragmentaci molekul monomeru ve výboji či detekovat případné nečistoty v systému (zejména H_2O nebo zbytky atmosféry při nedostatečném vyčerpání depoziční komory). Tento spektrometr umožňuje detekovat částice s hmotností (resp s m/z) do 500, což je s ohledem na molekulovou hmotnost použitého monomeru, která je 136. Hmotnostní spektrometr má rozlišení na jednotku relativní hmotnosti. Tím jsou způsobeny neshody v jednotlivých postupně sejmutých spektrech při stejném výkonu. Tento problém také ztěžuje vyhodnocení výsledků pro těžší částice.

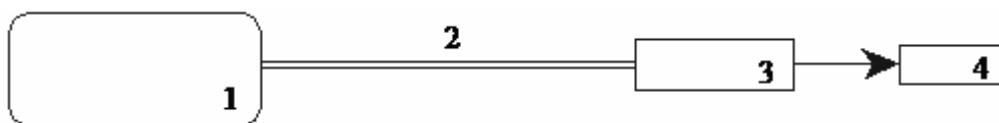
K depoziční aparatuře je připojen in-situ (při depozici) fázově modulovaný spektroskopický elipsometr. Jde o standardní zařízení skládající se z xenonové lampy (75 W), analyzátoru, modulátoru, multikanálového spektrografu s moochromátorem a ovládacího počítače. Toto zařízení ale nebylo v naší práci využito.



Obr.7. Aparatura pro depozici tenkých vrstev [25]

4.2 Měřicí zařízení – optický spektrometr pro diagnostiku plazmatu

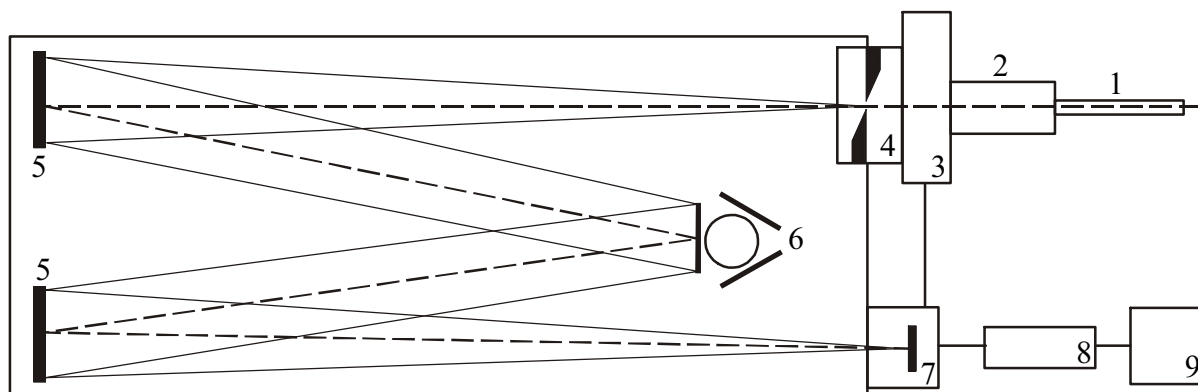
Spektrometry pro diagnostiku plazmatu jsou principiálně podobné jako spektrometry používané pro UV-VIS absorpční spektroskopii. Rozdílnost je v absenci zdroje záření, protože analyzujeme zářící objekt, a v rozlišovací schopnosti. Jelikož rotační čáry elektronově-vibračně-rotačního spektra jsou od sebe vzdáleny o zlomky nm, musí být rozlišovací schopnost spektrometrů užívaných pro diagnostiku plazmatu řádu setin nm. Tyto spektrometry mají tedy řádově vyšší rozlišovací schopnost než spektrometry užívané pro spektroskopii v UV-VIS oblasti.



Obr.8. Schéma měřicího zařízení: 1- prostor měření (hořící plazma), 2- optické vlákno, 3- optický spektrometr, 4- počítač

Pro naše experimentální měření jsme použili spektrometr Jobin Yvon Triax 550 (schéma: obr. 8.). Spektrometr je vybaven vstupní štěrbinou, kterou lze nastavit výslednou rozlišovací schopnost přístroje a částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do přístroje. Světlo je na štěrbinu přiváděno křemenným optickým kabelem, který je zpevněn kovovou spirálou. K rozkladu světla se vždy používá jedna ze tří mřížek, které jsou umístěny na kruhovém držáku. Držákem lze pomocí ovládacího softwaru otáčet a vyměňovat tak jednotlivé mřížky. Jelikož má každá mřížka jiný počet čar na mm, je možné snímat různé části spektra s různým rozlišením. Při našem měření byla použita mřížka s hustotou 1200 čar/mm. V tomto typu spektrometru je detektorem CCD prvek s rozlišením

1024 x 256 bodů chlazený kapalným dusíkem pro omezení elektronického šumu. Detektor umožňuje současně snímat celý úsek spektra, softwarově se pak z jednotlivých částí sestavuje výsledné spektrum v požadovaném (měřeném) rozsahu vlnových délek.



Obr. 9. Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 (pohled shora):. 1 – optický kabel, 2 – adaptér, 3 – závěrka, 4 – vstupní štěrba, 5 – parabolická zrcadla, 6 – kruhový držák s mřížkami, 7 – CCD detektor, 8 – kontroler, 9 – počítač.

Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550

- | | |
|---|--|
| • ohnisková vzdálenost | 0,55 m |
| • světelnost | f/6,4 |
| • vstupní štěrba | 0,002 mm, krok 2 μ m |
| • velikost mřížky | 76 mm x 76 mm |
| • hustota čar mřížky | 300 čar/mm , 1200 čar/mm, 3600 čar/mm |
| • rovina snímku | 30 mm široký x 12 mm vysoký |
| • spektrální disperze (při 540 nm, 1200 čar/mm) | 1,55 nm/mm |
| • maximální spektrální rozlišení (1200 čar/mm) | 0,025 nm |
| • teplota CCD detektoru | 140 K |

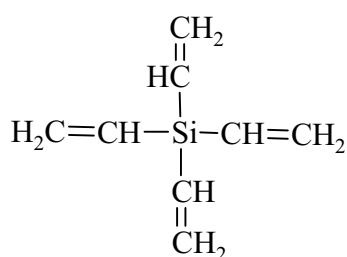
Podmínky záznamu spekter (Jobin Yvon Triax 550):

- | | |
|---------------------|---------------|
| • šířka štěrby | 0,03 mm |
| • integrační doba | 1 až 100 s |
| • počet akumulací | 1 |
| • spektrální rozsah | 300 až 900 nm |

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

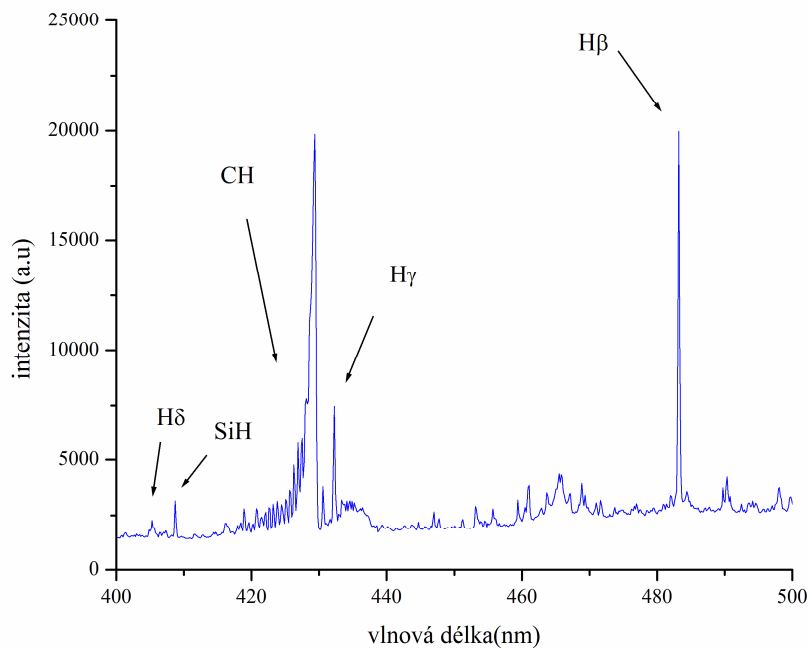
5.1 Optická emisní spektroskopie

V rámci diplomové práce byla snímána optická emisní a hmotnostní spektra tetravinylsilanu při různých vstupních výkonech a dvou různých režimech, pulzním a kontinuálním.

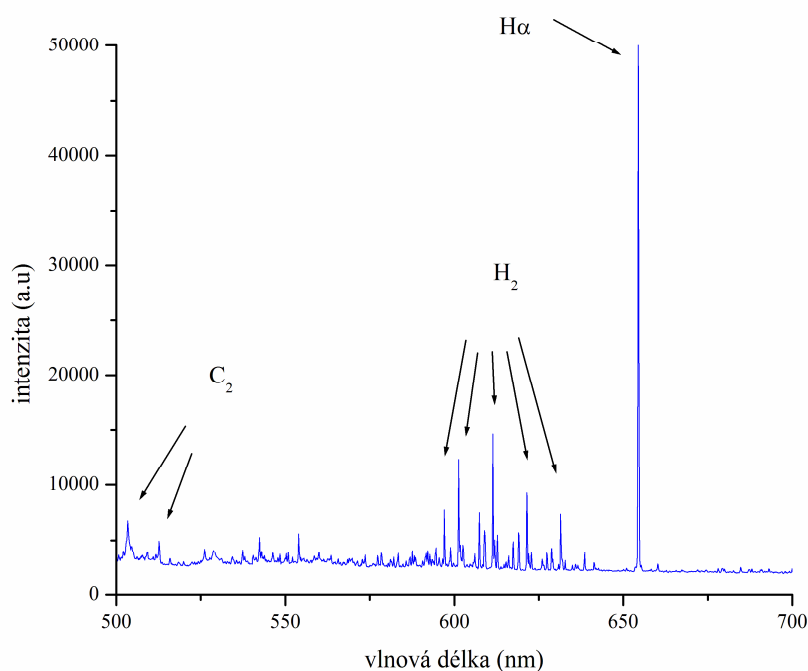


Obr. 10. Struktura molekuly tetravinylsilanu

5.1.1 Kontinuální režim



Obr. 11. Identifikované píky v oblasti 400 – 500 nm ve spektru TVS snímaném při výkonu 70 W v kontinuálním režimu



Obr. 12. Identifikované píky v oblasti 500- 650 nm ve spektru TVS snímaném při výkonu 70 W v kontinuálním režimu

Ve výše zobrazeném, spektru byly vybrány píky uvedené v tabulce 1 na charakteristických vlnových délkách. K identifikaci jsme použili tabulky atomárních spekter [26, 28] a molekulových spekter [27].

Tabulka 1

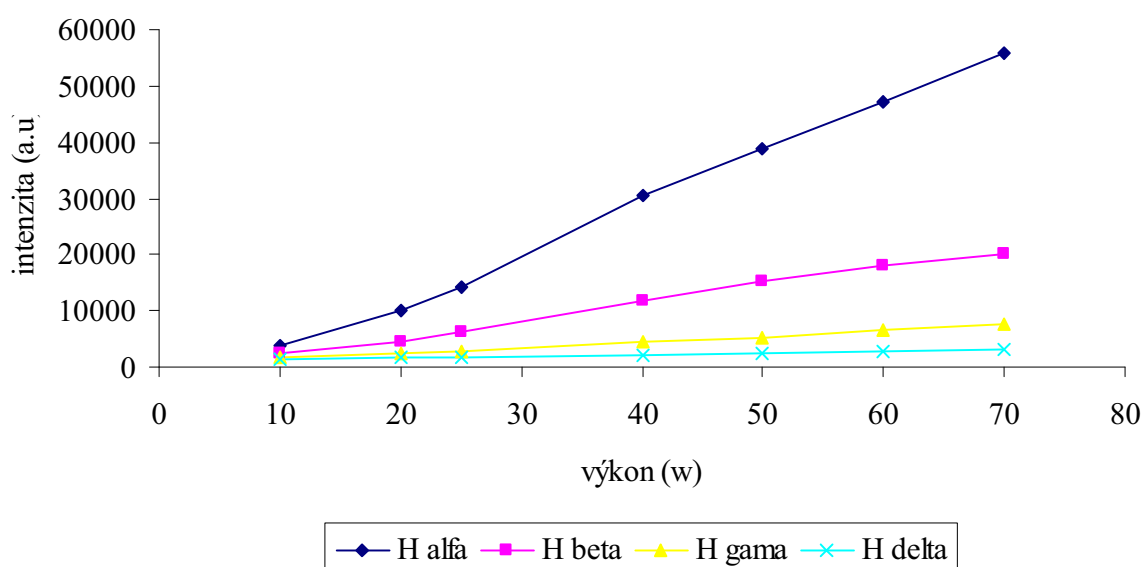
identifikované píky	λ (nm)
H δ	408,8
SiH	412,7
CH	429,4
H γ	432,2
H β	483,32
C ₂	512,7 ; 515,8
H α	654,5
H ₂	608, 610, 612 , 613, 622

U těchto vybraných píků z důvodu dobré identifikace byly odečítány hodnoty jejich intenzit při výkonech 10, 20, 25, 40, 50, 60 a 70 W v kontinuálním režimu zdroje. Odečtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka2

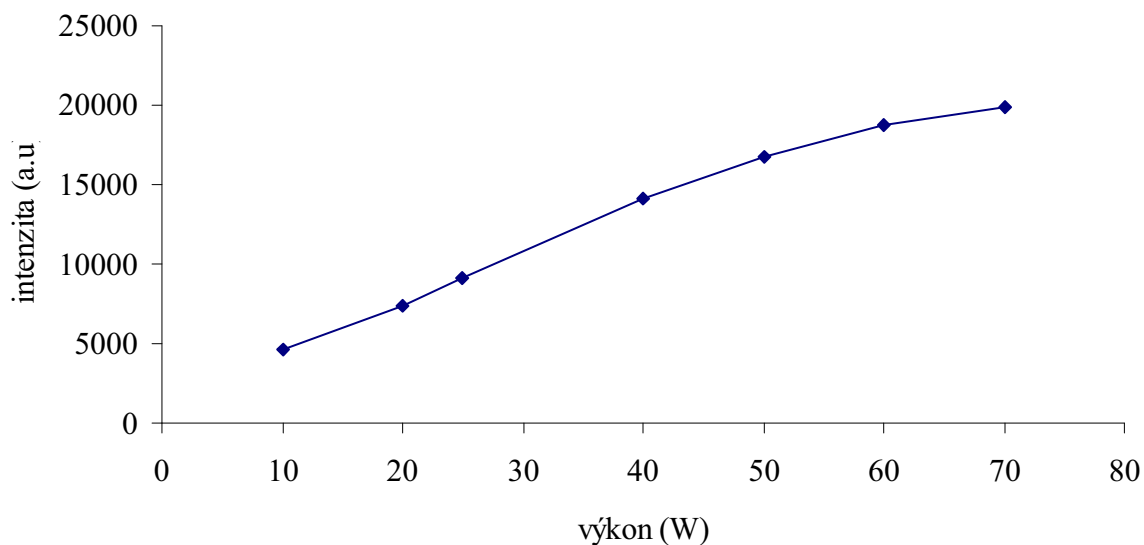
kontinuální režim	výkon (W)						
	10	20	25	40	50	60	70
píky							
H_δ	1293	1576	1743	2209	2516	2800	3110
SiH	1184	1237	1271	1409	1498	1587	1554
CH	4671	7385	9171	14181	16693	18784	19867
H_γ	1731	2471	2941	4365	5219	6598	7537
H_β	2590	4670	6296	11792	15173	18157	19976
C₂	2227	2631	3022	4041	4617	5029	4968
H_α	3766	10096	14059	30597	38961	47067	55776
H₂	2113	2936	3659	8887	10752	12682	14647

Závislosti těchto intenzit na výkonu byly vyneseny pro každý pík samostatně.



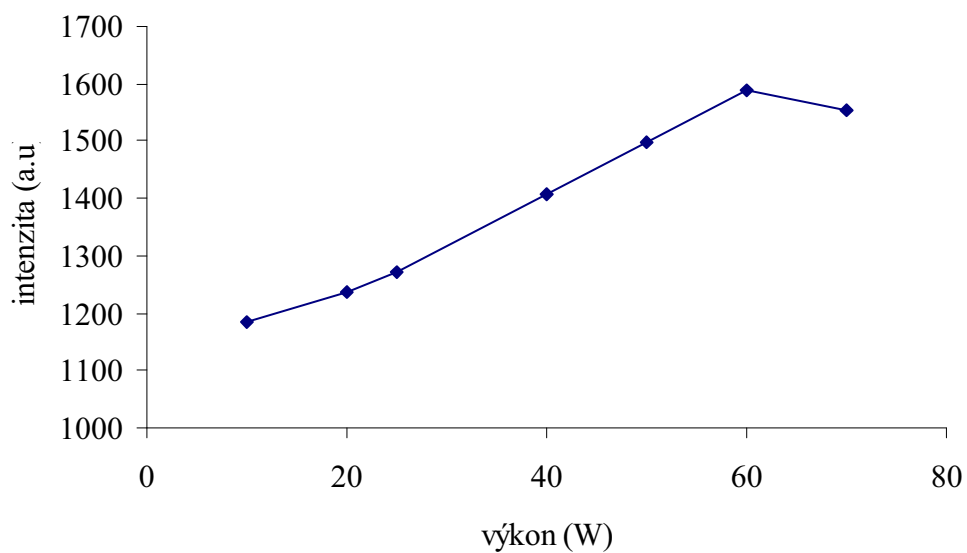
Obr. 13. Závislost intenzityčar atomárního vodíku Balmerovy série na výkonu zdroje

Lze pozorovat shodný průběh závislostí intenzit na výkonu. S rostoucím výkonem roste i koncentrace jednotlivých stavů atomárního vodíku. Vzájemné intenzity těchto čar pak vypovídají o energii elektronů, které je excitují, a lze je tedy využít ke stanovení elektronové teploty, jak je uvedeno dále.

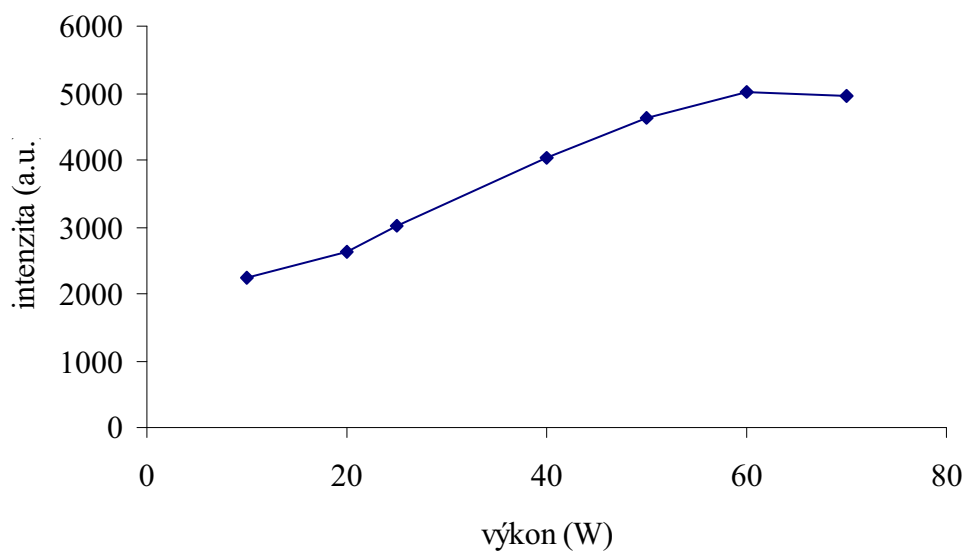


Obr.14. Závislost intenzity pásu 0-0 radikálu CH na výkonu zdroje v kontinuálním režimu

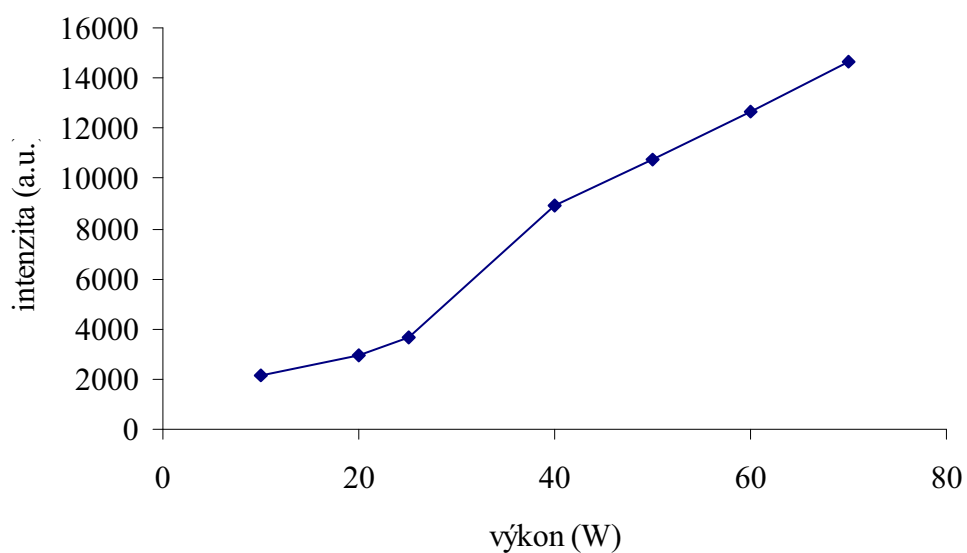
Lze pozorovat shodný průběh závislostí intenzit vodíkových čar na dodávaném výkonu. Rovněž v případě částic CH v plazmatu roste téměř lineárně s rostoucím výkonem dodávaným do plazmatu. To potvrzuje domněnku, že s rostoucím výkonem roste i fragmentace TVS.



Obr.15. Závislost intenzity SiH na výkonu dodávaném do plazmatu

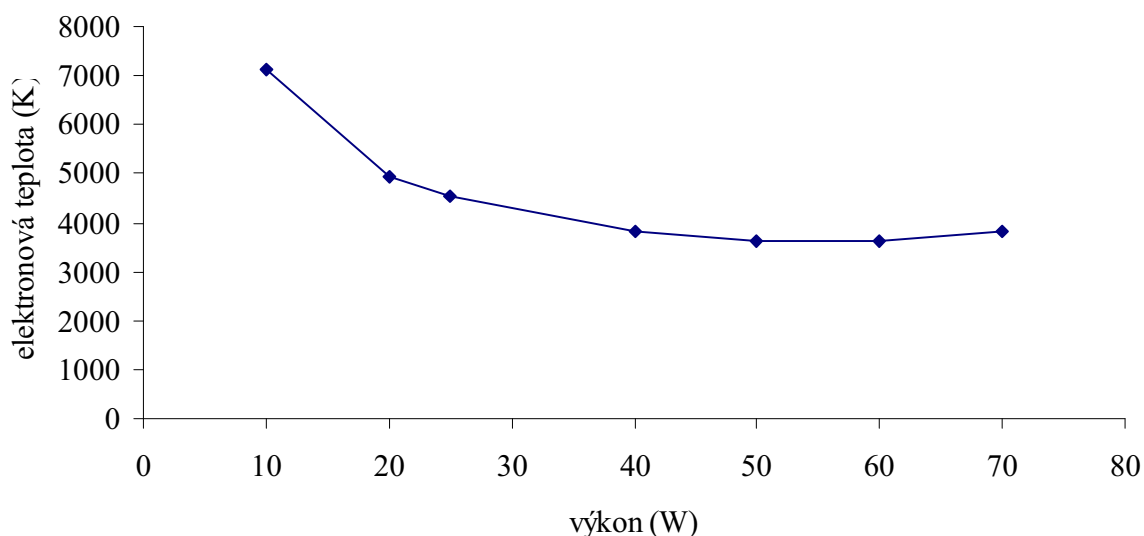


Obr.16. Závislost intenzity C_2 na výkonu dodávaném do plazmatu



Obr.17. Závislost intenzity nejintenzivnější rotační čáry H_2 na výkonu dodávaném do plazmatu

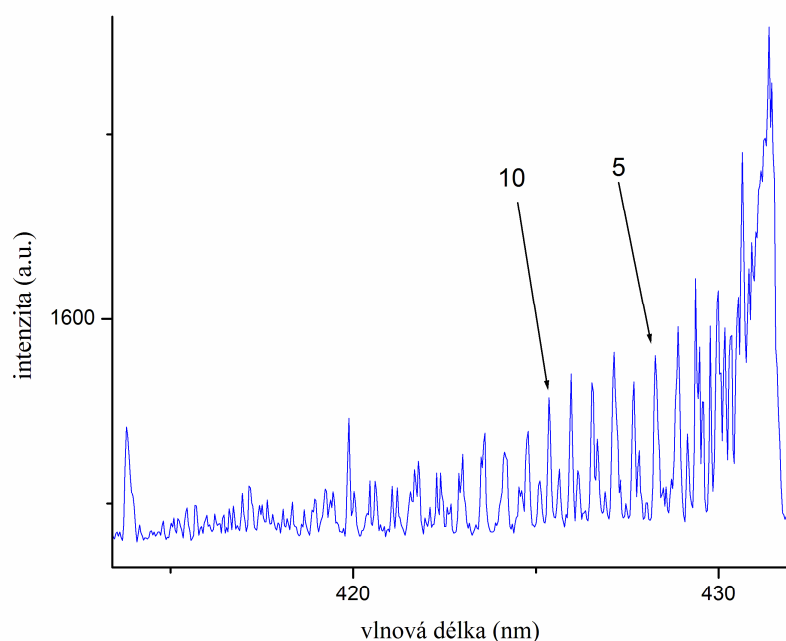
Z odečtených intenzit píků vodíků Balmerovy série H_α až H_δ byla vypočtena teplota elektronů v závislosti na výkonu dodávaném do reaktoru.



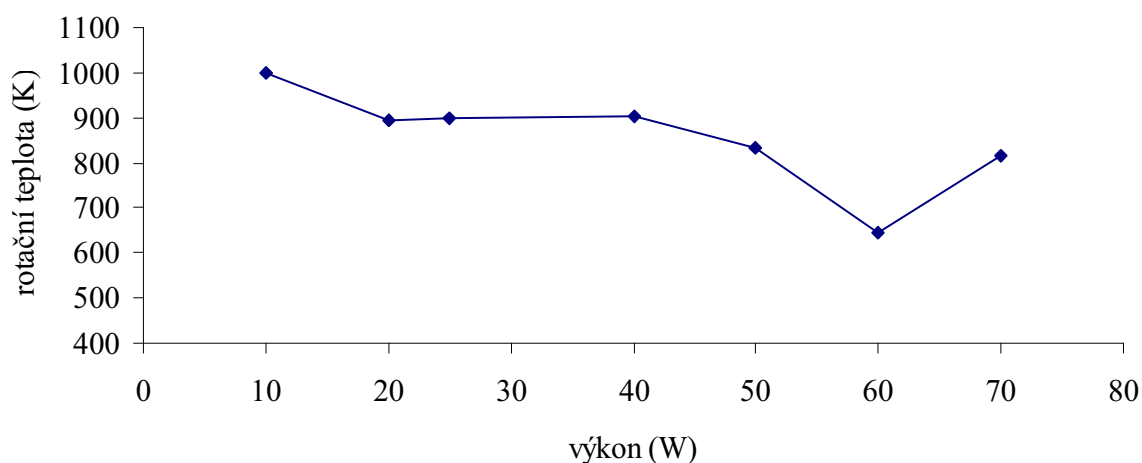
Obr.18. Závislost elektronové teploty na podmínkách v kontinuálním režimu

Lze pozorovat, že teplota elektronů v plazmatu klesá s rostoucím výkonem. Je to zapříčiněno tím, že s rostoucím výkonem roste fragmentace monomeru a v systému tedy přibývá menších částic. Tímto klesá střední volná dráha elektronů v plazmatu a tedy i jejich energie, resp. teplota.

Protože spektrum CH radikálu vykazuje velmi dobře rozlišenou rotační strukturu, využili jsme jej k výpočtu rotační teploty během depozičního procesu. Ukázka rotačně identifikovaného spektra radikálu CH je uvedena na *obr. 19*, k identifikaci jsme využili numerickou simulaci pomocí programu LifBase [29]. Závislost rotační teploty na podmínkách je uvedena na *obr. 20*.



Obr.19. Rotačně identifikované spektrum radikálu CH



Obr.20. Závislost rotační teploty na podmínkách v kontinuálním režimu

Při výpočtu elektronové teploty je nutné počítat s velkým zatížením chybou. Teplota je počítána z regrese přímky o 4 bodech, což je ne zrovna moc přesné. Nejenže dochází při nízkých výkonech k nízké úrovni fragmentace, ale při nízkých výkonech mají detekované píky (zejména H_8 a H_7) velmi malou intenzitu již se blíží téměř k šumu ve spektrech. Tímto je výpočet velmi citlivý na jakékoli nepřesnosti a jeho věrohodnost dosahuje hodnoty pouze okolo 20%. V případě rotační teploty je sice k dispozici dostatečný počet rotačních čar, ale jejich intenzity jsou celkově poměrně malé a proto hraje velkou roli úroveň šumu. Nejistota stanovení rotační teploty se tak pohybuje v úrovni okolo 10 %, přičemž u malých výkonů je o něco vyšší než u velkých výkonů.

5.1.2 Pulzní režim

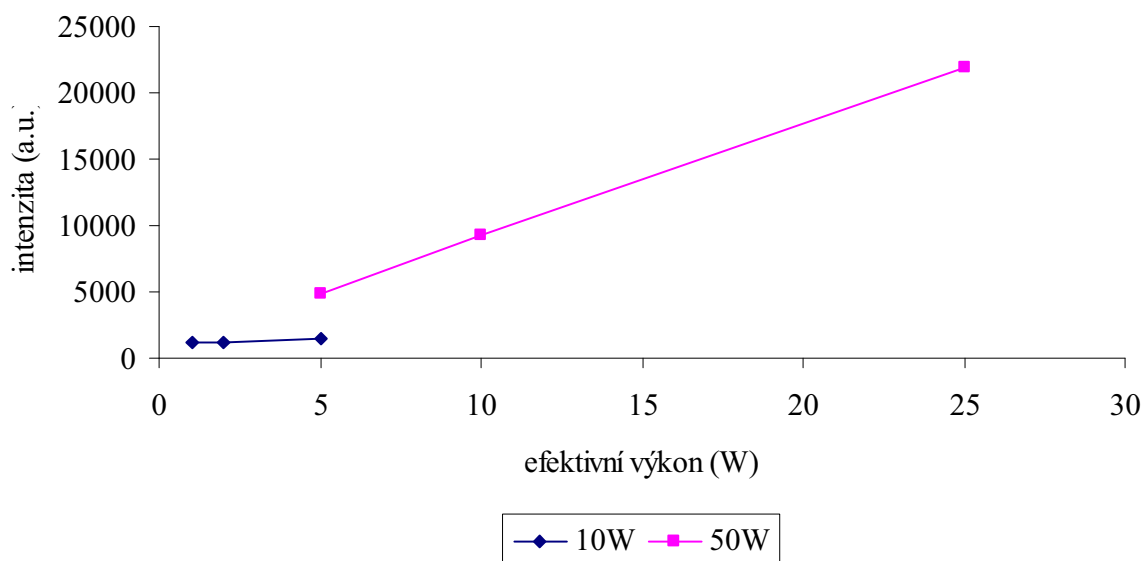
Dále byla měřena optická emisní spektra TVS v pulzním režimu zdroje při 10 W v režimu 1:1, 1:4 a 1:9 a 50 W v režimu 1:1, 1:4, 1:9, 1:19 a 1:49. Pro srovnání byly vyneseny pouze závislosti v režimu 1:1, 1:4 a 1:9. Tento poměr znamená, že po dobu 1 ms hořel výboj v plazmatu a poté např. 4 ms nehořel. Tím se snižuje i frekvence např. pro 1:1 je $f = 500$ Hz, pro 1:4 $f = 200$ Hz. Se zvyšující se prodlevou mezi zapalováními výboje klesá i efektivní výkon v reaktoru. Např. při výkonu 50 W v pulzním režimu 1:4 tvoří efektivní výkon pouze jednu pětinu, tedy 20% výkonu vstupního, tedy 10 W.

Byla pozorována závislost intenzity vybraných píků na výkonu zdroje. Získané hodnoty jsou zapsány v tabulce 3

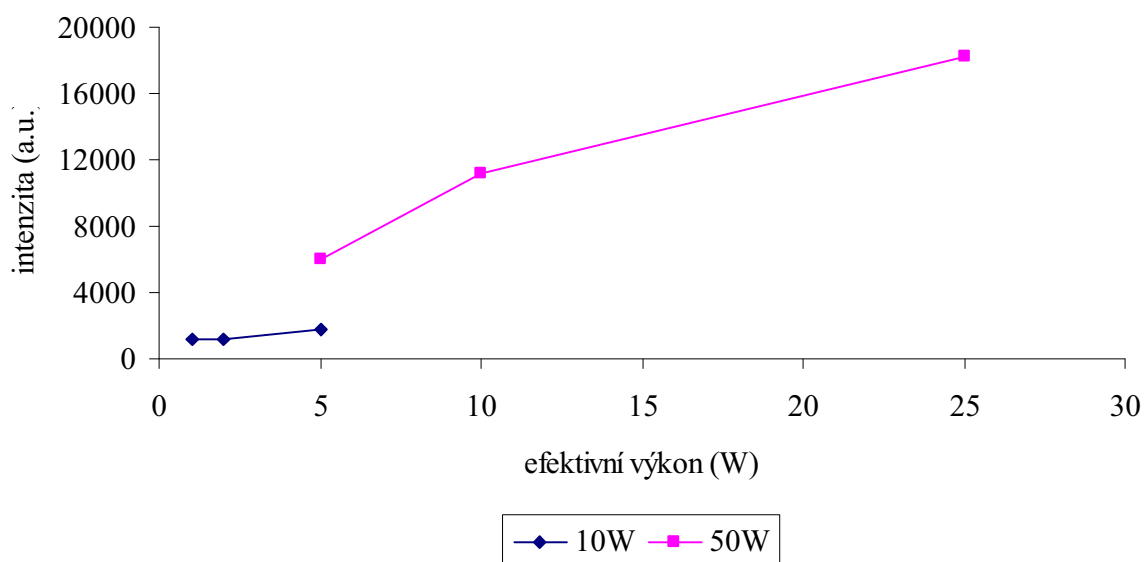
Tabulka 3

pulzní režim	efektivní výkon při 10 W			efektivní výkon při 50 W		
píky	1	2	5	5	10	25
H_{δ}	1055	1060	1092	1268	1517	2150
SiH	1068	1063	1081	1278	1320	1430
CH	1139	1204	1731	6000	11210	18216
H_{γ}	1076	1082	1135	1667	2477	4853
H_{β}	1192	1218	1321	1521	4317	10132
C_2	1090	1005	1264	1645	2419	4279
H^{α}	1160	1181	1444	4905	9290	21937
H_2	1150	1100	1150	1642	1695	2477

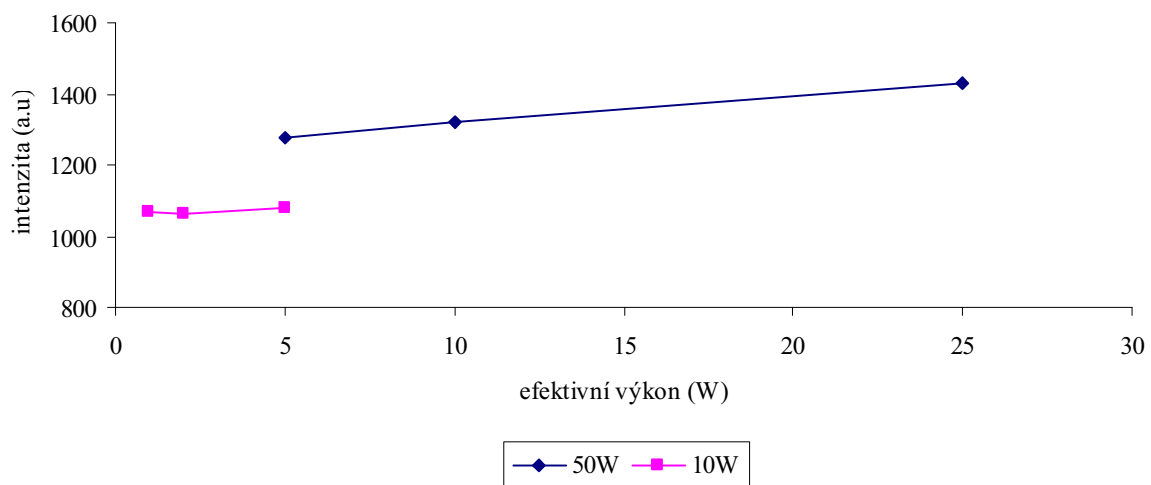
Stejně jako v předchozím případě byly vyneseny závislosti intenzit vybraných píků na výkonu. Pro přehlednost byla na *obr 18*. vynesena jen intenzita čáry H_{α} , intenzity ostatních vodíkových čar se projevují v elektronové teplotě, které je uvedena dále. Dále byla stanovena i rotační teplota během depozice.



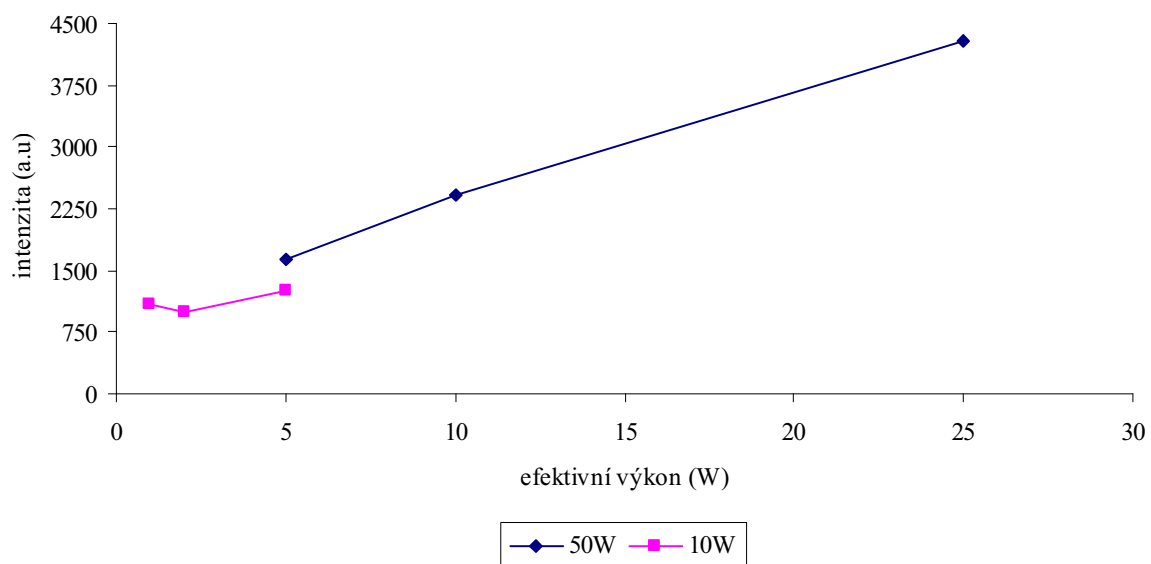
Obr.21. Závislost intenzity v pulzním režimu pro H_α na efektivním výkonu



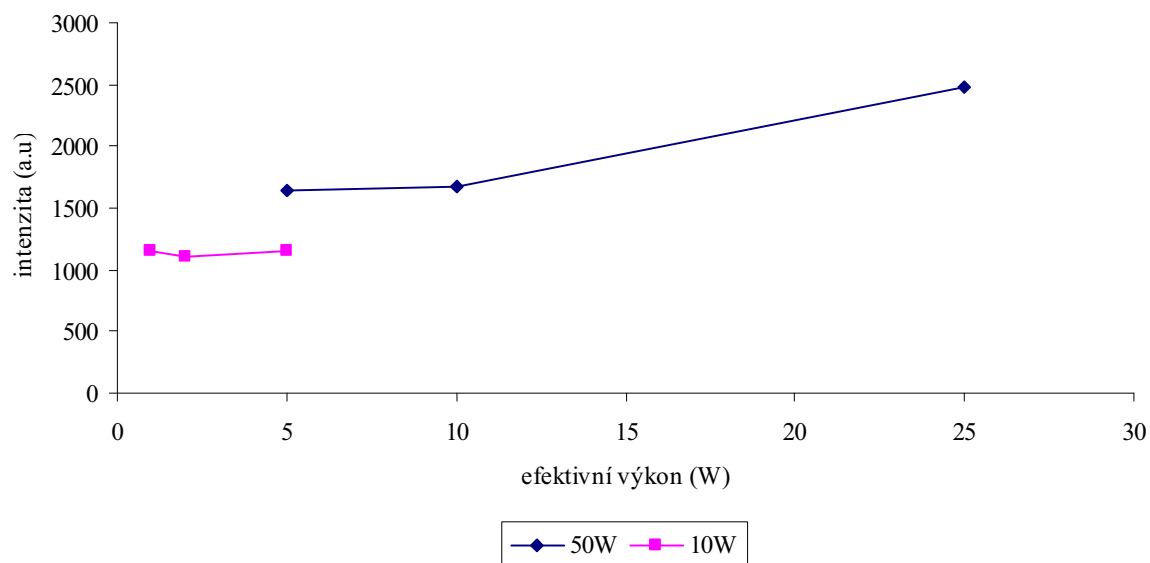
Obr.22. Závislost intenzity piků radikálu CH na efektivním výkonu v pulzním režimu



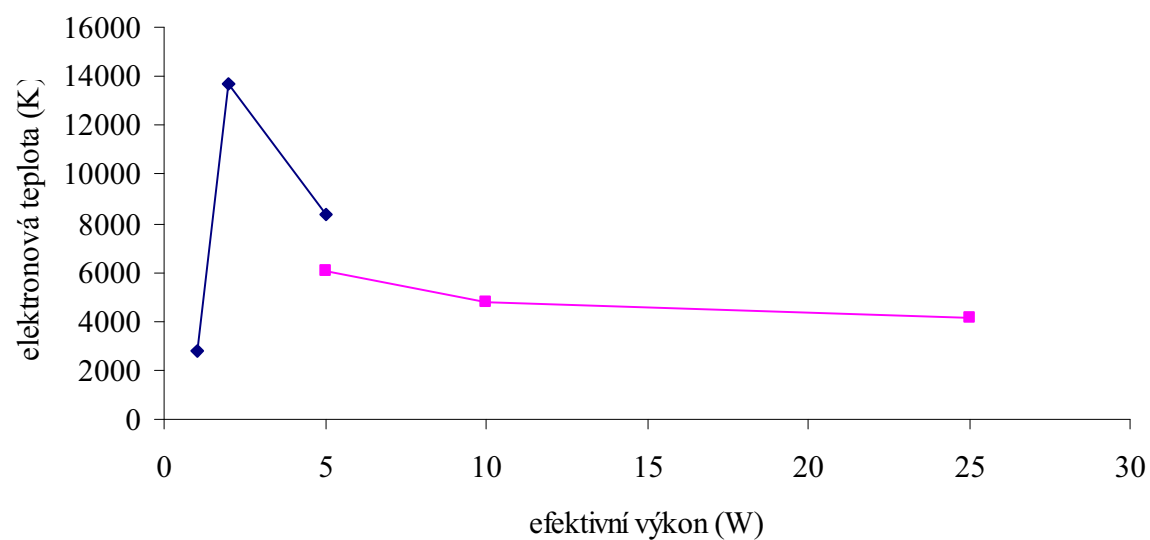
Obr.23. Závislost intenzity SiH na výkonu dodávaném do plazmatu v pulzním režimu



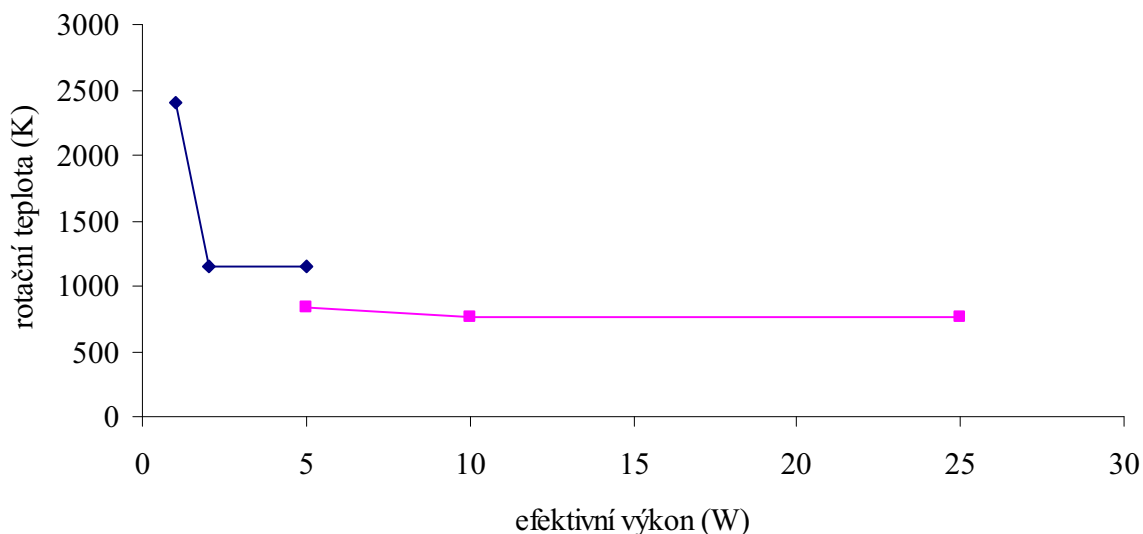
Obr.24. Závislost intenzity C₂ na výkonu v pulzním režimu



Obr.25. Závislost intenzity H_2 na výkonu v pulzním režimu



Obr.26. Závislost elektronové teploty na výkonu dodávaném do plazmatu při výkonu 10 W a 50W v pulzním režimu.



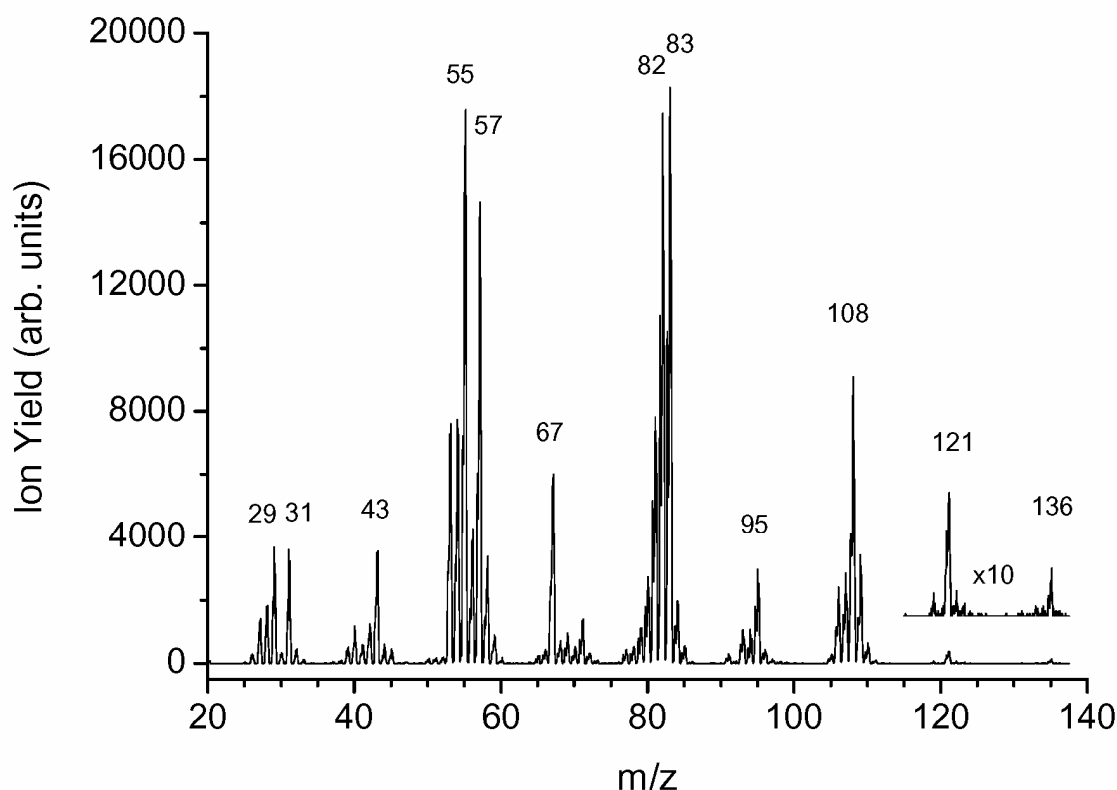
Obr.27. Závislost rotační teploty na výkonu dodávaném do plazmatu při výkonu 50 W a 10 W v pulzním režimu

Ověřili jsme, že fragmentace TVS roste s rostoucím výkonem. Ze znázorněných závislostí lze pozorovat, že při vyšším výkonu 50 W jsme dosáhli vyšší intenzity píků než u výkonu 10 W což jenom potvrzuje naši teorii. Kromě toho lze pozorovat, že intenzita píků klesá s rostoucí prodlevou mezi zapalováním výboje, což je způsobeno ztrátou energie elektronů v plazmatu mezi výboji a tím jejich nedostatečnou energií na fragmentaci TVS. Ovšem hodnoty intenzit jednotlivých píků při pulzním režimu nelze srovnávat s intenzitami píků při kontinuálním režimu. Hodnoty při kontinuálním režimu jsou několikanásobně vyšší. Ze závislostí je jasné vidět, že při pulzním režimu při nízkém výkonu nejsou změny intenzit nijak radikální. Klesající trend lze pozorovat až u vyššího výkonu.

Z měření lze usuzovat, že pokud chceme dosáhnout co největší fragmentace TVS na co nejmenší částice, měli bychom použít kontinuálně generované plazma s vysokým výkonem. Z intenzit spektrálních čar atomárního vodíku byla vypočtena stejně jako v kontinuálním režimu elektronová teplota. Druhý bod v grafu na *obr. 26* nelze brát jako realistický, protože dostatečnou intenzitu vykazovaly díky malému výkonu jen dvě nejsilnější čáry, a i ty byly poměrně slabé. Z průběhu závislosti elektronové teploty na výkonu je vidět stejný trend jako v kontinuálním režimu, tedy že s rostoucím průměrným výkonem elektronová teplota klesá. To je zřejmě, jak již bylo uvedeno, způsobeno větším počtem fragmentů v systému, který má za následek zkrácení střední volné dráhy elektronů. Rotační teplota je až na výjimku u nejnižšího výkonu v podstatě nezávislá na dodávané energii. Odchylka v prvním bodě je do značné míry způsobena malou intenzitou spektra, takže tato hodnota je zatížena nepřesností okolo 40 %. V ostatních případech jsou nejistoty stanovení teplot obdobné jako u kontinuálního režimu.

5.2 Hmotnostní spektroskopie

Souběžně s optickými emisními spektry byla snímána hmotnostní spektra při stejných výkonech a režimech. Na obrázku 28 je ukázka hmotnostního spektra TVS získaného při fragmentaci elektronovým svazkem o energii 70 eV. Za podmínek, kdy je monomer vystaven působení plazmatu, se spektrum výrazně odlišuje, jak dokládá obrázek 30.



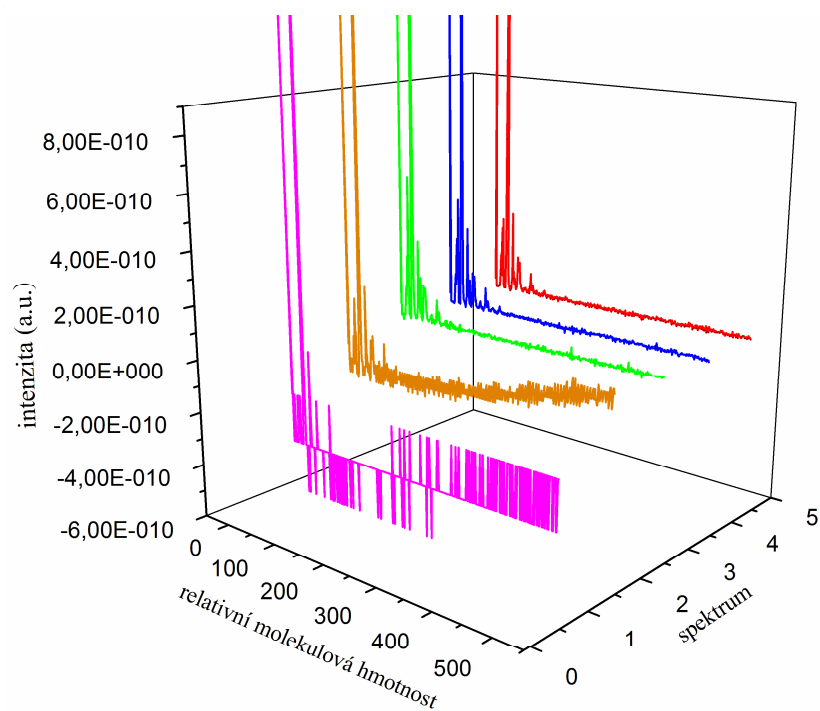
Obr.28. Hmotnostní spektrum TVS snímané za nepřítomnosti plazmatu [30]

Na první pohled je vidět, že hmotnostní spektrum snímané za nepřítomnosti plazmatu je mnohem bohatší na různé píky než spektrum snímané za depozice v plazmatu.

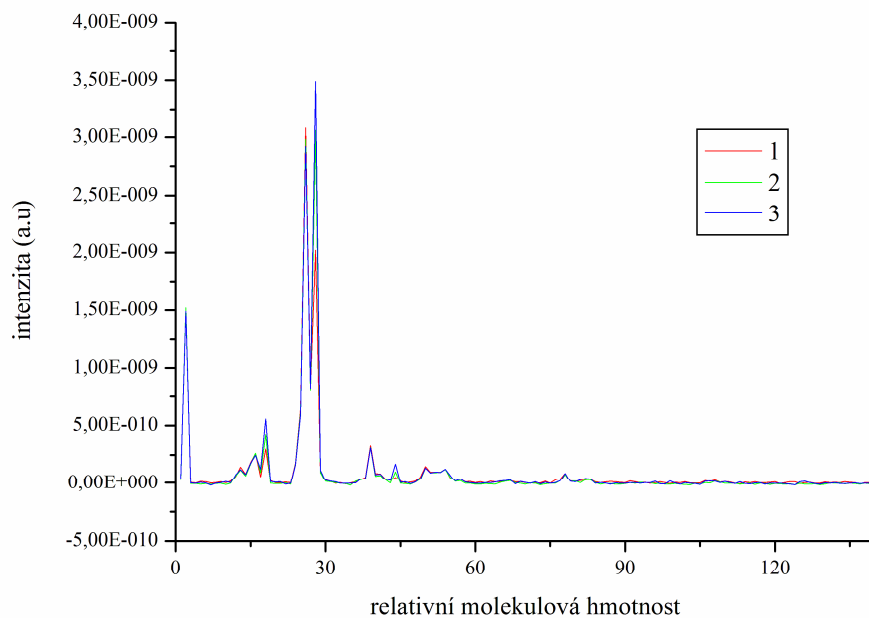
Každé hmotnostní spektrum bylo snímáno minimálně pětikrát za sebou, přičemž první dvě spektra se vždy výrazně lišila od dalších, jak ukazuje obrázek 29. Toto mohlo být způsobeno tím, že hmotnostní spektrometr nebyl umístěn přímo ve výboji a první dvě spektra byla sejmuta ještě před ustálením koncentrace nasávaných částic. Proto tato dvě spektra nebyla zahrnuta do dalšího zpracování.

Lze pozorovat, že nad 140 hmotnostních jednotek se neobjevují již žádné výrazné píky. Nebyly tedy identifikovány žádné těžší částice. Toto lze odůvodnit tím, že větší částice se zřejmě cestou ke vstupu do hmotnostního spektrometru nadeponovaly do tenkých vrstev na povrch reaktoru a nebyly tedy z plazmatu extrahovány.

5.2.1 Kontinuální režim



Obr.29. Hmotnostní spektrum TVS při výkonu 20 W v kontinuálním režimu



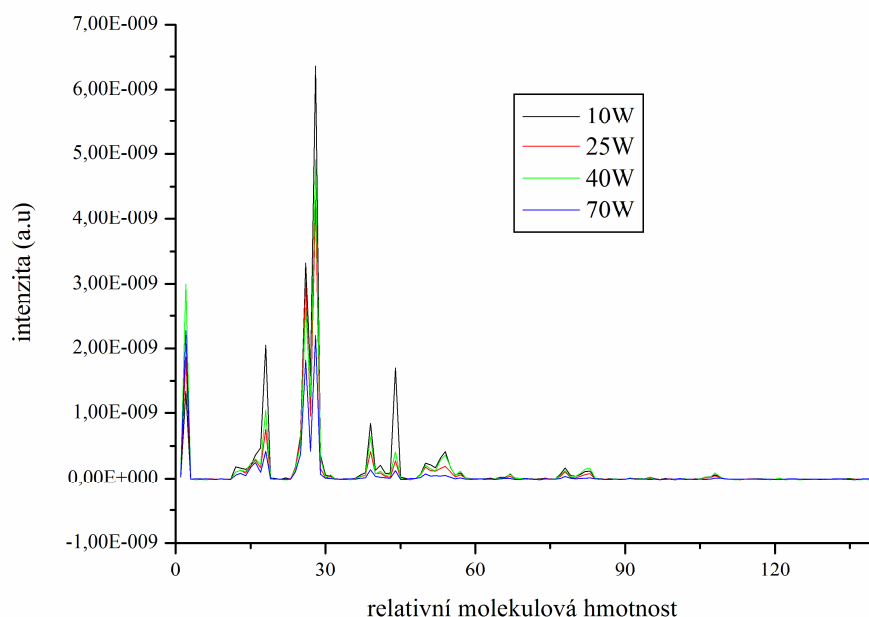
Obr.30. Hmotnostní spektrum TVS při 20 W kontinuálního režimu do 140 hmotn. jednotek snímáné třikrát za sebou

V obrázku 30, který ukazuje 3 spektra snímaná bezprostředně po sobě, tedy s odstupem cca 20 sekund, lze pozorovat určitou závislost píků jednotlivých částic na čase. S časem koncentrace některých částic klesá, jiných zase stoupá. To je zřejmě způsobeno různou rychlostí extrakce částic. Proto v dalším vyhodnocení jsme uvažovali vždy průměrnou hodnotu z těchto tří spekter.

Při $m/z = 2$ na ose x lze pozorovat pík molekulárního vodíku H_2 , atomární vodík nebyl hmotnostním spektrometrem zaznamenán, protože leží mimo rozsah hmotností detekovatelných použitým spektrometrem. Lze pozorovat, že koncentrace H_2 se během snímání s časem výrazně neměnila.

Na hodnotě 18 hmotnostních jednotek nám vystupují píky H_2O a na 14 a 28 píky atomárního dusíku N a molekulárního dusíku N_2 . Toto svědčí o netěsnostech v aparatuře a přítomnosti vzduch v reaktoru. Bohužel v plazmatu vytvářený polymer absorbuje záření pod 390 nm, takže přítomnost molekul dusíku (337 nm) a vody (OH při 398 nm) nebylo možné potvrdit pomocí optické emisní spektroskopie.

Lze pozorovat, že koncentrace molekul H_2O s časem klesala, tedy čím později bylo spektrum snímáno, tím byla koncentrace molekul vody nižší. To svědčí o tom, že voda zřejmě byla adsorbována na stěnách aparatury.



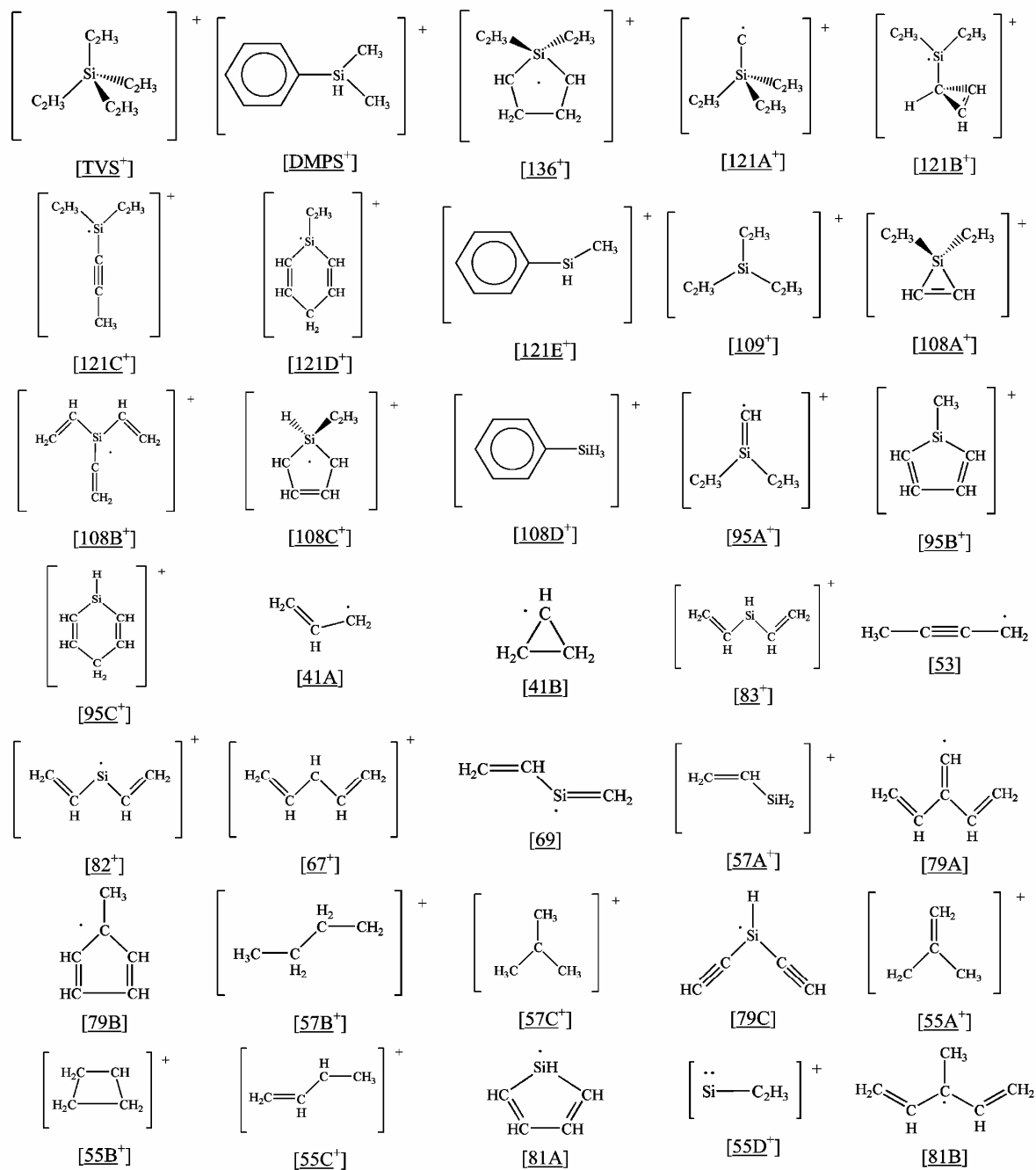
Obr.31. Hmotnostní spektrum TVS při 10, 25, 40 a 70 W v kontinuálním režimu

V obrázku 31 lze pozorovat závislost intenzity píků a tím i koncentrace jednotlivých sledovaných částic na výkonu. Koncentrace H_2O klesala nejen s postupem času, ale také s rostoucím výkonem. Důvodem toho je vyšší koncentrace těžších částic při nízkých výkonech a jejich úbytek s rostoucím výkonem. U částic s nízkou relativní molekulovou hmotností je trend opačný. Při nízkém výkonu reaktoru jsou lehké částice zastoupeny poměrně málo a s rostoucím výkonem jejich koncentrace roste.

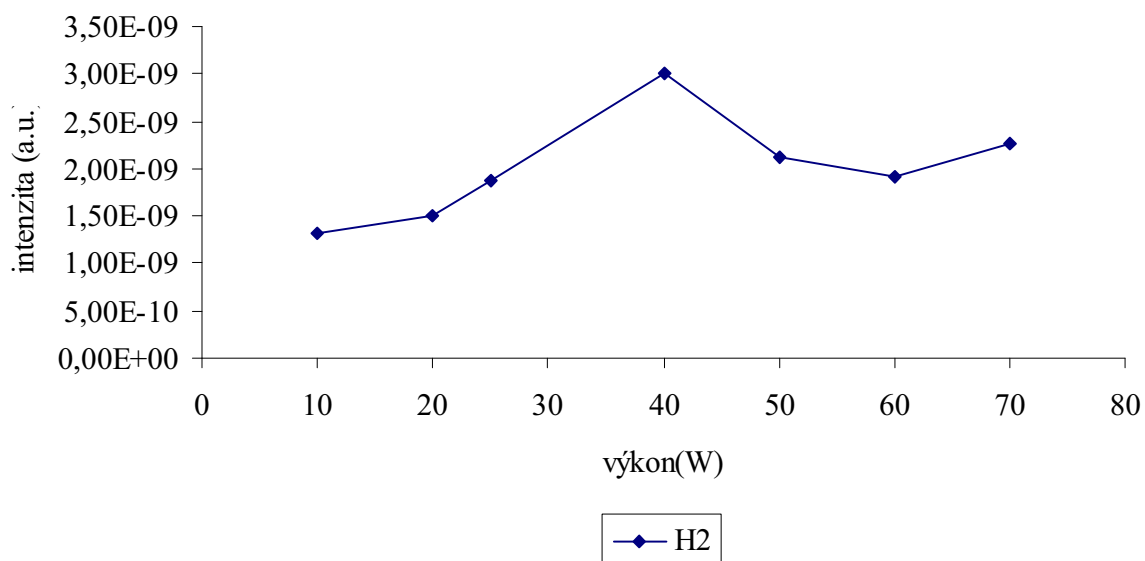
Ze spekter byly vybrány významné píky. Odečtené intenzity jsou uvedeny v tabulce 4 i s identifikací jednotlivých píků. Složitější fragmenty jsou vyobrazeny na obrázku 32. Závislost jejich intenzit na výkonu dodávaném do plazmatu v kontinuálním režimu je zobrazena v grafech na obrázcích 33 – 39.

Tabulka4

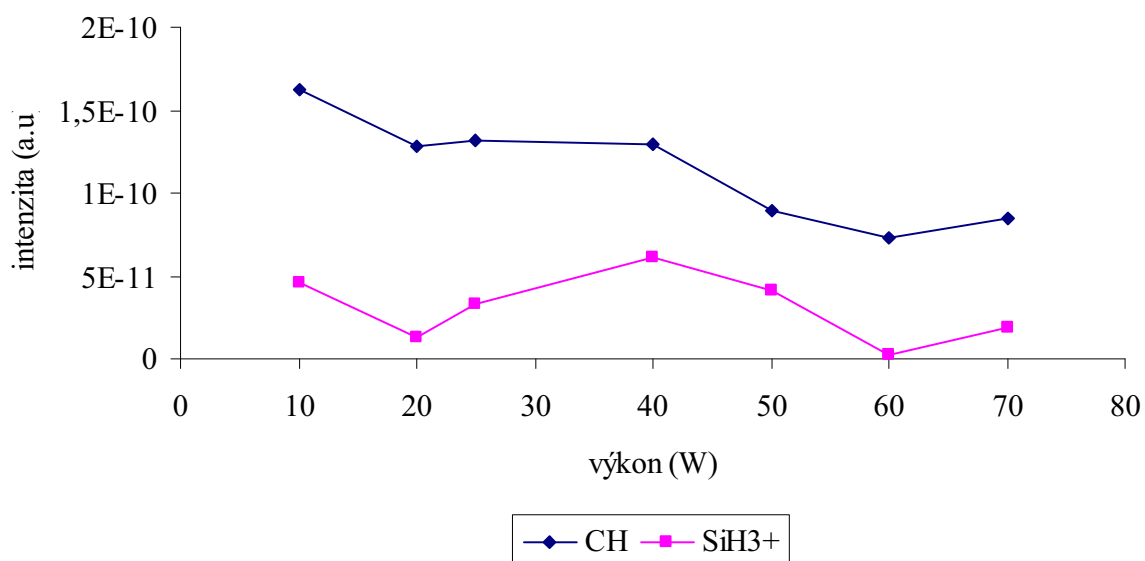
kont.režim		výkon (W)						
		10	20	25	40	50	60	70
M(a.u)	pík	intenzita						
2	H ₂	1,33E-09	1,51E-09	1,87E-09	3E-09	2,12E-09	1,92E-09	2,27E-09
13	CH	1,62E-10	1,28E-10	1,31E-10	1,3E-10	8,89E-11	7,24E-11	8,47E-11
14	N	1,44E-10	7,55E-11	8,84E-11	1,15E-10	9,29E-11	4,05E-11	4,97E-11
18	H ₂ O	2,05E-09	4,27E-10	4,55E-10	1,04E-09	1,88E-09	3,67E-10	4,2E-10
28	N ₂	6,36E-09	2,86E-09	4,3E-09	4,91E-09	5,51E-09	1,55E-09	2,2E-09
31	SiH ₃ +	4,6E-11	1,35E-11	3,25E-11	6,08E-11	4,08E-11	1,83E-12	1,84E-11
43	Obr.32	1,9E-09	1,09E-10	2,74E-10	4,11E-10	1,76E-09	7,31E-11	1,25E-10
55	Obr.32	1,73E-10	5,52E-11	1,07E-10	1,81E-10	1,32E-10	8,6E-12	2,39E-11
57	Obr.32	7,55E-11	2,89E-11	6,38E-11	1,2E-10	8,23E-11	7,37E-12	1,47E-11
67	Obr.32	6,78E-11	2,15E-11	4,05E-11	8,1E-11	5,68E-11	7,37E-12	7,37E-12
83	Obr.32	1,44E-10	3,19E-11	8,04E-11	1,61E-10	8,47E-11	7,36E-12	1,53E-11
95	Obr.32	2,58E-11	neměř.	7,98E-12	1,84E-11	9,36E-12	1,85E-12	5,53E-12
108	Obr.32	6,38E-11	1,84E-11	4,79E-11	9,12E-11	3,16E-11	9,22E-12	1,47E-11



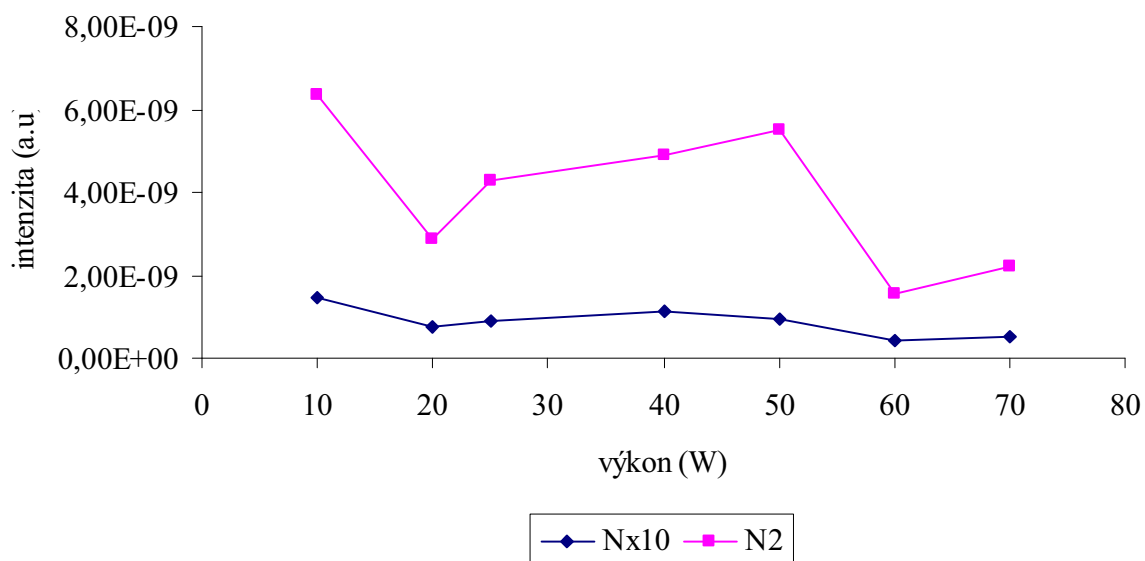
Obr.32. Možné detekované ionty a neutrální částice a jejich struktura [30]



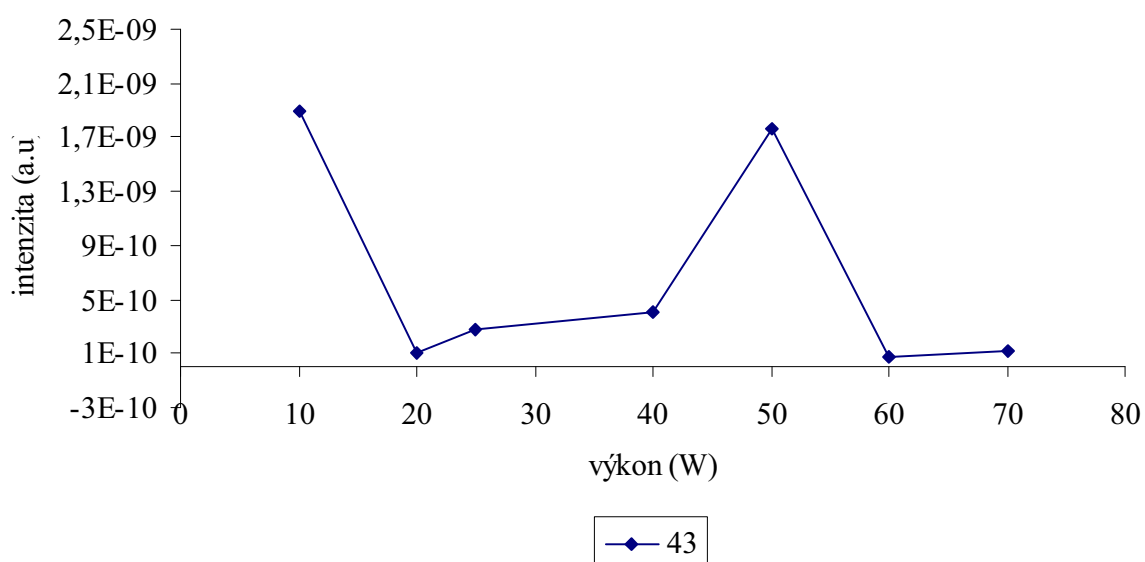
Obr.33. Závislost intenzity piku molekuly H_2 na výkonu dodávaném do plazmatu



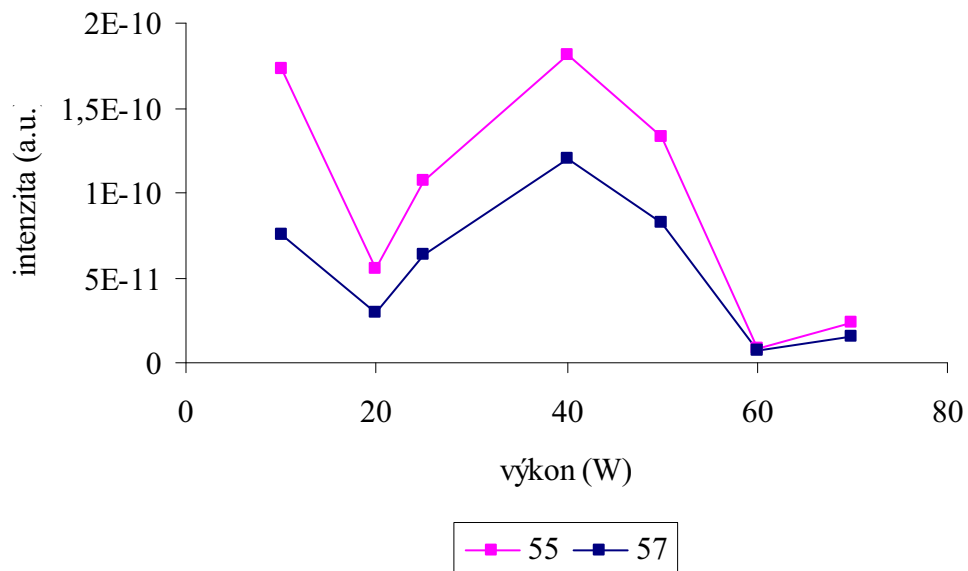
Obr.34. Závislost intenzity piků CH a SiH_3^+ v závislosti na výkonu dodávaném do plazmatu



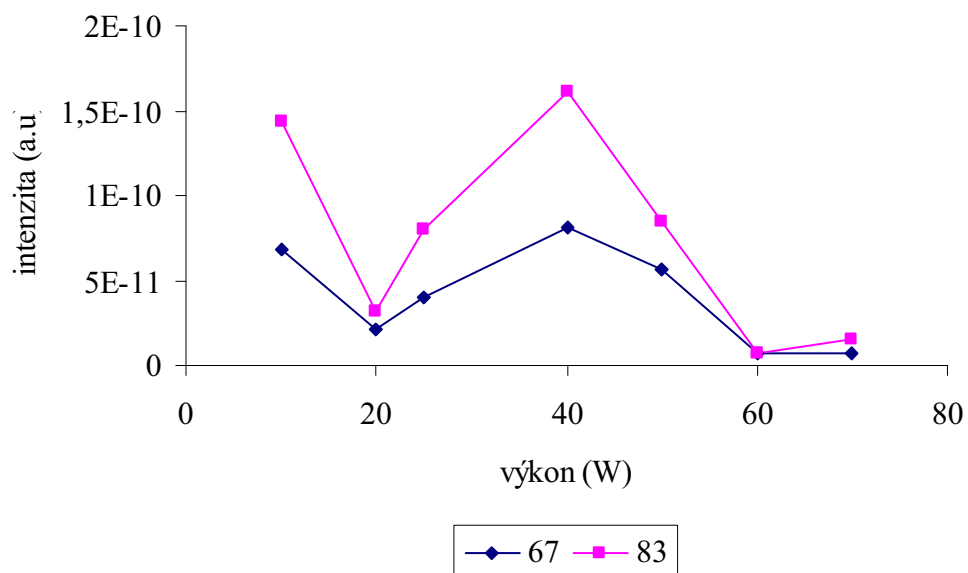
Obr.35. Závislost intenzity atomárního a molekulárního dusíku v závislosti na výkonu



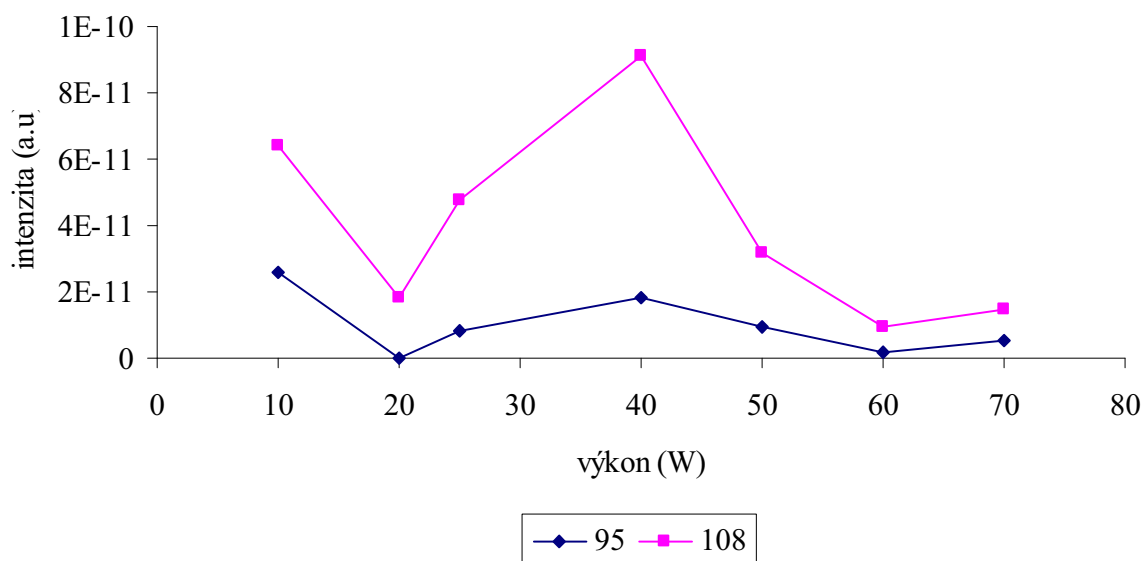
Obr.36. Závislost intenzity částice CH_3Si^+ v závislosti na výkonu dodávaného do plazmatu



Obr.37. Závislost intenzit dvou z možných částic o relativních hmotnostech 55 a 57 na výkonu



Obr.38. Závislost intenzit dvou z možných částic o hmotnostech 67 a 83 na výkonu

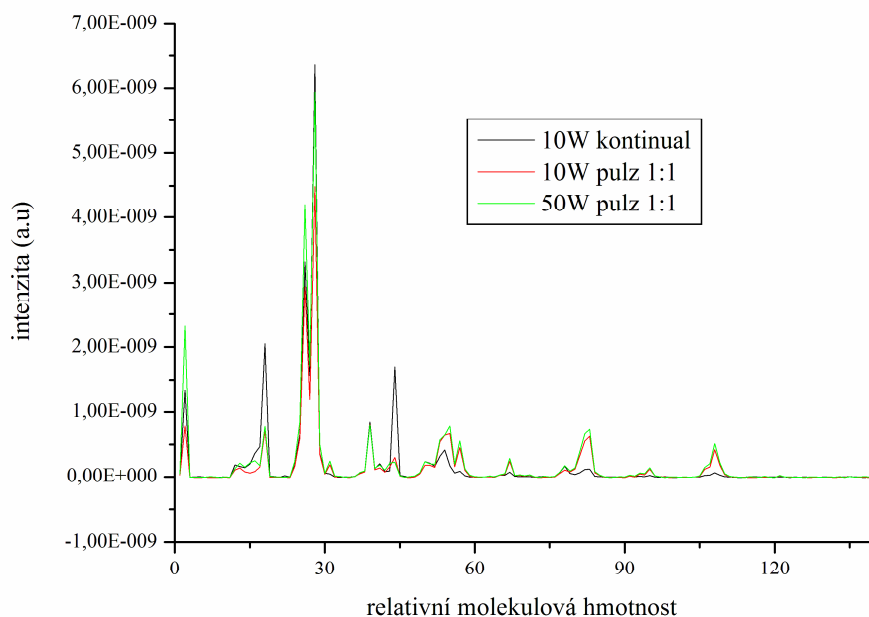


Obr.39. Závislost intenzit dvou z možných částic o relativních hmotnostech 95 a 108 na výkonu

Z vynesných závislostí lze pozorovat, že s rostoucím výkonem klesá koncentrace lehkých částic s výjimkou vodíku, jehož množství narůstá. To odpovídá rostoucí úrovni fragmentace lehkých částic. Tento výsledek také velmi dobře odpovídá tomu, co jsme zjistili optickou emisní spektroskopií. Na druhou stranu v případě těžších fragmentů lze pozorovat jejich maximální koncentraci při výkonu okolo 40 W. K interpretaci tohoto výsledku bude zřejmě nezbytné realizovat ještě řadu dalších experimentálních měření, protože se nám zatím nepodařilo nalézt žádné logické vysvětlení tohoto jevu.

5.2.2 Pulzní režim

Souběžně s optickými spektry TVS v plazmatu. Měření probíhalo při dvou různých výkonech 10 W a 50 W v režimu 1:1, 1:4 a 1:9. Na obrázku 40 můžeme vidět porovnání spekter při různých výkonech, resp. efektivních výkonech.



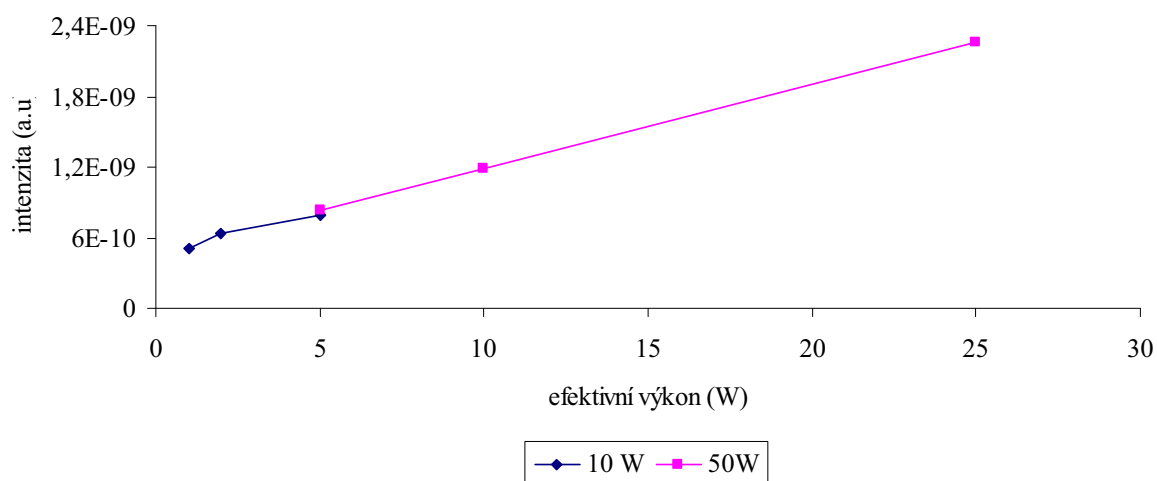
Obr.40. Hmotnostní spektra TVS pro 10 W kontinuálního režimu, 10 W pulzního režimu se střídou 50% a 50 W pulzního režimu se střídou 50%.

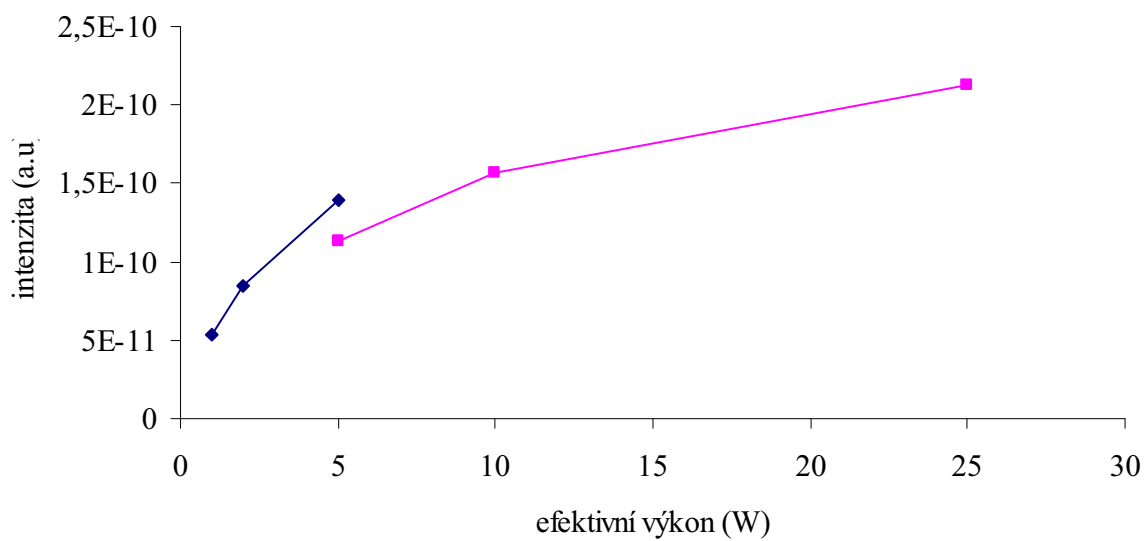
Z grafů je vidět, že nejvyšší koncentrace částic lze pozorovat při výkonu 50 W a režimu 1:1, to je způsobeno jeho nejvyšší střední hodnotou energie. Vysoká přítomnost vody, zejména při nižším výkonu, je zapříčiněna problémem s vakuovou částí aparatury. Na základě tohoto výsledku proběhla náročná identifikace zdroje netěsnosti a následně jeho odstranění. Bohužel tyto operace zabraly téměř čtvrt roku a již nebylo možné provést zopakování měření. Přesto lze i z námi získaných dat nalézt celkem relevantní závislosti, a to zejména pro těžší fragmenty původního monomeru.

Ze změřených spekter byly u vybraných píků odečteny jejich intenzity a sledovány jejich závislosti na výkonu dodávaném do plazmatu v pulzním režimu. Odečtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.

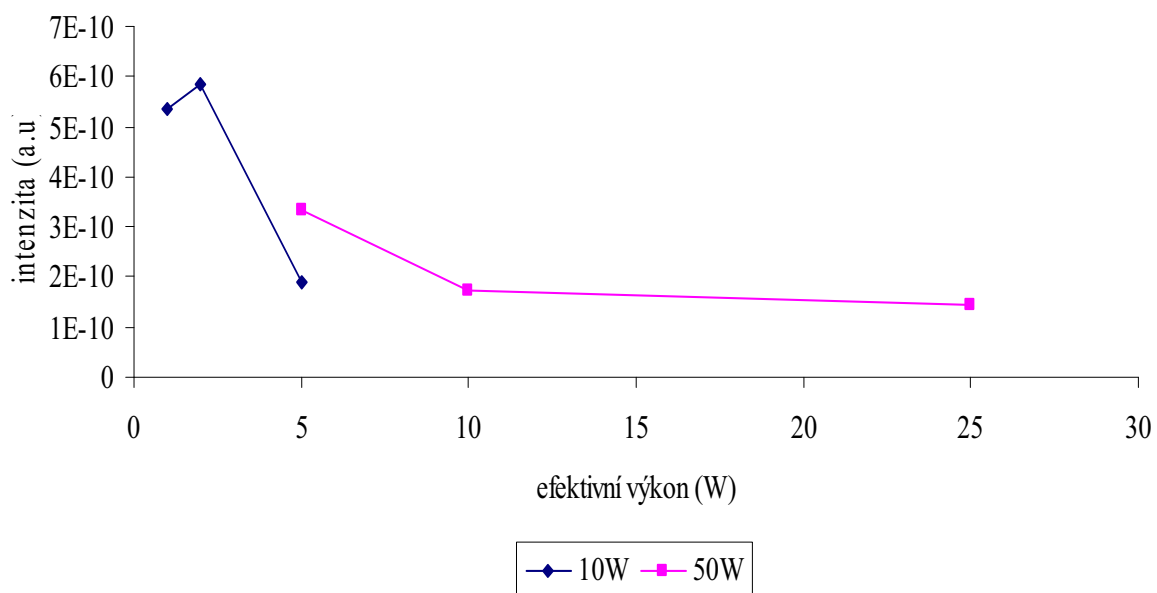
Tabulka 5

M(a.u)	pík	efektivní výkon (W)					
		25	10	5	5	2	1
		intenzita					
2	H ₂	2,26E-09	1,19E-09	8,4E-10	7,84E-10	6,31E-10	5,12E-10
13	CH	2,13E-10	1,57E-10	1,13E-10	1,4E-10	8,47E-11	5,34E-11
14	N	1,51E-10	1,28E-10	1,21E-10	7,7E-11	8,9E-11	9,72E-11
18	H ₂ O	7,81E-10	4,24E-10	2,26E-09	7,15E-10	9,01E-10	1,72E-09
28	N ₂	5,94E-09	6,48E-09	7,72E-09	4,49E-09	6,43E-09	7,9E-09
31	SiH ₃ ⁺	1,44E-10	1,74E-10	3,33E-10	1,9E-10	5,86E-10	5,37E-10
43	Obr.30	2,27E-10	1,57E-09	1,67E-09	3E-10	3,83E-10	1,02E-09
55	Obr.30	7,85E-10	6,06E-10	1,1E-09	6,7E-10	1,71E-09	1,84E-09
57	Obr.30	5,55E-10	4,03E-10	7,97E-10	4,55E-10	1,26E-09	1,36E-09
67	Obr.30	2,85E-10	2,28E-10	3,9E-10	2,41E-10	6,10E-10	6,47E-10
83	Obr.30	7,34E-10	5,46E-10	1,01E-09	6,24E-10	1,59E-09	1,75E-09
95	Obr.30	1,44E-10	1,05E-10	2,02E-10	1,20E-10	3,3E-10	3,51E-10
108	Obr.30	5,15E-10	3,29E-10	6,3E-10	4,2E-10	1,24E-09	1,25E-09

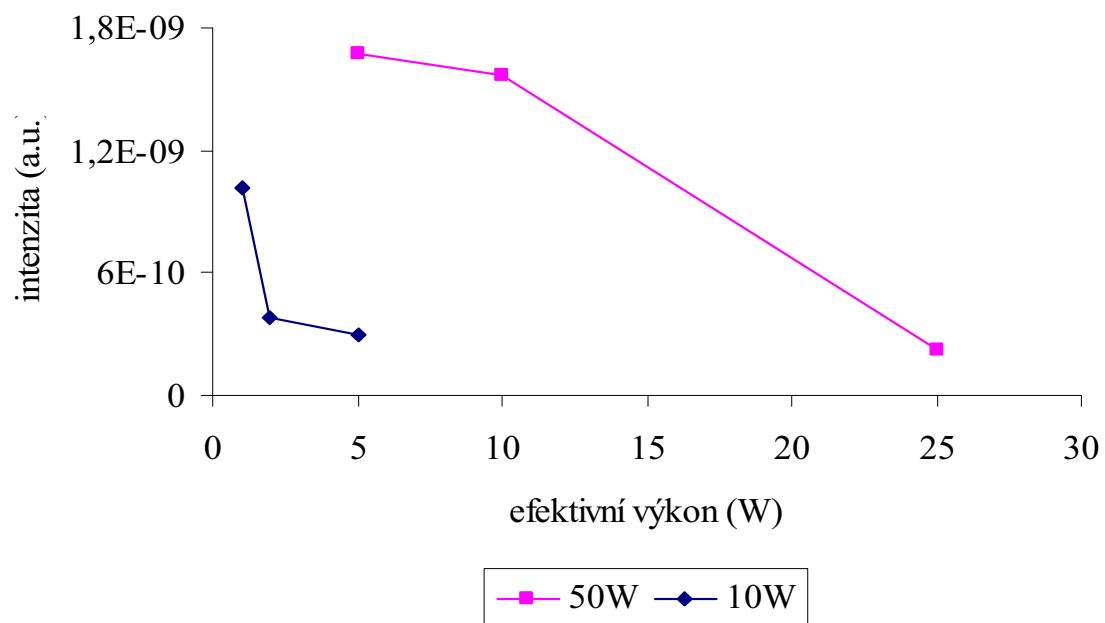
Obr.41. Závislost intenzity píku H₂ v závislosti na výkonu v pulzním režimu



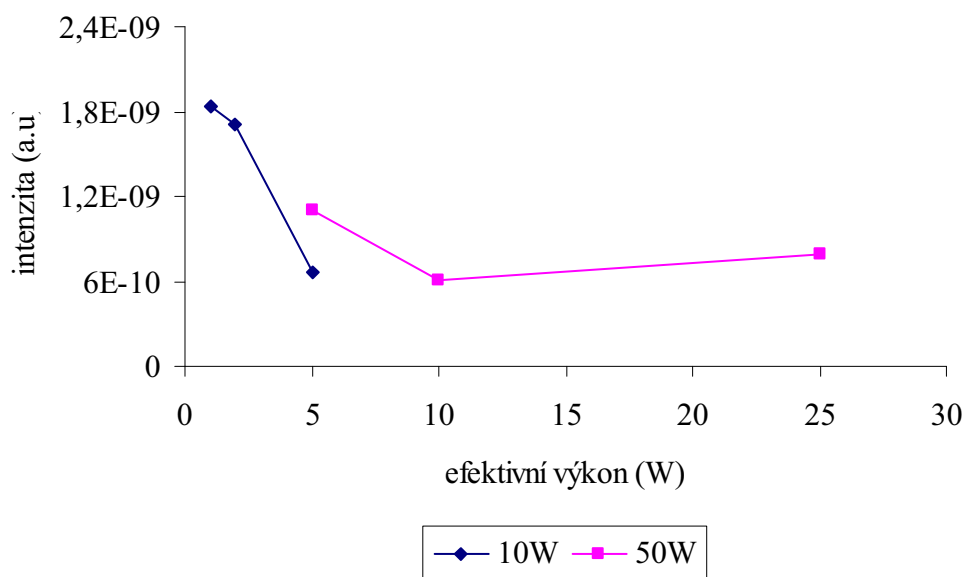
Obr.42. Závislost intenzity radikálu CH na výkonu v pulzním režimu



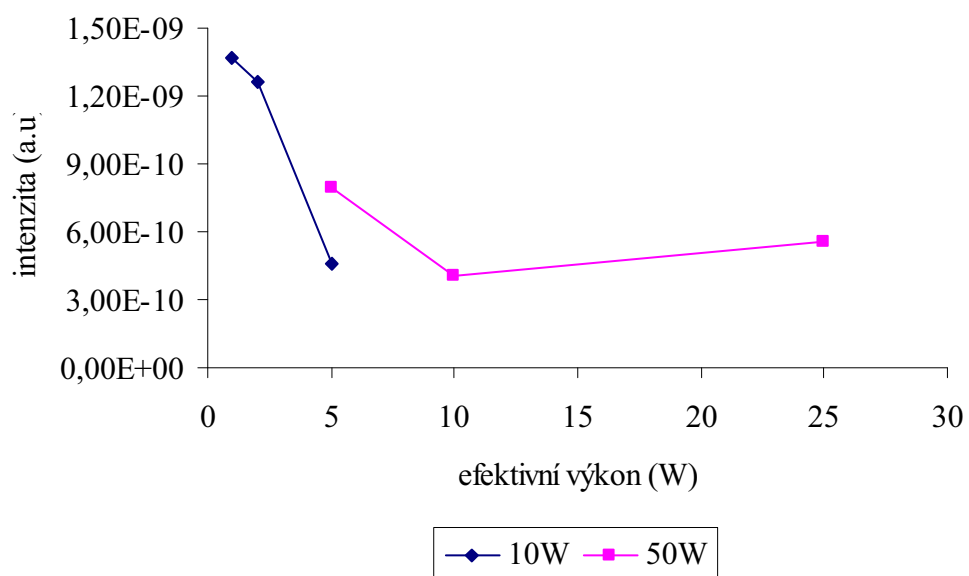
Obr.43. Závislost intenzity píku SiH_3^+ na výkonu v pulzním režimu



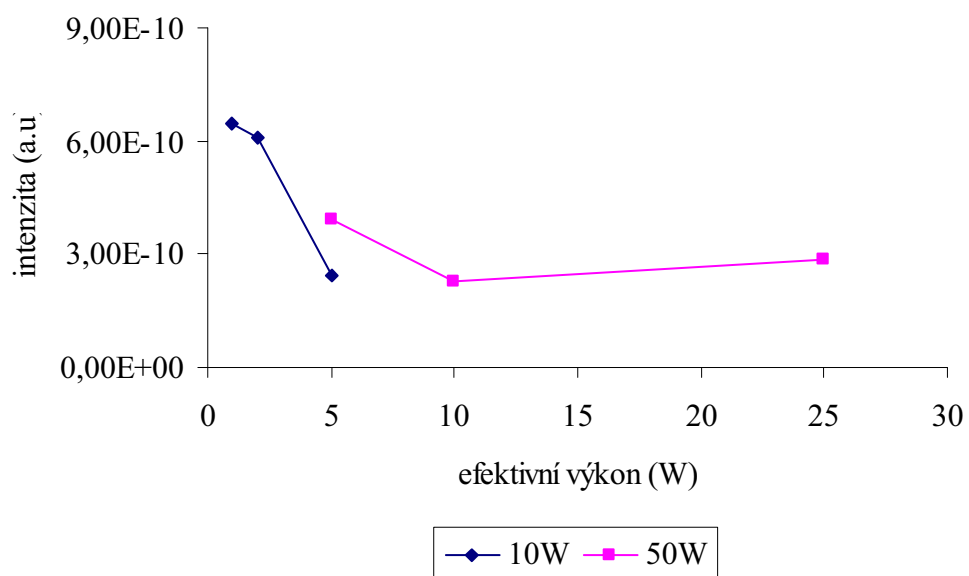
Obr.44. Závislost intenzity piku o relativní hmotnosti 43 na výkonu v pulzním režimu



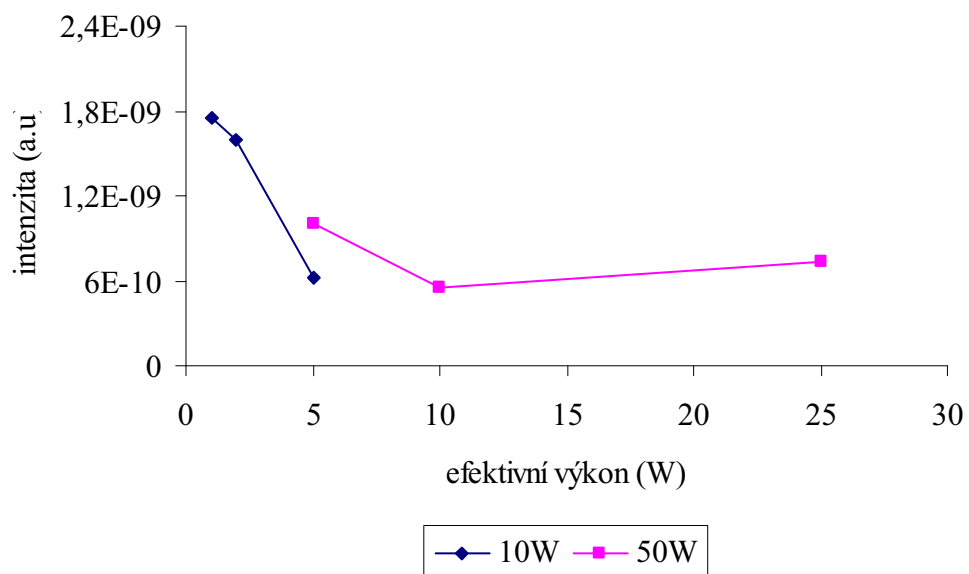
Obr.45. Závislost intenzity piku o relativní hmotnosti 55 na výkonu v pulzním režimu



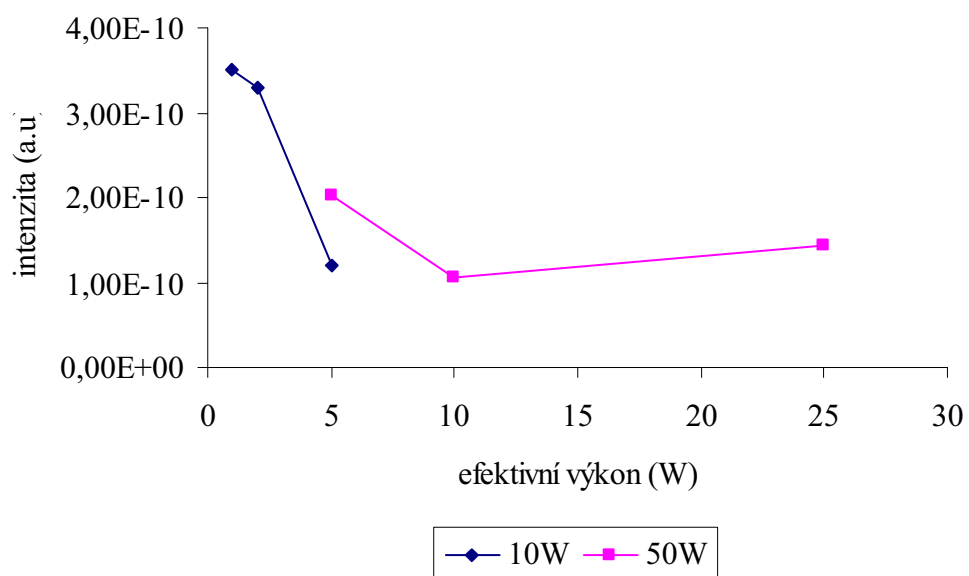
Obr.46. Závislost intenzity píku o relativní hmotnosti 57 na výkonu v pulzním režimu



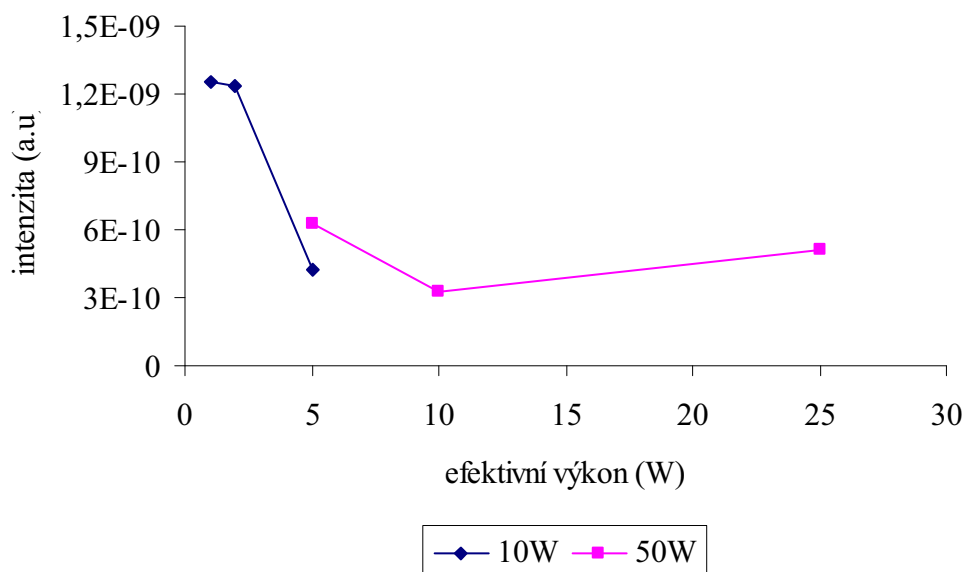
Obr.47. Závislost intenzity píku o relativní hmotnosti 67 na výkonu v pulzním režimu



Obr.48. Závislost intenzity píku o relativní hmotnosti 83 na výkonu v pulzním režimu



Obr.49. Závislost intenzity píku o relativní hmotnosti 95 na výkonu v pulzním režimu



Obr.50. Závislost intenzity piku o relativní hmotnosti 108 na výkonu v pulzním režimu

Lze pozorovat, že nejvyšších koncentrací lehkých fragmentů jako H_2 a CH vzrůstají s rostoucí energií v celém rozsahu výkonů. To si i celkem dobře odpovídá se zjištěními pomocí optické emisní spektroskopie. Na druhé straně všechny těžší částice, které by podle identifikace měly obsahovat křemíkový atom, vykazují minimum zastoupení při efektivním výkonu 10 W. Přitom pomocí OES nebyla pro tento výkon pozorována žádná zásadní anomálie, která by mohla napomoci k vysvětlení tohoto minima. Obdobně ani závislosti elektronové a rotační teploty neposkytují žádné vodítko, jak vysvětlit pozorované závislosti v hmotnostních spektrech. Zůstává ovšem otázkou, zda zde nemůže hrát nějakou zásadní roli přítomnost vody a vzduchu pocházejících z netěsnosti aparatury.

Do budoucna bude tedy nezbytné měření zopakovat a doplnit jej i o charakterizaci vytvořených tenkých vrstev. Teprve na takovém základě bude snad možné pochopit reálné procesy, které v plazmatu probíhají.

6. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium procesů během depozice tenkých organosilikonových vrstev. K diagnostice byla využita optická emisní spektroskopie a hmotnostní spektroskopie. Depoziční procesy byly studovány s využitím monomeru tetravinylsilanu (TVS).

Spektra snímaná během depozice TVS v radiofrekvenčním kapacitně vázaném plazmatu (v pulzním režimu s proměnlivou relativní délkou pulzu, tedy s proměnlivým efektivním výkonem dodávaným do plazmatu, při tlaku 2,7 Pa při depozici, za konstantního průtoku monomeru 29 sccm) byla velmi složitá, což značně komplikovalo identifikaci jednotlivých atomových čar a molekulových pásů. Složitost spektra je zapříčiněna tím, že se ve spektru vyskytuje velký počet různých emitujících částic a situaci také komplikuje velký počet tzv. „ustřelených bodů“. Ty se objevují zejména při velmi dlouhých integračních dobách nutných pro záznam spektra v pulzním režimu. Z atomových čar byly identifikovány vodíkové čáry Balmerovy série. Z molekulárních pásů se podařilo identifikovat pásy radikálů CH, H₂, SiH a pásy molekul C₂. Po vyhodnocení naměřených spekter byly vyneseny závislosti relativní intenzity vybraných čar a pásů na efektivním výkonu dodávaném do plazmatu

Z rotačních čar pásu 0-0 molekuly CH byla stanovena rotační teplota, která se pohybovala v rozmezí 600 – 1000 K v závislosti na depozičních podmínkách. Z atomárních čar vodíku byla stanovena teplota elektronů v rozmezí 3600-7500 K. Obě teploty klesaly s rostoucím použitým výkonem, což jsme interpretovali jako důsledek nárůstu počtu částic v systému díky rostoucímu stupni fragmentace původního monomeru. To bylo potvrzeno nárůstem koncentrací částic CH a vodíku v plazmatu.

Souběžně s optickými emisními spektry byla snímána in situ hmotností spektra TVS v plazmatu, která ukázala, že s rostoucím výkonem dodávaným do plazmatu v kontinuálním režimu roste i fragmentace monomeru. Tyto výsledky jsou v plném souladu s výsledky získanými OES. Stejně výsledky byly pozorovány v závislosti na středním výkonu dodávaném do aparatury při pulzním režimu výboje.

Získané výsledky jasně ukazují, že fragmentace monomeru klesá s klesajícím výkonem dodávaným do plazmatu. Přesné stanovení složení vzniklých vrstev je předmětem dalšího bádání a stejně tak i další popis parametrů plazmatu.

Původním záměrem bylo stanovit i vibrační teplotu z vibrační struktury částice C₂, bohužel měření probíhala při velmi nízkých výkonech, a tak se nám nepodařilo získat alespoň tři vibračně-rotační pásy téže sekvence C₂. V případě malých výkonů jsme byli dokonce schopni spolehlivě identifikovat jen jediný pás, což je pro stanovení vibrační teploty naprosto nedostatečné. Využití aktinometrie rovněž nepřicházelo v úvahu s ohledem na požadavek zamezení kontaminace aparatury čímkoli jiným než originálním monomerem. Dokonce nebylo odsouhlaseno ani použití izomeru téhož monomeru.

Získané výsledky ukazují řadu cenných informací o procesech, které probíhají během depozice tenkých vrstev. Bohužel nelze optickou emisní spektroskopií stanovit všechny potřebné parametry a ani in situ hmotnostní spektroskopie s použitým hmotnostním spektrometrem nedává dostatečně kvalitní výsledky. Šešením do budoucna by mohla být aplikace in situ infračervené spektroskopie, případně i dalších metod diagnostiky plazmatu. Jen tak bude snad možné dostatečně kvalitně popsat a pochopit celý komplikovaný depoziční proces.

7. LITERATURA

- [1] Yasuda H.: Plasma polymerization, Academic Press Inc., New York 1985
- [2] d'Agostino Riccardo: Plasma deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Academic Press , New York 1996, vol. 69,no. 3, ps. 371 – 373. ISSN 0003-6951.
- [3] Chen, F. F., Cheng, J.P.: *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2003.
- [4] Powel, R. A., Rossnagel, S. M.: *Thin Films PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, Vol. 26, Academic Press, San Diego 1999.
- [5] Ricard, A.: *Reactive Plasmas*, Societe France de Vide, Paris 1996.
- [6] HVM Plasma, s.r.o. <<http://www.hvm.cz/?id=cz00>>.
- [7] Buršíková, V., Dvořák, P., Zajíčková, L., Franta, D., Janča, J., Bursík, J., Sobota, J., Klapetek, P., Bláhová, O., Peřina, V.: Deposition and characterisation of nanostructured silicon-oxide containing diamond-like carbon coatings. *Optoelectronics and advanced materials-rapid communications*, 2007, roč. 1, č. 10, s. 491-495.
- [8] Franta, D., Buršíková, V., Ohlídal, I., Zajíčková, L., Sťahel, P.: Thermal stability of the optical properties of plasma deposited diamond-like carbon thin films. *Diamond and related materials*, 2005, roč. 14, č. 11-12, s. 1795-1798.
- [9] Zajíčková, L., Buršíková, V., Kučerová, Z., Franta, D., Dvořák, P., Šmíd, R., Peřina, V., Macková, A.: Deposition of protective coatings in rf organosilicon discharges. *Plasma sources science and technology*, 2007, roč. 16, č. 1, s. 123-132.
- [10] Buršíková, V., Sládek, P., Sťahel, P., Bursík, J.: Mechanical properties of thin silicon films deposited on glass and plastic substrates by depth sensing indentation technique. *Journal of non-crystalline solids*, 2006, roč. 352, č. 9-20, s. 1242-1245.
- [11] Čech, V.: Plasma-polymerized organosilicones as engineered interlayers in glass fiber/polyester composites , *Composites interfaces*, 2007, roč. 14, č. 4, s. 321-334.
- [12] Příkryl, R., Čech, V., Křípal, L., Vaněk, J.: *International journal of adhesion and adhesives*, 2005, roč. 25, č. 2, s. 121-125.
- [13] Rašková Z., Hajduchová H., Havelková I., Krčma F., Vaněk J., Příkryl R., Čech V.: Spectroscopic Monitoring of Plasma Deposition of Silane and Siloxane Based Thin Films. *Acta Physica Slovaca*, 2003, roč. 54, s. 401-405.
- [14] Rašková Z., Brandejs K., Vaněk J., Krčma F.: Plasma Diagnostic During Deposition Processes of Silane Based Thin Films. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2004, roč. 54, s. 1036-1041.
- [15] Rašková Z., Brandejs K., Cvrčková O., Krčma F.: *Investigation of RF low temperature discharge by OES and GC-MS during deposition of silane based thin films*. Proceedings week of doctoral students, part 2, s. 367-372, Praha 2004

- [16] Pelikán, P., Lapčík, L., Zmeškal, O., Krčma, F.: *Fyzikální chemie, Struktura hmoty*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000.
- [17] 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, roč. 13., č. 2, s. 6-16, Malá Morávka 2005.
- [18] Brandejs, K.: *Diagnostika plazmatu užívaného pro depozici tenkých vrstev*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2004.
- [19] Janča, J.: *Využití molekulových spekter v diagnostice plazmatu*. In Optická diagnostika plazmatu, sborník z letní školy, učební středisko UJEP v Cikháji 25. - 29. 9. 1972. Ed. V. Farský, Š. Veis, B. Gross, V. Kapička. Brno: Přírodovědecká fakulta, Universita J. E. Purkyně, 1973.
- [20] Krčma, F.: Diagnostika plazmatu pro PACVD. In *Sborník z letní školy vakuové techniky, Bystrianská dolina* 24. - 27. 5. 1999. Bratislava: STU, 1999.
- [21] Havelková, I.: *Optická emisní spektroskopie pro plazmochemickou depozici tenkých vrstev*. Brno, 2003. Diplomová práce na FCH VUT na Ústavu fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [22] Sommer, L. a kolektiv: *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000.
- [23] Vřešťál, J. a kolektiv: *Hmotnostní spektroskopie*. 1. vyd. Brno: Masarykova universita, 1998.
- [24] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 1. vyd.: Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 1996.
- [25] Lichovníková S., Pojednání k disertační práci, FCH VUT 2010
- [26] Rašková Z.: *Plasma diagnostics during thin film depositions*, PhD Thesis VUT 2006.
- [27] Zajdelj A. N., Prokofjev V. K., Rajskij S. M., Shrejder A. Ya.: *Tablicy spektralnych linii*, Gosudarstvennoje izdatelstvo fiziko-matematicheskoi literatury, Moskva 1962.
- [28] Pearse R. W. B., Gaydon A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley, 4th edit., London (1976).
- [29] Luque J., Croslez D.R.: Liftbase databáze and spectral simulation for OH A-X, OD A-X, NO A-X, B-X, C-X, D-X CH A-X, B-X,C-X, CN B-X, N₂⁺ B-X, SiH A-X and CF A-X . Dostupné z <<http://www.sri.com/cem/lifbase>>.
- [30] Brites V., Kočišek J., Krčma F.: *Ionic chemistry of Tetravinylsilane Cation (TVS⁺) Formed By Electron Impact: Theory and Experiment*, J. Phys. Chem., part 113, s.6531-6536, Czech republic 2009